

Introduction

Objekttyp: **Chapter**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **46 (1910)**

Heft 170

PDF erstellt am: **23.07.2024**

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES
PHÉNOMÈNES D'ADSORPTION

PAR

Hans SIEGRIST

INTRODUCTION

Les nombreux travaux rassemblés aujourd'hui sous le titre de « Chimie des colloïdes » et les recherches chimico-physiques sur la nature de l'énergie libre qui se manifeste toujours à la surface limite de deux phases adjacentes ont mis en évidence des lois très générales dont celle « d'adsorption ».

Il n'est pas nécessaire de rappeler ici toutes les explications et conceptions que l'on a données de ce phénomène et nous renvoyons pour cela aux traités classiques¹. Pratiquement, il est un fait bien connu qu'une substance solide, très divisée, placée dans un milieu gazeux ou dans une solution a la propriété de concentrer à sa surface les corps avec lesquels elle est en contact.

On est convenu d'appeler de telles combinaisons de phases « systèmes dispersés » d'après Wo. Ostwald² ou « systèmes absorbants ».

¹ W. Ostwald. *Stöchiométrie*, p. 707. (1885).

H. Bechhold. *Zeitschr. für physik. Chem.*, 60. 257. (1907).

² Wo. Ostwald. *Zeitschr. f. Chem. u. Indust. d. Kolloid.* 1. 291 (1907).

La division extrême d'une phase dans l'autre est la seule forme permettant l'existence d'une surface de contact assez grande pour que le caractère général de l'adsorption se manifeste dans ces mélanges de corps.

H. Freundlich ¹ classe les systèmes dispersés étudiés jusqu'ici selon la nature des phases qui les composent. Nous aurons l'occasion d'étudier dans ce travail des systèmes dispersés « solides-liquides » et c'est sous cette forme surtout que nous traiterons du phénomène d'adsorption.

L'équation

$$U = - \frac{c}{R.T} \frac{d\sigma}{dc}$$

établie par Gibbs ² puis indépendamment par J. J. Thomson ³ donne la variation de la concentration d'un gaz à la surface d'un adsorbant en fonction de la tension superficielle. Dans cette équation, U est la quantité de gaz en excès à la surface de l'adsorbant, par cm.²; c , la concentration du gaz dans le milieu ambiant, R , la constante des gaz, T , la température absolue, σ , la tension superficielle et $\frac{d\sigma}{dc}$ la variation de cette tension en fonction de la concentration du gaz dans le milieu ambiant. En tenant compte du signe négatif affecté par le second membre de l'équation nous pouvons dire :

« L'adsorption est positive si la substance absorbée est capable de diminuer la tension superficielle de l'adsorbant ; elle est au contraire négative si cette tension est augmentée »,

D'après les beaux travaux de W. C. M. Lewis ⁴ l'équation de Gibbs est aussi satisfaite dans une large mesure

¹ H. Freundlich. *Kapillarchemie*. Leipzig 1909.

² W. Gibbs. *Thermodyn, Stud.* p. 271

³ J. J. Thomson. *Application of dynamics to phys. and chem.* p. 191.

⁴ W. C. M. Lewis, *Phil Mag* [6] 15,499 (1908) ; 17,466 (1909).

lors de l'adsorption d'un électrolyte par une des phases d'un système diphasé à trois composants. Mais il est, dans la grande majorité des adsorptions, impossible de mesurer la variation de tension superficielle ¹ et l'on est obligé d'employer une expression plus simple mais plus arbitraire facilitant l'étude de ces phénomènes. Si l'on néglige l'épaisseur très petite de la surface adsorbante dans un système dispersé, l'équation de Gibbs donne la quantité totale, U , fixée sur le solide par cm.² En admettant une proportionnalité entre cette valeur et la quantité adsorbée par unité de poids de l'absorbant, Freundlich ² établit la relation approchée mais simple connue sous le nom d'*isotherme d'adsorption* :

$$\frac{x}{a} = \beta \cdot c^m. (1)$$

Des fonctions semblables ont été observées dans de nombreux travaux antérieurs et ont en particulier servi de base à la théorie des solutions solides ³. Cette équation est satisfaite par les résultats d'un très grand nombre d'expériences. Elle donne directement la quantité adsorbée x par unité de poids d'adsorbant (a) en fonction de la concentration c de l'adsorbé dans la solution. β et m sont des valeurs caractéristiques, constantes pour une adsorption déterminée ; on les mesure rapidement par un procédé graphique simple.

L'équation logarithmique

$$\log \left(\frac{x}{a} \right) = \log c + \log \beta$$

¹ Quelques tensions superficielles solide-liquide ont été déterminées par W. Ostwald. *Zeitschr. für phys. Chem.* 34,495 (1900). et Hulett même périodique 37.385 (1901).

H. Freundlich. *Zeitschr. für phys. Chem.* 57,385 (1907).

Schmidt. *Zeitschr. für phys. Chem.* 15,56 (1894).

Küster. idem 13,445 (1894) et *Lieb. Ann.* 283,360. (1895), etc.

est l'équation d'une droite dont m est le coefficient angulaire et $\log \beta$ l'ordonnée à l'origine.

Il suffit donc de reporter en un système de coordonnées rectangulaires les valeurs de $\log \frac{x}{a}$ et de $\log c$ données par l'expérience pour pouvoir déterminer les constantes d'adsorption m et β . Mais la fonction exponentielle (1) ne tient pas compte de tous les facteurs des réactions de surface et son application est limitée comme nous le verrons dans ce travail. Elle est intéressante pourtant, car si la tension superficielle à la surface d'un adsorbant était seule fonction de la concentration variable dans le milieu extérieur, la formule $\frac{x}{a} = \beta c^m$ pourrait nous donner tous les renseignements concernant la fixation d'une substance par une autre et cette équation serait l'expression de l'ensemble des phénomènes allant de la combinaison chimique à la simple dissolution.

L'exposant m , toujours plus petit que un, varie beaucoup et peut en particulier prendre des valeurs très petites. Pour $m = 0$ l'isotherme d'adsorption exprime la loi des proportions définies

$$\frac{x}{a} = \beta c^0 = \beta = \text{constante}$$

« une substance $[m]$ fixe une autre substance $[x]$ dans un rapport constant β ». Or, il n'est pas nécessaire d'avoir $m = 0$ pour que le chimiste parle de proportions définies. Pour une valeur de m suffisamment petite (0,01 par exemple) et dans les conditions habituelles de l'analyse chimique, l'adsorption varie dans les limites d'erreurs d'expériences généralement admises.

D'autre part si $m = 1$ l'isotherme d'adsorption exprime la loi de Henry sur la répartition d'un corps entre deux dissolvants. La valeur $\frac{x}{a}$ donne la concentration de l'ad-

sorbé dans l'adsorbant et nous avons, si $\frac{x}{a} = c'$:

$$\frac{c'}{c} = \beta = \text{constant}$$

« un corps soluble dans deux milieux non miscibles se répartit entre eux de telle manière que la concentration dans le premier $\frac{x}{a}$ est à la concentration dans le second c dans un rapport défini et constant β .

L'exposant m renseigne donc sur l'intensité de l'adsorption tandis que β en donne la grandeur pour des valeurs de m égales. Il est enfin des cas d'adsorptions dits « adsorptions totales » que la fonction exponentielle $\frac{x}{a} = \beta c^m$ prévoit aussi.

Toute adsorption peut être équilibrée par une si petite concentration c qu'il n'est pas de réactif assez sensible pour déceler dans la solution la substance adsorbée. C'est le cas de la décoloration complète d'une solution de matière colorante par le charbon et c'est aussi l'explication de la difficulté que l'on éprouve à débarrasser certains adsorbants de leurs sels par de simples lavages à l'eau.

L'influence de la nature de l'adsorbant sur l'adsorption est encore très peu définie et nous pouvons la ramener à deux causes principales :

- 1^o la texture de l'adsorbant ;
- 2^o les impuretés qu'il contient.

Les charbons obtenus par calcination de substances organiques à l'abri de l'air adsorbent d'autant plus qu'ils ont été peu chauffés. A une haute température les petites particules de charbon s'agglomèrent, perdent leur porosité et présentent un éclat semblable à celui du graphite. Les mêmes remarques ont été faites pour des précipités adsorbants et pour d'autres substances minérales. Ces influences

sont souvent petites et ont pu être négligées dans certains travaux¹.

Les variations du pouvoir adsorbant dues aux impuretés contenues dans les adsorbants mêmes sont plus importantes et masquent souvent l'influence de la texture. Nous possédons aujourd'hui une étude approfondie de l'action des impuretés lors de la fixation des matières colorantes par la laine et renvoyons pour cela aux nombreux travaux de M. le professeur Pelet et de ses collaborateurs².

Les lois fondamentales de la teinture en présence d'électrolytes trouvées par M. Pelet ont une grande similitude avec celles définies par J. Perrin³ pour les phénomènes d'électrisation de contact. J. Perrin étudie les propriétés électriques de plusieurs poudres insolubles ($\text{Al}^2 \text{O}^3$, $\text{Cr}^2 \text{Cl}^6$, Ag Cl , Ba SO^4 , S , etc.) placées au contact de solutions très diluées d'électrolytes. Tous les phénomènes d'électrisation de contact observés peuvent être comparés à l'action des ions H^+ et OH^- et l'auteur montre que :

« Le potentiel d'une paroi quelconque en solution aqueuse est toujours élevé par l'addition d'un acide monovalent à cette solution ; il est toujours abaissé par l'addition d'une base monovalente. »

L'action des ions polyvalents peut se ramener à celle des ions acides et basiques monovalents. Ces charges électriques, provenant de l'accumulation des ions qui les portent à la surface des « parois » considérées, se retrouveront dans toute condensation superficielle semblable. Les phénomènes d'électrisation de contact doivent donc intervenir plus ou moins dans tous les systèmes adsorbants.

Or Gibbs⁴ prévoyait déjà le cas d'une condensation

¹ Bruno Schulz. *Dissertation*. Königsberg i. Pr.

² L. Pelet-Jolivet. *Die Theorie des Färbeprozesses*. [Steinkopff. Dresden 1910.]

³ J. Perrin, *Journ. de Chim.-physiq.*, t. II., p. 601; t. III., p. 50.

⁴ *Scientific Papers*, édition anglaise, I., 336.

d'ions à la surface d'une électrode lorsque la force électromotrice extérieure n'est pas suffisante pour susciter une électrolyse continue. Il introduit ce nouveau terme dans l'équation

$$U = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

et trouve pour l'adsorption totale d'un sel dissocié

$$U_{\text{sel}} + U_{\text{cation}} + U_{\text{anion}} = - \left\{ \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} + (a + b) \frac{d\sigma}{d\pi} \right\}.$$

π est la différence de potentiel cause de l'adsorption électrocapillaire, a et b sont les équivalents électrochimiques du cation et de l'anion. C. Mc C. Lewis¹ a calculé d'après cette formule la valeur U_{cation} et U_{anion} pour Hg SO⁴ adsorbé par le mercure. Il trouve la somme que Warburg² obtenait par une méthode différente. Nous ne rappellerons ici que le résultat capital de ces recherches : « l'adsorption simple $\left(- \frac{c}{R.T.} \frac{d\sigma}{dc} \right)$ est environ dix fois plus forte que l'adsorption électrocapillaire

$$\left[- (a + b) \frac{d\sigma}{d\pi} \right] ».$$

Cette observation, faite dans un seul cas particulier, mais prévue par la théorie, prend une grande importance si nous la rapprochons des résultats obtenus par J. Perrin dans l'étude des phénomènes d'électrisation de contact. D'après ceux-ci les acides (H⁺) et les bases (OH⁻) ainsi que tous les sels à ions polyvalents présenteront une adsorption électrocapillaire d'un ordre de grandeur qui est au moins celui de Hg SO⁴

Plusieurs cas d'adsorptions de sels fortement dissociés

¹ C. Mc. C. Lewis. *Zeitschr. für physik. Chemie* 73, 143 (1910).

² Warburg. *Wied. Ann.*, 41, 11 (1890).

ont été étudiés par van Bemmelen¹, Lagergren², et Evans³. Ces auteurs⁴ trouvent pour des systèmes dispersés fort différents des adsorptions tantôt positives, tantôt négatives qui ne satisfont pas toujours l'isotherme d'adsorption. Un travail tout récent de Hugo Morawitz⁵ donne des renseignements précieux sur l'adsorption des sels des métaux lourds par le charbon. L'isotherme $\frac{x}{a} = \beta c^m$ est aussi satisfait dans les cas étudiés par l'auteur pour des concentrations faibles de l'électrolyte dans la solution restante. Si la quantité de charbon est au contraire très petite par rapport à la concentration du bain, l'adsorption passe par un maximum et le charbon se met en suspension dans la solution. Les règles d'électrisation de contact se retrouvent aussi dans les résultats obtenus. Il est évident que les phénomènes électrocapillaires ne sont pas étrangers à ces adsorptions d'électrolytes et qu'ils peuvent donner l'explication des anomalies observées dans ces différents travaux.

A côté de l'influence de la structure de l'adsorbant et de ses impuretés, il est un facteur mieux défini, la température, dont l'action sur l'adsorption a été très peu étudiée jusqu'ici. Freundlich⁶ a publié un seul cas d'un système dispersé solide-liquide où des essais ont été faits à des températures suffisamment variables. L'acide acétique en solution aqueuse se fixe d'autant mieux sur le charbon de sang que la température est basse. L'intensité de cette

¹ Van Bemmelen. *Journ. f. prakt. Chem.* 23, 324 et 379 (1881); *Zeit. f. anorg. Chem.* 23, 111 (1900); 36, 380 (1903); 23, 321 (1900).

² Lagergren. *Bihg. t. K. Svenska. Ak. Hand.* 24, 2 No 4 et 5 (1899).

³ Evans. *Americ. Journ. of. Phys. Chem.* 10, 290 (1906).

⁴ Voir aussi la bibliographie chez Freundlich et Losev. *Zeit. f. phys. Chem.* 59, 284 (1907).

⁵ Hugo Morawitz. *Kolloid. Ch. Beihefte.* I. p. 305 (1910).

⁶ H. Freundlich, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 57, 446 (1907).

fixation, $\left(\frac{1}{m}\right)$ si m est l'exposant de l'isotherme d'adsorption, diminue lorsque la température s'élève. Ces résultats sont semblables à ceux trouvés par Travers¹ lors de la condensation de l'acide carbonique à la surface du charbon.

MM Pelet et Grand² trouvent au contraire une adsorption qui croît avec la température dans le cas de la silice et du charbon placés dans une solution aqueuse de bleu de méthylène. Cette contradiction parut extraordinaire, mais l'exactitude des travaux qui l'affirmait ne pouvait être mise en doute. Des propriétés totalement opposées entre les substances étudiées devaient être la cause des divergences observées. Nous avons essayé de définir au cours de notre travail l'influence de la température dans des cas semblables à ceux que nous venons de voir.

Dans cette courte introduction, nous croyons avoir rappelé les principaux travaux se rapportant à notre sujet. Il faudrait en citer beaucoup d'autres pour être complet et pour donner un aperçu exact de l'importance des phénomènes d'adsorption. Nous espérons pouvoir le faire pour l'exposé des problèmes spéciaux que nous étudions au cours de ce travail.

Plan du travail.

Dans le but de compléter les études faites par MM. Pelet et Grand² sur l'adsorption des matières colorantes en fonction de la température, nous avons répété les expériences convenables avec plusieurs charbons, de la laine et deux matières colorantes types, le bleu de méthylène et le ponceau cristallisé. Des vérifications de nos résultats faites avec des

¹ Travers. *Proc. Roy. Soc.* 78. A. 9. (1906).

² Pelet et Grand. *Zeitschr. f. Chem. u. Indust. d. Kolloide* 2, 4 (1907).

charbons lavés séparément et dans des conditions différentes nous ont montré une grande variation de l'influence de la température avec le traitement préalable de l'adsorbant. Amené ainsi à étudier l'influence des électrolytes sur l'adsorption à différentes températures, nous avons cherché à établir dans quelques cas particuliers la relation existant entre les phénomènes d'électrisation de contact et d'adsorption et avons défini l'action d'un mordant ou le cas inverse, celui d'un électrolyte s'opposant à la fixation d'une matière colorante. Les difficultés rencontrées au cours de ces recherches ont nécessité une étude spéciale de la méthode généralement employée pour le dosage des matières colorantes.

Dans la seconde partie de notre travail nous avons étudié la variation de la composition des iodoiodhydrates des bases organiques ainsi que du dérivé iodé du tannin en fonction de la concentration de l'iode dans leurs eaux mères. Les bases organiques employées pour ces recherches sont : la safranine, le bleu de méthylène, le pyramidon et la benzidine. Les résultats obtenus comparés avec ceux de Küster¹ pour la constitution de l'iodure d'amidon et ceux de Biltz² pour le dérivé iodé de l'acétate basique de lanthane devaient nous permettre d'étendre la notion d'adsorption à des systèmes dispersés à phases solides-liquides très variables.

Enfin, dans un dernier chapitre nous discutons de l'adsorption au point de vue théorique et cherchons ses relations avec les phénomènes chimiques.

¹ F. Küster. *Liebigs Annalen der Ch.* Nr. 283. p. 360.

W. Biltz. *Ber. Dtsch. chem. Gs.* 37. 719-24.
