

Contribution à l'étude des phénomènes d'adsorption

Autor(en): **Siegrist, Hans**

Objektyp: **Article**

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

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

Heft 170

PDF erstellt am: **30.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-268879>

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 Théorie 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.

PREMIÈRE PARTIE

De l'influence de la température
sur l'adsorption.

CHAPITRE I

Méthode de dosage du ponceau cristallisé
et du bleu de méthylène.

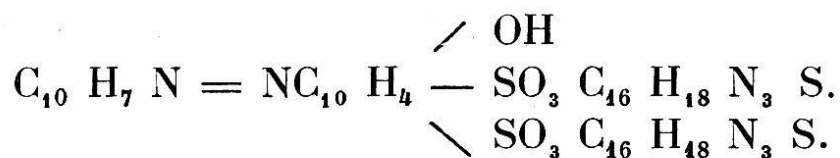
Les méthodes ordinaires d'analyse chimique sont très souvent insuffisantes pour l'étude des phénomènes d'adsorption. Les recherches faites jusqu'ici ont le plus souvent nécessité des modifications des procédés de dosages habituels dans le but de les rendre plus précis. Les difficultés sont en général d'autant plus grandes que l'adsorption est intense. Les méthodes gravimétriques sont souvent abandonnées ; elles ne permettent pas de déterminer des quantités de substances assez grandes et sont faussées comme les méthodes volumétriques par des phénomènes d'adsorptions propres aux réactions qu'elles emploient. Les dosages volumétriques ont l'avantage d'être rapides, mais l'avenir semble appartenir aux méthodes chimico-physiques très exactes.

Nous avons choisi pour nos déterminations la méthode de dosage basée sur la précipitation réciproque d'une matière colorante acide par une matière colorante basique. Ce procédé employé par E. Knecht¹ et Rawson² pour la détermination du bleu de nuit au moyen d'acide picrique et de

¹ E. Knecht. *Chem. Zeitg* 12. 857 (1888).

² C. Rawson. *Journ. Soc. Dyers and Colourists*, p. 82 (1888).

jaune naphthol. S. a été étudié par MM. Pelet et Garuti¹ pour un grand nombre de matières colorantes susceptibles de donner des composés insolubles. La méthode convient particulièrement bien pour le dosage du ponceau cristallisé par le bleu de méthylène ou l'inverse et si elle est employée dans les conditions que nous allons voir les erreurs d'expériences ne dépassent pas 0,5 %. Une molécule de ponceau cristallisé donne avec deux molécules de bleu de méthylène un sel organique très peu soluble dont la formule est



tandis que la partie minérale, le chlorure de sodium reste en solution et peut être éliminé partiellement en lavant le précipité. Le dosage est basé sur la formation du composé organique insoluble et l'indicateur est le changement de coloration du liquide qui tient en suspension le précipité formé. Pour observer le passage du bleu au rouge, ou l'inverse, on peut employer la méthode ordinaire des essais à la touche. La tache obtenue sur du papier buvard est entourée d'une auréole colorée par le composé en excès dans le mélange. Nous avons modifié ce procédé en observant directement le changement de couleur dans le verre où se forme le précipité.

Dans ces conditions la fin de la réaction est encore mieux indiquée par un changement de texture du précipité, mais cette manière de faire nécessite certaines dispositions spéciales. Le liquide à titrer doit être vu par transparence et l'on incline pour cela le verre qui le contient sur la plaque blanche du support à burettes jusqu'à ce que le fond du verre apparaisse. On utilise de préférence un grand verre ($\frac{1}{2}$ litre) où la solution à doser occupe au

¹ L. Pelet et Garuti. *Bull. Soc. vaud. Sc. nat.* p. 1 (1907).

plus le $\frac{1}{6}$, après avoir été amenée à une dilution $\frac{2N}{1000}$ au moins. Si l'on ajoute dans ces conditions la matière colorante de signe inverse le précipité qui se forme un peu avant le point neutre est très dispersé dans le liquide et permet de juger de la couleur de celui-ci à l'endroit où son épaisseur est très faible, c'est-à-dire sur le fond du verre. Il est de même facile de constater la variation de texture du précipité qui est floconneux au point neutre et devient plus dense pour un très petit excès de l'une des matières colorantes. La concentration de la solution qui titre doit être à peu près $\frac{8N}{1000}$

L'influence de la concentration de la solution dont on cherche la teneur sur les résultats de la titration n'est pas nulle comme on peut en juger d'après les chiffres suivants :

Une quantité constante de bleu de méthylène (51,12 gr.) en solutions de concentrations variables a été titrée par le ponceau cristallisé.

CONCENTRATIONS du 1° bleu de méthylène. 2° du ponceau.	VOLUME centimètres cubes	1° PONCEAU employé centimètres cubes	2° BLEU de MÉTHYLENE employé centimètres cubes
$\frac{8 N}{5000}$	100	14,4	12,85
$\frac{8 N}{1000}$	20	14,65	12,95
$\frac{16 N}{1000}$	10	14,7	13,0

De même des solutions variables de ponceau (40,16 gr.) titrées par le bleu de méthylène donnent les résultats indiqués sous 2°. L'indicateur est dans les deux cas un petit excès de la matière colorante ajoutée qui donne sa coloration au liquide.

Il est donc convenable de faire toutes les titrations à la

même dilution pour éviter des erreurs telles que celles provenant d'un titre établi à une concentration trop forte.

La précipitation entre matières colorantes à ions organiques de signe opposé est aussi influencée par la présence de sels minéraux en solution. Des expériences ont été faites pour déterminer les limites des concentrations de chaque sel au delà desquelles les titrations sont faussées. Nous avons toujours travaillé avec les deux colorants types, ponceau cristallisé et bleu de méthylène et avons cherché à définir l'influence des chlorures d'aluminium, de calcium, de baryum, de cobalt, de sodium ainsi que de la soude caustique et de l'acide sulfurique sur leur précipitation réciproque. Les résultats des titrations faites dans ces conditions ont été publiés ¹.

En général ces dosages volumétriques par précipitation ne sont pas faussés par la présence des électrolytes indiqués si les concentrations de ceux-ci sont inférieures à $\frac{N}{50}$. Au delà, les erreurs sont notables, et l'électrolyte seul peut précipiter la matière colorante. La titration doit se faire en agitant le contenu du verre après chaque addition et pendant un temps égal pour toutes les titrations.

Avec un peu d'exercice, il est facile de se placer dans les conditions convenables pour que ces dosages par précipitations réciproques entre le bleu de méthylène et le ponceau cristallisé donnent des résultats concordants. L'exactitude de ces titrations n'est que relative et l'on ne peut pas établir une solution type en les prenant pour base du calcul. Il convient de faire des solutions primitives avec des produits dont le degré de pureté est connu.

Les soins que nous avons mis à l'étude de cette méthode de dosage s'expliquent parce que l'exactitude de notre travail expérimental en dépendait entièrement.

¹ Voir L. Pelet-Jolivet. *Théorie des Färbeprozesses*, page 52.

CHAPITRE II

De la vitesse d'adsorption.

Si l'on place séparément dans plusieurs flacons des quantités égales de charbon en contact avec des solutions de matière colorante de même concentration, il est facile de déterminer la vitesse de l'adsorption par l'analyse des différents termes de la série à des temps variables¹.

Il faut avoir soin d'agiter les flacons aussi régulièrement que possible. Lagergren étudie ainsi l'établissement de l'équilibre dans des systèmes adsorbants, charbon animal—acide oxalique et acide succinique. Les résultats qu'il obtient satisfont à une équation telle que

$$\frac{dx}{dz} = k. (x_{\infty} - x)$$

$$d'où \ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x} = k. z.$$

x est en milliéquivalents grammes au gr. de charbon la quantité d'acide fixée au bout du temps z . ; x_{∞} est la limite pratique d'adsorption en fonction du temps ; k moyen = 0,036 pour l'acide succinique et 0,038 pour l'acide oxalique.

Le charbon d'os que nous avons traité à l'acide sulfurique puis lavé à l'eau distillée adsorbe comme suit le bleu de méthylène et le ponceau cristallisé en fonction du temps.

Nous plaçons chaque fois un gramme de charbon en présence de 100 cm³ de bleu de méthylène ou de ponceau

$$\frac{8N}{1000}$$

¹ Lagergren, loc. cit. page 326.

Durée de l'adsorption en jours.	Bleu de méthylène fixé en mgr.	Ponceau fixé en mgr.
1	—	78,2
2	135,0	—
5	150,0	84,3
6	151,0	86,8
7	152,0	87,3

L'équilibre est donc pratiquement établi au bout du sixième jour.

Des essais semblables faits avec la laine (2 gr.) et le bleu de méthylène (2 ‰) donnent les résultats suivants :

Durée de l'adsorption.	Bleu de méthylène fixé en mgr.
3 heures.	40,4
12 »	62,3
24 »	78,0
2 jours.	82,0
3 »	82,2
5 »	82,5

Le k moyen de l'équation de Lagergren serait, dans ce cas particulier, 0,15. Cette constante est d'un ordre de grandeur bien supérieur à celui des valeurs trouvées avec le charbon. Les résultats obtenus avec la laine satisfont mal l'équation indiquée, ce qui s'explique parce que la laine plongée dans l'eau se mouille lentement et l'adsorption se fait inégalement. La vitesse d'adsorption est plus grande à chaud qu'à froid. Deux séries d'essais sur l'influence de la température dans l'adsorption faits à 50°, les premiers pendant trois jours, les seconds pendant cinq jours, ont donné les mêmes résultats.

La lenteur avec laquelle s'établit l'équilibre d'adsorption a été l'objet de plusieurs hypothèses sur la nature même du phénomène. D'après C. O. Davis¹ l'adsorption est instantanée, puis suivie d'une solution solide dans l'adsor-

¹ C. O. Davis. *Trans. Soc.* 91, 1666, 1907.

bant. Des travaux récents de James W. M. Bain¹ sur l'adsorption de l'hydrogène par le charbon, sont interprétés en faveur de l'hypothèse de Davis et tendent à rejeter celle de Zacharias² et de Travers³ sur la possibilité d'une simple diffusion dans l'adsorbant.

Rappelons seulement qu'il y a une grande différence entre la vitesse de saturation d'un charbon en gros grains et celle du même charbon finement broyé. Nous devons admettre la porosité des particules de charbon (voir page 323) et si tel est le cas, il semble évident que la phase liquide des systèmes adsorbants étudiés ici prend part à l'ascension capillaire des colorants dans les pores du charbon. Les parois de ces pores contribuent à agrandir la surface d'adsorption et la fixation d'un électrolyte est dès lors un phénomène simple. La lenteur de l'adsorption dans l'intérieur du grain de charbon provient du frottement des molécules ou micelles contre les parois des pores. Ceci explique la petite vitesse de fixation des matières colorantes à grosses molécules, en comparaison avec d'autres électrolytes⁴. La grandeur de la molécule joue donc un grand rôle dans la vitesse d'adsorption.

Il était important pour nous d'éliminer tous les facteurs de l'adsorption pour n'étudier que celui de la température et les équilibres que nous définissons dans ce travail correspondent tous à une adsorption limite pratiquement indépendante du temps.

CHAPITRE III

Influence de la température sur l'adsorption.

Essais préliminaires.

Nous avons rappelé déjà dans l'introduction les deux

¹ James W. M. Bain. *Zeitsch. für. physik. Chem.* 68, p. 471 (1909).

² Zacharias. *Zeitschr. f. physik. Chem.* 39, 468 (1902).

³ Travers. *Zeitschr. f. physik. Chemie* 61, 241 (1907),

⁴ Pelet-Jolivet. *Théorie des Färbeprozesses*, p. 68-69.

seules études positives sur l'action de la température dans les phénomènes d'adsorption. H. Freundlich¹ démontre que l'acide acétique se fixe en moins grandes quantités sur le charbon à chaud qu'à froid et l'intensité de cette fixation $\left(\frac{I}{m}\right)$ augmente lorsque la température diminue. Dans notre laboratoire des recherches ont été faites également et seule l'étude du système adsorbant bleu de méthylène-charbon animal a donné des résultats fixes. MM. Pelet et Grand² trouvent, à l'encontre de H. Freundlich, des quantités fixées de bleu de méthylène d'autant plus grandes que la température est haute, tandis que l'intensité de l'adsorption est plus grande à basse température comme dans le cas de l'acide acétique.

Des recherches ayant pour but la définition des lois que suivent les adsorptions en fonction de la température n'ont pas été faites depuis; les auteurs des nombreux travaux sur l'adsorption se contentent de montrer que leurs résultats ne sont pas faussés par la faible variation de température possible pendant l'exécution de leurs expériences.

Les études faites par MM. Pelet et Grand se rapportent au cas de l'adsorption d'un colorant basique par le charbon. Comment se comporte un colorant acide placé dans les mêmes conditions? Pour avoir des résultats comparables, il est nécessaire de se rapporter au même adsorbant et nous avons choisi comme tel un charbon d'os. L'homogénéité de l'adsorbant doit naturellement être aussi parfaite que possible. Dans le cas contraire il arrive que des poids égaux d'un même charbon représentent des surfaces adsorbantes de différentes grandeurs et faussent les résultats. Afin d'éviter de pareilles perturbations, le charbon d'os a été passé au tamis de soie, puis placé dans

¹ H. Freundlich. *Zeitschr. f. phys. Chem.* 57, 446 (1907).

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

l'eau distillée pour permettre aux électrolytes accompagnant toute surface adsorbante de se répartir également dans la masse. Le charbon est ensuite séché à l'étuve, puis exposé à l'atmosphère de la salle des balances. L'humidité du charbon traité dans ces conditions facilite son introduction dans les flacons où s'établit l'équilibre d'adsorption. Le charbon parfaitement sec est si peu dense que le moindre mouvement de l'air l'emporte.

Les différents termes d'une série, nécessaires pour définir une adsorption (le nombre minimum de termes étant de deux), sont établis comme suit :

Le charbon est introduit dans des flacons à bouchons de verre soigneusement rodés et contenant des volumes égaux de solutions déterminées. Les quantités de colorant contenues dans les flacons sont telles que les concentrations des solutions après l'adsorption varient dans de grandes limites. Celles-ci sont définies par les conditions générales de l'analyse volumétrique et par la solubilité de la matière colorante employée. Les essais faits à température ordinaire ne nécessitent pas de fermeture spéciale des flacons. A chaud, il convient de placer les flacons dans le thermostat à la température voulue sans forcer les bouchons. On laisse ainsi la dilatation se faire normalement, puis on coule rapidement de la cire à cacheter peu fusible entre la tête du bouchon et le goulot du flacon. Dans ces conditions l'on ne risque pas d'accident pendant l'agitation des flacons qui sont lestés de plomb, afin de les maintenir solidement dans l'eau du thermostat.

Lorsque le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre d'adsorption est écoulé, il reste à séparer le charbon de la solution. Le plus grand nombre des auteurs recommandent pour cela l'emploi de la force centrifuge. Cette méthode devient impossible pour des essais à températures élevées, et nous l'avons remplacée par la filtration à l'aspirateur. Un flacon aspirateur conique de 500 cm.³ et un

entonnoir en porcelaine de même forme conviennent très bien. Les filtres employés ont 2,5 cm. de diamètre. Le bouchon qui relie le flacon à l'entonnoir ferme hermétiquement de manière à ce qu'il n'y ait pas entraînement de vapeur d'eau par de l'air inutilement aspiré. L'erreur possible due à cette cause a été déterminée. Le poids d'un tube en U rempli de chlorure de calcium qui reçoit l'air à la sortie du flacon aspirateur augmente une fois de 0,0271 gr., une autre fois de 0,0258 gr. Cette perte d'eau est négligeable. Il suffit de ne pas agiter les flacons quelque temps avant la filtration pour que celle-ci soit terminée au bout de vingt secondes. Enfin, pour séparer du filtrat total les premières parties dont la concentration est faussée par l'adsorption de la matière colorante sur le filtre, on place une éprouvette à l'intérieur du flacon, directement sous l'entonnoir. Lorsque la filtration est amorcée il suffit d'incliner le flacon pour que l'éprouvette verse contre ses parois et ne reçoive plus le filtrat.

L'analyse des solutions ainsi obtenues se fait ensuite, comme nous l'indiquons au chapitre premier, avec une fraction déterminée de liquide. Si A est la quantité totale de colorant introduit dans un flacon de la série, c la concentration du colorant dans le volume total v après l'adsorption et x la grandeur de celle-ci en milligrammes, nous aurons toujours

$$x \times c \cdot v. = A.$$

Ce que nous venons de dire pour le charbon d'os désigné plus loin par charbon n° 10, est la suite des perfectionnements apportés à notre méthode d'analyse au cours de ce travail.

SÉRIE N° 1.

Adsorption du bleu de méthylène par le charbon n° 10.

Adsorbant, le même dans tous les termes de la série,

$a = 0,5$ gr. de charbon calculé en matière organique
(eau = 17,9 % ; cendres = 17,2 %).

Volume constant, $v = 100$ cm³. Température = 15°.

CONC. INITIALE	c. v. mgr.	x mgr.	x calculé
$\frac{12 \text{ N}}{5000}$	17,9	58,78	58,8
$\frac{4 \text{ N}}{1000}$	60,1	67,7	67,1
$\frac{8 \text{ N}}{1000}$	181,5	74,1	75,8
$\frac{11,2 \text{ N}}{1000}$	278,5	79,3	79,7
$\frac{16 \text{ N}}{1000}$	429,0	82,2	83,5

SÉRIE N° 2.

$a = 0,5$ gr. (matière organique).

$v = 100$ cm³.

$t = 50$ °.

Charbon n° 10 et bleu de méthylène.

CONC. INITIALE	c. v. mgr.	x mgr.	x calculé mgr.
$\frac{12 \text{ N}}{5000}$	12,0	64,7	65,0
$\frac{4 \text{ N}}{1000}$	49,0	78,8	77,9
$\frac{8 \text{ N}}{1000}$	167,0	88,6	90,3
$\frac{11,2 \text{ N}}{1000}$	263,5	94,3	95,6
$\frac{16 \text{ N}}{1000}$	411	100,2	100,0

SÉRIE N° 3.

$a = 0,5$ gr. (matière organique).

$v = 100$ cm³.

$t = 70^{\circ}$.

Charbon n° 10 et bleu de méthylène.

CONC. INITIALE	c . v. mgr.	x mgr.	x calculé mgr.
$\frac{12 \text{ N}}{5000}$	5,98	70,7	70,7
$\frac{4 \text{ N}}{1000}$	38,0	88,8	88,6
$\frac{8 \text{ N}}{1000}$	153,6	102,0	104,4
$\frac{11.2 \text{ N}}{1000}$	247,0	110,3	110,8
$\frac{16 \text{ N}}{1000}$	392,0	119,2	117,0

Les constantes d'adsorption pour chaque série sont calculées d'après l'équation :

$$\log \frac{x}{a} = m \log c + \log \beta$$

$\frac{x}{a}$ est exprimé en milliequivalents grammes au gramme de charbon et c en millieq. gr. au cm³ de solution. Nous obtenons ainsi pour ces trois séries :

Charbon d'os n° 10 et bleu de méthylène.

SÉRIE	t .	β	m .
N° 1	15°	0,853	0,112
N° 2	50°	1,09	0,122
N° 3	70°	1,26	0,123

Les quantités de matière colorante adsorbées augmentent lorsque la température s'élève, tandis que l'intensité de l'adsorption $\frac{I}{m}$ diminue mais varie très peu.

SÉRIE N° 4.

Adsorption du ponceau cristallisé par le charbon n° 10.

$a = 0,5$ gr. (matière organique). $v = 100$ cm³. $t = 15^{\circ}$.

CONC. INITIALE	c. v. mgr.	x mgr.	x calculé mgr.
$\frac{8 \text{ N}}{5000}$	15,13	25,0	25,0
$\frac{12 \text{ N}}{5000}$	31,82	28,4	27,5
$\frac{4 \text{ N}}{1000}$	69,85	30,5	31,0
$\frac{8 \text{ N}}{1000}$	167,6	33,2	35,0

SÉRIE N° 5.

Ponceau et charbon n° 10. $a = 0,5$ gr. (matière organique). $v = 100$ cm³. $t = 50^{\circ}$.

CONC. INITIALE	c. v. mgr.	x mgr.	x calculé. mgr.
$\frac{8 \text{ N}}{5000}$	—	—	—
$\frac{12 \text{ N}}{5000}$	24,84	35,4	35,5
$\frac{4 \text{ N}}{1000}$	57,4	43,0	42,5
$\frac{8 \text{ N}}{1000}$	150,6	50,2	51,5

SÉRIE N° 6.

Ponceau et charbon n° 10. $a = 0,5$ gr. (matière organique). $v = 100$ cm³. $t = 70^{\circ}$.

CONC. INITIALE	c . v. mgr.	x mgr.	x calculé mgr.
$\frac{8 \text{ N}}{5000}$	8,54	31,6	31,5
$\frac{12 \text{ N}}{5000}$	21,34	38,9	39,0
$\frac{4 \text{ N}}{1000}$	53,5	46,9	47,5
$\frac{8 \text{ N}}{1000}$	142,7	58,1	58,5

Les constantes d'adsorptions pour ces systèmes ponceau-charbon n° 10, sont :

SÉRIE	t .	β	m .
N° 4	15°	0,593	0,150
N° 5	50°	1,16	0,200
N° 6	70°	1,43	0,216

Le ponceau cristallisé se fixe donc en plus grandes quantités à chaud qu'à froid. L'intensité de l'adsorption $\frac{x}{m}$ est diminuée par une élévation de température ; elle varie beaucoup plus que dans le cas du bleu de méthylène. L'isotherme d'adsorption n'est pas aussi bien satisfait dans les séries avec le ponceau que dans celles avec le bleu de méthylène. Des séries d'expériences de contrôle ont donné les mêmes résultats. Les droites logarithmiques construites avec les valeurs $\log. \frac{x}{a}$ et $\log. c$ pour le ponceau tendent toujours à s'incurver du côté de l'axe des $\log. c$.

La loi de fixation du bleu de méthylène par le charbon en fonction de la température, définie par MM. Pelet et Grand, peut donc être généralisée pour un colorant acide, le ponceau cristallisé. Cependant, comme nous l'avons vu, la variation de l'intensité de l'adsorption est beaucoup plus grande dans le cas du ponceau. Pourquoi cette différence? La cause en est-elle à la nature du colorant ou à celle de l'adsorbant toujours souillé par des électrolytes étrangers?

C'est là que le problème de l'influence de la température sur l'adsorption se définit vraiment et que les difficultés apparaissent.

D'autre part, il était désirable de connaître la cause de l'infraction à la loi d'adsorption dans le cas du ponceau.

Les travaux sur l'adsorption à froid ont mis en évidence la grande variation de l'exposant m de l'isotherme $\frac{x}{a} = \beta c^m$ en fonction de la charge électrique donnée préalablement à un adsorbant. La direction à suivre pour ces recherches à températures variables était donc tout indiquée.

CHAPITRE IV

Variation de l'intensité d'adsorption en fonction de la température et de l'électrisation de contact.

Nous avons parlé, dans l'introduction, des travaux de J. Perrin ¹ sur les phénomènes d'électrisation de contact, et voulons seulement rappeler ici le caractère général de ceux-ci. Lorsqu'une paroi est placée dans une solution d'électrolyte, elle prend le signe de l'ion le plus mobile ou de celui dont la valence est la plus grande. La théorie électrocinétique de Helmholtz, modifiée quelque peu par Perrin, permet d'expliquer la différence de potentiel observée entre la paroi et

¹ J. Perrin, loc. cit. p. 324.

la solution ¹. L'ion le plus mobile, aussi le plus absorbé, entraînerait avec lui une quantité de solvant immobilisée sur la paroi et la différence de potentiel existe alors entre cette couche et le liquide extérieur mobile. Ajoutons un nouvel électrolyte dans la solution où plonge une telle paroi. Si, de l'échange des ions entre les deux corps, il peut résulter une plus petite différence de potentiel liquide-paroi, cette réaction se fera puisque la quantité d'énergie libre du système diminue. C'est l'explication du mordantage que M. L. Pelet ² a étudié sous les formes les plus diverses et qu'il a assimilé aux phénomènes d'électrisation de contact.

Le problème de l'adsorption d'un mélange d'électrolytes est donc intimement lié au sujet de ce chapitre. Il est encore très peu étudié et Masius ³ seul l'a abordé dans quelques cas particuliers. Deux corps, l'acide tartrique et l'acide oxalique mélangés sont, l'un et l'autre, moins adsorbés par le charbon que s'ils étaient seuls dans la solution. Le corps dont l'intensité d'adsorption est la plus forte se fixe en plus grande quantité. L'acide benzoïque et l'acide oxalique en sont un exemple frappant. Mais ce sont là des cas simples où les deux électrolytes en présence ont les mêmes fonctions, autrement dit, où ils chargent la paroi de même électricité.

Pour la suite de nos recherches sur l'influence de la température dans l'adsorption, il convient donc d'introduire dans le charbon un électrolyte bien déterminé dont nous connaissons les propriétés électriques. Nous pouvons supposer que l'action des éléments préalablement contenus dans le charbon est négligeable à côté de ceux que nous y introduisons en grandes quantités. Mais ce mordantage est limité par la méthode de dosage des matières

¹ H. Freundlich, *Kapillarchemie*, p. 245.

² L. Pelet, *Archives des Sc. phys. et nat.*, Genève, Janvier 1909.

³ Masius, *Ueber die Adsorption im Gemischen*. Dissertation. Leipzig, 1908.

colorantes que nous employons. Nous opérons toujours de la manière suivante pour introduire un électrolyte déterminé dans le charbon. L'adsorbant est bouilli pendant une demi-heure dans un bain concentré de l'électrolyte puis on filtre. Des lavages, plusieurs fois répétés, à l'eau distillée chaude, entraînent l'excès de sel et le charbon préparé comme nous l'avons dit plus haut, est prêt pour les expériences.

Pour compléter l'étude de l'influence de la température sur l'adsorption par le charbon n° 10, il faut charger celui-ci tantôt positivement, tantôt négativement et répéter les expériences dans ces conditions. Pour charger négativement, nous avons toujours employé la soude caustique et pour le signe inverse l'acide sulfurique.

Le charbon n° 10 traité à la soude caustique donne un charbon n° 11 dont la matière organique forme les 76,81 %/o. Cet adsorbant étant trop basique nous n'avons pas fait les essais avec le bleu de méthylène qui se serait décomposé.

L'adsorption du ponceau se fait en moins grandes quantités que pour le charbon n° 10. Les droites logarithmiques s'incurvent encore du côté de l'axe des $\log c$. Voici les valeurs moyennes des constantes d'adsorption dans ce cas :

Adsorption du ponceau par le charbon n° 11 (traité à la soude) à différentes températures.

SÉRIE	$t.$	β	$m.$
N° 7	15°	0,327	0,095
N° 8	50°	0,528	0,15
N° 9	70°	0,886	0,203

La variation de l'intensité de l'adsorption du ponceau est accentuée lorsque le charbon est chargé négativement par la soude.

Le charbon n° 12 chargé positivement est obtenu du charbon n° 10 par ébullition en présence d'acide sulfurique dilué au $\frac{1}{10}$ et lavage à l'eau distillée jusqu'à très faible réaction acide avec le papier de tournesol. Il contient 71,45 % de matières organiques :

*Adsorption du bleu de méthylène par le charbon n° 12
(traité à $\times H^2 SO_4$)*

SÉRIE	$t.$	β	$m.$
N° 10	15°	0,684	0,083
N° 11	50°	0,902	0,093
N° 12	75°	1,22	0,100

Dans le cas d'un adsorbant chargé positivement le bleu de méthylène se fixe aussi en plus grandes quantités à chaud qu'à froid. L'intensité de l'adsorption $\frac{I}{m}$ varie un peu plus que dans le cas d'un charbon moins acide. Par rapport au charbon n° 10, les quantités fixées sont plus petites mais l'intensité est plus grande. Les droites logarithmiques ont aussi dans ce cas une faible tendance à s'incurver du côté de l'axe des $\log c$.

*Adsorption du ponceau par le charbon n° 12
(traité à $H^2 SO_4$).*

SÉRIE	$t.$	β	$m.$
N° 13	15°	0,771	0,167
N° 14	50°	1,03	0,180 (?)
N° 15	75°	1,32	0,172

Une charge positive ne favorise pas la variation de l'intensité d'adsorption lorsque la température change et dans le cas du ponceau les quantités fixées augmentent encore avec la température.

En considérant l'ensemble de ces résultats, nous trouvons la loi suivante :

Dans les systèmes étudiés, la matière colorante se fixe d'autant plus que la température est élevée. L'intensité de l'adsorption varie peu avec la température si l'adsorbant est mordancé en faveur de la fixation du colorant. Dans le cas contraire elle varie davantage pour les deux espèces de matières colorantes mais beaucoup plus avec le ponceau cristallisé.

De plus, l'équation d'adsorption $\frac{x}{a} = \beta c^m$ n'est jamais très bien satisfaite par les résultats d'expériences des séries où la charge de l'adsorbant est défavorable à la fixation du colorant.

La vérification de ces lois doit se faire avec un charbon d'une origine différente. Nous avons choisi pour cela le charbon de sang de Merk très fortement adsorbant et lui avons fait subir les traitements à l'acide sulfurique et à la soude caustique. Les deux adsorbants obtenus C₁₄ et C₁₅ (Na OH) ont été lavés pendant longtemps à l'eau distillée chaude. Les liquides de lavages n'influençaient plus le tournesol. Ces deux charbons ont très peu de cendres.

Adsorption du ponceau par le charbon n° 14 (acide)

SÉRIE N° 16.

Absorbant $a = 0,25$ gr. (matière organique).

$v =$ variable. Température 15°.

CONC. INITIALE	v cm ³	v. c. mgr.	x mgr	x calculé mgr.
$\frac{4 \text{ N}}{1000}$	125	2,7	122,8	122,8
$\frac{8 \text{ N}}{1000}$	100	63,0	137,8	137,0
$\frac{16 \text{ N}}{1000}$	100	260,3	141,3	141,8

SÉRIE N° 17.

Adsorbant $a = 0,25$ gr. matière organique. $v = 100$ cm³. Température 50°.

CONC. INITIALE	c. v. mgr.	x mgr.	x calculé mgr.
$\frac{28 \text{ N}}{5000}$	4,94	135,62	135,5
$\frac{8 \text{ N}}{1000}$	54,8	146,0	146,0
$\frac{16 \text{ N}}{1000}$	248,6	153,0	152,6

SÉRIE N° 18.

Adsorbant $a = 0,25$ gr. (matière organique). $v = 100$ cm³. Température 75°.

CONC. INITIALE	c. v. mgr.	x mgr.	x calculé mgr.
$\frac{32 \text{ N}}{5000}$	9,27	151,37	151,3
$\frac{8 \text{ N}}{1000}$	42,09	158,7	159,5
$\frac{16 \text{ N}}{1000}$	228,5	173,1	172

Les résultats de ces séries satisfont très bien l'isotherme d'adsorption et il est possible de déterminer les constantes β et m avec une grande précision. Nous les rassemblons dans le tableau suivant :

*Adsorption du ponceau par le charbon n° 14
(traité à H²SO⁴) en fonction de la température.*

SÉRIE	$t.$	β	$m.$
N° 16	15°	2,58	0,029
N° 17	50°	2,81	0,030
N° 18	75°	3,27	0,040

Les constantes β et m sont toujours déterminées en exprimant $\frac{x}{a}$ en milliéquivalents gr. au gr. de charbon et c . en milliég. gr. au cm^3 de solution. Ces résultats sont en tout semblables à ceux obtenus avec le charbon n° 12 et le ponceau. L'intensité de l'adsorption varie très peu parce que la fixation du ponceau est favorisée par le mordantage du charbon à l'acide.

Adsorption du ponceau par le charbon n° 15 (NaOH).

SÉRIE N° 19.

Adsorbant $a = 0,25$ gr. (matière organique).

$v =$ variable. Température = 15° .

CONC. INITIALE	v. cm^3	c. v. mgr.	x mgr.	x calculé mgr.
$\frac{4 \text{ N}}{1000}$	125	9,88	115,62	115,0
$\frac{8 \text{ N}}{1000}$	100	73,8	127,0	127,5
$\frac{16 \text{ N}}{1000}$	100	265,7	135,9	135,4

SÉRIE N° 20.

Adsorbant $a = 0,25$ gr. (matière organique).

Température 50° .

CONC. INITIALE	v. cm^3	c. v. mgr.	x mgr.	x calculé mgr.
$\frac{28 \text{ N}}{5000}$	100	15,91	124,6	124,4
$\frac{8 \text{ N}}{1000}$	100	67,2	133,6	133,8
$\frac{16 \text{ N}}{1000}$	100	258,0	143,6	143,1

SÉRIE N° 21.

Adsorbant $a = 0,25$ gr. (matière organique).

$v = 100$ cm³. Température 75°.

CONC. INITIALE	c. v. mgr.	x mgr.	x calculé mgr.
$\frac{32 \text{ N}}{5000}$	22,92	137,7	138,0
$\frac{8 \text{ N}}{1000}$	53,64	147,1	147,5
$\frac{16 \text{ N}}{1000}$	234,7	166,9	167,0

Les résultats que donnent ces trois séries d'adsorption satisfont aussi très bien l'équation $\frac{x}{a} = \beta c^m$, mais ce charbon n° 15 n'est pas mordancé en faveur de la fixation du ponceau.

Les constantes d'adsorption sont données dans ce tableau :

*Adsorption du ponceau par le charbon n° 15
(traité à NaOH) à température variable.*

SÉRIE	t.	β	m.
N° 19	15°	2,67	0,048
N° 20	50°	2,90	0,052
N° 21	75°	3,93	0,084

La variation de l'intensité de l'adsorption avec la température est, en ce qui concerne la fixation d'un colorant acide tel que le ponceau, plus forte pour un charbon basique que pour un charbon acide. Ces résultats confirment donc ceux trouvés pour le charbon d'os et le ponceau.

Les mêmes séries d'expériences faites avec le bleu de méthylène donnent des résultats qui accusent toujours une adsorption beaucoup plus grande à chaud qu'à froid. Mais dans les séries à 50 et 70 degrés l'isotherme d'adsorption est très mal satisfait et il est impossible de déterminer la valeur de m pour ces systèmes. Les valeurs $\log \frac{x}{a}$ et $\log c$ reportées en un système de coordonnées rectangulaires donnent toujours des courbes concaves du côté de l'axe des $\log c$. Les courbes sont plus accentuées dans les séries avec le charbon acide que dans celles avec le charbon basique. Nous avons fait plusieurs séries de contrôle afin de rechercher les causes possibles de ces infractions à la loi d'adsorption. Une explication certaine est encore impossible et nous nous bornons à donner quelques remarques. La fonction logarithmique étant une droite parfaite dans les essais à 15° et ne s'incurvant que pour ceux faits à 50° et 75°, il semble que la température est la cause, probablement indirecte, des perturbations observées. Le charbon contient-il des éléments qui à ces températures favorisent la décomposition du bleu de méthylène en méthylène azure? Cette hypothèse est d'autant plus compréhensible que des cas d'adsorption où une pareille décomposition a lieu existent et il est permis de supposer une action catalysante du charbon qui remplacerait la base forte que cette réaction nécessite. Cependant, si l'on calcule l'erreur provenant d'une telle action que nous supposons être identique dans une série où l'adsorbant est le même dans tous les termes, on voit que la fonction logarithmique, au lieu d'être concave du côté de l'axe des $\log c$, devrait être convexe.

Une autre remarque est que l'équilibre d'adsorption obtenu à 50° et 75° varie très rapidement avec la température et n'est pas stable comme dans le cas du ponceau. C'est à cette occasion que nous avons perfectionné notre méthode

de filtration afin de pouvoir séparer très rapidement, à la température voulue, le liquide de l'adsorbant. — Puisqu'une substance basique peut favoriser la décomposition du bleu de méthylène, il convient de se placer dans un milieu acide et de voir comment varie la concavité de la fonction logarithmique avec une charge positive plus ou moins grande sur l'adsorbant. Des expériences faites dans ce sens peuvent aider à la compréhension des résultats obtenus jusqu'ici.

Nous avons traité une nouvelle quantité de charbon de sang à l'acide sulfurique concentré chaud pendant une heure. Après filtration à la trompe la totalité de l'adsorbant est lavée à l'eau distillée chaude. Ces lavages sont toujours faits de manière à ce que la masse entière du charbon reste bien homogène. Pour cela il convient de bouillir le charbon avec l'eau distillée dans une grande capsule de porcelaine et de filtrer ensuite. Au moment où la quantité d'acide abandonnée par l'adsorbant à l'eau chaude est suffisamment petite pour ne pas fausser les titrations nous prélevons le tiers du charbon que nous séchons. Les deux tiers restant sont encore soumis deux fois à l'action de l'eau distillée chaude, puis séparés, et l'un des deux est lavé jusqu'à ce qu'il ne perde presque plus d'acide. Nous avons obtenu ainsi les charbons n^{os} 16, 17 et 18 dont la charge positive va en diminuant depuis le n^o 16 au n^o 18.

Adsorption du bleu de méthylène par le charbon n^o 16.

Nous avons fait des séries à 15°, 50°, 65° et 75°. Nous ne donnerons ici que le détail de 2 séries, les autres sont identiques et peuvent être considérées comme des vérifications.

SÉRIE N° 22.

Adsorbant C_{16} $a = 0,25$ gr. (matière organique).

Volume constant 100 cm^3 . Température 15° .

CONC. INITIALE	c. v.	x.	x calculé
$\frac{24 \text{ N}}{5000}$	38,6	114,76	114,1
$\frac{8 \text{ N}}{1000}$	134,0	121,6	121,8
$\frac{16 \text{ N}}{1000}$	381,7	129,5	130,0

SÉRIE N° 23.

Adsorbant C_{16} $a = 0,25$ gr. (mat. org.).

Volume constant $= 100 \text{ cm}^3$. Température 65° .

CONC. INITIALE	c. v. mgr.	x mgr.	x calculé mgr.
$\frac{28 \text{ N}}{5000}$	52,5	126,4	126,5
$\frac{8 \text{ N}}{1000}$	124,3	131,3	131,5
$\frac{16 \text{ N}}{1000}$	385,2	126,0	137,5

} pour $m = 0,041$

La quantité de bleu de méthylène fixée passe de nouveau par un maximum. La droite logarithmique s'incurve du côté de l'axe des log. c .

Adsorption du bleu de méthylène par le charbon n° 17.

SÉRIE N° 24.

Adsorbant C₁₇ $a = 0,25$ gr. (mat. org.).Volume = 100 cm³. Température 15°.

CONC. INITIALE	c. v. mgr.	x calculé mgr.	x mgr.
$\frac{24 \text{ N}}{5000}$	28,7	124,6	124,5
$\frac{8 \text{ N}}{1000}$	121,6	134,0	134,0
$\frac{16 \text{ N}}{1000}$	367,3	143,9	144,0

SÉRIE N° 25.

Adsorbant C₁₇ $a = 0,25$ gr. (mat. org.).Volume = 100 cm³. Température 65°.

CONC. INITIALE	c. v. mgr.	x mgr.	x calculé mgr.
$\frac{28 \text{ N}}{5000}$	38,3	140,57	140,5
$\frac{8 \text{ N}}{1000}$	109,2	146,4	146,5
$\frac{16 \text{ N}}{1000}$	362,1	149,1	153,6

} pour $m = 0,040$

Comme dans la série n° 23, la droite logarithmique s'incurve du côté de l'axe des $\log c$, mais beaucoup moins dans le cas d'un charbon dont la charge positive est plus petite. C₁₇ est moins acide que C₁₀. Le pouvoir adsorbant de C₁₇ pour le bleu de méthylène est plus fort que celui de C₁₆ à températures égales. Une élévation de la température favorise la fixation du colorant. La charge positive du charbon n° 17 n'est plus suffisante pour que les valeurs de x passent par un maximum dans les limites de l'expé-

rience. On peut prévoir ce maximum pour des concentrations plus fortes.

*Adsorption du bleu de méthylène par le charbon n° 18
(le moins acide).*

SÉRIE N° 26.

Adsorbant C_{18} $a = 0,25$ gr. (mat. org.).

Volume constant = 100 cm^3 . Température 15° .

CONC. INITIALE	c. v.	x	x calculé
$\frac{24 \text{ N}}{5000}$	27,33	126,0	125,5
$\frac{8 \text{ N}}{1000}$	119,3	136,3	136,5
$\frac{16 \text{ N}}{1000}$	364,7	146,5	146,5

SÉRIE N° 27.

Adsorbant C_{18} $a = 0,25$ gr. (mat. org.).

Volume constant = 100 cm^3 . Température 65° .

CONC. INITIALE	c. v.	x	x calculé
$\frac{28 \text{ N}}{5000}$	35,67	143,2	143,5
$\frac{8 \text{ N}}{1000}$	106,5	149,1	149,0
$\frac{16 \text{ N}}{1000}$	358,5	152,7	156,1

} pour $m = 0,039$

Ces résultats diffèrent très peu de ceux de la série n° 25. Remarquons que les deux adsorbants de ces séries sont semblables en ce qu'ils abandonnent peu d'acide à leurs dernières eaux de lavage.

Si nous rassemblons les constantes d'adsorption déter-

minées d'après le graphique. (Fig. 1), où les ordonnées sont trois fois trop grandes par rapport aux abscisses, nous obtenons le tableau suivant :

Adsorption du bleu de méthylène en fonction de la température et de la charge positive de l'adsorbant.

SÉRIE	$t.$	β	$m.$
N° 22	15°	2,02	0,051
N° 23	65°	—	0,042 à — 0,035
N° 24	15°	2,29	0,056
N° 25	65°	—	0,040 à + 0,016
N° 26	15°	2,37	0,058
N° 27	65°	—	0,039 à + 0,018

A la température de 15° le bleu de méthylène est adsorbé normalement par les charbons acides considérés. Il est d'autant plus fixé que le charbon est moins acide selon les lois d'électrisation de contact, mais l'intensité de l'adsorption varie en sens inverse de la quantité adsorbée qui est dans le cas particulier comparable avec les valeurs de β . L'adsorption à chaud ne suit plus la loi exponentielle $\frac{x}{a} = \beta c^m$.

L'intensité de fixation de la matière colorante par le charbon, $\frac{1}{m}$, n'est plus constante dans une série déterminée.

Le cas déjà mentionné plus haut de la fonction logarithmique qui devient une courbe concave du côté de l'axe des $\log c$ se retrouve ici. La courbure est d'autant plus intense que le charbon est plus acide et dans le cas de l'adsorbant le plus positif, C₁₆, les quantités fixées de matière colorante passent par un maximum. Les limites de l'expérience ne permettent pas d'atteindre le maximum dans les autres cas, C₁₇ et C₁₈.

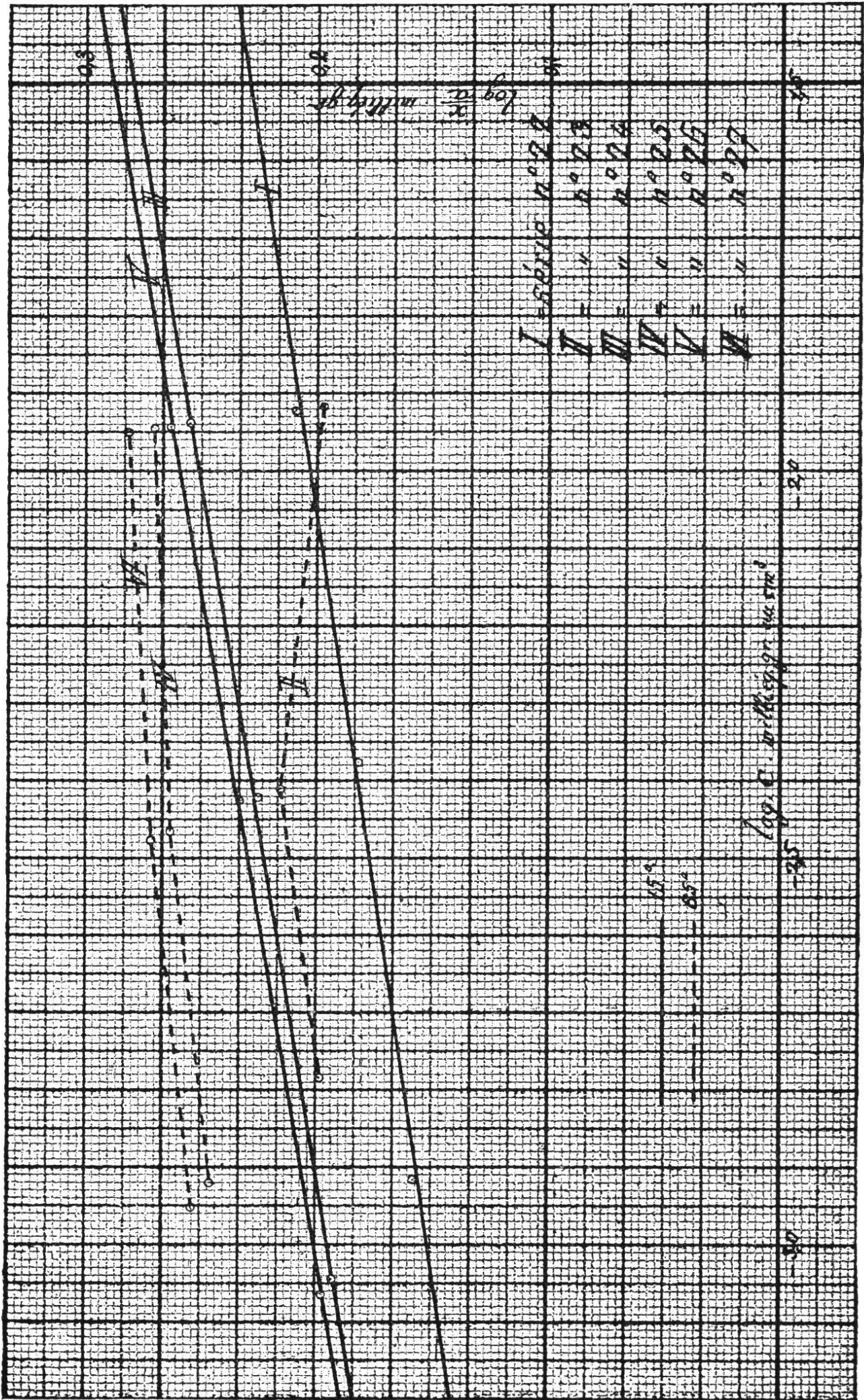


Fig. 1.

L'électrolyte préalablement fixé sur l'adsorbant est donc la cause de l'infraction à la loi d'adsorption simple.

Comment agit cet électrolyte? Dans les différents cas d'adsorption que nous avons vus jusqu'ici, c'est toujours une seule des matières colorantes considérées qui se fixe d'une manière anormale, si anormal il y a. Cette observation se vérifie pour les charbons C₁₆, C₁₇ et C₁₈. Des séries d'adsorption ont été faites avec le ponceau pour les trois charbons à trois températures différentes. Les valeurs obtenues satisfont très bien l'isotherme d'adsorption et nous pouvons résumer les constantes trouvées comme suit :

Adsorption du ponceau cristallisé par un adsorbant à charge positive variable et en fonction de la température.

SÉRIE	CHARBON absorbant	t.	β	m.
N° 28	C ₁₆	15°	2,44	0,025
N° 29	C ₁₆	50°	2,69	0,019
N° 30	C ₁₆	75°	2,90	0,005
N° 31	C ₁₇	15°	2,40	0,026
N° 32	C ₁₇	50°	2,82	0,039
N° 33	C ₁₇	75°	3,52	0,065
N° 34	C ₁₈	15°	2,39	0,028
N° 35	C ₁₈	50°	2,75	0,044
N° 36	C ₁₈	75°	4,19	0,102

Ce tableau correspondant au graphique (Fig. 2) nous montre que :

L'adsorption suit la loi exponentielle $\frac{x}{a} = \beta c^m$ puisque β et m sont constants pour une série déterminée. Jusqu'à la concentration finale de un milliéquivalent gramme au cm³ et même plus loin la quantité de colorant fixée augmente avec la température. L'intensité de la fixation du

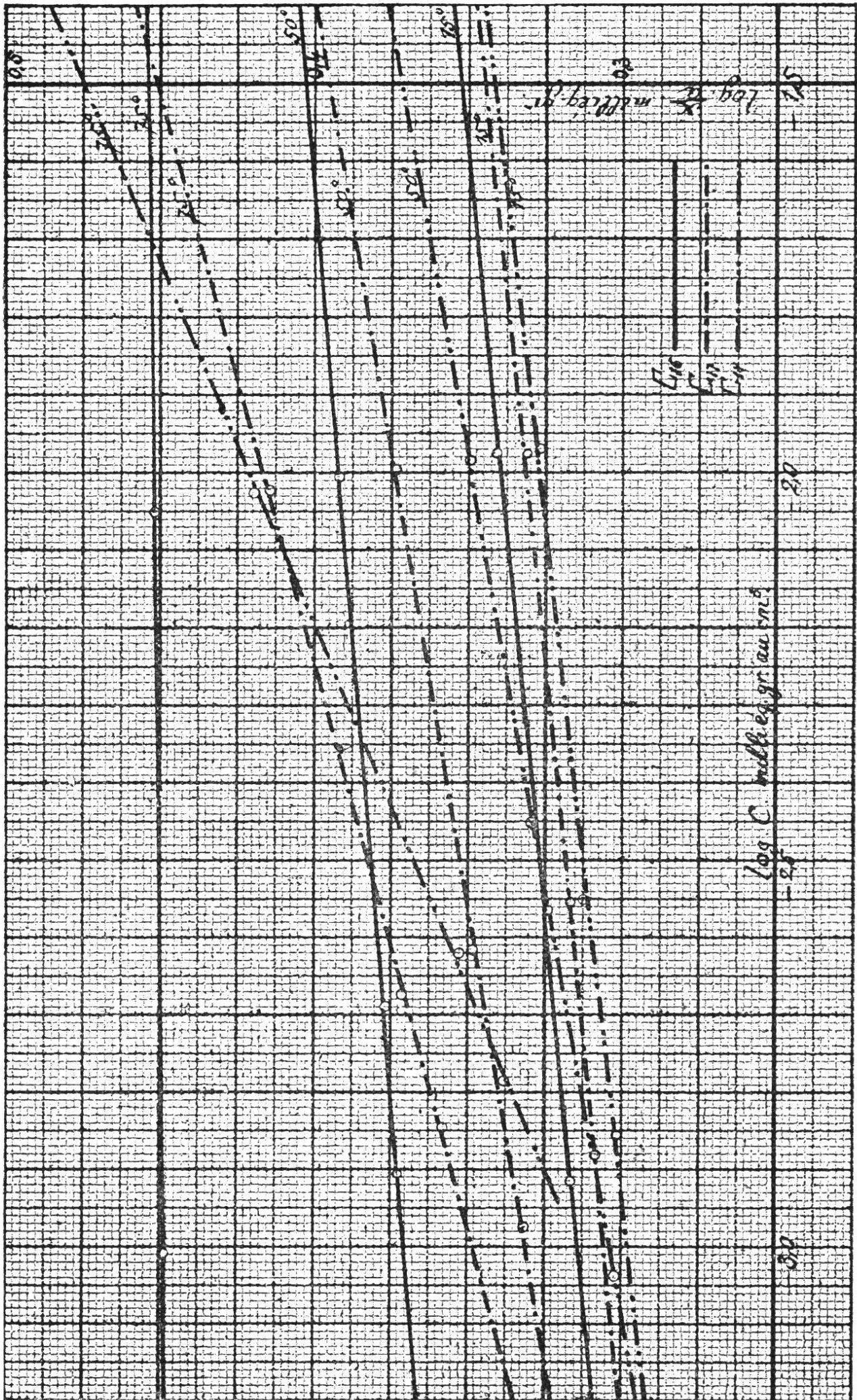


Fig. 2.

colorant diminue avec la température d'autant plus que le charbon est moins acide. Dans le cas du charbon le plus acide C₁₆, l'intensité de l'adsorption augmente au contraire lorsque la température s'élève et les quantités de colorant fixées à 75° varient si peu en fonction de la concentration que l'on se rapproche extrêmement de la loi des proportions définies.

Si nous cherchons à rassembler les résultats de nos expériences, nous distinguons les lois suivantes :

L'adsorption d'un colorant par un charbon mordancé en faveur de sa fixation se fait selon la loi exponentielle simple $\frac{x}{a} = \beta c^m$ et la présence des produits provenant de la réaction ionique entre l'électrolyte inorganique, le mordant, et la matière colorante, n'influe pas sensiblement sur cette loi dans les limites de nos expériences.

Si la charge électrique du charbon s'oppose à l'adsorption, selon les lois d'électrisation de contact, les résultats obtenus divergent d'autant plus de la loi exponentielle que la charge électrique de l'adsorbant est grande et que l'on opère à une température élevée.

Les phénomènes sont plus accentués dans les cas de l'adsorption du bleu de méthylène que dans celui du ponceau lorsque les charbons sont mordancés à la soude et à l'acide sulfurique.

Dans la limite des expériences que nous avons pu faire les quantités de matières colorantes adsorbées augmentent toujours lorsque la température s'élève comme cela a été prévu par MM. L. Pelet et L. Grand.

L'intensité de l'adsorption varie en même temps que sa grandeur en fonction de la nature et de la concentration des électrolytes en présence desquels se fait la fixation des matières colorantes. La variation de l'intensité de l'adsorption du colorant est la plus grande si le charbon est mordancé à l'acide sulfurique.

D'après les nombreux travaux sur les phénomènes électrocinétiques nous sommes obligés de supposer l'existence d'une différence de potentiel entre les deux « couches » considérées dans l'explication que l'on donne des phénomènes d'électrisation de contact. Elle est une conséquence directe de la différence de pouvoir adsorbant des deux ions d'un électrolyte quelconque et peut-être appelée différence de potentiel d'adsorption. Les charges que prend une paroi plongée dans différents électrolytes de mêmes concentrations renseignent sur l'ordre de grandeur du pouvoir adsorbant des ions. Pour un électrolyte déterminé la différence de potentiel d'adsorption entre ses ions est en relation directe avec leur intensité d'adsorption.

Le pouvoir adsorbant total d'un électrolyte en solution aqueuse est toujours exprimé par l'équation

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

où $U_{\text{cation}} + U_{\text{anion}}$ a été trouvé plus petit que U_{sel} dans le cas de l'adsorption de Hg SO^4 par le mercure étudié par M. Lewis¹. Or un sel est d'autant plus dissocié en ses ions que la température est élevée. Si d'autre part le rapport du pouvoir d'adsorption du sel à celui des deux ions reste constant lorsque la température varie, une élévation de celle-ci diminuera l'adsorption totale si

$$U_{\text{cation}} + U_{\text{anion}} < U_{\text{sel}} \quad (1)$$

Au contraire U_{total} augmentera pour une élévation de température si

$$U_{\text{anion}} + U_{\text{cation}} > U_{\text{sel}}. \quad (2)$$

Cette manière de voir semble être justifiée par les expériences.

L'acide acétique est d'autant moins adsorbé que la température est élevée, c'est-à-dire que la dissociation est grande. C'est le cas (1). Les matières colorantes qui sont

¹ Mac Lewis. Loc. cit., page 325.

des électrolytes dont la dissociation augmente aussi avec la température pourraient être classées sous (2). Pour une même élévation de température, leur adsorption croît en effet d'autant plus que l'adsorbant employé est mieux débarrassé des électrolytes qui le souillent. Les ions organiques complexes, soit ceux du ponceau cristallisé et du bleu de méthylène, semblent donc être plus fortement absorbés que leurs sels.

L'adsorption des matières colorantes étudiées par le charbon mordancé, tantôt positivement par un acide, tantôt négativement par une base, doit être assimilée au cas d'adsorption d'un mélange d'électrolytes. Il convient, d'appliquer à un tel système le deuxième principe de thermodynamique. Les molécules non dissociées de l'électrolyte diminueront la tension à la surface de l'adsorbant et seront fixées, d'après Masius, dans le rapport de leur intensité d'adsorption. Ceci à la condition que tout changement d'équilibre provenant de réactions ioniques se soit effectué préalablement. Les échanges qui se font entre les ions des électrolytes seront tels que la quantité d'énergie libre du système soit la plus petite possible. Autrement dit, les deux ions de signes contraires les plus adsorbés sont ceux dont les potentiels sont les plus rapprochés. Cela ne nécessite pas la désadsorption complète de l'électrolyte formé par les deux ions restants. La concentration étant très faible dans nos essais, $\frac{16 N}{1000}$ au plus, il restera en grande partie fixé sur l'adsorbant.

Lorsqu'un charbon est mordancé en faveur de la fixation du colorant avec lequel on le teint, l'ion organique a toujours le signe inverse de l'ion inorganique qui détermine la charge de la paroi. Une double décomposition peut ainsi favoriser la fixation du ion organique. Dans le cas contraire, où la charge préalable de l'adsorbant s'oppose à l'adsorption de la matière colorante, l'échange entre les ions de l'électrolyte minéral et ceux de la matière colo-

rante peut encore se faire, mais les deux produits de la réaction sont fortement adsorbés. Il y a toujours, dans un tel système, présence d'un acide ou d'une base libre. La matière colorante est donc chassée en partie de la paroi dans le liquide. Si l'on élève la température, l'ionisation plus grande de l'acide permettra à la matière colorante de se fixer davantage tant que la concentration de l'acide dans la solution n'augmente pas trop (séries nos 23, 25 et 27). Mais l'équilibre de dissociation du sel colorant nécessite une concentration de ions organiques, dans la solution, plus grande que celle existant, et, peu à peu, se manifeste une force contraire à l'adsorption, qui devient assez grande pour influencer nos résultats. Puisque l'adsorbant abandonne plus facilement l'acide à chaud qu'à froid, l'action perturbatrice de l'acide dans le bain sera surtout sensible à chaud, comme le montrent nos expériences. Elle augmentera aussi avec une charge électrique plus grande sur l'adsorbant.

Le fait que les infractions à la loi d'adsorption se remarquent plus facilement avec un charbon positif et le bleu de méthylène qu'avec un charbon négatif et le ponceau s'explique comme suit. Les expériences de Perrin nous montrent qu'une charge positive quelconque provenant d'un ion H^+ est, pour des concentrations égales d'électrolytes, inférieure à la charge négative transmise à la même paroi par un ion OH^- . Cela revient à dire que les ions OH^- sont plus fortement adsorbés que les ions H^+ . Dans le cas du charbon négatif, OH^- passera moins rapidement dans la solution que H^+ pour un charbon positif.

L'adsorption du ponceau n'éprouvera donc pas une perturbation aussi intense que celle du bleu de méthylène.

Telle est l'interprétation théorique que l'état actuel de nos connaissances nous permet de donner des phénomènes étudiés dans ce travail. Elle n'a qu'un but, celui d'ordonner les résultats obtenus.

DEUXIÈME PARTIE

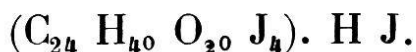
De la constitution de quelques dérivés iodés.

CHAPITRE V

De l'iodure d'amidon.

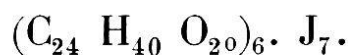
Il n'est pas possible de résumer ici, vu leur grand nombre, tous les travaux traitant de la formule chimique de l'iodure d'amidon. Les recherches les plus importantes dans ce sens sont celles de F. Mylius ¹ qui dans son travail décrit les propriétés essentielles du composé bleu obtenu par action de l'iode sur l'amidon. L'iode agissant en solution et en présence d'un iodure alcalin ou d'acide iodhydrique sur l'amidon en solution ou à l'état solide se fixe avec une coloration bleue intense. S'il y a absence totale d'iodures et d'acide iodhydrique, la coloration bleue ne se produit pas. Le composé bleu obtenu en solution précipite facilement sous l'influence d'acides ou de sels qui ne réagissent pas avec l'iode. Mylius emploie l'acide sulfurique pour précipiter l'iodure d'amidon soluble qui présente les caractères d'un composé d'addition ; les propriétés chimiques de l'iode se retrouvent pour l'iodure d'amidon : le chlore, l'acide arsénieux, les alcalis, le chlorure stanneux, l'hydrogène sulfuré et l'hyposulfite de sodium le détruisent ; l'amidon obtenu par réduction de son iodure est en tout identique à l'amidon primitif.

Mylius donne la formule



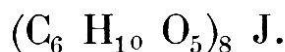
F. Mylius. *Ber.* XX. 688.

au produit obtenu par précipitation de l'iodure d'amidon soluble par l'acide sulfurique. Seifert ¹ admet pour l'amidon la même formule établie ailleurs par Pfeiffer et Tolens ² d'après une méthode différente ; mais il trouve que l'iode se combine à la molécule d'amidon dans des proportions autres et donne la formule



La formule de Mylius est préférable parce qu'elle tient compte du fait expérimental très important que l'acide iodhydrique prend part à la formation du dérivé iodé. Le rapport quantitatif de l'iode à l'amidon indiqué par ces formules varie énormément. Mylius attribue ce fait à des difficultés d'analyse et prend une moyenne pour établir la formule qui indique 18,5 % d'iode.

Bondonneau ³ trouve 14 % d'iode dans l'iodure d'amidon préparé de la même manière et G. Rouvier ⁴ travaillant dans des conditions variables définit plusieurs composés d'iode et d'amidon. Il trouve pour un iodure se formant en présence d'un excès d'amidon la formule



F. Küster ⁵ dont les nombreux travaux sur les solutions solides sont connus, reprend dans ce sens, à la suite des recherches de Mylius, l'étude de l'iodure d'amidon. Ses expériences antérieures à ce travail l'engagent à étudier l'influence de la concentration de l'iode, en solution d'iodure de potassium, sur la composition de l'iodure d'amidon. Peut-on trouver une fonction simple représentant la

¹ Seifert *J. Th.* 1888. 21.

² Pfeiffer u. Tollens. *Liebigs Annalen* 210. 289.

³ Bondonneau. *Compt. rendu.* 85. 671;

⁴ G. Rouvier. *C. R.* 1892. t. 114. p. 749 1336. et
Bull. soc. chim. (3) t. 7. p. 272.

⁵ F. Küster. *Liebigs Annalen der Ch.* Nr. 283. p. 360.

F. Küster. *Zeitsch. f. physikal. Chem.* 12. 508 et 13.445.

loi de partage de l'iode entre la solution et l'amidon ? Pour résoudre cette question F. Küster a fait un travail expérimental qui est un modèle d'exactitude. Si l'interprétation des résultats n'a pas été très facile et si elle peut être modifiée, il est à remarquer que ce travail, grâce à la grande probité scientifique de son auteur, a jeté le jour dans le problème de la constitution du dérivé iodé de l'amidon. Sa grande valeur expérimentale va nous permettre d'établir sans peine les relations entre la formation de l'iodure d'amidon et les phénomènes d'adsorption.

Nous reproduisons ici les séries III et IV du travail de Küster. Elles résument ses recherches et peuvent être facilement interprétées au point de vue de l'adsorption.

5^e Série III. Les conditions de travail sont les suivantes :

100 cm.³ d'une solution filtrée d'amidon de blé laissant à 100 degrés un résidu sec de 1,5854 gr. sont additionnés de solutions de concentrations variables d'iode dans l'iodure de potassium. Le rapport de l'iode à l'iodure de potassium est dans tous les termes de la série comme 127 est à 180. Il en est de même pour la série IV. Pour obtenir le plus facilement une grande variation de la concentration de l'iode entre les termes extrêmes de la série, il est avantageux de faire varier le volume de solution d'iode additionné en sens inverse de sa concentration.

Soit A la quantité totale en gr. d'iode additionnée aux 100 cm.³ de solution d'amidon ; $c v$, l'iode en solution et x , l'iode fixé par l'amidon seront tels que

$$x + c.v = A.$$

Les flacons où s'établit cet équilibre sont agités pendant plusieurs heures, puis la solution d'iode est décantée et la valeur $c v$ déterminée par titration selon les méthodes usuelles en iodométrie.

Voici les résultats obtenus par Küster dans ces conditions :

SÉRIE III

CONC. INITIALE	c. v. gr.	x. gr.	$\frac{\sqrt[10]{Kw.}}{Kst.}$
$\frac{n}{2}$	18,8421	0,5718	5,28
$\frac{n}{4}$	5,8564	0,5169	5,41
$\frac{n}{7}$	2,6980	0,4887	5,37
$\frac{n}{16}$	0,8378	0,4369	5,39
$\frac{n}{25}$	0,8705	0,4042	5,59
$\frac{n}{35}$	0,8780	0,3967	5,51
$\frac{n}{50}$	0,8817	0,3930	5,38
$\frac{n}{70}$	0,8869	0,3878	5,27
$\frac{n}{100}$	0,9092	0,3655	5,41
$\frac{n}{125}$	0,9105	0,3642	5,31
$\frac{n}{150}$	0,9143	0,3604	5,27
$\frac{n}{200}$	0,9220	0,3527	5,24

La colonne $\frac{\sqrt[10]{Kw}}{K. st.}$ donne les valeurs calculées par Küster et obtenues en divisant la racine dixième de la concentration de l'iode restant en solution par la concentration de l'iode dans l'amidon. Küster trouve ainsi des valeurs très constantes et en conclut que l'iodure d'amidon est une solution solide.

Dans la série IV, Küster a étudié le phénomène à une

plus grande dilution que précédemment. La solution d'amidon préparée en faisant arriver pendant trois heures un courant de vapeur d'eau dans une suspension d'amidon contient 0,9577 gr. d'amidon sec dans 200 cm.³, quantité utilisée par Küster dans ce cas particulier.

SÉRIE IV.

CONC. INITIALE	c. v. gr.	x gr.	$\frac{\sqrt[10]{Kw}}{Kst.}$	$\frac{\sqrt[5]{Kw}}{Kst.}$
$\frac{n}{55}$	0,3978	0,2328	5,37	—
$\frac{n}{100}$	0,4070	0,2236	5,28	—
$\frac{n}{200}$	0,4195	0,2111	5,25	—
$\frac{n}{400}$	0,4434	0,1872	5,54	—
$\frac{n}{800}$	0,4690	0,1616	6,02	—
$\frac{n}{100}$	0,1111	0,2042	5,44	6,32
$\frac{n}{200}$	0,1288	0,1865	5,86	6,68
$\frac{n}{400}$	0,1482	0,1671	6,03	6,35
$\frac{n}{800}$	0,1661	0,1492	6,30	6,18
$\frac{n}{1600}$	0,1254	0,1254	7,09	6,61

La constance du rapport $\frac{\sqrt[10]{Kw}}{Kst.}$ n'est plus parfaite ici comme dans la série III. Les valeurs *K. st.* c'est-à-dire $\frac{x}{a}$ si nous nous rapportons à l'isotherme d'adsorption sont trop petites pour de fortes concentrations d'iode. C'est le cas

de l'adsorption d'une matière colorante par un charbon dont la charge électrique préalable s'oppose à la teinture. Nous aurons plus loin l'occasion de donner une explication de cette variation de l'indice du radicande. Remarquons encore que des expériences faites avec de l'amidon solide donnent des résultats analogues à ceux obtenus avec la solution d'amidon dans l'eau. C'est ce fait qui engage Küster à conclure en faveur de la solution solide.

Or le phénomène étudié par Küster est ce que l'on définit aujourd'hui par adsorption. L'indice 10 du radical $\sqrt[10]{Kw}$ est le $\frac{1}{m}$ de la formule $\frac{x}{a} = \beta c^m$, d'où $m = 0,1$. L'analyse des résultats de la série III au moyen de la fonction logarithmique comme nous sommes convenus de la faire, donne bien une droite dont l'ordonnée à l'origine permet de calculer $\beta = 3$.

CHAPITRE VI

De la combinaison d'adsorption de l'iode avec l'acétate basique de lanthane.

Un second exemple où l'iode est adsorbé sur un solide très finement divisé en donnant un composé bleu nous est fourni par l'oxyde de lanthane dont le dérivé iodé a été étudié par W. Biltz¹. L'hydrogel obtenu par lavage du précipité résultant de l'addition d'ammoniaque à l'acétate de lanthane est mis en présence de solutions de concentrations variables d'iode dans l'iodure de potassium. L'oxyde de lanthane formé est, en suspension colloïdale, assimilable à la solution d'amidon employée par Küster. La détermination des constantes d'adsorption β et m se fait comme

¹ W. Biltz: *Ber. Dtsch. chem. Gs.* 37: 719-24.

nous l'indiquons plus haut. Les résultats d'une série d'expériences et les valeurs $\log \frac{c}{127}$ et $\log \frac{x}{a \cdot 127}$ du tableau suivant permettent de retrouver de suite $\beta = 31,5$ et $m = 0,978$.

SÉRIE N° 3.

(voir travail de W. Biltz, loc. cit.)

Adsorbant $a = 0,409$ gr. d'oxyde de lanthane.

Volume constant de tous les systèmes adsorbants = $101,8 \text{ cm}^3$.

c. v. mgr.	x mgr.	$\log. \frac{c}{127}$	$\log. \frac{x}{a \cdot 127}$
1620	221	— 0,9019	0,6289
1450	190	— 0,9500	0,5633
1250	174	— 1,0145	0,5250
1070	145	— 1,0820	0,4459
887	120	— 1,1635	0,3637
708	88,5	— 1,2614	0,2314
518	69,2	— 1,3971	0,1246
331	46,2	— 1,5916	— 0,0509
148	20,2	— 1,9411	— 0,4101
56,2	6,7	— 2,3617	— 0,8894

v . est toujours exprimé en cm^3 .

Le même calcul fait pour les trois autres séries d'expériences indiquées dans le travail de Biltz montre que les droites logarithmiques sont parallèles, c'est-à-dire que la valeur $m = 0,978$ est la même dans les quatre cas étudiés. Il n'en est pas de même pour la valeur du coefficient β . Elle change d'une série à l'autre parce que l'adsorbant n'a pas été chaque fois préparé dans des conditions identiques. Les séries 2 et 4 ayant le même adsorbant ont aussi un β égal.

Série I. $\beta = 103$.

Série II et IV. $\beta = 44$.

L'iode se fixe donc sur l'oxyde de lanthane suivant une même loi que sur l'amidon. Cependant l'intensité de la fixation est très faible dans ce cas et il semble qu'une deuxième substance, l'ammoniaque peut-être, utilisée pour préparer l'oxyde à partir de l'acétate, intervient et chasse en partie l'iode de la surface adsorbante. La fixation de l'iode sur les micelles colloïdales peut donc présenter le phénomène d'adsorption et sa faible intensité permet d'observer une très grande variation de la composition du complexe formé en fonction de la concentration dans le milieu extérieur.

Puisque ce sont les adsorptions de l'iode qui nous occupent ici, rappelons les travaux de Davis¹ et de Schultz² qui étudient la fixation de l'iode sur le charbon. Ces auteurs montrent que la loi exponentielle est applicable à de tels systèmes dans les conditions les plus variables.

Un corps dispersé, à l'état partiellement dissocié comme l'iodure de potassium ioduré dans l'eau, peut donc se fixer suivant l'isotherme d'adsorption aussi bien sur des solides présentant une grande surface que sur les micelles d'une solution colloïdale.

CHAPITRE VII

De la combinaison d'adsorption de l'iode avec le tannin.

MM. L. Pelet-Jolivet et Gilliéron³ ont remarqué la grande complexité de constitution des dérivés iodés des matières colorantes basiques et la difficulté d'obtenir des produits définis dans cette catégorie de composés. Assimilant la solution aqueuse de tannin à une solution de matières colorantes, M. le prof. L. Pelet m'a proposé de reprendre l'é-

¹ Davis. *Trans. Chem. Soc.* 91. 1666. (1907).

² Bruno Schultz. *Lot. cit.* page 324.

³ L. Pelet-Jolivet et Gilliéron. *J. suisse de Ch. et Ph.* 45, 88; C. 1907, I, 1259.

tude des dérivés iodés de ces composés et d'étudier l'influence de la concentration de la solution d'iodure de potassium ioduré sur leur composition quantitative.

Nous exposons en premier lieu nos résultats obtenus avec des solutions de tannin, cette substance étant celle qui, par ses propriétés physiques, se rapproche le plus des adsorbants de l'iode étudiés jusqu'ici.

La solution aqueuse de tannin présente toutes les propriétés d'une émulsion (solution colloïdale)¹. Le phénomène de Tyndall y est très visible et elle ne dialyse pas. Son poids moléculaire très grand ne correspond à aucune valeur rationnelle; l'abaissement du point de congélation de cette solution est de quelques millièmes de degré seulement.

La propriété du tannin de fixer l'iode est depuis longtemps connue et sert de base à la méthode de dosage du tannin imaginée par F. Jean². Le procédé décrit par cet auteur consiste à ajouter l'iode en solution de KI à une quantité de tannin aussi constante que possible et toujours à la même dilution. Le volume final de la solution titrée est défini par convention, égal à 50 cm³ pour 0,01 gr. de tannin pur. La fin de la titration est contrôlée à la touche sur du papier amidonné. Le dosage se fait ainsi dans des conditions où l'équilibre d'adsorption est constant, si, comme nous allons le voir plus loin, on a soin de travailler avec des solutions d'iode dont les concentrations en iodure de potassium et en iode varient peu. L'exactitude de la méthode est donc très relative et il n'est pas étonnant qu'elle ait donné lieu à de nombreuses critiques. Il faudrait, pour avoir un dosage parfait, prélever une quantité déterminée de tannin (0,010 gr.) dans une solution dont on cherche précisément la teneur en cette matière.

¹ Il est établi que le tannin est un acide faible dont la concentration des ions H. en solution aqueuse a été déterminée avec l'éther éthyldiazoacétique.— A. Wild, *Dissertation*. Lausanne, 1909.

² F. Jean. *Revue des industries et des sciences chimiques et agricoles*. T. I, pages 610 et 683 (1897).

Nous avons cherché à établir la variation de la composition de ce composé du tannin en fonction de la concentration finale de l'iode dans le milieu extérieur. Les solutions d'iode sont telles que le rapport $\frac{KI}{I_2}$ est constant dans les différents termes d'une série d'expériences avant la formation de l'iodure. Les solutions de tannin sont introduites dans des flacons semblables à ceux employés dans les expériences avec le charbon, la solution d'iode est additionnée ensuite et l'équilibre d'adsorption s'établit très rapidement. Les flacons sont placés pendant deux jours dans un thermostat et souvent agités. Au bout de ce temps nous procédons au dosage de l'iode libre avec des solutions soigneusement titrées. Les essais à la touche sur le papier amidonné permettent de suivre la réaction. Comme de graves erreurs pourraient provenir de titres mal établis, nous avons répété toutes nos séries d'expériences en employant des solutions d'iode, d'As²O⁵ et de Na²S²O⁵ titrées indépendamment des premières.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus avec une série d'expériences où l'adsorbant est 50 cm³ d'une solution de tannin contenant 11,532 gr. au litre. Le volume final, de 100 cm³, est constant pour tous les termes de cette série.

c. v. mgr.	x mgr.	log. $\frac{c}{127}$	log. $\frac{x}{a. 127}$
1,3	90,7	— 4,0020	0,0928
2,5	112,4	— 3,7014	0,1861
3,8	134,0	— 3,5185	0,2626
10,1	150,8	— 3,0995	0,3137
20,2	163,7	— 2,7984	0,3494
43,0	186,9	— 2,4707	0,4069
84,6	202,7	— 2,1763	0,4422
166,7	235,5	— 1,8817	0,5073

L'iode fixé x varie donc beaucoup avec la concentration finale de la phase dispersée dans le milieu extérieur. Les valeurs $\log \frac{c}{127}$ et $\log \frac{x}{a \cdot 127}$ permettent de trouver :

$$\beta = 6,0 \text{ et } m = 0,15.$$

Comme dans les expériences faites par Küster sur l'iodure d'amidon, les termes à concentrations très faibles (les trois premiers) dévient sensiblement de la ligne droite obtenue en reportant les valeurs $\log \frac{c}{127}$ et $\log \frac{x}{a \cdot 127}$ en un système de coordonnées rectangulaires.

L'équation

$$\frac{x}{a} = 6,0 c^{0,15}$$

n'est pas satisfaite par les premiers termes de la série. Ceux-ci indiquent pour m et β des valeurs supérieures à 0.15 et 6.0. Les infractions à la loi exponentielle observées dans le travail de Küster ne sont donc pas caractéristiques pour l'iodure d'amidon, mais se retrouvent pour le dérivé iodé du tannin et pour les périodures des bases organiques, comme nous allons le voir. Toutes les expériences faites avec des solutions de tannin et pour de grandes différences entre les concentrations finales des systèmes adsorbants, nous ont donné des résultats accusant un phénomène d'adsorption influencé par une réaction secondaire que nous avons cherché à définir.

Dans sa méthode de dosage du tannin, F. Jean recommande d'ajouter 2 cm³ d'une solution saturée de bicarbonate de soude à la solution à doser. Nos essais faits dans ces conditions accusent le phénomène d'adsorption comme précédemment. La série d'expériences que nous reproduisons ici en est un exemple. La différence de concentration entre le premier et le dernier terme de la série est suffisamment petite pour que le phénomène d'adsorption seul puisse être constaté. Les valeurs logarithmiques indiquées en unités

arbitraires donnent une droite aux erreurs d'expériences près.

c. v. mgr.	x mgr.	log. x	log. c. v.
0,3	4,3	0,6361	— 0,4921
0,8	6,2	0,7923	— 0,1109
1,2	8,1	0,9069	0,0885
2,5	9,1	0,9592	0,4009
3,5	10,4	1,0195	0,5423
4,3	11,9	1,0771	0,6360
5,6	13,0	1,1131	0,7494
8,1	15,2	1,1810	0,9069

CHAPITRE VIII

Periodures des bases organiques.

La littérature de ce sujet est extrêmement grande et l'on a donné des renseignements sur les propriétés et la formation de ces produits en même temps que l'on définissait une nouvelle base organique. Les travaux traitant des periodures et publiés jusqu'en 1887 sont mentionnés par Geuther¹. Dans un travail plus récent de M. A. Linarix², le lecteur trouvera les formules chimiques de la plupart des periodures des bases organiques et l'étude de plusieurs composés semblables définis par l'auteur.

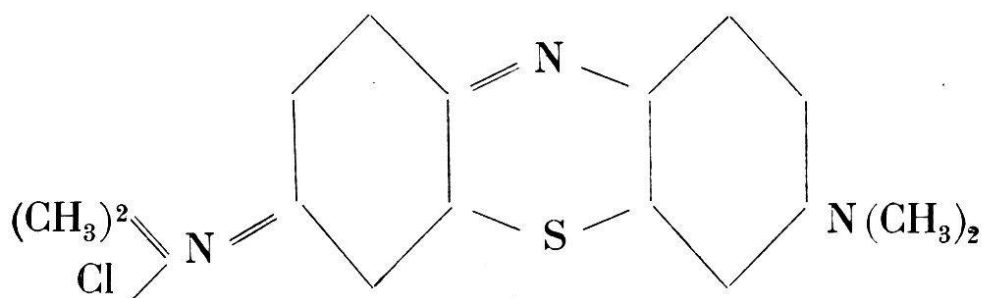
Nos premières études sur la constitution des periodures des bases organiques ont eu pour sujets des periodures des matières colorantes basiques et les résultats en ont été publiés³.

¹ Geuther. *Liebig's Ann. Chem.* 240, 66 (1887).

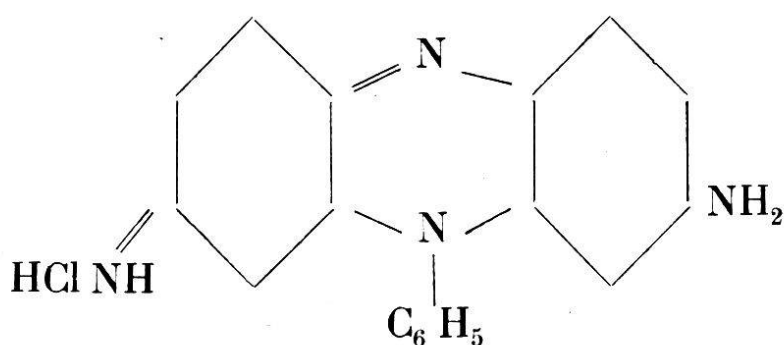
² A. Linarix. Thèse, Université de Paris. (Ecole de Pharmacie).

L. Pelet-Jolivet et H. Siégrist. *Bull. Soc. chim.* (4) 5. 626-28.

Le bleu de méthylène



et la safranine



donnent avec la solution aqueuse d'iodure de potassium ioduré des periodures insolubles, précipités bruns foncés d'aspect cristallin. Il était intéressant de voir si des composés se formant sans aucun doute par réaction chimique de deux substances l'une sur l'autre, les deux étant à l'état moléculaire partiellement dissociées, accusent encore une variation de composition en fonction de la concentration de l'une dans les eaux mères du produit obtenu. Nous avons pour cela répété avec quelques bases organiques les expériences faites dans les recherches précédentes sur le dérivé iodé du tannin. Les periodures obtenus étant pratiquement insolubles, il est convenable de filtrer le contenu des flacons où l'équilibre d'adsorption s'est établi. Cette opération présente les mêmes difficultés que la séparation du charbon des matières colorantes comme nous l'avons indiqué dans la première partie. Les mêmes précautions sont à prendre, la concentration du filtrat ne doit pas changer; il est donc nécessaire d'employer des filtres très petits (entonnoir cône en porcelaine vernie avec un

filtre de 2 à 3 centimètres de diamètre) et d'éliminer les premiers centimètres cubes filtrés. La titration iodométrique se fait ensuite avec une grande précision en employant des solutions d'« hyposulfite de sodium » $\frac{n}{10}$

à $\frac{n}{50}$. Les série d'expériences ci-dessous sont un exemple des résultats obtenus dans un grand nombre de cas. Le précipité de periodure de la base qui se forme dans les différents flacons de la série n'a pas toujours le même aspect; dans les solutions très diluées, il paraît être moins cristallin que dans les plus concentrées.

Ces essais sont faits à 17° et l'équilibre d'adsorption est établi au bout de deux jours.

SÉRIE 1.

Iodoiodhydrate de bleu de méthylène.

Adsorbant $a = 0,0452$ g. Bleu de méthylène.

Volume constant = 100 cm³.

c. v. mgr.	x mgr.	log. $\frac{c}{127}$	log. $\frac{x}{127 \cdot a}$
1,26	56,2	— 4,0034	0,9903
1,9	61,3	— 3,8250	1,0281
3,1	65,8	— 3,6110	1,0588
5,05	75,4	— 3,4006	1,1180
17,7	85,8	— 2,8564	1,1738
26,5	88,4	— 2,6802	1,1871
45,5	92,4	— 2,4461	1,2065
129,0	101,0	— 1,9932	1,2449
351,1	108,6	— 1,5583	1,2764

$$\beta = 26 \quad m = 0,084.$$

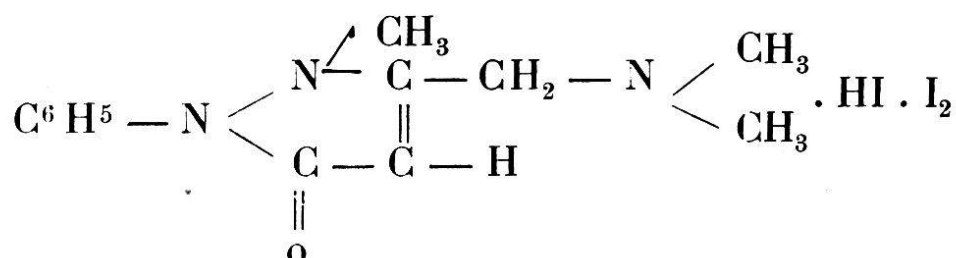
SÉRIE 2.

*Iodoiodhydrate de safranine.*Adsorbant $a = 0,0432$ gr. safranine.Volume constant = 100 cm^3 .

c. v. mgr.	x mgr.	log. $\frac{c}{127}$	log. $\frac{x}{127 \cdot a}$
9,46	42,25	— 3,1279	0,8863
13,9	43,57	— 2,9611	0,8997
23,3	45,59	— 2,7372	0,9194
31,5	48,98	— 2,6059	0,9505
40,4	52,68	— 2,4972	0,9822
59,4	55,5	— 2,3298	1,0048
101,7	59,2	— 2,0164	1,0328
123,1	60,8	— 2,0135	1,0444
167,4	62,5	— 1,8802	1,0564
280,7	63,1	— 1,6541	1,0608
393,8	65,9	— 1,5085	1,0795

$$\beta = 17. m = 0,1.$$

Des recherches semblables sur l'iodoiodhydrate de pyramidon (diméthylaminophényldiméthylpyrazolon¹).



et sur l'iodure d'iodoiodhydrate de benzidine².



nous ont donné des résultats qui satisfont une équation

¹ Nardelli et Paolinie. *Chem. Zeit.* n° 9. Supplément 1907.

² H. Cousin. *Journ. de Pharm. et Chim.* [6] XXIX, p. 49 (1909).

exponentielle dans les mêmes limites que les séries précédentes.

SÉRIE 3.

Iodoiodhydrate de pyramidon.

Adsorbant $a = 0,0462$ gr. pyramidon.

Volume constant = 100 cm^3 .

c. v. mgr.	x mgr.	$\log. \frac{c}{127}$	$\log. \frac{x}{a \cdot 127}$
—	19,8	—	0,5294
1,9	47,7	— 3,8115	0,9097
9,8	89,4	— 3,1108	1,1829
67,8	130,7	— 2,2726	1,3476
322,5	173,6	— 1,5952	1,4711

$$\beta = 66. \quad m = 0,2.$$

Le rapport de la quantité d'iodure de potassium en grammes à la quantité d'iode en grammes dans les solutions initiales est constant dans chaque système adsorbant et égal à 1,31.

SÉRIE 4.

*Iodoiodhydrate de benzidine.*¹

Adsorbant $a = 0,0202$ gr. benzidine.

Volume constant = 100 cm^3 .

c. v. mgr.	x mgr.	$\log. \frac{c}{127}$	$\log. \frac{x}{a \cdot 127}$
4,4	51,5	— 3,4564	1,3027
36,9	75,0	— 2,5368	1,4659
137,6	86,2	— 1,9652	1,5263
448,5	111,0	— 1,4520	1,6361

$$\beta = 71 \quad m = 0,16$$

Les droites obtenues en reportant les valeurs de $\log \frac{c}{127}$ et $\log \frac{x}{a \cdot 127}$ de ces quatre séries en coordonnées rectangulaires sont toujours plus ou moins incurvées du côté de l'axe des $\log c$. Les valeurs x trouvées satisfont toujours dans de grandes limites de concentrations une équation telle que $\frac{x}{a} = \beta c^m$ et les valeurs indiquées au bas des tableaux donnent le m et le β pour ces résultats. Cependant les infractions à l'isotherme d'adsorption si régulièrement observées ne sont pas dues à des erreurs d'expériences.

En répétant les séries d'adsorptions ci-dessus avec des solutions d'iodure de potassium ioduré où la proportion initiale de l'iode à l'iodure de potassium avait changé, nous n'obtenions plus les mêmes valeurs de β et de m .

Nous avons donc cherché la cause des infractions à la loi exponentielle dans l'influence de la concentration de l'iodure de potassium sur l'équilibre d'adsorption. Les résultats suivants montrent l'importance de ce facteur. Nous avons établi plusieurs systèmes adsorbants où la concentration de KI seule varie.

Adsorbant = 0,0462 g. pyramidon.

Volume constant = 100 cm³.

x mgr.	c. v. mgr.	KI mgr.
92,6	15,5	140
83,1	25,0	640
79,6	28,5	1140
77,2	30,9	2140
70,0	38,1	5140

La concentration de KI influe donc beaucoup sur les équilibres étudiés. Mais cette concentration de KI est-elle le seul facteur qui fausse l'équilibre d'adsorption? Détermi-

nous la loi de fixation de l'iode pour des concentrations constantes en KI. Les résultats ci-dessous prouvent qu'elle est encore aussi complexe que précédemment. Toutes les séries d'expériences faites dans ces conditions (conc. KI = constant) avec les différents adsorbants donnent des résultats semblables à ceux de cet exemple :

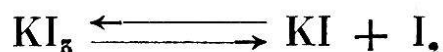
Adsorbant $a = 0,0202$ gr. benzidine.

Volume constant = 110 cm^3 . Iodure de potassium constant = 1 gr.

C. V. mgr.	X mgr.	log. $\frac{c}{127}$	log. $\frac{x}{a \cdot 127}$
19,14	33,8	— 2,8634	1,1193
49,2	56,6	— 2,4532	1,3438
144,9	66,7	— 1,9841	1,4152
452,4	76,6	— 1,4897	1,4750

L'iode fixé varie encore avec sa concentration dans le bain. La fonction logarithmique a une allure semblable à celle observée pour les termes à faibles concentrations d'iode dans les séries précédentes; la droite logarithmique s'incurve encore davantage contre l'axe des $\log c$, dans ce cas où KI est en concentrations constantes que dans les autres.

Or, dans les conditions où nous travaillons, la solution d'iode dans l'iodure de potassium est un mélange de KI et de KI_3 . Le composé KI_3 qui doit être présent d'après la loi des masses, est en quantités si minimes que l'on ne fait aucune erreur en le négligeant. De même, la solubilité de I est minime en présence d'autres composés comme KI et KI_3 et sa concentration ne varie guère. Pour nos solutions d'iode nous avons l'équilibre¹.



¹ Le Blanc et Noyes. *Zeitschr. f. physik. Chem.* 6. 401.

d'où

$$\frac{C_{KI} \cdot C_{I_2}}{C_{KI_3}} = K. = \text{constant dans les conditions de ce travail.}$$

C_{I_2} variant très peu, nous pouvons écrire approximativement

$$\frac{C_{KI}}{C_{KI_3}} = K' \cdot 1)$$

Si nous admettons que l'iode est fixé sur la base organique sous forme de KI_3 , ce qui semble conforme à la réalité, nous pouvons calculer la constante K' dans quelques cas. Les résultats que donne la série III où le rapport $\frac{KI \text{ gr.}}{I \text{ gr.}}$ dans les solutions primitives est égal à 1,31 sont résumés dans le tableau suivant :

KI total mgr.	KI fixé sous forme de KI_3	KI en solution sous forme de KI_3	KI libre en solution ?	KI_3 en solution	$\frac{KI}{KI_3}$ en solut. finale
26,0	12,9	—	13,1	—	(∞)
65,0	31,2	1,24	32,6	3,14	10,37
130,0	58,4	6,4	65,2	16,2	4,02
260	85,4	44,3	140,3	112,1	1,25
650	113,4	253	283,6	575,5	0,492

Nous pouvons dire que l'intensité avec laquelle l'iode est retenu en solution varie dans le même sens que $\frac{KI}{KI_3}$.

Elle diminue donc depuis le terme le plus dilué au plus concentré. Si ce raisonnement est juste, le rapport $\frac{KI}{KI_3}$ doit varier dans de plus grandes limites pour la série où KI est constant (page 381) puisque la droite logarithmique s'incurve beaucoup dans ce cas. Le calcul donne :

¹ Jakowkin. *Zeitschr. f. physik. Chem.* 20. 19.

KI total mgr.	KI fixé sous forme de KI ₃	KI en solution sous forme de KI ₃	KI libre en solution ?	KI ₃ en solution	$\frac{\text{KI}}{\text{KI}_3}$ en solution
1000	22,1	12,5	965,4	31,64	30,7
1000	37,0	32,2	930,8	81,4	11,42
1000	43,6	94,7	861,7	239,6	3,59
1000	50,1	296	653,9	748,4	0,876

La force avec laquelle l'iode est attiré dans la solution est donc très grande pour le premier terme de cette série. C'est aussi pour ce point que la fonction logarithmique diverge beaucoup de la droite. Plus $\frac{\text{KI}}{\text{KI}_3}$ est petit et moins il y a d'écart de la loi exponentielle. Nous pouvons dire maintenant :

Lorsque dans une série de systèmes adsorbants les rapports des concentrations finales d'iodure de potassium aux concentrations finales de KI₃ tendent à devenir constants, tout se passe comme si l'iode était adsorbé par les substances étudiées selon la loi exponentielle :

$$\frac{x}{a} = \beta c^m.$$

Ces conditions sont difficilement réalisables au point de vue expérimental. Malgré cela la loi d'adsorption est satisfaite dans de grandes limites et l'on se demande ce que devient alors l'influence du facteur $\frac{C_{\text{KI}}}{C_{\text{KI}_3}}$ qui varie toujours.

La force qui retient l'iode en solution devient nulle si $\frac{C_{\text{KI}}}{C_{\text{KI}_3}}$ est inférieur à la valeur définie par la solubilité de l'iode dans des solutions d'iodure de potassium. Or, cette limite n'est jamais atteinte dans nos expériences puisque $\frac{C_{\text{KI}}}{C_{\text{KI}_3}}$ dans la solution est toujours plus grand après qu'avant l'adsorption. La continuité de l'action sur les équilibres

bres étudiés, résultant de la variation de K , n'est donc pas à mettre en doute. Pour certaines concentrations et pour une masse suffisamment grande des periodures formés, la force considérée est faible et les expériences ne l'accusent plus. Il semble alors que l'adsorption de l'iode par les bases organiques est seule fonction de la concentration de KI_3 dans un milieu extérieur tel que la solution de l'iodure de potassium dans l'eau.

Si nous considérons l'adsorbant, nous pouvons interpréter les phénomènes observés comme suit :

L'adsorbé est toujours sollicité à passer dans la solution sous l'influence d'une force dépendant de sa concentration dans le milieu extérieur et de ce milieu même qui dans ces cas particuliers est une solution d'iodure de potassium dont la concentration n'est pas la même dans les différents termes d'une série d'adsorption. Cette force sera naturellement d'autant plus grande que l'iodure de potassium qui en est cause est en concentration plus forte par rapport à celle de KI_3 dans le milieu extérieur ; nos expériences le prouvent. Si l'intensité avec laquelle KI et avec lui KI_3 sont retenus dans la solution, est beaucoup plus petite

que celle de la fixation de l'iode sur l'adsorbant $\left(\frac{I}{m}\right)$, les infractions à la loi simple (quantité d'iode fixée = fonction de la concentration de KI_3 seul dans le milieu extérieur) seront très faibles. Nos expériences indiquent les limites de concentrations dans lesquelles elles ne peuvent plus être observées.

Nous désirons, en terminant ce chapitre, attirer l'attention du lecteur sur les faits suivants :

Le rapport $\frac{C_{KI}}{C_{KI_3}}$ n'est jamais constant dans les expériences des chapitres V, VI, VII et VIII. Pour toutes les séries les valeurs obtenues satisfont l'équation d'adsorption dans de grandes limites de concentration, et les infrac-

tions à cette loi ne s'observent que pour de grandes valeurs du rapport $\frac{C_{KI}}{C_{KI_3}}$ dans les solutions finales.

Les valeurs de l'exposant m de l'isotherme d'adsorption étant toujours assez petites dans les cas de fixation de l'iode par les bases organiques, il est compréhensible que l'on ait attribué à leurs periodures des compositions chimiques définies correspondant à « l'adsorption totale ». Il n'en pouvait pas être autrement car tous les composés définis ont été préparés en additionnant les quantités théoriques, préalablement calculées, des réactifs dont le mélange devait donner le composé étudié. Les différents auteurs avaient soin d'ajouter : « Il n'y a pas avantage à faire des cristallisations répétées, car les periodures perdent de l'iode à chaque cristallisation. »

CHAPITRE IX

Adsorption et combinaison chimique.

Nos expériences peuvent donner quelques renseignements de plus sur la nature des phénomènes d'adsorption. Jusqu'ici les explications les plus diverses ont cours et il n'est d'aucun intérêt de les rappeler toutes dans cet exposé. H. Freundlich les rassemble dans son beau traité de « Kapillarchemie » et en montre les avantages et les défauts.

La théorie qui assimile l'adsorption à une solution solide a reçu dernièrement une nouvelle modification et nous ne reprendrons ici que les points essentiels d'un travail de W. Mc. Bain¹. Comme Davis² l'avait fait avec le charbon et l'iode, Mc. Bain observe deux phénomènes lors de l'adsorption de l'hydrogène par le charbon. Le premier, l'ad-

¹ W. Mc. Bain, loc. cit. page 335.

² Davis, loc. cit. page 334.

sorption proprement dite, serait une réaction instantanée, condensation de l'adsorbé à la surface considérée; le second, une solution solide de l'adsorbé dans l'adsorbant qui se fait en fonction du temps et que l'auteur appelle « sorption ». Les faits avancés par W. Mc. Bain en faveur de son hypothèse sont :

1° La grande différence de vitesse entre le premier et le second phénomène. D'après Lagergren¹, un adsorbant d'un système solide-liquide semble au contraire fixer une phase dispersée quelconque selon une fonction continue du temps.

2° Mc. Bain établit les expériences suivantes : Une quantité déterminée de charbon après avoir été saturée d'hydrogène, puis placée dans le vide afin d'en éliminer aussi bien que possible ce gaz, est refroidie à la température de l'air liquide. Dans ces conditions l'auteur soumet ce charbon pendant quelques minutes à une pression d'hydrogène déterminée, puis diminue cette pression de telle manière que la concentration de l'hydrogène entourant le charbon varie brusquement.

Si l'on suit à partir de ce moment, à l'aide d'un manomètre, les variations de la pression de l'hydrogène sans changer les conditions extérieures du système, on remarque :

une augmentation de pression pendant les premières minutes, puis une diminution jusqu'à ce que l'équilibre soit établi.

Est-ce que la solution solide de l'adsorbé dans l'adsorbant est le seul phénomène correspondant à ces faits ? Mc. Bain rejette l'hypothèse de la porosité du grain de charbon tandis qu'elle nous paraît justifiée par les résultats de ses expériences. N'oublions pas que les recherches de Mc. Bain sont faites à la température de l'air liquide, que toutes les réactions sont plus lentes dans ces conditions, l'énergie libre des corps considérés étant faible et la molé-

¹ Lagergren, loc. cit. page 326.

cule d'hydrogène n'échappe pas à cette loi. Nous pouvons considérer les parois internes des pores du charbon comme faisant partie de la surface adsorbante puisqu'elles sont en communication avec le milieu extérieur. Les molécules d'hydrogène éprouvent naturellement quelques difficultés à entrer dans ces canaux très minces et la vitesse de l'établissement de l'équilibre est fonction du temps. Les expériences de Mc. Bain montrent alors qu'une première et forte pression a pour résultat une charge rapide et grande sur la surface extérieure du grain de charbon. Au bout de 4 minutes, temps pendant lequel agit la pression primitive, l'hydrogène a déjà vaincu en partie la résistance résultant du frottement des molécules contre les parois des pores du charbon. L'adsorbant est chargé d'hydrogène jusqu'à une certaine profondeur de sa masse. Le frottement qui s'oppose à la fixation instantanée et complète de l'adsorbé pendant l'adsorption, se manifeste aussi pendant la désadsorption. Si nous diminuons la pression extérieure, l'hydrogène inclus dans la masse du charbon et qui se trouve sous l'ancienne pression tend à diffuser à la fois dans le centre du grain de charbon et dans le milieu extérieur, endroits qui sont tous deux sous une moindre pression. Seule, la diffusion dans le milieu extérieur est sensible au manomètre. Mais elle se fait rapidement et lorsque l'équilibre est établi de ce côté, c'est le passage de l'adsorbé dans l'adsorbant qui se manifeste par une diminution de la pression dans le milieu extérieur. Le caractère dualiste du phénomène d'adsorption n'est donc pas encore très bien établi et des preuves meilleures sont nécessaires.

La deuxième théorie de l'adsorption que nous désirons rappeler ici, la théorie chimique, est beaucoup discutée aujourd'hui. Van Bemmelen¹, Vaubel², Arrhenius³, Ro-

¹ Van Bemmelen, loc. cit., page 326.

² Vaubel. *Journ. f. prakt. Chem.* (2) 74, 232 (1906)

³ Arrhenius. *Immunschemie.*

bertson¹, Moore², Reychler³, l'ont défendue. Il est évident que cette théorie ne cherche pas dans le phénomène d'adsorption une réaction chimique définie ; il faudrait pour cela qu'un adsorbant quelconque fixe un corps dispersé en quantités constantes indépendamment de sa concentration dans le milieu extérieur. L'argument principal contre la théorie chimique est généralement formulé comme suit :

Si une combinaison chimique peut se former entre un adsorbant et un adsorbé dispersé dans le milieu extérieur, la concentration de l'adsorbé dans ce milieu doit rester constante depuis le moment où une de ses molécules s'est combinée à une molécule de l'adsorbant et jusqu'à ce que toute la masse de celui-ci soit transformée en la même combinaison chimique.

Et l'on donne comme exemple la combinaison de la diphénylamine avec l'acide picrique dans une solution aqueuse à 40°, étudiée par Appleyard et Walker⁴. Pour une concentration de 0,057 mol. gr. d'acide picrique dans l'eau, la diphénylamine est encore incolore. Aucune combinaison ne se forme. Pour 0,060 mol. gr. d'acide picrique au litre, la transformation en picrate brun se fait et pour une variation minime de 0,0594 mol. gr. à 0,0607 mol. gr. au litre, il se fixe 0,0702 mol. gr. d'acide picrique sur la diphénylamine. La constance relative de la concentration de l'acide picrique dans l'eau pour laquelle se forme ce picrate est le caractère de la combinaison chimique.

Or une combinaison analogue d'acide picrique et de β naphthol en présence d'un acide minéral, étudiée par MM. L. Pelet-Jolivet et Th. Henny⁵, se forme dans des

¹ Robertson. *Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloïd*, 3, 49 (1908).

² B. Moore et Roaf. *Proc Roy. Soc.*, 23, 382 (1904) ; 77, 86 (1906).

³ A. Reychler. *Journ. Chimie-Physique*, Tome VII, p. 497 (1909).

⁴ Appleyard et Walker. *Journ. Chem. Soc.*, 69, 1334 (1896).

⁵ L. Pelet-Jolivet et Th. Henny. *Bull. Soc. chimiq. de France*, 4^e série, t. V, p. 623 (1909).

conditions semblables, mais est beaucoup plus fonction de la concentration de l'acide picrique et en général des ions H^+ dans l'eau. Les quantités d'acide picrique fixées sur 0,4 gr. de β naphthol, variant entre 0,132 gr. à 0,334 gr., par exemple, sont équilibrées par des concentrations de 0,268 gr. à 0,666 gr. d'acide dans 100 cm^3 d'eau. Le milieu extérieur est $\frac{n}{50}$ en H^2SO^4 .

Les composés obtenus dans ces deux réactions sont semblables et seule l'*intensité* avec laquelle l'acide picrique se fixe sur le β naphthol et la diphénylamine varie. Elle est beaucoup plus forte avec la diphénylamine que dans le cas du β naphthol. Si nous appelons le picrate de β naphthol « combinaison d'adsorption », le picrate de diphénylamine est une « combinaison d'adsorption » plus *intense*.

Ces deux exemples ne sont pas directement comparables aux phénomènes étudiés dans notre travail. En effet, les deux picrates ne se forment qu'à partir d'une certaine concentration de l'acide picrique dans l'eau, au-dessous de laquelle les deux substances, β naphthol et diphénylamine, ne se colorent même pas. L'acide picrique est donc retenu plus intensément, avec plus d'affinité, par l'eau que par les composés étudiés. Afin de nous ramener à la notion simple d'adsorption, considérons la fixation exclusive de l'acide picrique par l'eau pour les faibles concentrations comme une adsorption totale. L'eau étant l'adsorbant, l'exposant m de l'isotherme d'adsorption est très petit pour le système acide picrique-diphénylamine, tandis qu'il prend une valeur de 0,5 environ pour l'acide picrique et le β naphthol.

Nous sommes maintenant en milieu connu et pouvons rappeler les résultats de nos expériences.

L'adsorption d'une matière colorante par le charbon se fait selon la loi exponentielle tant que l'affinité du milieu extérieur pour la matière colorante ne change pas dans de

grandes limites. C'est le cas d'un mordantage favorable où l'on a toujours formation d'un sel inorganique dont la présence dans la solution du colorant change peu l'affinité de celui-ci pour le dissolvant, l'eau. L'inverse a été observé pour un charbon positif et le bleu de méthylène ou pour un charbon négatif et le ponceau cristallisé. L'acide et la base libre qui passent toujours un peu dans la solution pour une charge assez forte et pour une température élevée, changent fortement l'affinité de la matière colorante pour le bain et troublent ainsi le phénomène d'adsorption simple.

Les adsorptions de l'iode ont donné des résultats semblables. Nous pouvons changer à volonté le milieu extérieur en y introduisant plus ou moins d'iodure de potassium. Tant que le rapport $\frac{C_{KI}}{C_{KI}^3}$ dans les solutions restantes est petit et peu variable, les résultats obtenus satisfont l'équation exponentielle. Le rapport $\frac{C_{KI}}{C_{KI}^3}$ mesure l'intensité ou l'affinité avec laquelle l'iode est retenu en solution.

L'équation

$$\frac{x}{a} = \beta c^m$$

exprime donc la loi suivant laquelle l'iode et les matières colorantes se fixent sur les substances étudiées lorsque l'affinité du milieu extérieur pour l'adsorbé est indépendante des variations de c . L'iode est ainsi adsorbé par des substances à l'état solide, colloïdal et moléculaire. Les résultats de nos expériences mettent donc en évidence la continuité et la similitude existant entre les combinaisons chimiques d'addition et les combinaisons d'adsorption qui suivent une loi exponentielle.