

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

Objekttyp: **Chapter**

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

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

Heft 170

PDF erstellt am: **10.08.2024**

## **Nutzungsbedingungen**

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

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

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

## **Haftungsausschluss**

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

## 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.

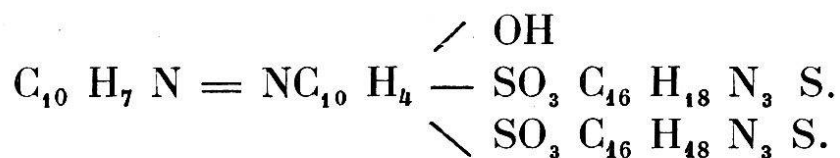
Nous avons choisi pour nos déterminations la méthode de dosage basée sur la précipitation réciproque d'une matière colorante acide par une matière colorante basique. Ce procédé employé par E. Knecht<sup>1</sup> et Rawson<sup>2</sup> pour la détermination du bleu de nuit au moyen d'acide picrique et de

---

<sup>1</sup> E. Knecht. *Chem. Zeitg* 12. 857 (1888).

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

jaune naphthol. S. a été étudié par MM. Pelet et Garuti<sup>1</sup> 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

<sup>1</sup> 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 <sup>1</sup>.

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.

---

<sup>1</sup> 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 variables<sup>1</sup>.

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  $z$ . ;  $x_{\infty}$  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 cm<sup>3</sup> de bleu de méthylène ou de ponceau

8N

---

 1000

<sup>1</sup> 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. Davis<sup>1</sup> l'adsorption est instantanée, puis suivie d'une solution solide dans l'adsor-

<sup>1</sup> C. O. Davis. *Trans. Soc.* 91, 1666, 1907.

bant. Des travaux récents de James W. M. Bain<sup>1</sup> sur l'adsorption de l'hydrogène par le charbon, sont interprétés en faveur de l'hypothèse de Davis et tendent à rejeter celle de Zacharias<sup>2</sup> et de Travers<sup>3</sup> 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 électrolytes<sup>4</sup>. 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 limitée pratiquement indépendante du temps.

### CHAPITRE III

#### **Influence de la température sur l'adsorption.**

##### **Essais préliminaires.**

Nous avons rappelé déjà dans l'introduction les deux

---

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

<sup>2</sup> Zacharias. *Zeitschr. f. physik. Chem.* 39, 468 (1902).

<sup>3</sup> Travers. *Zeitschr. f. physik. Chemie* 61, 241 (1907),

<sup>4</sup> Pelet-Jolivet. *Théorie des Färbeprozesses*, p. 68-69.



seules études positives sur l'action de la température dans les phénomènes d'adsorption. H. Freundlich<sup>1</sup> 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 Grand<sup>2</sup> 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

---

<sup>1</sup> H. Freundlich. *Zeitschr. f. phys. Chem.* 57, 446 (1907).

<sup>2</sup> 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.<sup>3</sup> 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,  $v = 100$  cm<sup>3</sup>. 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).

$v = 100$  cm<sup>3</sup>.

$t = 50$ °.

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).

$v = 100$  cm<sup>3</sup>.

$t = 70^{\circ}$ .

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 cm<sup>3</sup> de solution. Nous obtenons ainsi pour ces trois séries :

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

SÉRIE	$t$ .	$\beta$	$m$ .
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).  $v = 100$  cm<sup>3</sup>.  $t = 15^{\circ}$ .

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).  $v = 100$  cm<sup>3</sup>.  $t = 50^{\circ}$ .

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).  $v = 100$  cm<sup>3</sup>.  $t = 70^{\circ}$ .

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	$t$ .	$\beta$	$m$ .
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 <sup>1</sup> 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

<sup>1</sup> J. Perrin, loc. cit. p. 324.



la solution <sup>1</sup>. 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 <sup>2</sup> 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 <sup>3</sup> 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

---

<sup>1</sup> H. Freundlich, *Kapillarchemie*, p. 245.

<sup>2</sup> L. Pelet, *Archives des Sc. phys. et nat.*, Genève, Janvier 1909.

<sup>3</sup> 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	$t.$	$\beta$	$m.$
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	<i>t.</i>	$\beta$	<i>m.</i>
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	<i>t.</i>	$\beta$	<i>m.</i>
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 C<sub>14</sub> et C<sub>15</sub> (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 <sup>3</sup>	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.

$v = 100$  cm<sup>3</sup>. 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).

$v = 100$  cm<sup>3</sup>. 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  $\beta$  et  $m$  avec une grande précision. Nous les rassemblons dans le tableau suivant :

*Adsorption du ponceau par le charbon n° 14  
(traité à H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>) en fonction de la température.*

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

Les constantes  $\beta$  et  $m$  sont toujours déterminées en exprimant  $\frac{x}{a}$  en milliéquivalents gr. au gr. de charbon et  $c$ . en milliég. gr. au  $\text{cm}^3$  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 =  $15^\circ$ .

CONC. INITIALE	v. $\text{cm}^3$	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  $50^\circ$ .

CONC. INITIALE	v. $\text{cm}^3$	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).

$v = 100$  cm<sup>3</sup>. 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.	$\beta$	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<sup>os</sup> 16, 17 et 18 dont la charge positive va en diminuant depuis le n<sup>o</sup> 16 au n<sup>o</sup> 18.

*Adsorption du bleu de méthylène par le charbon n<sup>o</sup> 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  $100 \text{ cm}^3$ . Température  $15^\circ$ .

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  $65^\circ$ .

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 C<sub>17</sub>  $a = 0,25$  gr. (mat. org.).Volume = 100 cm<sup>3</sup>. 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 C<sub>17</sub>  $a = 0,25$  gr. (mat. org.).Volume = 100 cm<sup>3</sup>. 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. C<sub>17</sub> est moins acide que C<sub>10</sub>. Le pouvoir adsorbant de C<sub>17</sub> pour le bleu de méthylène est plus fort que celui de C<sub>16</sub> 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 =  $100 \text{ cm}^3$ . Température  $15^\circ$ .

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 =  $100 \text{ cm}^3$ . Température  $65^\circ$ .

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	$t.$	$\beta$	$m.$
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  $\beta$ . 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, C<sub>16</sub>, 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, C<sub>17</sub> et C<sub>18</sub>.

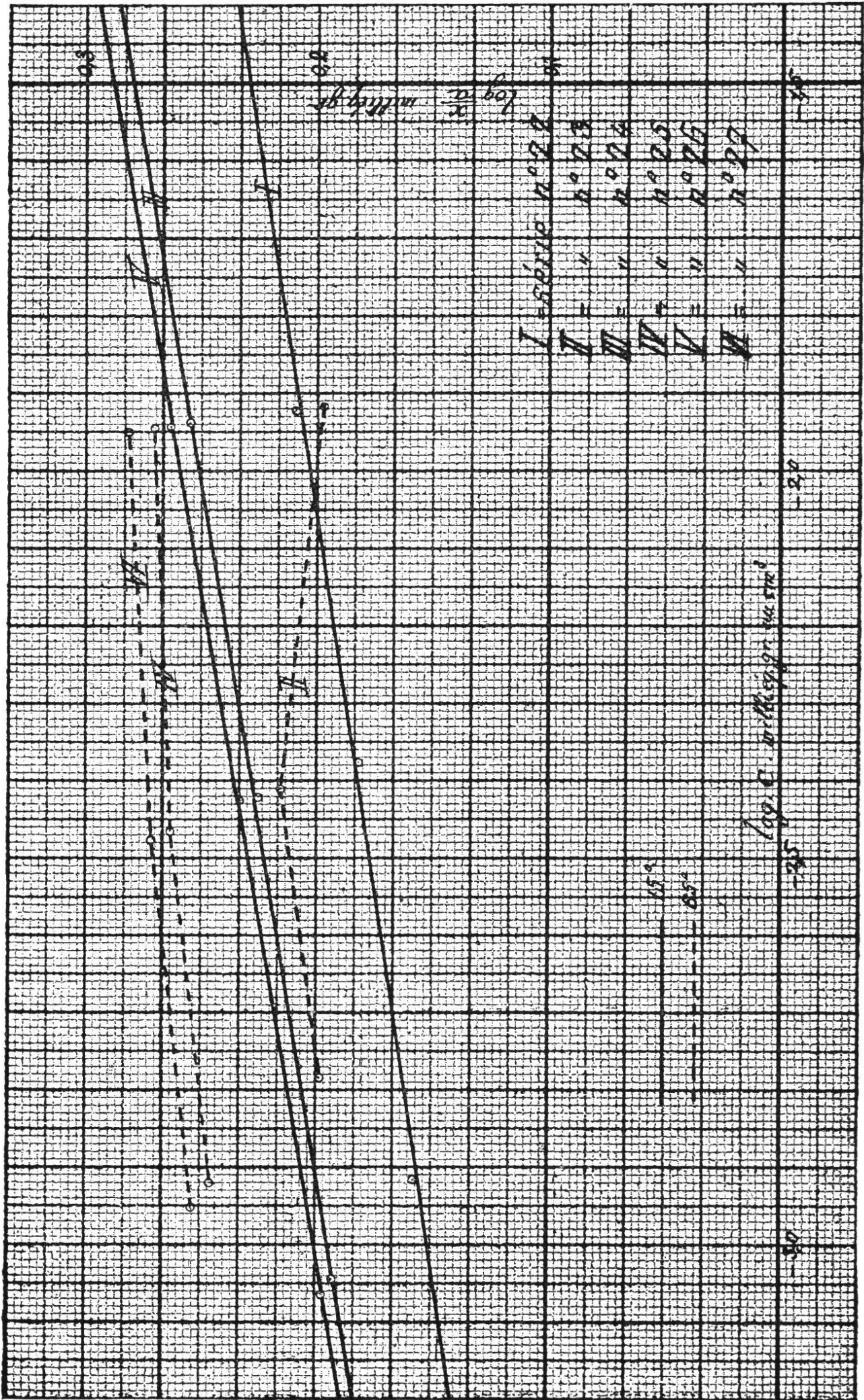


Fig. 1.

*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 C<sub>16</sub>, C<sub>17</sub> et C<sub>18</sub>. 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.	$\beta$	m.
N° 28	C <sub>16</sub>	15°	2,44	0,025
N° 29	C <sub>16</sub>	50°	2,69	0,019
N° 30	C <sub>16</sub>	75°	2,90	0,005
N° 31	C <sub>17</sub>	15°	2,40	0,026
N° 32	C <sub>17</sub>	50°	2,82	0,039
N° 33	C <sub>17</sub>	75°	3,52	0,065
N° 34	C <sub>18</sub>	15°	2,39	0,028
N° 35	C <sub>18</sub>	50°	2,75	0,044
N° 36	C <sub>18</sub>	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  $\beta$  et  $m$  sont constants pour une série déterminée. Jusqu'à la concentration finale de un milliéquivalent gramme au cm<sup>3</sup> et même plus loin la quantité de colorant fixée augmente avec la température. L'intensité de la fixation du

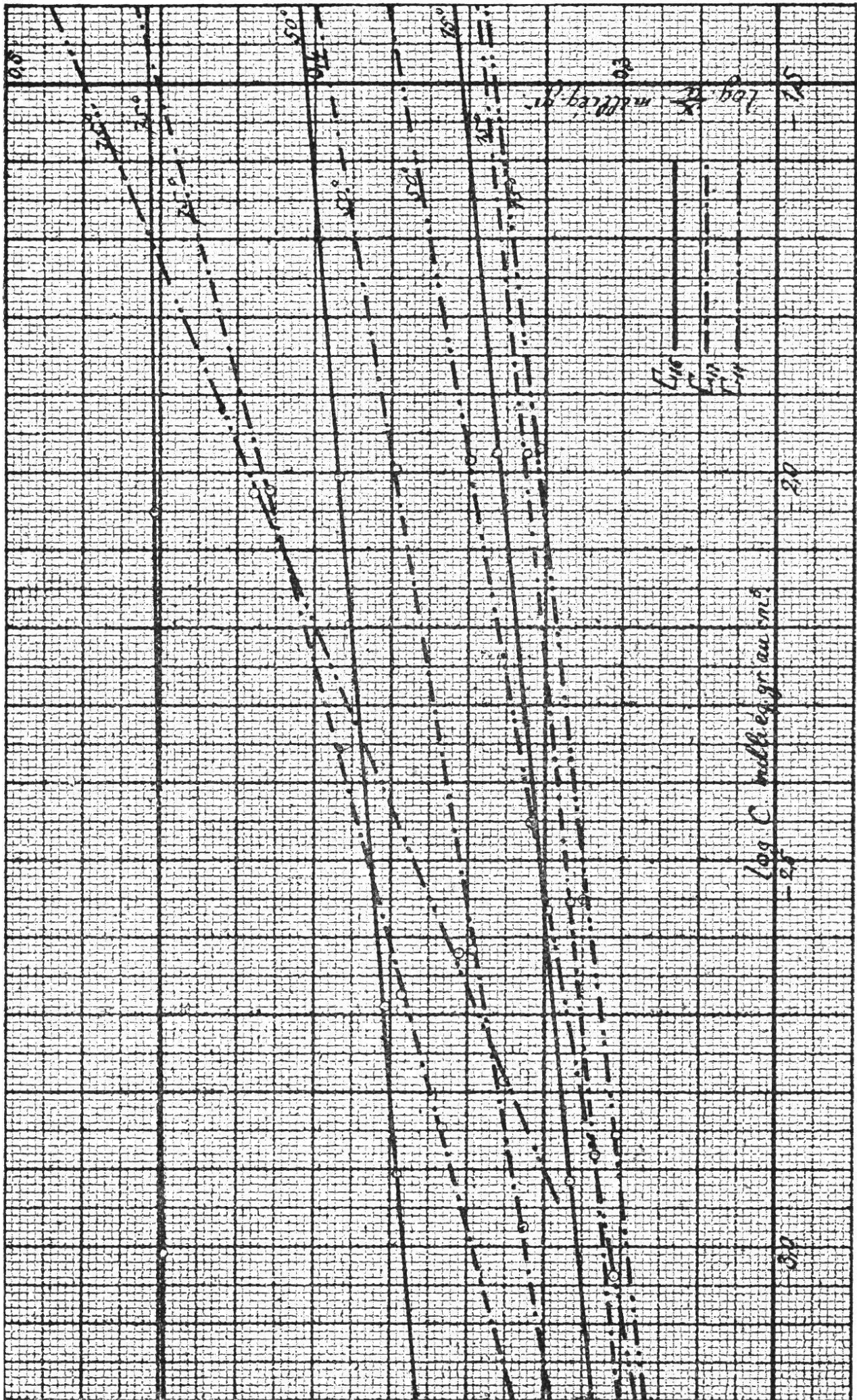


Fig. 2.



colorant diminue avec la température d'autant plus que le charbon est moins acide. Dans le cas du charbon le plus acide C<sub>16</sub>, 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  $U_{\text{sel}}$  dans le cas de l'adsorption de  $\text{Hg SO}_4$  par le mercure étudié par M. Lewis<sup>1</sup>. 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  $U_{\text{total}}$  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

<sup>1</sup> 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.