Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

Adsorptiewarmte in verband met de theorieën over gasadsorptie

https://hdl.handle.net/1874/291777

A. qu. 192, 1928.

ADSORPTIEWARMTE

IN VERBAND MET DE THEORIEËN OVER

GASADSORPTIE

DOOR

J. G. MODDERMAN

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

ADSORPTIEWARMTE
IN VERBAND MET DE THEORIEËN OVER
GASADSORPTIE

RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT
2378 600 1

Diss. Utrecht 1928

ADSORPTIEWARMTE

IN VERBAND MET DE THEORIEËN OVER GASADSORPTIE

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS, DR H. TH. OBBINK, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GODGELEERDHEID, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG 29 OCTOBER 1928 DES NAMIDDAGS TE 4 UUR,

DOOR

JOHANNA GEERTRUIDA MODDERMAN
GEBOREN TE ARNHEM

H. J. PARIS
AMSTERDAM MCMXXVIII

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

AAN MIJN MOEDER
EN
AAN DE NAGEDACHTENIS
VAN MIJN VADER

Bij de voltooiïng van mijn proefschrift maak ik gaarne van de gelegenheid gebruik om U, Hoogleeraren en oud-Hoogleeraren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, mijn groote erkentelijkheid te betuigen.

In de eerste plaats geldt mijn dank U, Hooggeleerde KRUYT, Hooggeachte Promotor, zoowel voor uw boeiende colleges, als ook voor de vele hulp, die ik bij de bewerking van dit proefschrift van U mocht ontvangen.

Dat Gij niet alleen met uw groote kennis, maar ook met uw geheele persoonlijkheid te allen tijde voor uw leerlingen klaar staat, dat Gij niet alleen een leermeester, maar ook een vaderlijke vriend voor hen zijt, maakt het tot een groot voorrecht, bij U te mogen promoveeren.

Hooggeleerde COHEN, ook U dank ik voor het van U genoten onderwijs en voor het voorbeeld van nauwgezetheid en volharding, dat Gij in het van-'t-Hoff Laboratorium geeft. De hartelijke belangstelling, die ik steeds van U mocht ondervinden, stel ik op hoogen prijs.

Hooggeleerde van ROMBURGH, zoowel uw heldere colleges als ook de uren, die ik op uw laboratorium werkzaam ben geweest, laten bij mij prettige herinneringen achter. De wijze, waarop Gij met woord en daad uw laboranten te hulp kwaamt, maakte het werken onder uw leiding niet alleen leerrijk, maar ook zeer aangenaam.

Hooggeleerde ORNSTEIN, voor uw belangwekkende colleges in de theoretische natuurkunde betuig ik U mijn hartelijken dank.

Hooggeleerde EHRENFEST, dat Gij, hoewel niet tot de Utrechtsche Universiteit behoorende, toch Uw groote gaven en Uw kostbaren tijd te mijner beschikking hebt willen stellen, vervult mij met diepe erkentelijkheid. Niet alleen de afleiding van de formule voor de adsorptiewarmte dank ik U, maar ook menige kritische opmerking mocht ik mij ten nutte maken.

Tenslotte wil ik allen, die in deze jaren door hun kennis mijn gezichtskring hebben verruimd, of door hun vriendschap mijn leven verrijkten, ook op deze plaats mijn hartelijken dank betuigen.

INHOUD

Blz.

INLEIDING 1

HOOFDSTUK I 5

Tabel experimenteel bepaalde waarden 15

HOOFDSTUK II 37

Tabel berekende waarden 53

HOOFDSTUK III 85

HOOFDSTUK IV 106

SAMENVATTING 134

Litteratuurlijst 137

INLEIDING

Dat de physische chemie zich op 't oogenblik zoo buitengewoon veel met grensvlakverschijnselen bezig houdt, ligt in den aard der zaak. Het evenwicht aan een grensvlak immers wordt eensdeels beheerscht door de werking van moleculen van verschillende soort op elkaar, zooals de chemie die bestudeert, anderdeels door de krachten, die tusschen moleculen van dezelfde soort, en in de moleculen, optreden, wat tot het terrein van de physica behoort. Welke krachten den meesten invloed hebben op het evenwicht, m.a.w. of grensvlakverschijnselen beter chemisch dan wel physisch kunnen worden verklaard, daarover heerscht veel verschil van meening. Het arbeidsveld, dat hier dus voor de physische chemie ligt, belooft zeer vruchtbaar te zijn, omdat de grensvlakverschijnselen van veel belang zijn voor verschillende, zeer uiteenloopende gebieden van wetenschap, zooals de kolloidchemie, de hoofdstukken over katalyse en kristallisatie en bovendien in de techniek een groote rol spelen.

Aan en in de onmiddellijke nabijheid van een grensvlak is de concentratie een andere dan op grooteren afstand ervan; dit noemt men adsorptie.

Het grensvlak, waar we ons hier voornamelijk mee bezig houden, is dat tusschen een vaste stof en een gasphase; de vaste stof heet dan adsorbens, het gas adsorptief. Het verschil in dichtheid van 't adsorptief aan het oppervlak en verderop in de homogene phase levert ons de geadsorbeerde hoeveelheid. Rationeel zou het zijn, deze te bepalen per oppervlakte-eenheid van het adsorbens, maar in vele gevallen is dat onmogelijk, omdat het oppervlak van die vaste stoffen, die goede adsor-

bentia zijn, zooals b.v. kool of silicagel, onbekend is. Daarom wordt de geadsorbeerde hoeveelheid gewoonlijk bepaald per gram adsorbens. Deze hoeveelheid hangt, behalve van den toestand en de bereidingswijze van het adsorbens, af van de temperatuur en den druk, die in 't gas heerscht. Bij eenzelfde adsorbens en constante temperatuur laat de verhouding van de per gram geadsorbeerde hoeveelheid, die we steeds A noemen, tot den druk p zich weergeven door een isotherm. Doen we dit bij meer temperaturen, dan krijgen we zoo een overzicht over de adsorptie in het onderzochte druk- en temperatuurgebied (fig. I). De invloed van de temperatuur is groot en in dien zin, dat bij hoogere temperatuur de adsorptie minder is.

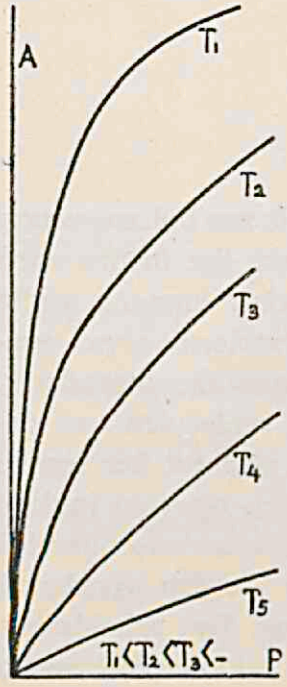


Fig. I — Isothermen.

Trekken we in fig. I een lijn evenwijdig aan de ordinaat, dan geven de snijpunten van deze lijn met de isothermen ons de geadsorbeerde hoeveelheden bij denzelfden druk en verschillende temperatuur T, en kunnen we in een A—T diagram deze lijnen, de isobaren, uitzetten.

Belangrijker resultaten krijgen we echter door in fig. I een lijn evenwijdig aan de abscis te trekken. De snijpunten met de isothermen geven dan lijnen, die bij constante A de verhouding van p en T aangeven; deze heeten isosteren (fig. II). Vooral bij kleine drukken zijn deze

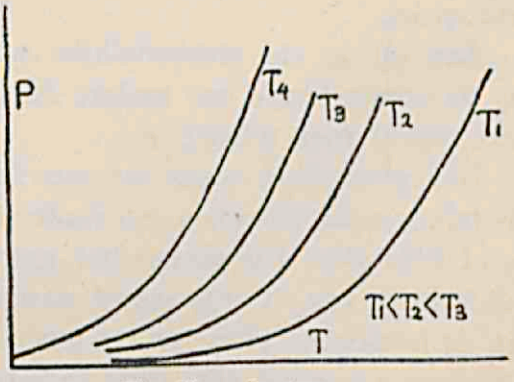


Fig. II — Isosteren.

lijnen sterk gekromd, bij grootere drukken worden ze bijna recht.

Bij het adsorbeeren komt warmte vrij, vooral bij kleine concentraties in aanzienlijke hoeveelheid. Evenals bij de oplos-warmte moeten we bij de adsorptiewarmte onderscheid maken tusschen de integrale en de differentieele warmte. De integrale adsorptiewarmte Q, de totaalhoeveelheid warmte, die vrijkomt, wanneer een adsorbens zich verzadigt met een adsorptief, wordt bepaald per gram adsorbens; deze grootheid is zeer slecht reproduceerbaar.

De differentieele adsorptiewarmte echter, de oneindig kleine warmtehoeveelheid, die vrijkomt bij een oneindig kleine vergrooting van A, is wel een reproduceerbare grootheid. Zij wordt opgegeven per hoeveelheid geadsorbeerde stof, waarvoor soms de millimol, maar veel vaker de normaal c.c. (bij 0° en 76 c.m. Hg druk) gebruikt wordt.

We hadden de differentieele adsorptiewarmte ook kunnen definieeren als de oneindig kleine hoeveelheid warmte, die bij een oneindig kleine drukvermeerdering vrijkomt, maar deze $\frac{dQ}{dp}$, die dan per gram adsorbens bepaald moet worden, is weer een onbruikbare grootheid.

We houden ons dus in 't vervolg bezig met de $\frac{dQ}{dA}$, en zullen de afhankelijkheid van deze grootheid van druk, temperatuur en toestand van 't adsorbens nagaan, om te trachten zoo tot een beter inzicht te komen, wat er bij adsorptie eigenlijk gebeurt.

Laten we een damp adsorbeeren tot het adsorbens in evenwicht is met de verzadigde dampspanning, dan krijgen we denzelfden toestand, die ontstaat, wanneer we het geëvacueerde adsorbens direct met de betreffende vloeistof hadden bevochtigd. Ook deze bevochtiging geeft een warmte-effekt, kleiner natuurlijk dan de adsorptiewarmte, daar het verschil tusschen beide, de condensatiewarmte, steeds positief is.

De bevochtigingswarmte (Benetzungswärme, heat of wetting) is, op een enkele uitzondering na, steeds bepaald als integrale warmte, per gram vaste stof. Zouden we hier ook een differentieele warmte per vloeistofeenheid willen bepalen, dan moeten we wel zeker zijn, dat de toegevoegde vloeistof werkelijk bevochtigt, d.w.z. zich uitspreidt en niet in kleine, geisoleerde druppeltjes op het oppervlak aanwezig blijft. Deze zekerheid hebben we in het gunstigste geval slechts voor de allereerste, zeer kleine hoeveelheden. De integrale bevochtigingswarmte is uit het verschil van integrale adsorptiewarmte en condensatiewarmte te berekenen; zij laat zich uit de differentieele adsorptiewarmte berekenen in die gevallen, waarin de, bij verzadigde-dampspanning geadsorbeerde, hoeveelheid bekend is.

We zullen in hoofdstuk I de experimenten over adsorptiewarmte bespreken, in hoofdstuk II de berekening van de adsorptiewarmte en berekende waarden geven. In hoofdstuk III volgt dan een beschouwing over den toestand van de geadsorbeerde phase en in hoofdstuk IV conclusies, uit de adsorptiewarmte getrokken, over de adsorptietheorieën.

Een alphabetische litteratuurlijst bevindt zich op blz. 137. Waar van één schrijver meerdere plaatsen zijn opgegeven, zijn deze door kleine letters onderscheiden. In den tekst wordt dan door een letter achter den naam van den schrijver aangegeven, welke plaats bedoeld is.

HOOFDSTUK I

EXPERIMENTEELE GEGEVENS OVER ADSORPTIEWARMTE EN BEVOCHTIGINGSWARMTE

De oudste quantitatieve experimenten over adsorptiewarmte dateeren uit 1874 van FAVRE. Hij bepaalde met een kwikcalorimeter de integrale warmte, die vrijkwam, wanneer hij bij kamertemperatuur houtskool verschillende gassen liet adsorbeeren, tot een einddruk van ± 1 atmosfeer. Hij gebruikte 6 soorten kool, uit verschillend hout bereid, maar de resultaten met één koolsoort loopen onderling ongeveer evenveel uiteen, als die tusschen verschillende soorten. Ook de, door de kool bij 1 atmosfeer opgenomen, hoeveelheid gas verschilt in dubbelbepalingen aanzienlijk, maar 't quotient van warmte en geadsorbeerde gashoeveelheid, de per cm^3. vrijkomende warmte dus, is beter reproduceerbaar. Voor die gassen, waar geen latere bepalingen over gedaan zijn, is deze opgenomen in tabel 1.

Negen jaar later, in 1883, publiceert CHAPPUIS zijn metingen over adsorptiewarmte van verschillende gassen aan kool (bereid uit hout van kardinaalsmuts) en aan meerschuim. De apparatuur, waarvan hij zich bediende, is naderhand door de meeste onderzoekers gebruikt. Al werden later kleinigheden verbeterd, de methode bleef dezelfde.

Deze bestaat daarin, dat bij de gewogen kool, die zich in een, vooraf goed geëvacueerd, toestel in den ijscalorimeter bevindt, gas telkens in bekende, kleine porties wordt toegelaten. Vóór iedere toelating en na instelling van het evenwicht wordt de druk bepaald en daar het volume van het toestel bekend is, laat zich de telkens per gram kool geadsorbeerde hoeveelheid

berekenen; we noemen deze Δ A. Uit de verschuiving van den kwikdraad is de warmte, afgegeven bij de adsorptie van Δ A, bekend; deze zij Δ Q. We kunnen nu $\frac{\Delta Q}{\Delta A}$, de per cm³. geadsorbeerd gas vrijkomende warmte, graphisch uitzetten tegen A en krijgen dan een trapjesfiguur (fig. III). Hieruit laat zich de ware afhankelijkheid van de adsorptiewarmte van A, de $\frac{dQ}{dA}$ tegen A-lijn, benaderen door een vloeiende lijn te trekken, zóó dat telkens het oppervlak tusschen die lijn, de abscis en 2 lijnen evenwijdig aan de ordinaat, gelijk is aan het, door het trapje ingesloten oppervlak.

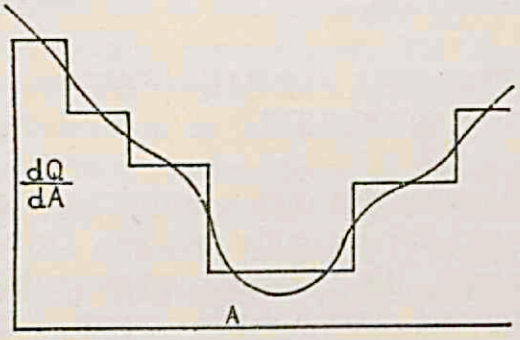


Fig. III — Differentieele adsorptiewarmte.

CHAPPUIS maakte in 't algemeen zijn porties gas te groot (dus de trapjes te breed), dan dat uit zijn metingen veel te concludeeren valt (zie tabel 3); alleen wel dit, dat niet in alle gevallen de $\frac{\Delta Q}{\Delta A}$ lijn bij toenemende A blijft dalen, zooals verwacht werd, maar dat ze soms (b.v. bij NH_3 aan kool) een minimum vertoont. Dit kwam heel duidelijk aan den dag in de experimenten van TITOFF in 1910, die zeer nauwkeurig de adsorptiewarmte van N_2, CO_2 en NH_3 aan kokosschalenkool bepaalde (tabel 4).

Zijn resultaten van dubbelbepalingen met NH_3 en N_2 zijn weergegeven in fig. IV. Hieruit krijgt men een indruk van de reproduceerbaarheid dezer experimenten, die, zelfs bij zeer nauwkeurig werken, niet bijzonder groot is. Deze methode van graphisch uitzetten is zeer gevoelig voor proeffouten; we hebben hier steeds te maken met quotienten van twee grootheden, waarvan vooral de ééne (Δ Q) met een aanzienlijke procentueele fout behept kan zijn.

Vele onderzoekers teekenen daarom hun resultaten alleen in den vorm van een Q tegen A lijn of geven ze weer in een machtsformule van het type $Q = mA^n$ (waarin m en n dan constanten zijn). Dan zijn de proeffouten van veel minder invloed, maar dan is er aan de lijn ook niet veel meer te zien. Bovendien, in die gevallen, waar de $\frac{dQ}{dA}$ lijn een extremum heeft, moet de Q tegen A lijn een buigpunt hebben, wat door de machtsformule niet weergegeven kan worden. Dat deze toch soms niet zoo slecht schijnt te voldoen, ligt daaraan, dat de afwijkingen tusschen de ware lijn en die volgens de formule naar beide kanten liggen en dus op rekening van proeffouten worden geschoven (fig. V).

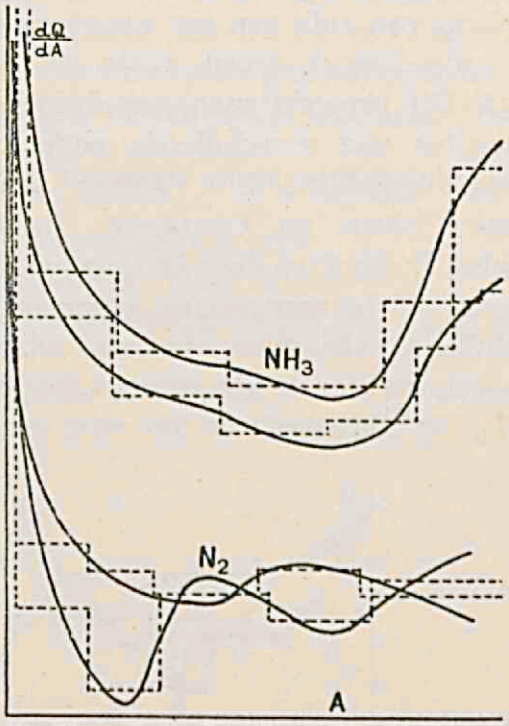


Fig. IV — Dubbelbepalingen N_2 en NH_3 aan kokoskool bij 0° (Titoff). De schaal van A en de waarde van $\frac{dQ}{dA}$ voor de abscis verschillen voor de beide gassen.

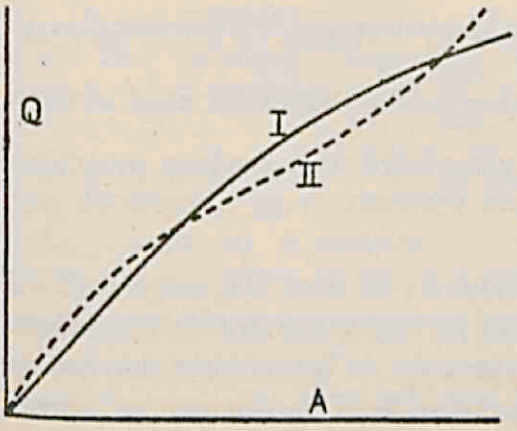


Fig. V — I. Curve, die door een machtsformule kan worden weergegeven.
II. Juiste curve.

De $\frac{dQ}{dA}$ tegen A lijn is daarom verkieselijk en volgens deze methode werden de experimenten, die zich daartoe leenden, bewerkt tot de tabellen, die aan 't eind van dit hoofdstuk staan.

We moeten ons echter voorloopig tevreden stellen met het beloop van zulk een lijn ongeveer te kennen, zonder in staat te zijn aan te geven, wáár nu precies b.v. een minimum ligt. Dit bemerkt men nog duidelijker, wanneer men de uitkomsten van verschillende onderzoekers over hetzelfde systeem vergelijkt, b.v. aether aan kool. Dit is onderzocht door LAMB en COOLIDGE (tabel 5) en door KEYES (tabel 7) bij 0° en door PEARCE en LLOYD MCKINLEY bij 25° (tabel 6). In aanmerking genomen, dat ze met kool van verschillende structuur en zeer verschillend adsorbeerend vermogen werkten, is hun overeenstemming zeker bevredigend (fig. VI). Bij allen daalt de lijn eerst steil, loopt dan ± horizontaal

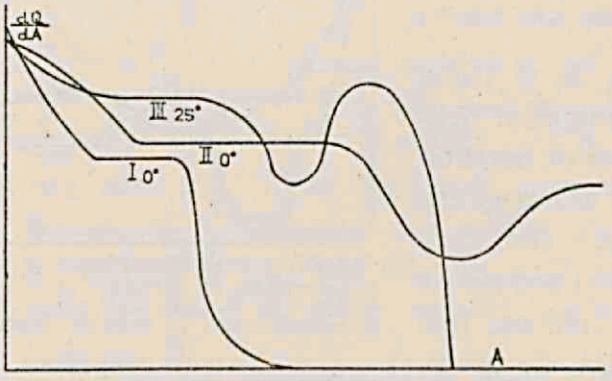


Fig. VI — Aether aan kool. I KEYES, II. LAMB en COOLIDGE, III. PEARCE en LLOYD MC KINLEY.

en daalt verder om op 't laatst weer te stijgen. Of het horizontale stuk reëel is, in zooverre dat $\frac{dQ}{dA}$ daar werkelijk over eenigen afstand constant blijft, dan wel of het ware verloop misschien een minimum en een maximum vertoont, is op 't oogenblik niet uit te maken.

Dit laatste beloop vond WILLIAMS (*a*) voor SO_2 aan bloedkool bij —20°, in een onderzoek, dat hij voortzette tot de verzadigde dampspanning van SO_2 bereikt was; de lijn eindigt dan bij de condensatiewarmte (fig. VII) (tabel 8). Vele dampen van organische vloeistoffen geven met kool een analoge curve (tabel 6). Ook voor CO_2 aan kool vond GREGG (*a*), dat de lijn na een vlak minimum weer gaat stijgen (tabel 9); deze stijging ligt echter bij hooger druk dan gewoonlijk onderzocht wordt. Gaan we

nog verder, dan zal de lijn weer om moeten buigen, daar de condensatiewarmte van CO_2 (0.11 cal per n.c.c.) veel lager ligt.

Dat de adsorptie-warmte voor de eerste gashoeveelheden het grootst is, is ook maar een zeer betrekkelijke waarheid. Er zijn systemen, waar $\frac{dQ}{dA}$ eerst toeneemt en pas daarna daalt.

Gevallen, waar dit duidelijk gevonden is, zijn:

O_2 aan kool (GARNER en MCKIE, tabel 13).

H_2 aan nikkel, dat thoriumoxyd bevat (FRYLING, tabel 17B).

H_2O aan kool (KEYES en MARSHALL, tabel 7)

terwijl GREGG bij N_2 en N_2O aan kool waarnam, dat de eerste $\frac{\Delta Q}{\Delta A}$ soms lager ligt dan de volgende, maar dit verschil is betrekkelijk gering. (De kool, die GREGG gebruikte, was geaktiveerd met N_2, die 0.5 % O_2 bevatte.)

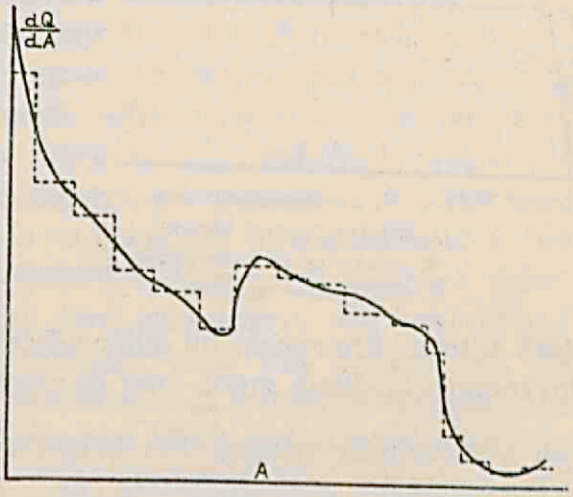


Fig. VII — SO_2 aan bloedkool bij —10°.

De onderzoekingen van GARNER en MC. KIE en van FRYLING zijn zeer belangrijk door de kleine concentraties, waarbij gewerkt werd, en door de groote verschillen in de adsorptiewarmte, die gevonden werden. (bij GARNER is de eerste waarde van $\frac{\Delta Q}{\Delta A}$ $^1/_{14}$ van die bij 't maximum). De maximale waarde voor de adsorptiewarmte van O_2 is voor de verschillende kolen, die GARNER onderzocht, ongeveer gelijk, (ze is ook $\pm$ gelijk aan de waarde, die KEYES en MARSHALL vonden); de concentratie, waar het maximum ligt, verschilt.

Curven met een maximum zijn ook gevonden voor H_2 aan koperkatalysatoren door KISTIAKOWSKY, FLOSDORF en TAYLOR, die echter alleen curven, geen cijfers publiceerden. Zij vonden, dat H_2 aan een aktieven katalysator een curve met een maxi-

mum bij kleine concentratie geeft (fig. VIII lijn 1). Is de katalysator door langdurig verhitten op 250° tot 300° veel minder aktief geworden, dan heeft de $\frac{dQ}{dA}$ lijn een veel vlakker verloop (lijn 2); is de katalysator met O_2 vergiftigd, dan krijgen we lijn 3. Voor CO aan dezelfde katalysatoren werd een lijn gevonden, die aanvankelijk daalt en een minimum vertoont bij dezelfde geadsorbeerde hoeveelheid, waarbij het maximum in de H_2-lijn lag.

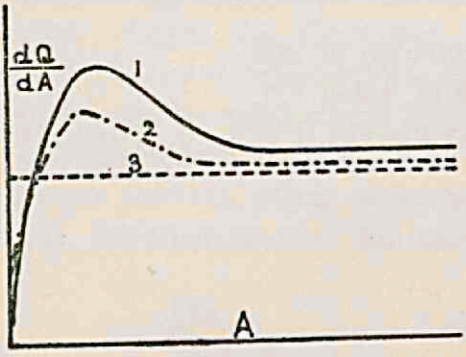


Fig. VIII — H_2 aan *koperkatalysator*.
1. katalysator zeer aktief.
2. katalysator minder aktief.
3. katalysator vergiftigd.

Vergelijken we de waarden voor één gas aan verschillende adsorbentia, dan loopen meestal alleen de eerste $\frac{\Delta Q}{\Delta A}$'s sterk uiteen. Trouwens, bij ieder adsorbens is de invloed van de voorgeschiedenis groot voor de eerste cm^3. gas, maar verder van veel minder belang. Berekenen we $\frac{\Delta Q}{\Delta A}$ over een groot gebied (b.v. van 0 tot 760 mm. Hg), dan doet zich de oorspronkelijke toestand van het adsorbens nog maar zwak gelden. We krijgen dan b.v. voor CO_2 aan kool:

Onderzoeker	ontgassings-temp.	$\frac{\Delta Q}{\Delta A}$ (0→760 mm)	soort kool
KEYES en MARSHALL	900°	0.313	Fransche gasmaskers
MAGNUS en KÄLBERER	600°	0.313	houtskool
FAVRE	?	±0.311	verschillende
GREGG (*a*)	400	0.311	berkehout
TITOFF	400	0.311	kokosschalen
MAGNUS en KÄLBERER	100	0.308	houtskool
CHAPPUIS	?	0.304	kardinaalsmuts

Nemen we daarentegen de waarden voor de eerst toegelaten gashoeveelheden, dan is er groot verschil. Voor kool bij 600° ontgast, vindt MAGNUS 0.558 cal (tabel 10A) voor de eerste $\frac{\Delta Q}{\Delta A}$, voor dezelfde kool bij 100° ontgast, 0.378 cal. FORESTI (*c*) (tabel 15) heeft den invloed van de ontgassingstemperatuur op de adsorptiewarmte van H_2 aan nikkel bepaald. Het quotient van Q en A (tusschen 0 en 760 mm Hg) daalt aanzienlijk bij lagere evacueeringstemperatuur.

LAMB en COOLIDGE (tabel 5) hebben gewerkt met twee soorten kokoskool van verschillende aktiviteit. Het aktiveeren geschiedde door de kool eenige uren op hooge temperatuur met stoom te behandelen. Als maat voor de aktiviteit werd de „service time" „de dienstduur" gemeten, d. i. de tijd, gedurende welken de kool uit een mengsel van lucht en giftig gas (b.v. chloorpicrine) van bepaalde concentratie en constante stroomsnelheid al het giftige gas kan terughouden. De verhouding tusschen dezen dienstduur (die voor kool voor gasmaskers van veel belang is en waar veel onderzoekingen over zijn gedaan) en de verdere eigenschappen van een kool is niet eenvoudig. Uit de tabel van LAMB en COOLIDGE blijkt wel, dat de adsorptiewarmte bij verandering van aktiviteit niet noemenswaard verandert.

De invloed van de temperatuur op de adsorptiewarmte is nagegaan door GREGG (*a*) (tabel 9), die met SO_2 en N_2O aan kool bepalingen deed bij 0° en 40°, en door BLENCH en GARNER (tabel 12), die O_2 aan kool bij vele temperaturen hebben onderzocht. Ook door vergelijking van de resultaten van DEWAR (tabel 2), die bij —183° werkte, met die van TITOFF (tabel 4) en WHITEHOUSE (tabel 11), verder door de metingen van LAMB en COOLIDGE van 0° met die van PEARCE en LLOYD MC KINLEY, die bij 25° werkten, te vergelijken, kan men over den temperatuurinvloed iets te weten komen. Deze blijkt zoo te zijn, dat het warmte-effekt bij hoogere temperatuur grooter is. MAGNUS en BRANER bepaalden de adsorptiewarmte van CO_2 aan kool bij verschillende T. Het temperatuurverschil was echter te

klein en hun metingen waren te onnauwkeurig, dan dat men er conclusies uit kan trekken.

Voor O_2 aan kool geven GARNER en MC KIE een figuurtje voor het verloop van $\frac{dQ}{dA}$ bij een bepaalde concentratie met T (fig. IX). Er is hier tusschen 100° en 200° een traject waar de adsorptiewarmte constant blijft, daarna stijgt ze weer. Of dit een bijzonder geval is, dan wel meer voorkomt, is niet bekend. Wel komt men in de litteratuur vaak de opvatting tegen, dat de temperatuurcoëfficient van de adsorptiewarmte zeer klein zou zijn, zonder dat dit echter bewezen wordt.

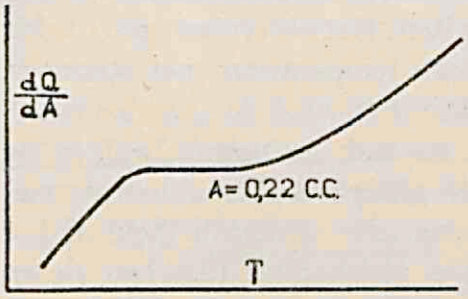


Fig. IX — Verandering van de adsorptiewarmte van O_2 aan *kool* met T bij constante concentratie.

Het onderzoek van KEYES en MARSHALL (tabel 7) over H_2O aan kool is niet alleen merkwaardig door de gedaante van de curve, die gevonden werd, maar ook, omdat de adsorptiewarmte (van 0.38 tot 0.47 cal) hier kleiner is dan de condensatiewarmte, welke 0.487 cal per n.c.c. bedraagt. Meestal is de adsorptiewarmte veel grooter, vooral bij dampen van organische stoffen aan kool. Zoo is b.v. voor benzol bij 0° de verdampingswarmte 0.348 cal, de sublimatiewarmte 0.476 cal, de adsorptiewarmte aan kool ruim 0.6 cal per n.c.c. Hieruit volgt, dat de bevochtigingswarmte van kool met benzol en andere organische vloeistoffen positief moet zijn en die van kool met water negatief. GAUDECHON verkreeg met benzol aan suikerkool (bij 100° gedroogd) een bevochtigingswarmte van 4.2 cal per gram, GURVIC van beenderkool 11.1 cal per gram. De kool die LAMB en COOLIDGE gebruikten, en die bij 350° geëvacueerd was, adsorbeert meer dan 100 n. c.c. benzol per gram voor de verzadiging bij 0°; deze moest dus minstens 25 cal bevochtigingswarmte geven.

Voor zwavelkoolstof is de verhouding analoog: GAUDECHON

vindt 4.0 cal per gr. suikerkool, GURVIC vindt 13.9 cal per gr. beenderkool, en berekend wordt minstens 150 × (0.505 cal — 0.305 cal) = 30 cal per gram. (Aangenomen wordt dat 150 n. c.c. geadsorbeerd wordt bij 0° en de condensatiewarmte van CS_2 is 0.305 cal per n. c.c.).

't Is hieruit wel duidelijk, dat, zoolang niet dezelfde kool, bij dezelfde temperatuur geëvacueerd, gebruikt wordt, dergelijke vergelijkingen geen zin hebben. Bij H_2O geldt dit nog sterker; hier vindt GAUDECHON 3.9 cal per gram „dierlijke kool", GURVIC en ook HARKINS en EWING 18.5 cal per gram beenderkool en KATZ 20.9 cal per gram „dierlijke kool". Behalve GAUDECHON gebruikten allen kool met een groot aschgehalte (bepalingen met aschvrije kool zijn niet gedaan) terwijl KEYES zijn kool aschvrij maakte op 0.36 % na. Hoe groot de invloed hiervan is, juist voor H_2O adsorptie, komt later ter sprake.

Gaven de praktische bepalingen met water aan kool alle een positief warmte-effekt, aan zand b.v. is dit niet het geval. Zoo bemerkten JUNGK, SCHWALBE, BELLATI e. a. soms afkoeling, wanneer ze goed gedroogd rivierzand bij 0° met water bevochtigden. 't Effekt was altijd klein en is nooit quantitatief bepaald.

PARKS heeft meerdere soorten SiO_2 met een zeer verschillend specifiek oppervlak met H_2O bevochtigd; de diameter van de deeltjes kon hij microscopisch bepalen en daaruit het oppervlak schatten. Hij bevond dat de vrijkomende warmte per cm^2. oppervlak ± constant was.

SiO_2	Bevochtigingswarmte bij 7° per gram SiO_2	Diameter	Cal per $cm.^2$ opp.
SiO_2 I geprecipiteerd	11.35	0.00025 cm	0.00104
SiO_2 II „	7.18	0.00040 cm	0.00105
SiO_2 glaswol	0.92	0.00175 cm	0.00110
SiO_2 fijn grijs zand	0.20	0.0100 cm	0.00100

Als de bevochtigingswarmte dus evenredig met het oppervlak is, ligt het voor de hand, dat de waarden aan verschillende

soorten kool b.v. zoo sterk uiteenloopen. Het inwendig oppervlak van kool hangt zeer nauw samen met de herkomst, de bereiding, aktiveering enz.

De bevochtigingswarmte zou als relatieve maat voor het oppervlak kunnen dienen, als we met chemisch zuivere stoffen te doen hadden. Voorloopig is er echter nog weinig mee aan te vangen.

EXPERIMENTEEL BEPAALDE WAARDEN

De tabellen zijn gerangschikt volgens het adsorbens, de index is gerangschikt volgens het adsorptief.

Warmtehoeveelheden zijn steeds in gramcalorieën opgegeven, gas of damp hoeveelheden steeds als normaal c.c. Waar dit begrip geen inhoud heeft, n.l. bij dampen, wier verzadigde dampspanning bij 0° onder 760 mm ligt, is deze maat toch behouden, terwille van de vergelijking met de gassen en moet dan worden opgevat als $\frac{1}{22400}$ grammolecule.

De temperatuur is in graden C. opgegeven.

Tabel 1 is uit experimenten van FAVRE.
„ 2 „ „ „ „ DEWAR.
„ 3 „ „ „ „ CHAPPUIS.
„ 4 „ „ „ „ TITOFF.
„ 5 „ „ „ „ LAMB en COOLIDGE.
„ 6 „ „ „ „ PEARCE en LLOYD MC. KINLEY.
„ 7 „ „ „ „ KEYES en MARSHALL.
„ 8 „ „ „ „ WILLIAMS (*a*).
„ 9 „ „ „ „ GREGG (*a*).
„ 10 „ „ „ „ MAGNUS en KÄLBERER.
„ 11 „ „ „ „ WHITEHOUSE.
„ 12 „ „ „ „ BLENCH en GARNER.
„ 13 „ „ „ „ GARNER en MC. KIE.
„ 14 „ „ „ „ PATRICK en GREIDER.
„ 15 „ „ „ „ FORESTI (*b* en *c*).
„ 16 „ „ „ „ BEEBE en TAYLOR.
„ 17 „ „ „ „ FRYLING.
„ 18 „ „ „ „ DEW en TAYLOR.
„ 19 „ „ „ „ MOND, RAMSAY en SHIELDS.
„ 20 „ „ „ „ KRUYT en VAN DER SPEK.
„ 21 „ „ „ „ LACHS en LACHMAN.

INDEX

Uit waterige oplossing:

Absorbens:	Opgeloste stof	Tabel
kool	kristalviolet	20
„	$CsNO_3$	21
„	KNO_3	21
„	$LiNO_3$	21
„	$NaNO_3$	21

Uit gasphase:

I — *Anorganische* stoffen

Adsorptief	Adsorbens						
	kool	SiO_2	meerschuim	nikkel	koper	ijzer	platina
Ar	2						
Cl_2	7						
H_2	2			15, 16A, 17A,B en 18	16		19
HBr	1						
HCl	1						
HJ	1						
H_2O	7	13					
He	2						
N_2	2, 4						
NH_3	4, 7		3	18B	18A	18C	
N_2O	1, 9						
O_2	2,7,9,12,13						19
lucht	3						
SO_2	8, 9	14	3				

II — Organische stoffen

Adsorptief	Adsorbens			
	kool	SiO_2	meer-schuim	Ni
aceton	6			
acetyleen	9			
aethaan	9			15
aethylaether	5, 6, 7			
aethylalcohol	5			
aethylbromide	5			
aethylchloride	5, 6			
aethylformiaat	5			
aethyleen	9			15
aethyljodide	5			
benzol	5, 6			
chloroform	5, 6			
chloorpicrine	7			
koolmonoxyd	2, 11			
kooldioxyd	4, 7, 9, 10A	10B		17C
methaan	11			
methylalcohol	5, 6			
methylchloride	3A		3B	
propylchloride	6			
tetrachloorkoolstof	5, 6			
zwavelkoolstof	5, 6			

TABEL I — Adsorbens: kool bereid uit verschillende houtsoorten

Temp. tusschen 5° en 15°

gas	Q/A
N_2O	0.079
HCl	0.102
HBr	0.165
HJ	0.235

TABEL 2 — Absorbens: kokoskool

A^1 is de hoeveelheid (in n. c.c.) geadsorbeerd door 1 c.c. kool. (0.5 à 1 gr.).

Q is de warmte, die vrijkomt, wanneer A^1 c. c. geadsorbeerd worden per c.c. kool bij —185°.

gas	A^1 ncc	Q	Q/A^1
H_2	135	9.3	0.069
N_2	155	25.5	0.164
O_2	230	34.	0.148
Argon	175	25.	0.143
Helium	15	2.	0.133
$2H_2 + O_2$	150	17.	0.113
$2\,CO + O_2$	195	34.5	0.177
CO	190	27.5	0.145

TABEL 3 — A.) Adsorbens: gegloeide houtskool (uit hout van kardinaalsmuts

Chloormethyl bij O°

A ncc	Q	P mm		Δ A	$\frac{\Delta Q}{\Delta A}$
		van	tot		
32.17	15.64	0.0	3.77	32.17	0.486
62.16	29.74	3.77	147.81	29.99	0.470
72.31	34.58	147.81	675.4	10.15	0.477

lucht bij 0°

7.44	0.806	0.0	704.7	7.44	0.108

B.) adsorbens: meerschuim (spec. gew. 2.76)

SO_2 bij 0°

A	Q	P mm		Δ A	$\frac{\Delta Q}{\Delta A}$
		van	tot		
24.24	11.19	0.	98.9	24.24	0.461
46.14	17.71	98.9	377.1	21.90	0.298
67.75	23.17	377.1	687.4	21.61	0.253
		NH_3 bij O°			
24.23	22.20	0 . .	0 . .	24.23	0.916
48.26	35.84	0 . .	5.0	24.03	0.568
72.29	48.03	5.0	37.1	24.03	0.507
95.26	57.23	29.3	215	22.97	0.401
116.74	64.53	215.	575.6	21.48	0.340
		Chloormethyl bij 0°			
20.96	9.81	0.	34.9	20.96	0.468
39.59	15.95	34.9	484.9	18.63	0.330
41.72	16.64	484.9	561.9	2.13	0.324

TABEL 4 — Adsorbens: kokosschalenkool ontgast bij 400°

NH_3 bij 0°

A_{ncc}	Q	P mm		ΔA_{cc}	$\frac{\Delta Q}{\Delta A}$
		van	tot		
5.407	2.72	0.0	2.9	5.407	0.503
30.157	12.16	2.9	28.8	24.750	0.381
60.394	23.04	28.8	78.7	30.237	0.360
90.290	33.50	78.7	161.0	29.896	0.350
115.725	42.45	161.0	319.2	25.435	0.352
127.045	46.67	319.2	490.0	11.320	0.374
132.387	48.74	490.0	636.4	5.342	0.386
135.873	50.09	636.4	746.7	3.486	0.389

CO_2 bij 0°

A_{ncc}	Q	p mm		ΔA_{cc}	$\frac{\Delta Q}{\Delta A}$
		van	tot		
2.286	0.788	0.0	2.2	2.286	0.345
11.310	3.714	2.2	18.7	9.024	0.324
22.556	7.148	18.7	55.1	11.246	0.305
33.416	10.40	55.1	122.1	10.860	0.300
43.904	13.49	122.1	229.3	10.488	0.294
50.850	15.51	229.3	337.7	6.946	0.292
56.937	[17.13]	337.7	471.3	6.087	[0.266]
61.639	18.48	471.3	605.5	4.702	0.286
65.112	19.47	605.5	730.9	3.473	0.284

N_2 bij 0°

		van	tot		
0.258	0.085	0.0	10.7	0.258	0.330
2.210	0.507	10.7	91.6	1.952	0.216
4.169	0.897	91.6	178.9	1.959	0.199
7.237	1.544	178.9	342.2	3.068	0.211
10.052	2.135	342.2	524.4	2.815	0.210
13.049	2.769	524.4	748.9	2.997	0.212

TABEL 5 A) — Adsorbens: aktieve kokosnootkool, ontgast bij 350°

Aethylaether bij 0°

A_{ncc}	Q	p mm		ΔA	$\frac{\Delta Q}{\Delta A}$
18.10	13.39	0.0	—	18.10	0.740
37.68	26.06	—	—	19.58	0.647
58.07	39.06	—	—	20.39	0.638
86.77	53.78	—	10	28.70	0.513
99.34	60.61	10	63	12.57	0.543

aethylformiaat bij 0°

A_{ncc}	Q	p_{mm}		$\triangle A$	$\frac{\triangle Q}{\triangle A}$
		van	tot		
32.30	21.97	0.0	—	32.30	0.680
62.88	40.27	—	—	30.58	0.598
96.73	59.70	—	10	33.85	0.580
120.15	73.00	10	35	23.42	0.568

aethylalcohol bij 0°

4.59	3.62	0.0	—	4.59	0.789
8.40	6.27	—	—	3.81	0.695
14.23	10.19	—	—	5.83	0.671
27.83	19.11	—	—	13.60	0,656
46.91	31.01	—	—	19.08	0.624

methylalcohol bij 0°

21.67	13.39	0.0	—	21.67	0.619
47.42	27.64	—	—	25.75	0.553
75.27	42.76	—	—	27.85	0.542
103.27	57.44	—	13	28.00	0.524
127.40	70.08	13	18	24.13	0.524

aethylchloride bij 0°

29.10	16.05	0.0	—	29.10	0.552
42.66	23.02	—	—	13.56	0.514
67.01	34.78	—	—	24.35	0.483
102.81	51.21	—	15	35.80	0.459
124.80	61.03	15	52	21.99	0.447

aethylbromide bij 0°

48.90	29.85	0.0	—	48.90	0.612
91.73	52.55	—	10	42.83	0.530
120.48	67.15	10	37	28.75	0.509

aethyljodide bij 0°

A	Q	p mm van	p mm tot	Δ A	Δ Q / Δ A
34.42	21.71	0.0	—	34.42	0.631
67.52	41.40	—	2	33.10	0.595
99.17	59.97	2	5	31.65	0.588
124.72	74.11	5	39	25.55	0.554.
		chloroform bij 0°			
22.30	14.91	0.0	—	22.30	0.669
45.49	29.41	—	—	23.19	0.626
78.36	48.84	—	7	32.87	0.590
107.10	65.67	7	—	28.74	0.581
		tetrachloorkoolstof bij 0°			
23.56	16.87	0.0	—	23.56	0.714
39.50	26.61	—	—	15.94	0.612
60.94	41.71	—	4	21.44	0.705
78.32	51.53	4	10	17.38	0.564
		benzol bij 0°			
28.37	19.16	0.0	—	28.37	0.675
54.70	35.90	—	2	26.33	0.636
81.03	52.54	2	3	26.33	0.629
102.04	65.30	3	13	21.01	0.607
		zwavelkoolstof bij 0°			
23.91	13.93	0.0	—	23.91	0.583
48.40	26.71	—	—	24.49	0.522
70.02	37.63	—	—	21.62	0.504
97.94	51.41	—	3	27.92	0.495
127.67	65.40	3	12	29.73	0.471
153.19	76.87	12	40	25.52	0.449

TABEL 5 — B) Adsorbens: *in*actieve kokoskool

methylalcohol bij 0°

A_{ncc}	Q	p mm		ΔA	$\frac{\Delta Q}{\Delta A}$
		van	tot		
32.65	19.95	0.0	—	32.65	0.612
60.95	35.61	—	2	28.30	0.554
88.35	50.41	2	4	27.40	0.540
117.09	65.65	4	14	28.74	0.530

tetrachloorkoolstof bij 0°

24.33	16.39	0.0	—	24.33	0.674
36.27	22.55	—	21	11.94	0.516

benzol bij 0°

18.48	13.35	0.0	—	18.48	0.722
36.28	25.44	—	4	17.80	0.679
47.93	33.16	4	9	11.65	0.662

TABEL 6 — Adsorbens: kokosschalenkool ontgast bij 550°

Aceton bij 25°

A_{ncc}	Q	p mm		ΔA	$\frac{\Delta Q}{\Delta A}$
		van	tot		
6.44	4.59	0.0	—	6.44	0.713
15.90	11.21	—	—	9.46	0.700
29.45	19.36	—	—	13.55	0.601
47.93	30.89	—	1.1	18.48	0.624
64.76	42.90	1.1	2.45	16.83	0.714
99.87	62.52	2.45	40.85	35.11	0.559
109.28	67.87	40.85	130.24	9.41	0.569

aethylaether bij 25°

A_{ncc}	Q	p mm		$\triangle A$	$\frac{\triangle Q}{\triangle A}$
		van	tot		
8.39	6.36	0.	—	8.39	0.758
24.26	17.85	—	—	15.87	0.724
39.81	28.81	—	—	15.55	0.705
55.36	38.29	—	—	15.55	0.610
66.99	46.71	—	41.85	11.63	0.724
78.00	50.30	41.85	367.2	11.01	[0.326]
zwavelkoolstof bij 25°					
7.50	4.82	0.	—	7.50	0.643
20.56	12.35	—	—	13.06	0.577
31.78	18.17	—	—	11.22	0.519
42.27	23.11	—	—	10.49	0.471
62.70	33.64	—	—	20.43	0.515
84.29	44.41	—	6.3	21.59	0.499
106.08	55.06	6.3	17.4	21.79	0.489
130.45	65.88	17.4	211.4	24.37	0.444
chloroform bij 25°.					
9.40	6.76	0.0	—	9.40	0.719
20.83	14.45	—	—	11.43	0.673
34.84	23.24	—	—	14.01	0.627
56.41	35.84	—	—	21.57	0.584
74.80	46.59	—	4.65	18.39	0.585
94.45	56.71	4.65	123.8	19.65	0.515
tetrachloorkoolstof bij 25°					
9.44	7.88	0.0	—	9.44	0.835
21.58	16.45	—	—	12.14	0.706
32.95	23.86	—	—	11.37	0.652
42.35	29.88	—	—	9.40	0.640
53.23	36.66	—	59.8	10.88	0.623
57.67	39.03	59.8	94.96	4.44	0.534

aethylchloride bij 25°

A_{ncc}	Q	p_{mm}		ΔA	$\frac{\Delta Q}{\Delta A}$
		van	tot		
7.00	3.82	0.0	—	7.00	0.546
23.37	12.47	—	—	16.37	0.528
40.39	20.52	—	—	17.02	0.491
63.78	31.82	—	14.55	23.39	0.470
81.80	40.64	14.55	43.0	18.02	0.489
99.49	50.76	43.0	223.4	17.69	0.572
propylchloride bij 25°					
8.39	6.48	0.0	—	8.39	0.772
24.65	17.36	—	—	16.26	0.669
37.99	26.10	—	1.90	13.34	0.655
54.54	36.51	1.90	5.90	16.55	0.629
66.10	43.16	5.90	55.09	11.56	0.575
77.98	48.83	55.09	349.5	11.88	0.477
methylalcohol bij 25°					
8.96	6.72	0.0	—	8.96	0.750
23.42	15.41	—	—	14.46	0.601
33.13	20.39	—	—	9.71	0.513
48.41	28.73	—	—	15.28	0.546
74.65	43.44	—	4.85	26.24	0.561
98.80	56.01	4.85	7.25	24.15	0.520
126.41	73.47	7.25	14.30	27.61	0.632
158.03	88.09	14.30	41.35	31.62	0.462
benzol bij 25°					
14.00	10.67	0.0	—	14.00	0.762
27.30	19.63	—	—	13.30	0.674
46.52	32.30	—	—	19.22	0.659
66.39	45.09	—	—	19.87	0.644
79.22	52.99	—	—	12.83	0.616
87.29	58.00	—	60.65	8.07	0.621

TABEL 7 — Adsorbens: kool van Fransche gasmaskers (aschgehalte 0.36 %) ontgast bij 900°

A_{ncc}	Q	ΔA	$\frac{\Delta Q}{\Delta A}$
	O_2 bij 0°		
0.403	1.25	0.403	3.10
0.806	2.12	0.403	2.16
2.24	3.00	1.434	0.614
5.17	3.70	2.93	0.239
10.19	4.77	5.02	0.213
	Cl_2 bij 0°		
0.31	0.430	0.31	1.39
0.74	0.901	0.43	1.09
5.52	6.64	4.78	1.20
	CO_2 bij 0°		
3.80	1.36	3.80	0.358
12.04	3.86	8.24	0.303
31.06	9.67	19.02	0.306
	NH_3 bij 0°		
3.70	2.24	3.70	0.604
14.92	6.24	11.22	0.361
24.75	9.78	9.83	0.361
34.45	13.15	9.70	0.346
	$C_2H_5OC_2H_5$ (aether) bij 0°		
6.92	5.24	6.92	0.757
14.04	10.13	7.12	0.686
22.21	15.09	8.17	0.607
29.93	19.26	7.72	0.597
37.04	22.56	7.11	0.401
47.36	25.71	10.32	0.306

H_2O bij 0°

A_{ncc}	Q	Δ A	$\frac{\Delta Q}{\Delta A}$
20.63	7.86	20.63	0.381
60.70	26.85	40.07	0.474
102.1	46.42	41.4	0.472
143.8	65.88	41.7	0.467
chloorpicrine bij 0°			
6.88	4.98	6.88	0.724
15.05	10.15	8.17	0.633
22.67	14.31	7.62	0.546

TABEL 8 — Adsorbens: *bloedkool* (purissime Merck) eerst bij 450°, daarna door verbinding met geëvacueerde kool bij —185°, ontgast

SO_2 bij — 10°

A_{ncc}	Q	p mm		Δ A	$\frac{\Delta Q}{\Delta A}$
		van	tot		
21.4	10.01	0	1.0	21.4	0.467
54.2	23.25	1.0	3.6	32.8	0.404
87.4	36.15	3.6	9.2	33.2	0.389
123.5	49.03	9.2	16.4	36.1	0.357
159.2	61.34	16.4	[31.1]	35.7	0.345
193.8	72.64	[31.1]	45.0	34.6	0.326
226.5	84.44	45.0	[71.8]	32.7	0.361
256.8	95.17	[71.8]	[103.2]	30.3	0.354
283.2	104.5	[103.2]	136.4	26.4	0.352
323.4	118.1	136.4	[246.3]	40.2	0.337
352.1	127.4	[246.3]	[397.3]	28.7	0.328
369.7	133.0	[397.3]	533.0	17.6	0.314
386.4	137.4	533.0	[653.2]	16.7	0.269
409.9	143.5	[653.2]	720.5	23.5	0.256
439.9	150.9	720.5	755	30.0	0.248
466.3	157.6	755	764	26.4	0.253

De drukken tusschen haakjes zijn vermoedelijk geen evenwichtsdrukken. Dit heeft geen invloed op Q en $\frac{\Delta Q}{\Delta A}$.

TABEL 9 — A.) Adsorbens: kool uit berkehout, 3 uur geaktiveerd bij 600° en ontgast bij 400°

C_2H_2 bij 0°

A_{ncc}	Q	p_{mm}		$\triangle A$	$\frac{\triangle Q}{\triangle A}$
		van	tot		
6.99	2.87	0.	3.44	6.99	0.411
14.07	5.61	3.44	10.8	7.08	0.387
22.14	8.36	10.8	25.8	8.07	0.340
32.90	12.05	25.8	64.4	10.76	0.343
47.67	17.8	64.4	198.6	14.77	0.388
64.90	23.4	198.6	822.2	17.23	0.329

C_2H_4 bij 0°

4.27	1.54	0.	1.18	4.27	0.360
13.04	4.49	1.18	6.64	8.77	0.336
25.90	8.26	6.64	32.6	12.86	0.293
38.66	11.86	32.6	119	12.76	0.282
55.75	16.5	119	897	17.09	0.273

C_2H_6 bij 0°

7.49	3.20	0	1.91	7.49	0.427
16.45	6.78	1.91	6.10	8.96	0.399
35.26	14.13	6.10	29.3	18.81	0.391
46.05	18.1	29.3	74.8	10.79	0.370
62.27	23.9	74.8	434.5	16.22	0.359

CO_2 bij 0°

4.63	1.63	0	6.98	4.63	0.351
26.08	8.34	6.98	97.5	21.45	0.299
57.31	17.6	97.5	661	31.23	0.296
60.57	18.7	661	813	3.26	0.335
63.13	19.9	813	964	2.56	0.363

N_2O bij 0°

A_{ncc}	Q	p_{mm}		$\triangle$ A	$\frac{\triangle Q}{\triangle A}$
		van	tot		
5.41	1.90	0	5.2	5.41	0.351
33.4	11.4	5.2	118	27.99	0.339
38.9	13.0	118	168	5.5	0.292
57.0	18.0	168	483	18.1	0.282
64.0	20.2	483	728	7.0	0.313

N_2O bij 40°.35

7.97	3.05	0	46.6	7.97	0.382
17.1	6.38	46.6	153	9.13	0.366
24.5	9.04	153	293	7.4	0.358
38.5	13.93	293	718	14	0.349

B.) SO_2 bij 0° (de kool was 4 uur geaktiveerd bij 800° en ontgast bij 400°)

10.8	5.69	0	0.43	10.8	0.528
27.2	13.6	0.43	1.33	16.4	0.480
56.9	26.6	1.33	8.61	29.7	0.440
72.7	33.3	8.61	25.0	15.8	0.421
86.0	39.9	25.0	93.1	13.3	0.499
93.4	43.6	93.1	258	7.4	0.495
102.2	47.0	258	838	8.8	0.392

C.) SO_2 bij 40.°35 (de kool was 3 uur geaktiveerd bij 600°, gebruikt voor adsorptie van CO, daarna ontgast bij 150°.)

8.69	6.88	0	2.88	8.69	0.791
16.0	12.16	2.88	8.53	7.31	0.724
32.2	20.2	8.53	21.8	16.2	0.499
43.5	26.4	21.8	44.7	11.3	0.547
54.6	32.0	44.7	93.1	11.1	0.502
71.5	39.7	93.1	405	16.9	0.456

TABEL 10A. — Adsorbens: houtskool, ontgast bij 600°

CO_2 bij 0°

A_{ncc}	Q	p mm		Δ A	$\frac{\Delta Q}{\Delta A}$
		van	tot		
0.31	0.172	0	0.0765	0.31	0.558
0.99	0.465	0.0765	0.484	0.68	0.431
1.54	0.681	0.484	0.938	0.55	0.386
2.81	1.143	0.938	2.38	1.27	0.366
10.4	3.680	2.38	18,3	7.59	0.336
32.7	10.57	18.3	150	22.3	0.308
50.6	15.92	150	521	17.9	0.299

TABEL 10B. — Adsorbens: SiO_2 gel, ontgast bij 250°

CO_2 bij 0°

0.78	0.251	0	6.32	0.78	0.322
2.38	0.757	6.32	17.7	1.60	0.316
6.16	1.86	17.7	53.5	3.78	0.294
19.61	5.61	53.5	257.7	13.45	0.278
32.11	8.79	257.7	538.4	12.50	0.254

TABEL 11 — Adsorbens: geaktiveerde houtskool bij 150° gedroogd en bij 100° ontgast

CH_4 bij 0° (bevat 10 % N_2) (p is hiervoor gecorrigeerd, thermisch heeft het weinig invloed)

A_{ncc}	Q	p mm		Δ A	$\frac{\Delta Q}{\Delta A}$
		van	tot		
4.71	1.10	0	63.0	4.71	0.234
9.23	2.14	63.0	169.2	4.52	0.229
13.57	3.06	169.2	320.3	4.34	0.213
17.72	3.89	320.3	517.0	4.15	0.199

CO bij 0°

A_{ncc}	Q	p mm		ΔA	$\frac{\Delta Q}{\Delta A}$
		van	tot		
4.84	0.958	0	233.1	4.84	0.198
9.40	1.816	233.1	540.1	4.56	0.188
		O_2 bij 0°			
4.39	0.769	0	370	4.39	0.175
8.54	1.465	370	802	4.15	0.168

TABEL 12 — Adsorbens: houtskool Norit, bij 900° geëvacueerd

Er werd zeer weinig gas toegelaten, en na iedere toelating werd weer bij 900° ontgast, en dan bij een andere temp. weer opnieuw gas toegelaten. (de drukken zijn geen evenwichtsdrukken). Bij 200° en hooger wordt CO_2 gevormd: de daardoor ontwikkelde warmte wordt in rekening gebracht, dus A en Q hebben alleen betrekking op werkelijk geadsorbeerde O_2.

O_2 bij T°

T	A_{ncc}	Q	p	$\frac{Q}{A}$
			van tot	
15°	0.216	0.619	0 ?	0.287
200°	0.302	1.54	0—2.	0.509
310°	0.158	1.21	0—2.7	0.767
450°	0.133	1.33	0—3.4	0.996

TABEL 13 — Adsorbens kool

O_2 bij 18°

Bij A = 0.0022 tot 0.013 n.c.c. is $\frac{\Delta A}{\Delta Q}$ = 0.223 cal.

„ „ 0.09 ncc „ „ 2.68 „
„ „ 0.18 „ „ „ 2.77 „
„ „ 0.22 „ „ „ 3.12 „
„ „ 0.27 „ „ „ 3.17 „
„ „ 0.34 „ „ „ 3.17 „

TABEL 14 — Adsorbens: SiO_2 gel, bereid volgens PATRICK en MC.GAVACK, gedroogd bij 300°, geëvacueerd bij 250°

SO_2 bij 0°

A_{ncc}	Q	P mm		ΔA	$\frac{\Delta Q}{\Delta A}$
		van	tot		
19.80	10.0	0	4.2	19.80	0.505
32.42	15.5	4.2	11.8	12.62	0.436
56.43	25.8	11.8	40.1	24.01	0.429
80.71	34.8	40.1	102.5	24.28	0.371
123.1	50.6	102.5	388.8	42.39	0.373
142.3	55.8	388.8	611.2	19.2	0.271

H_2O bij 0°

40.90	27	0.0	0.3	40.90	0.660
142.5	83.4	0.3	0.8	101.6	0.555
287.8	157	0.8	2.1	145.3	0.506
343.8	184.4	2.1	3.4	56.0	0.489
446.6	233.0	3.4	4.6	102.8	0.473

TABEL 15 — Adsorbens: fijn verdeeld nikkel, geëvacueerd bij T°

H_2 bij 0°

T°	A_{ncc}	P mm		Q	$\frac{Q}{A}$
		van	tot		
304°	5.2	0	760	3.64	0.700
240°	3.7	0	760	2.54	0.687
196°	2.9	0	760	1.97	0.678
145°	2.1	0	760	1.27	0.606
120°	1.8	0	760	1.00	0.556
90°	1.5	0	760	0.78	0.523
0°	0.54	0	760	0.26	0.487

C_2H_4 bij 0°

A_{ncc}	p mm		Q	$\frac{Q}{A}$
	van	tot		
0.88	0	760	0.248	0.282

C_2H_6 bij 0°

0.75	0	760	0.186	0.251

TABEL 16 — A.) Adsorbens, fijn verdeeld nikkel, door reductie van NiO bij 300°

H_2 bij kamertemperatuur

A_{ncc}	Q	p mm		$\triangle$ A	$\frac{\triangle Q}{\triangle A}$
		van	tot		
0.403	0.238	0	2.7	0.403	0.592
0.865	0.498	2.7	8.7	0.462	0.563
1.123	0.667	8.7	703.4	0.258	0.653

$\frac{Q}{A}$ voor H_2 aan Ni varieert naar gelang de voorbehandeling van 't nikkel van 0.6 tot 0.9 cal.

B.) Adsorbens: koper, door reductie van CuO in H_2 bij 150°

H_2 bij kamertemperatuur

A	Q	$\frac{Q}{A}$
0.438	0.188	0.429

TABEL 17 — A.) Adsorbens: Ni katalysator, bereid door nikkelcarbonaat 120 uur op 300° à 320° te verhitten, daarna ontgast bij 300°. Bij 1 atmosfeer kan deze 0.9 c.c. H_2 per gram adsorbeeren bij 0°

H_2 bij 0°

A_{ncc}	Q	$\triangle$ A	$\frac{\triangle Q}{\triangle A}$
0.0396	0.0453	0.0396	1.140
0.0772	0.737	0.0376	0.760
0.114	0.100	0.0372	0.700
0.180	0.142	0.0658	0.640
0.260	0.190	0.0799	0.595
0.795	0.485	0.5345	0.559

B.) Adsorbens: Ni katalysator, 60 uur gereduceerd. Deze bevat 13.5 % ThO_2 en kan bij 0° en 1 atm. 0.72 c.c. H_2 adsorbeeren.

H_2 bij 0°

0.0315	0.0192	0.0315	0.612
0.0612	0.0556	0.0297	1.22
0.0918	0.100	0.0306	1.45
0.1211	0.139	0.0293	1.33
0.2082	0.242	0.0871	1.18
0.2453	0.278	0.0371	0.958
0.332	0.325	0.0867	0.533
0.722	0.524	0.390	0.511

C.) Adsorbens Ni katalysator, 260 uur gereduceerd uit 't oxyde op 300°—320°. Deze bevat 4 % Ce_2O_3.

CO_2 bij 0°.

0.082	0.0648	0.082	0.786
0.619	0.248	0.537	0.342
0.874	0.296	0.255	0.189

TABEL 18 — A.) Adsorbens: Cu uit Kahlbaum's „brown label" koperoxyd, gedurende 22 dagen gereduceerd bij 140° à 145°

NH_3 bij 0°

A	Q	p mm		$\triangle$ A	$\frac{\triangle Q}{\triangle A}$
		van	tot		
0.20	0.0824	0	155	0.20	0.412
0.50	0.172	155	760	0.30	0.297

B.) Adsorbens: Ni, uit 't nitraat, bij 300° gegloeid en 50 dagen gereduceerd bij 285° à 300°. Voor H_2 bij 0° is aan dezen katalysator $\frac{Q}{A} = 0.668$ cal.

NH_3 bij 0°

		van	tot		
0.22	0.112	0	62.5	0.22	0.508
0.34	0.165	62.5	212	0.12	0.423
0.45	0.205	212	465	0.11	0 352
0.57	0.235	465	759	0.12	0.266

C.) Adsorbens: Fe uit 't nitraat, gegloeid en gereduceerd bij 440°—460° gedurende 30 dagen.

NH_3 bij 0°

		van	tot		
0.153	0.107	0	16	0.153	0.696
0.275	0.158	16	102.5	0.122	0.426
0.376	0.203	102.5	368	0.101	0.437
0.466	0.235	368	756	0.090	0.357

TABEL 19. Adsorbens: platinazwart, zorgvuldig van O_2 bevrijd.

H_2 bij 0°

A_{ncc}	Q	$\frac{Q}{A}$
0.87	0.54	0.62

Bij adsorptie van O_2 aan zoo zorgvuldig mogelijk geëvacueerd platinazwart, loopen de waarden van $\frac{Q}{A}$ bij 0° uiteen van 4.38 tot 1.43 cal. per c.c. O_2 geadsorbeerd. Volgens de schrijvers is 1.58 de beste waarde.

TABEL 20

Adsorbens: met water bevochtigde MERCK's bloedkool.
Adsorptief: kristalviolet uit waterige oplossing.
A^1 is in millimolen per gram kool.
$\frac{\triangle Q}{\triangle A^1}$ is de vrijkomende warmte per millimol kristalviolet, dat geadsorbeerd wordt.

A^1 millimol	Q	$\triangle A^1$	$\frac{\triangle Q}{\triangle A^1}$
0.31	3.207	0.31	10.35
0.42	3.352	0.11	1.326

TABEL 21

Adsorbens: met water bevochtigde MERCK's bloedkool in 2 soorten.
Adsorptief: electrolyten uit waterige oplossing. A^1 in millimolen.

Bevochtigingswarmte 1ste soort kool = 6.0 cal. per gram kool.
Bevochtigingswarmte 2de soort kool = 8.4 cal. per gram kool.

1ste soort kool:

Elektrolyt	A_1 millimol	Q	$\frac{Q}{A^1}$
$LiNO_3$	0.214	1.28	5.98
$NaNO_3$	0.270	1.70	6.30
$CsNO_3$	0.354	2.88	8.14
2de soort kool:			
$LiNO_3$	0.202	1.80	8.90
KNO_3	0.248	2.58	10.40
$CsNO_3$	0.336	3.94	11.72

HOOFDSTUK II

BEREKENING EN BEREKENDE WAARDEN VAN ADSORPTIEWARMTE

Daar de gegevens over adsorptiewarmte niet talrijk en dikwijls onnauwkeurig zijn, is het noodig dit materiaal aan te vullen met waarden, berekend uit andere dan calorische gegevens, die met grooter nauwkeurigheid bepaald kunnen worden. Dit is ook daarom noodzakelijk, omdat de adsorptiewarmte bijna uitsluitend bij 0° is bepaald, en we dus van de temperatuurafhankelijkheid van deze grootheid heel weinig weten.

FREUNDLICH (blz. 181) onderscheidde bij de differentieele adsorptiewarmte drie mogelijkheden: een isotherme, een isobare en een isostere warmte. We kunnen n.m.l. van de 3 grootheden A, p en T er telkens één constant houden en 't warmte-effekt bij verandering van de beide andere nagaan. Houden we T constant en veranderen we A en p, dan hebben we de gewone isotherme adsorptiewarmte, zooals die praktisch steeds bepaald wordt.

Houden we p constant en veranderen A met T, dan krijgen we een isobare adsorptiewarmte, die theoretisch geen bezwaren oplevert, maar praktisch nooit bepaald is.

Houden we daarentegen A constant en veranderen p en T, dan hebben we te maken met de isostere adsorptiewarmte, die volgens FREUNDLICH een analogon van de verdampingswarmte is, daar beide phasen hun samenstelling niet veranderen, maar er zich alleen een ander p—T evenwicht instelt. Deze vergelijking met een verdampingswarmte is zeer verwarrend. Immers, hebben we b.v. water met waterdamp, en brengen we dat systeem op een hoogere temperatuur, maar zoo, dat er absoluut

geen water verdampt of condenseert (dus door verkleinen van het volume van het systeem), dan heeft de warmte, die we moeten toevoeren, niets te maken met de verdampingswarmte, maar slechts met de specifieke warmte van water en waterdamp, en met een zeer kleinen compressiearbeid om weer de verzadigde dampspanning van het water bij de hoogere temperatuur te bereiken.

Hetzelfde is het geval bij de isostere adsorptiewarmte; verhoogen we de temperatuur, terwijl A constant blijft, dan wordt de warmte louter gebruikt om adsorbens en adsorptief in temperatuur te verhoogen; (ook hier moet p vergroot, dus het totaalvolume verkleind, om bij dezelfde A en grooter T weer een evenwichtstoestand te bereiken).

De isostere adsorptiewarmte is dus een specifieke warmte. WILLIAMS (*b*) heeft hier het eerst op gewezen door de vraag te stellen, wat eigenlijk zoo'n adsorptiewarmte was, waarbij principieel niets geadsorbeerd mocht worden.

Mén zou het begrip van een isochoore adsorptiewarmte kunnen invoeren, en deze definieeren als die warmte, die bij constant totaal volume van het systeem toegevoerd moet worden, om de temperatuur met één graad te verhoogen. Dan blijft A niet constant, maar hoewel de samenstelling van de eene phase verandert, heeft toch deze isochoore adsorptiewarmte meer overeenkomst met de verdampingswarmte dan de isostere. Bij een damp-vloeistof evenwicht wordt p uitsluitend door T bepaald, bij een adsorptie-evenwicht hangt p bovendien nog van A af.

Hoe kleiner het gasvolume ten opzichte van het totaal volume van het systeem is, des te meer naderen isostere en isochoore adsorptiewarmte tot elkaar. Denken we ons echter het systeem afgesloten dadelijk boven de vaste phase met haar adsorptielaag, en voeren we nu warmte toe, dan hebben we een analogen toestand als wanneer we water zonder damp er boven bij constant volume verwarmen. In het eerste geval hebben we te maken met de isostere = isochoore adsorptiewarmte, in het tweede geval met een grootheid, die niets met de verdampings-

warmte van water, wel met de specifieke warmte en met den compressie-arbeid te maken heeft.

Praktisch is de isotherme adsorptiewarmte van het meeste belang, en we zullen deze dus berekenen, in zoo nauw mogelijke aansluiting aan het experiment, voor een reversibel proces.

We stellen ons daartoe voor, dat zich in een door een zuiger afgesloten ruimte 1 gram adsorbens, b.v. kool bevindt, in evenwicht met een gas onder druk p; het geheel staat in een bad van T°. De hoeveelheid gas, die geadsorbeerd is, zij A grammolecule; niet geadsorbeerd zij A′ grammol. De thermodynamische potentiaal van de kool met de geadsorbeerde laag zij Z, dan is Z functie van T, p, A. De thermodynamische potentiaal van het vrije gas is $Z' = A' \zeta (T.\ p)$, waarbij ζ de thermodynamische potentiaal is van 1 grammol gas en functie van T en p. Is er nu bij bepaalde p en T evenwicht ingetreden, dan is dat gekarakteriseerd doordat de thermodynamische potentiaal een minimum is; dus $\delta\ (Z + Z')_{p.T.} = 0$.

Zouden we dus gas van de eene phase naar de andere willen brengen, $\delta\ A' = -\delta\ A$, dan geldt hiervoor:

$$\frac{\delta Z}{\delta A}\delta A + \frac{\delta Z'}{\delta A}(-\delta A) = 0 \text{ of } \frac{\delta Z}{\delta A} = \frac{\delta Z'}{\delta A'}$$

en uit het bovenstaande volgt dat

$$\frac{\delta Z'}{\delta A'} = \zeta (T.\ p) \text{ dus} \frac{\delta Z}{\delta A} = \zeta (T.\ p) \text{ — vgl. 1}$$

Schuiven we nu isotherm de zuiger zoo ver, dat A toegenomen is tot $A + \Delta A$, dan komt daarbij de warmtehoeveelheid ΔQ vrij en de entropie van gas en kool neemt af. Is H de entropie van de gashoeveelheid, H′ die van de kool met z'n geadsorbeerde laag, dan is de entropieverandering:

$$-\Delta (H + H') = \frac{\Delta Q}{T}.$$

De druk is toegenomen met $\frac{\delta p}{\delta A} \Delta A$ en A′ is afgenomen met $\Delta A' = - \Delta A$.

Nu is

$$\frac{1}{T} \frac{\Delta Q}{\Delta A} = \frac{- \Delta H - \Delta H'}{\Delta A} = - \frac{\delta H}{\delta A} - \frac{\delta H}{\delta p} \frac{\delta p}{\delta A} - \frac{\delta H'}{\delta A'} \frac{\delta A'}{\delta A} - \frac{\delta H'}{\delta p} \frac{\delta p}{\delta A}.$$

Daar $\frac{\delta A'}{\delta A} = - 1$ is, wordt dit:

$$\frac{1}{T} \frac{\Delta Q}{\Delta A} = - \frac{\delta H}{\delta A} + \frac{\delta H'}{\delta A'} - \frac{\delta H}{\delta p} \frac{\delta p}{\delta A} - \frac{\delta H'}{\delta p} \frac{\delta p}{\delta A} \quad \text{vgl. 2.}$$

Is η de entropie per grammol. gas, dan is $H' = A' \eta\ (T.\ p)$ dus $\frac{\delta H'}{\delta A'} = \eta\ (T.\ p)$.

Uit de thermodynamica weten we dat

$$\eta = - \frac{\delta \zeta}{\delta T} \text{ dus } \frac{\delta H'}{\delta A'} = - \frac{\delta \zeta}{\delta T} \text{ en } \frac{\delta H'}{\delta p} = - A' \frac{\delta^2 \zeta}{\delta T \delta p}.$$

Voor de koolphase kan men analoog afleiden

$$H = - \frac{\delta Z}{\delta T}, \text{ dus } \frac{\delta H}{\delta A} = - \frac{\delta^2 Z}{\delta A \delta T} \text{ en } \frac{\delta H}{\delta p} = - \frac{\delta^2 Z}{\delta p \delta T}.$$

Dit substitueerend in vgl 2 komt er:

$$\frac{1}{T} \frac{\Delta Q}{\Delta A} = \frac{\delta^2 Z}{\delta A \delta T} - \frac{\delta \zeta}{\delta T} + \frac{\delta^2 Z}{\delta p \delta T} \frac{\delta p}{\delta A} + A' \frac{\delta^2 \zeta}{\delta p \delta T} \frac{\delta p}{\delta A} \quad \text{vgl. 3.}$$

Hebben we 2 evenwichtstoestanden met dezelfde A, maar verschillende p en T, dan geldt voor beide vgl 1 en de totale verandering is:

$$\frac{\delta^2 Z}{\delta A \delta T}\,\delta T + \frac{\delta^2 Z}{\delta p \delta A}\,\delta p = \frac{\delta \zeta}{\delta T}\,\delta T + \frac{\delta \zeta}{\delta p}\,\delta p.$$

Deelend door δT krijgen we:

$$\frac{\delta^2 Z}{\delta A \delta T} - \frac{\delta \zeta}{\delta T} = \frac{\delta \zeta}{\delta p}\frac{\delta p}{\delta T} - \frac{\delta^2 Z}{\delta p \delta A}\frac{\delta p}{\delta T}.$$

We substitueeren dit in vgl 3

$$\frac{1}{T}\frac{\Delta Q}{\Delta A} = \frac{\delta \zeta}{\delta p}\frac{\delta p}{\delta T} + A'\frac{\delta^2 \zeta}{\delta T \delta p}\frac{\delta p}{\delta A} + \frac{\delta^2 Z}{\delta p \delta T}\frac{\delta p}{\delta A} - \frac{\delta^2 Z}{\delta p \delta A}\frac{\delta p}{\delta T} \quad \text{vgl. 4}$$

Voor een ideaal gas is ζ als volgt te berekenen:

$$\zeta = \varepsilon - T\eta + p\,v.$$

$d\,\varepsilon = c_v\,dT$ [als c_v spec. warmte bij constant volume is; c_p is spec. warmte bij constante druk en $c_v + R = C_p$.] dus $\varepsilon = c_v\,T + \alpha$ (α, β, γ enz. zijn constanten.

$$d\eta = \frac{dQ}{T} = \frac{(c_v\,dT + p\,dv)}{T} = \frac{1}{T}\{c_v\,dT - v\,dp + R\,dT\}$$

$C_p\,d\lg T - R\,d\lg p$. dus $\eta = C_p \lg T - R \lg p + \beta$.

$pv = RT$ dus

$$\zeta = c_v\,T - C_p\,T \lg T + RT \lg p + RT - \beta T + \alpha. \text{ of}$$

$$\zeta = RT \lg p - C_p\,T \lg T + \alpha T + \beta.$$

Hieruit volgt $\frac{\delta \zeta}{\delta p} = \frac{RT}{p}$ en $\frac{\delta^2 \zeta}{\delta p \delta T} = \frac{R}{p}$.

Substitueeren we dit in vgl 4 en vervangen we duidelijkheidshalve $\frac{\delta p}{\delta T}$ door $\left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_A$ enz. dan komt er

$$\frac{\Delta Q}{\Delta A} = RT^2\left(\frac{\delta \lg p}{\delta T}\right)_A + A'RT\left(\frac{\delta \lg p}{\delta A}\right)_T - T\frac{\delta}{\delta p}\left(\frac{\delta Z}{\delta A}\right)\left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_A + T\frac{\delta}{\delta p}\left(\frac{\delta Z}{\delta T}\right)\left(\frac{\delta p}{\delta A}\right)_T \quad \text{vgl. 5}$$

De beide laatste termen rechts zijn te verwaarloozen, daar de toestand van een vaste phase zeer weinig rechtstreeks door den druk beinvloed wordt. Dit geldt ook hier, want de afhankelijkheid tusschen A en p is expliciet in rekening gebracht. De directe afhankelijkheid van den druk (bij constante A dus), kunnen we ons het best voorstellen door in gedachten een indifferent gas toe te voegen, dat absoluut niet geadsorbeerd wordt; dan kunnen A en p onafhankelijk van elkaar gevarieerd worden, en dan is de invloed van p op den toestand van de vaste phase onmeetbaar klein.

De beteekenis van de beide termen is aldus in te zien:

$\frac{\delta}{\delta p}\frac{\delta Z}{\delta A} = \frac{\delta}{\delta A}\frac{\delta Z}{\delta p} = \frac{\delta}{\delta A} V$ als V het volume van de kool met adsorptielaag voorstelt. De vergrooting van dit volume bij vermeerdering van A is zeer onaanzienlijk, evenals $\frac{\delta}{\delta p}\frac{\delta Z}{\delta T} = \frac{\delta}{\delta T} V$, de vergrooting van dit volume per graad temperatuurverhooging bij constante A.

De tweede term rechts $A'RT \left(\frac{\delta \lg p}{\delta A}\right)_T$ geeft de warmte weer, ontstaan door compressie van het niet geadsorbeerde gas. We moeten hierbij bedenken, dat A' geen constante is. Wel is $A + A' = B$ constant, dan wordt dus

$$A'RT \left(\frac{\delta \lg p}{\delta A}\right)_T = BRT \left(\frac{\delta \lg p}{\delta A}\right)_T - RT \left(\frac{\delta \lg p}{\delta \lg A}\right)_T .$$

De door compressie van p_1 (in evenwicht met A_1) tot p_2 (in evenwicht met A_2) veroorzaakte warmte is

$$\int dW = BRT \int_{A_1}^{A_2} \frac{\delta \lg p}{\delta A} dA - RT \int_{A_1}^{A_2} \frac{\delta \lg p}{\delta \lg A} dA$$

Geeft men volgens FREUNDLICH de isothermen weer door een

formule $A = \alpha p^{\frac{1}{n}}$, waarin α en $\frac{1}{n}$ constanten zijn, dan is $\frac{\delta lgp}{\delta lgA} = n$, dus constant en wordt de compressiewarmte

$$BRT \lg \frac{p_2}{p_1} - RTn (A_2 - A_1).$$

Om den invloed van dezen term te schatten, zullen we hem uitrekenen met gegevens, ontleend aan TITOFF's NH_3 bij 0° aan kool (tabel 4). A_1 zij 5.407 c.c., A_2 zij 30.157 c.c.

$p_1 = 2.9$ m.m. $p_2 = 28.8$ mm. $\frac{1}{n}$ is hier 0.75 dus $n = 1.3$. Blijft er b.v. 1 c.c. niet geadsorbeerd, dan is $B = A_2 + A' =$ 31.157 c.c.

Hieruit wordt $\int dW = 0.95$ cal.

Het totale warmte-effekt, dat TITOFF vond, was 12.16 cal, waarvan dus 7.8 % geen adsorptiewarmte zou zijn, maar op rekening van de compressie geschoven zou moeten worden.

Voor een gas met kleine adsorptiewarmte is deze fout nog grooter, b.v. voor N_2 bij 0°. (TITOFF). A_1 zij 0.258 c.c., A_2 zij 2.21 c.c. en er blijve 0.8 c.c. ongeadsorbeerd. $p_1 = 10.7$ mm. $p_2 = 91.6$ mm. $\frac{1}{n}$ is hier gemiddeld 0.98 dus $n = 1.02$.

$B = 3.01$ c.c. Hieruit wordt berekend $\int dW = 0.109$ cal. Het totale warmte-effekt, dat TITOFF waarnam, was 0.507 cal, waarvan dus 21.5 % compressiewarmte zou zijn.

Deze voorbeelden zijn daarom niet juist, omdat deze afleiding van de isotherme adsorptiewarmte zich niet volkomen aansluit aan de experimenten. Praktisch heeft de drukvermeerdering niet door verschuiving van een zuiger plaats, maar door toelating van nieuw gas bij hoogeren druk. In de eerste plaats is dus $A + A'$ niet constant, en in de tweede plaats weten we niet precies, wat er bij deze toestrooming eigenlijk gebeurt. Het is mogelijk dat we eerst compressie krijgen van het, reeds in het toestel aanwezige gas, en daarna uitzetting van de overblijvende, niet geadsorbeerd wordende hoeveelheid; dit hangt af van de verhouding in snelheid tusschen de toestrooming

van het gas en de adsorptie. Hiervoor is geen warmte-effekt te berekenen; vermoedelijk zal de fout, door de compressiewarmte veroorzaakt, veel kleiner zijn dan boven berekend werd. De schatting diende dan ook alleen om aan te toonen, dat de compressiewarmte niet steeds onwezenlijk klein ten opzichte van de adsorptiewarmte behoeft te zijn.

Er resteert dus $\frac{dQ}{dA} = RT^2 \left(\frac{\delta \lg p}{\delta T}\right)_A$ vgl. 6; de vergelijking die ook voor de verdampingswarmte geldt. Deze heele afleiding is natuurlijk ook op de verdampingswarmte toepasselijk, als we de kool door vloeistof vervangen. De beide termen met $\left(\frac{\delta p}{\delta A}\right)_T$ worden 0 en $\frac{\delta}{\delta p}\frac{\delta Z}{\delta A}$ is dan de verandering van het vloeistofvolume. In de formule voor de verdampingswarmte van CLAUSIUS—CLAPEYRON komt deze term ook voor; voor r (verdampingswarmte) geldt: $\frac{r}{v_1 - v_2} = T\frac{dp}{dT}$, waarin v_1 en v_2 de specifieke volumina van damp en vloeistof voorstellen en waarin v_2 ook gewoonlijk naast v_1 verwaarloosd wordt.

Voor een eindig temperatuur- en drukverschil wordt vgl. 6

$$\frac{dQ}{dA} = \frac{R T_1 T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{p_1}{p_2},$$

waarin p_1 en p_2 de drukken zijn, die bij T_1 en T_2 met dezelfde A in evenwicht zijn. De tabellen in, en aan 't eind van dit hoofdstuk zijn steeds zoo bewerkt, dat er voor een waarde van A, waarvoor p_1 bij T_1 gegeven is, door graphische interpolatie in de isotherm bij T_2, de passende p_2 bijgezocht werd.

Zoodoende is er voor iedere berekening maar één graphische interpolatie noodig, en wordt de willekeur, die een interpolatie, vooral in een curve, waarvan de gegeven punten ver uit elkaar liggen, steeds aankleeft, zoo klein mogelijk.

Dat de overeenstemming tusschen gevonden en berekende waarden wel eens te wenschen overlaat, moet niet alleen aan de compressiewarmte geweten worden. Er kunnen nog andere oorzaken zijn.

1°. Hebben we bij hooge temperatuur langdurig geëvacueerde kool en laten we b.v. bij 0° gas toe, dan is de adsorptie van de allereerste hoeveelheden soms een irreversibel proces, n.l. in die gevallen, waar het gas bij 0° niet meer volkomen terug verkregen kan worden, maar aan het adsorbens gebonden blijft; de bovenstaande afleiding is dan niet van kracht.

2°. We werken bij drukken, waar het adsorptief zich niet meer als ideaal gas gedraagt. Dezen invloed zien we het duidelijkst als we de vergelijking schrijven in den vorm van CLAUSIUS—CLAPEYRON:

$$\frac{\frac{dQ}{dA}}{V} = T\,\frac{dp}{dT}.$$

Is het gas niet ideaal, dan is de dichtheid (althans bij niet te grooten druk) grooter dan de „ideale", en V (het volume per grammolecule) kleiner, dus ook de berekende warmte kleiner dan die voor den idealen gastoestand zou zijn. Hoe groot deze fout procentueel kan worden, is niet in 't algemeen te zeggen, als $\frac{p_1}{p_2}$ een fout van b.v. 1 % heeft, kan de fout van $\lg \frac{p_1}{p_2}$ wel veel grooter zijn.

3°. Is de kool niet volkomen ontgast, maar bevat zij nog kleine hoeveelheden lucht b.v., dan zal bij toelating van een sterk geadsorbeerd wordend gas dit laatste de lucht van de kool verdringen. Door deze vrijkomende lucht is de totale einddruk echter hooger dan de partieele druk van het adsorptief, het drukverschil voor en na adsorptie dus kleiner. Daar de geadsorbeerde hoeveelheid uit het drukverschil berekend wordt, schijnt er minder geadsorbeerd te zijn, dan er in werkelijkheid is, en valt de warmte per n.c.c. daarom hooger uit dan deze moest zijn. COOLIDGE, (*c*) die de aanwezigheid van spoortjes lucht als verklaring gebruikte voor het verschil tusschen zijn berekening en de

door LAMB en COOLIDGE gevonden waarden, weet dezen invloed aan de groote vermindering van adsorptiesnelheid, die spoortjes lucht te weeg brengen. Dit betoog is niet juist, want als de adsorptie langzaam verloopt, is de druk, dien we meten mogelijk geen evenwichtsdruk, maar dit beinvloedt de warmte per c.c. geadsorbeerd gas niet.

Al deze oorzaken geven een effekt in dezelfde richting, n.l. dat de berekende waarde kleiner dan de gevondene moet zijn. Dit is ook gewoonlijk zoo, ofschoon 't verschil soms klein is. De meeste kans op overeenstemming bieden natuurlijk die experimenten, waarbij door denzelfden onderzoeker aan dezelfde kool adsorptiewarmte en isothermen bepaald zijn.

VOORBEELD I — CO_2 van TITOFF aan kool. $\frac{dQ}{dA}$ is berekend uit isothermen van 0° en 30°. $\frac{\Delta Q}{\Delta A}$ is bepaald bij 0°.

A_{ncc}	$p_{ber.\ 0°}^{(mm.)}$	$p_{30°}$	$\frac{dQ}{dA}_{ber.}$	$\frac{\Delta Q}{\Delta A}$ gevonden bij A_{ncc}	
1.82	1.2	5.3	0.363	0.345	0 tot 2.3
4.02	3.6	14.7	0.344	0.324	2.3 „ 11.3
10.3	14.2	50.7	0.311		
19.72	41.8	138.5	0.293	0.305	11.3 „ 22.6
28.87	89.6	283.3	0.281	0.300	22.6 „ 33.4
34.07	122.5	398.9	0.288		
38.14	155	498.1	0.285	0.294	33.4 „ 43.9
41.4	189.4	621.8	0.290		
44.9	234	758.6	0.287	0.292	43.9 „ 50.8

VOORBEELD II — *Methylalcohol* aan kool. $\frac{dQ}{dA}$ berekend uit isothermen van 0° en 33.3° van COOLIDGE (*b*); $\frac{\Delta Q}{\Delta A}$ bepaald bij 0° door LAMB en COOLIDGE.

A_{nec}	$p_{ber.\ 0°}$ mm.	$p_{33.3°}$ mm.	$\frac{dQ}{dA}$ ber.	$\frac{\Delta Q}{\Delta A}$ gevonden bij A_{nec}	
29.7	0.057	0.9	0.615	0.619	0 tot 21.7
65.4	0.33	4.1	0.563	0.553	21.7 „ 47.4
				0.542	47.4 „ 75.3
126.5	1.18	12.9	0.533	0.524	75.3 „ 127.4
173.1	2.8	26.7	0.497		
182.4	3.5	30.3	0.480		
193.6	4.62	39	0.471		
219.6	7.9	83.0	0.521		
236.6	15.2	159	0.521		
240.7	17.2	161	0.497		
250.7	23.5	191	0.466		

VOORBEELD III — *Aethylformiaat* aan kool. $\frac{dQ}{dA}$ uit isothermen van COOLIDGE (*b*) bij 0° en 44.8°.

$\frac{\Delta Q}{\Delta A}$ bepaald bij 0° door LAMB EN COOLIDGE.

A_{nec}	p 0° mm.	$p_{44.7°}$ mm.	$\frac{dQ}{dA}$ ber.	$\frac{\Delta Q}{\Delta A}$ gevonden bij A	
59.2	0.060	2.08	0.607	0.598	32.3 tot 62.9
76.2	0.25	6.00	0.551	0.580	62.9 „ 96.7
95.5	1.10	26.7	0.549	0.568	96.7 „ 120
122.8	23.5	477.6	0.519		

Doch ook daar, waar verschillende onderzoekers verschillende kool gebruiken, kloppen de resultaten dikwijls zeer bevredigend.

VOORBEELD IV — N_2 aan kool. *)

*) De overeenstemming tusschen de waarden, door TITOFF bepaald, en uit zijn isothermen berekend, (zie tabellen) is zelfs minder goed dan die tusschen $\frac{dQ}{dA}$ en $\frac{\Delta Q}{\Delta A}$ voor verschillende kolen, die als voorbeeld IV zijn opgenomen.

$\frac{dQ}{dA}$ is berekend uit isothermen aan kokoskool bij 0° en 9.3° van Miss HOMFRAY.

$\frac{\Delta Q}{\Delta A}$ is bepaald aan berkehoutkool bij 0° door GREGG (*a*).

A	p_0° ber.	$p_{3.9°}$	$\frac{dQ}{dA}$ ber.	$\frac{\Delta Q}{\Delta A}$ gevonden bij A	
1.5	68	89	0.198	0.195	0 tot 3
3.5	171	216	0.171	0.209	3 „ 5.5
4.6	236	316	0.214		
5.6	294	386	0.200	0.205	5.5 „ 7.7
8.1	473	624	0.203	0.210	7.7 „ 13.5

VOORBEELD V— H_2O aan kool.

$\frac{dQ}{dA}$ is berekend uit isothermen van 0° en 20° aan suikerkool van COOLIDGE (*d*).

$\frac{\Delta Q}{\Delta A}$ is gevonden bij 0° aan kool van Fransche gasmaskers door KEYES.

A	p_0	$p_{20°}$	$\frac{dQ}{dA}$ ber.	$\frac{\Delta Q}{\Delta A}$ gevonden bij A	
0.41	0.23	0.76	0.423		
1.49	0.78	2.85	0.459	0.381	0 tot 20.6
4.21	1.48	5.5	0.465		
16.3	1.85	7.2	0.481	0.474	20.6 „ 60.7
191	2.77	11.6	0.507	0.472	60.7 „ 102.1
198	3.20	13.2	0.502	0.467	102.1 „ 143.8
208	4.00	16.8	0.508		

Bij de vergelijking van berekende en gevonden waarden aan verschillende soorten kool moeten we ons echter wel de lijnen voor aether in fig. VI herinneren. Ook in het bovenstaande

voorbeeld van H_2O aan kool blijkt wel, dat de algemeene gedaante van de berekende lijn dezelfde is als die van de gevondene. Dat wil echter niet zeggen, dat nu bij dezelfde A in beide gevallen dezelfde $\frac{dQ}{dA}$ voorkomt. Dit is ook niet te verwachten; want verschillende koolsoorten nemen bij verzadiging met een damp ook zeer verschillende hoeveelheden op; hun inwendig oppervlak en inwendig volume is verschillend. Dit maakt dat bij dezelfde A de relatieve verzadiging heel anders is. Noemen we de hoeveelheid, die bij de verzadigde dampspanning van 't adsorptief bij een bepaalde temperatuur opgenomen wordt, de capaciteit C van de kool, dan zouden we eigenlijk waarden van $\frac{dQ}{dA}$ moeten vergelijken niet bij dezelfde A, maar bij dezelfde $\frac{A}{C}$, of ook wel bij dezelfde p. Dit is tot nog toe slecht uitvoerbaar, daar de onderzoekers, die de adsorptiewarmte bepalen, gewoonlijk den druk niet of zeer onnauwkeurig meten.

Uit de berekende waarden zijn nu ook conclusies te trekken over den invloed van de temperatuur. In sommige gevallen is dit zeer eenvoudig. Bij argon aan kool (fig. X) of H_2 zijn de $\frac{dQ}{dA}$

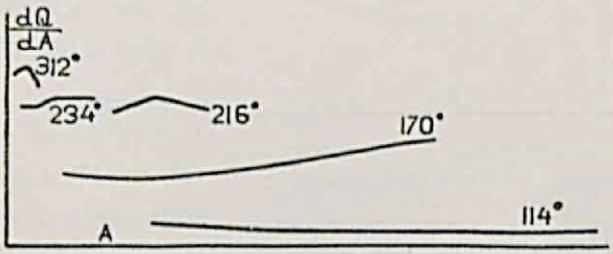


Fig. X - Argon aan kool

tegen A lijnen ongeveer recht en liggen ze bij hooger temperatuur steeds hooger (zie tab. IA, IIA). Voor eenzelfde A neemt $\frac{dQ}{dA}$ veel sterker toe dan de absolute temperatuur, althans onder 250° abs. Voor $A = \pm 50$ n.c.c. is bij argon $\frac{dQ}{dA}$ bij 114° (abs.)

0.025, bij 170° (abs.) 0.083, bij 215° (abs.) 0.161 cal per n. c.c.

(De opgegeven temperatuur is steeds het gemiddelde van die van de beide isothermen, waaruit de waarden berekend zijn).

$\frac{dQ}{dA}$ is hier ongeveer evenredig met de derde macht van de absolute temperatuur; bij hoogere temperaturen wordt het ± evenredig met de tweede macht.

Bij gassen, die sterker geadsorbeerd worden, zijn de verhoudingen dadelijk gecompliceerder. Zelfs bij N_2 aan kool treedt dit al op (fig. XI). Berekening uit TITOFF's isothermen levert voor de adsorptiewarmte, zoowel bij 233° (abs.) als bij 328° en 378° (abs.), lijnen, die beginnen met te stijgen en dan bij grooter A naderen tot een constante waarde, die voor hooger temperatuur hooger ligt (tab. IB, IIB). Hoe deze curven bij zeer kleine A loopen, is niet uit te maken. 't Is mogelijk, dat $\frac{dQ}{dA}$ bij A =0 veel hooger ligt, maar steil daalt en na een minimum stijgt, waarna dan het gevonden verloop volgt. Zoo is tenminste de gedaante van de lijn, die POLANYI en WELKE berekenden voor SO_2 aan kool. Zij bepaalden isothermen bij 0° en 5.3° C voor zeer kleine A aan kool, die 30 dagen bij 750° C. geëvacueerd was. De hieruit berekende curve voor de adsorptiewarmte heeft een scherp minimum bij A = 0.33 c.c. (zie fig. XII) en de waarde van $\frac{dQ}{dA}$ in 't minimum is lager dan de con-

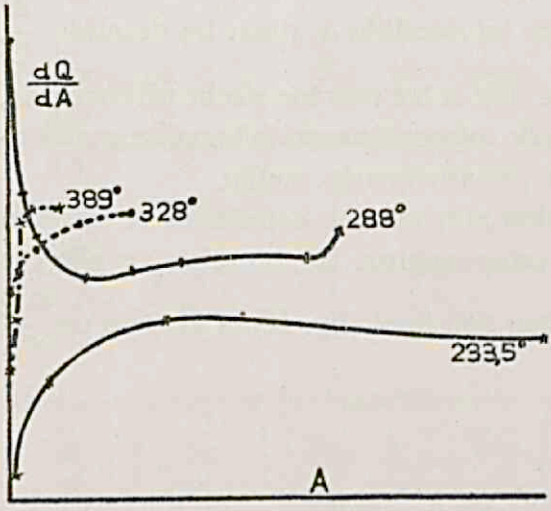


Fig. XI — N_2 aan *kokoskool* bij 4 temperaturen (berekend uit TITOFF's isothermen).

densatiewarmte van SO_2 (deze is in de fig. door een horizontale lijn aangegeven). Waren hier niet de zeer kleine concentraties ook bepaald, dan zou men den indruk krijgen van een curve, zooals die voor N_2 aan kool gevonden is.

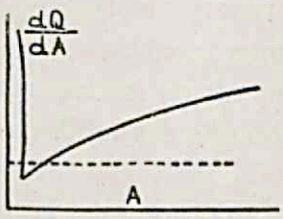


Fig. XII — SO_2 aan kool bij 2° en zeer kleine concentratie. (Stippellijn = condensatiewarmte SO_2).

Uit de figuur voor N_2 blijkt, dat bij grootere A de curven bij hoogere temperatuur hooger liggen, maar dat dit voor kleine A allerminst het geval is. Dat de temperatuurcoëfficient van de adsorptiewarmte van teeken verschillend kan zijn, als men deze bij verschillende concentraties bepaalt, komt nog sterker uit bij de curven voor aether aan kool, berekend uit de zeer nauwkeurige metingen van GOLDMANN en POLANYI (fig. XIII) (tab. IIID, zie ook IVc). De gedaante van de curven bij

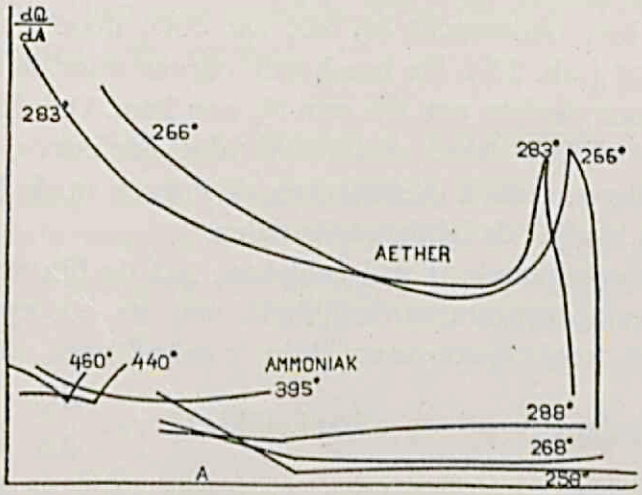


Fig. XIII — Aether aan kool, (berekend uit GOLDMANN en POLANYI). Ammoniak aan kool (berekend uit RICHARDSON). (De schaal is verschillend voor de beide gassen).

266° en 283° (abs.) is ongeveer dezelfde [vlak minimum, scherp maximum, daarna steil verval tot ± de condensatiewarmte van aether,] maar de curve is bij hooger temperatuur naar links en iets naar boven verschoven. Daar de lijnen elkaar twee maal snijden, verandert de temperatuurcoëfficient twee

maal van teeken. Een analoog beeld geven ook de andere dampen, als n. pentaan (zie fig. XVI, blz. 97), aethylchloride (tab. III) enz. Voor NH_3, berekend uit TITOFF's isothermen, (tab. IID) is alleen de verschuiving naar links merkbaar, daar bij grootere A's geen bepalingen zijn gedaan; uit de isothermen van RICHARDSON treedt ook het verschil in hoogte duidelijk aan den dag (zie fig. XIII) (tab. VB). Voor CO_2 treft zoowel bij TITOFF (tab. IIC) als bij RICHARDSON (tab. VA), hoe veel lager de adsorptiewarmte bij $\pm$ 235° (abs.) wordt. Voor A = 20 n.c.c. is (TITOFF) $\frac{dQ}{dA}$ bij 328° (abs.) = *0.299*, bij 288° (abs.) = *0.293*, bij 235° (abs.) = *0.140 cal.*

Invloed van de kritische temperatuur (304°) is niet merkbaar.

Bij de berekening uit isothermen aan SiO_2 enz. komt principieel niets nieuws voor den dag. Het grootste temperatuurgebied is hier onderzocht bij SO_2 aan SiO_2 door MC. GAVACK en PATRICK (tab. IX). De berekende curven voor de adsorptiewarmte doen denken aan die van N_2 aan kool. Ook hier vinden we, zoowel bij 206° (abs.) als bij 363° (abs.) een curve, die begint met te stijgen, terwijl daarentegen de curven in de buurt van 280° (abs.) alle dadelijk steil dalen.

Uit het voorgaande is wel gebleken, dat de lijn van fig. IX voor de temperatuurafhankelijkheid van de adsorptiewarmte van O_2 aan kool bij constante A in 't geheel geen uitzondering is. Voor iedere A zal de afhankelijkheid van $\frac{dQ}{dA}$ van T een eenigszins ander verloop hebben. Voor vele A's is er een traject, waar de adsorptiewarmte heel weinig verandert met T.

Naderen we echter de temperatuur, bij welke A de verzadigingshoeveelheid van de kool is, dan gaat $\frac{dQ}{dA}$ vrij steil stijgen (zie fig. XIII). Bij kleine A's kan de temperatuurcoëfficient van $\frac{dQ}{dA}$ zeer groot zijn; dit maakt, dat men in die

gevallen tusschen gevonden en berekende waarden voor $\frac{dQ}{dA}$, die niet bij precies dezelfde temperatuur liggen, geen overeenstemming verwachten mag. Ten onrechte wordt deze vergelijking toch dikwijls gemaakt.

Zetten we $\frac{dQ}{dA}$ in plaats van tegen A uit tegen p, dan zullen we in die gevallen, waar de isosteren evenwijdig loopen (fig. II, blz. 2) ook evenwijdige lijnen voor $\frac{dQ}{dA}$ vinden bij verschillende temperatuur. Immers, $\frac{dp}{dT}$ is daar constant; bij dezelfde p moeten de adsorptiewarmten dan met T^2, (of bij dezelfde $\frac{p}{RT}$ met T) evenredig zijn. Bij kleine drukken en bij drukken in de nabijheid van de verzadiging, is van een dergelijk regelmatig verloop echter geen sprake.

TABEL BEREKENDE WAARDEN

Zie inleiding tabel: Experimenteel bepaalde waarden.

De absolute temperatuur en de druk in m.m. Hg zijn opgegeven.

Tabel	I	is	berekend	uit	metingen	van Miss HOMFRAY.
„	II	„	„	„	„	„ TITOFF.
„	III	„	„	„	„	„ GOLDMANN en POLANYI.
„	IV	„	„	„	„	„ COOLIDGE (*d* en *b*).
„	V	„	„	„	„	„ RICHARDSON.
„	VI	„	„	„	„	„ PATRICK en LONG.
„	VII	„	„	„	„	„ PATRICK, PRESTON en OWENS.
„	VIII	„	„	„	„	„ RAMES RAY.
„	IX	„	„	„	„	„ MC. GAVACK en PATRICK.
„	X	„	„	„	„	„ KLOSKY en WOO.
„	XI	„	„	„	„	„ PEARCE en GOERGEN.

INDEX

(De cijfers verwijzen naar de tabellen)

Adsorptief	Adsorbens			
	kool	SiO_2	tin-oxyd	titania-gel
acetyleen			XIA	
aethaan			XIC	
aethylaether	IIIB, IVC			
aethylchloride	IIIC			
aethyleen	ID		XIB	
aethylformiaat	IVI			
ammoniak	IID, VB			
argon	IA			
benzol	IVB			
butaan		VI		XA
chloroform	IVG			
kooldioxyd	IF, IIF, VA	VIIA		
koolmonoxyd	IF			
methaan	IC			
methylacetaat	IVF			
methylalcohol	IVD			
methylchloride				XB
pentaan	IIIA			
stikstof	IB, IIB			
stikstofdioxyde		VIII		
stikstofoxydule		VIIB		
tetrachloorkoolstof	IVH			
water	IVA			
waterstof	IIA		XID	
zwaveldioxyd		IV		
zwavelkoolstof	IIIB, IVE			

TABEL Ia. — Argon aan kokoskool

Uit isothermen 145° (abs.) en 83° (abs.)

A_{ncc}	p 83° mm.	p 145°	$\frac{dQ}{dA}$ bij 114° (abs.)
15.8	4.6	19.6	0.025
65.6	17	42.8	0.016
76.9	379	820	0.013

uit isothermen 194.7° (abs.) en 145° (abs.)

A_{ncc}	p 145°	p 194.7°	$\frac{dQ}{dA}$ bij 170° (abs).
1.4	4.0	19.0	0.078
5.1	6.0	24.0	0.070
9.7	12.4	54.2	0.074
15.4	19.0	98.4	0.083
18.6	25.6	129.0	0.081
24.0	35.0	218.0	0.092
28.8	44.2	295	0.096
39.4	69.2	564	0.106
47.0	86.4	758	0.109

uit isothermen 195° (abs.) en 236° (abs.)

A_{ncc}	p 195°	p 236°	$\frac{dQ}{dA}$ bij 216° (abs.)
11.9	70.6	309.6	0.147
14.3	88.4	417.0	0.154
17.1	111.2	568.4	0.161
21.9	176.8	815.0	0.152

uit isothermen 194°.7 (abs.) en 273° (abs.)

A_{ncc}	$p_{194°7}$	$p_{273°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 234° (abs.)
1.6	8.0	97.5	0.150
3.8	19.0	230	0.150
5.1	24.0	319	0.156
9.7	54.2	727	0.156

uit isothermen 273° en 351° (abs.)

A_{ncc}	$p_{273°}$	$p_{351°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 312 °(abs.)
0.9	51	291.6	0.190
1.9	118	722.4	0.197
2.9	175	868.0	0.174

TABEL IB. — N_2 aan kokoskool.
uit isothermen 194°.7 en 244.5° (abs.)

A_{ncc}	$p_{194.7°}$	$p_{244.5°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 220° (abs.)
3.9	11	75	0.166
6.5	20	136	0.166
9.4	27.2	236	0.187
12.9	37.6	373	0.198
17.1	65.4	573	0.188

uit isothermen 244.5° en 273° (abs.)

A_{ncc}	$p_{244.5°}$	$p_{273°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 259° (abs).
3.9	75	197	0.200
6.5	136	351	0.197
9.4	236	590	0.190

uit isothermen 273° en 282.3° (abs.)

A_{ncc}	$p_{273°}$	$p_{282.3°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 278° (abs.)
1.5	68	89	0.198
3.5	171	216	0.171
4.6	236	316	0.214
5.6	294	386	0.200
8.1	473	624	0.203

TABEL Ic. — CH_4 (methaan) aan kokoskool

uit isothermen 255° en 240° (abs.)

A_{ncc}	$p_{240°}$	$p_{255°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 247°.5 (abs)
11.8	36	71.4	0.247
18.5	76	153.4	0.254
24.6	132	250.2	0.231
30.8	215	412.6	0.236
33.7	270	503.2	0.225

uit isothermen 255° en 273° (abs.)

A_{ncc}	$p_{255°}$	$p_{273°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 264° (abs)
6.9	33.6	67	0.236
17.8	144.4	274	0.219
23.5	228.8	451	0.232
26.4	288.0	578	0.239
29.1	362.0	702	0.227

uit isothermen 273° en 293° (abs.)

A_{ncc}	$p_{273°}$	$p_{293°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 283° (abs.)
6.9	67	132	0.240
11.4	134	260	0.235
14.1	191	362	0.226
17.8	274	527	0.232
30.7	358	685	0.230
33.5	451	854	0.228

uit isothermen 293° en 319°

A_{ncc}	$P_{293°}$	$P_{319°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 306° (abs.)
2.4	38	92	0.282
3.8	66	140	0.239
6.3	117	278	0.275
13.0	318	676	0.262

uit isothermen 319° en 351°

A_{ncc}	$P_{319°}$	$P_{351°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 335° (abs.)
2.4	92	184	0.215
3.8	140	321	0.257
6.3	278	556	0.215
7.8	347	707	0.221

uit isothermen 351° en 373°

A_{ncc}	$P_{351°}$	$P_{373°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 362° (abs.)
1.0	77	123	0.247
2.0	155	247	0.246
3.1	254	403	0.243
5.2	454	708	0.234

uit isothermen 373° en 455°

A_{ncc}	$P_{373°}$	$P_{455°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 414° (abs.)
0.3	38	313	0.387
1.3	153	626	0.258

TABEL ID. — Aethyleen C_2H_4 aan kokoskool.

uit isothermen 273° en 293°

A_{ncc}	$p_{273°\ mm}$	$p_{293°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 283° (abs)
36.7	70	177	0.329
39.8	93	228	0.318
46.4	168	426	0.330

uit isothermen 293° en 319°

A_{ncc}	$p_{293°}$	$p_{319°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 306° (abs.)
19.2	31	88	0.332
23.6	50	137	0.321
35.5	160	444	0.325
38.3	201	570	0.332

uit isothermen 319° en 351°

A_{ncc}	$p_{319°}$	$p_{351°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 335° (abs.)
19.2	88	260	0.336
23.6	137	407.5	0.338
28.0	209	639	0.346

uit isothermen 351° en 373°

A_{ncc}	$p_{351°}$	$p_{373°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 362° (abs.)
9.7	81	157	0.349
12.7	130	237	0.317
18.8	250	465	0.327

uit isothermen 373° en 405°

A_{ncc}	$p_{373°}$	$p_{405°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 389° (abs.)
11.8	210	477	0.343
14.4	297	678	0.345
17.3	403	887	0.330

uit isothermen 405° en 455°

A_{ncc}	$p_{405°}$	$p_{455°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 430° (abs.)
2.7	70	220	0.374
5.3	150	475	0.376
8.2	288	841	0.350

TABEL IE. CO aan kokoskool.
uit isothermen 194.7° en 239.4°

A_{ncc}	$p_{194.°7}$	$p_{239.°4}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 217° (abs.)
6.2	6	60	0.213
17.1	30	257.5	0.199
20.7	40	365	0.204
27.4	72	635	0.201

uit isothermen 239.4° en 244.5°

A_{ncc}	$p_{239.°4}$	$p_{244.°5}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 242° (abs.)
13.8	184	229	0.222
19.2	316	382	0.193
22.1	420	500	0.177
25.0	525	635	0.193
27.6	645	786	0.201

uit isothermen 244.5° en 273°

A_{ncc}	$p_{244.°5}$	$p_{273°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 258.8° (abs)
2.5	18	73	0.290
5.5	57	180	0.239
8.4	104	304	0.222
12.7	200	540	0.206
14.9	255	713	0.213
17.1	327	882	0.206

uit isothermen 273° en 293°

A_{ncc}	$p_{273°}$ mm	$p_{293°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 283° (abs.)
2.5	73	135	0.218
5.5	180	328	0.213
8.4	304	550	0.210

uit isothermen 293° en 319.2°

A_{ncc}	$p_{293°}$	$p_{319°.2}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 306.°1 (abs)
3.1	110	214	0.210
4.5	260	509	0.212
6.8	415	835	0.221

TABEL IF. — CO_2 aan kokoskool

uit isothermen 273° en 293°

A_{ncc}	$p_{273°}$	$p_{293°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 283° (abs.)
20.8	59.2	128	0.273
25.9	85.4	186	0.276
31.5	120	258	0.271
37.8	174	374	0.271
43.8	235	500	0.267

uit isothermen 293° en 319°

A_{ncc}	$p_{293°}$	$p_{319°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 306° (abs.)
6.5	29	71	0.285
12.7	63	158	0.293
20.8	128	311	0.283
25.9	186	446	0.278
31.5	258	626	0.282

uit isothermen 319° en 333°

A_{ncc}	$p_{319°}$ mm	$p_{333°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 326° (abs.)
15.0	197	304	0.292
20.1	294	475	0.322
24.7	411	726	0.382

uit isothermen 319° en 351°

A_{ncc}	$p_{319°}$	$p_{351°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 335° (abs.)
6.4	70	180	0.293
9.4	121	268	0.246
12.5	151	383	0.288
15.3	200	503	0.286

uit isothermen 351° en 373°

A_{ncc}	$p_{351°}$	$p_{373°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 362° (abs.)
3.2	72	127	0.299
4.6	117	193	0.264
6.2	176	283	0.250
9.1	255	441	0.289
12.1	365	648	0.303
14.7	479	810	0.277

uit isothermen 373° en 405°

A_{ncc}	$p_{373°}$	$p_{405°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 389° (abs.)
5.7	251	492	0.281
8.3	391	768	0.282

uit isothermen 373° en 455°

A_{ncc}	$p_{373°}$	$p_{455°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 414° (abs.)
1.3	50	251	0.296
2.5	98	488	0.294
3.6	149	736	0.293

TABEL IIA. — H_2 aan kokoskool.

uit isothermen 194° en 273°

A_{ncc}	$p_{194°\,mm}$	$p_{273°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 233°.5 (abs.)
0.0586	7.9	25	0.068
0.1480	19.0	66.5	0.074
0.5310	67.5	247.5	0.077
1.1214	141.9	530	0.078

uit isothermen 273° en 353°

A_{ncc}	$p_{273°}$	$p_{353°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 313° (abs.)
0.0446	19.5	73.9	0.142
0.1097	47.2	183.1	0.145
0.2538	113	454.0	0.148
0.4011	182	727.3	0.148

TABEL IIB. — N_2 aan kokoskool

uit isothermen 194° en 273°

A_{ncc}	$p_{194°}$	$p_{273°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 233.5° (abs)
0.145	1.5	5.6	0.078
0.894	4.6	35.4	0.121
3.468	12.5	150	0.148
12.042	66.4	694	0.139

uit isothermen 273° en 303°

A_{ncc}	$p_{273°}$	$p_{303°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 288° (abs.)
0.082	2.8	8.6	0.274
0.227	8.8	20.3	0.204
0.766	30.4	64.5	0.184
1.718	73.2	144.6	0.166
2.764	118.6	239.6	0.172
3.875	170	347.6	0.175
6.646	315.6	650.0	0.176
7.490	350.4	752.3	0.187

uit isothermen 303° en 353°

A_{ncc}	$p_{303°}$	$p_{353°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 328° (abs.)
0.082	8.6	20	0.160
0.227	20.3	51.2	0.175
0.766	64.5	167.2	0.180
1.718	144.6	399.2	0.192
2.764	239.6	669	0.195

uit isothermen 353° en 424.5°

A_{ncc}	$p_{353°}$	$p_{424°5}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 389° (abs.)
0.0371	9.7	18.9	0.124
0.0754	19	41.8	0.146
0.1416	33.6	83.4	0.169
0.3168	69.4	194.4	0.191
0.5052	108	316.1	0.199
1.172	264	770.7	0.199

TABEL IIc. — CO_2 aan kokoskool

uit isothermen 196.5° en 273°

A_{ncc}	$p_{196°5\,mm}$	$p_{273°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 235° (abs.)
15.26	0.3	25.8	0.139
41.50	1.8	190	0.145
50.24	5.2	315.9	0.128
61.37	11.0	589.1	0.121
65.85	14.2	755.1	0.124

uit isothermen 273° en 303°

A_{ncc}	$p_{273°}$	$p_{303°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 288° (abs.)
1.82	1.2	5.3	0.363
4.02	3.6	14.7	0.344
10.29	14.2	50.7	0.311
19.72	41.8	138.5	0.293
28.87	89.6	283.3	0.281
38.14	155	498.1	0.285
44.93	234	758.6	0.287

uit isothermen 303° en 353°

A	$p_{303°}$	$p_{353°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 328° (abs.)
0.507	1.3	7.8	0.339
1.82	5.3	31.0	0.335
4.02	14.7	78.0	0.316
10.29	50.7	256	0.307
19.72	138.5	672	0.299

uit isothermen 353° en 424.°5

A	$p_{353°}$	$p_{424°5}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 389° (abs.)
0.146	2	16.1	0.387
0.378	6	36.6	0.336
0.720	12	68.1	0.322
1.605	28	154.5	0.317
3.154	57	319.4	0.320
4.25	82.6	447.5	0.314
5.78	119.2	525.2	0.275
7.46	167	747.7	0.278

TABEL IID. — NH_3 aan kokoskool

uit isothermen 249.°5 en 273°

A_{ncc}	$P_{249.5°}$	$P_{273°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 261° (abs.)
5.5	0.3	2.6	0.563
17.2	2.9	12.4	0.379
45.0	16.3	49.4	0.289
119.3	112.2	332	0.283

uit isothermen 273° en 303°

A	$P_{273°}$	$P_{303°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 288° (abs.)
8.64	4.4	20.5	0.376
19.8	15.4	62.0	0.340
40.4	43.2	151.3	0.305
60.0	75.6	269.1	0.310
77.0	124	408.2	0.291
103.5	225	785.4	0.305

uit isothermen 303° en 353°

A	$P_{303°}$	$P_{353°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 328° (abs.)
2.62	1.2	14	0.465
3.78	4.0	27.8	0.367
6.72	13.5	76.2	0.328
8.64	20.5	115	0.327
16.85	50.8	279.6	0.323
24.03	80.0	431.2	0.319
38.59	143.8	762.9	0.316

uit isothermen 353° en 424.5°

A_{ncc}	$p_{353°}$	$p_{424.5°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 389° (abs.)
1.02	1.6	16.6	0.434
2.10	8.8	64.8	0.371
3.98	30.0	176.2	0.329
5.47	53.4	286.0	0.311
7.20	86.0	432.7	0.300
8.86	120.0	576.8	0.291
10.46	151.4	721.8	0.290

TABEL IIIA. — n. pentaan aan kool

uit isothermen 209.3° en 257.7°

A	$p_{209°.3}$	$p_{257°.7}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 233.5° (abs.)
100.2	0.024	3.6	0.494
112.1	0.067	8.6	0.478
122.6	0.233	50.0	0.529
124.3	0.288	72.3	0.544

uit isothermen 257.7° en 273°

A	$p_{257°.7}$	$p_{273°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 265.4° (abs.)
46.8	0.034	0.1405	0.582
67.6	0.25	0.89	0.521
81.7	0.83	2.5	0.452
90.2	1.6	5.0	0.467
105.0	5.0	14.6	0.439
112.8	9.1	29.2	0.478
116.0	13.2	45.4	0.507
118.8	20.0	80.7	0.572
121.7	39.3	161.0	0.578

uit isothermen 273° en 278.2°

A_{ncc}	$p_{273°}$	$p_{278°.2}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 275.6° (abs.)
81.7	2.5	3.9	0.571
90.2	5.0	7.4	0.503
105.0	14.6	21	0.467
116.0	45.4	68	0.519
118.8	80.7	126	0.572

uit isothermen 273° en 293.5°

A	$p_{273°}$	$p_{293°.5}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 283.2° (abs.)
37.6	0.0533	0.284	0.579
50.6	0.203	0.99	0.548
67.6	0.89	3.86	0.508
90.2	5.0	21.2	0.500
105.0	14.6	55.6	0.463
112.8	29.2	138	0.538
116.0	45.4	254	0.596
118.8	80.7	390	0.545

TABEL IIIB. Zwavelkoolstof aan kool

uit isothermen 257.7° en 273°

A	$p_{257.°7}$	$p_{273°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 265.4° (abs.)
42.4	0.065	0.228	0.511
63.8	0.245	0.761	0.462
95.2	0.849	2.46	0.504
117.2	1.64	4.56	0.416
150.3	3.77	10.5	0.417
183.9	9.7	28.0	0.427
195.7	18.9	54.0	0.427

uit isothermen 273° en 293°

A_{ncc}	$P_{273°}$	$P_{293°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 283° (abs.)
21.7	0.0294	0.154	0.573
42.2	0.226	0.931	0.490
63.2	0.74	2.78	0.458
93.4	2.3	8.20	0.440
114	4.3	14.5	0.421
143.8	9.1	29.0	0.401
171.6	17.2	57.0	0.415
189.5	35	114.8	0.411
202.0	94	271.3	0.367

TABEL IIIc. — Aethylchloride aan kool

uit isothermen 257.7° en 273°

A	$P_{257.7°}$	$P_{273°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 265.4° (abs)
16.1	0.0177	0.065	0.530
22.9	0.0479	0.175	0.528
40.5	0.289	0.896	0.461
66.6	1.410	3.99	0.424
119.9	12.02	30.5	0.379
131.1	17.81	47.0	0.395
150.1	35.6	91.3	0.384
161.5	58.4	168.	0.430
168.1	105.7	304	0.430
170.1	131.1	316	0.342

uit isothermen 273° en 293°

A_{ncc}	$P_{273°}$	$P_{293°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 283° (abs.)
9.26	0.014	0.0678	0.559
20.8	0.135	0.552	0.499
49.2	1.61	5.60	0.442
91.1	11.2	35.8	0.412
114.6	26.7	82.7	0.400
127.0	41.2	124.8	0.423
141.9	68.2	204.2	0.388
152.9	101.7	311.1	0.396
158.8	138	448.0	0.417

TABEL IIID. — Aethylaether aan kool

uit isothermen 257.7° en 273°

A	$P_{258°}$	$P_{273°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 265.4° (abs)
37.3	0.0175	0.0848	0.643
46.3	0.0502	0.215	0.592
68.0	0.375	1.3	0.506
89.5	1.980	6.3	0.471
107.8	7.53	24.1	0.474
113.0	12.21	42.5	0.508
117.2	23.7	100.5	0.588
119.8	43.7	174.6	0.564
122.4	78.0	184.8	0.351

uit isothermen 273° en 293°

A	$P_{273°}$	$P_{293°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 283° (abs.)
23.8	0.0125	0.0844	0.676
46.0	0.212	0.980	0.542
66.8	1.295	5.01	0.479
107.2	23.0	91.6	0.490
111.0	33.5	152.8	0.538
113.0	42.6	216.2	0.575
114.7	58.5	235.5	0.493
118.1	128.2	373.4	0.378

TABEL IVA. — Water aan suikerkool

A_{ncc}	$p_{243°}$	$p_{273°}$	$p_{293°}$	$p_{334°}$	$p_{373°}$	$p_{429°}$
0.41	0.0175	0.23	0.76	5.8	20.5	76
1.49	0.066	0.78	2.85	19.5	74	257
4.21	0.125	1.48	5.5	45	173	710
16.3	0.16	1.85	7.2	68	330	1500
191	0.22	2.77	11.6	120	760	
198	—	3.20	13.2	142		
208	0.28	4.00	16.8			

(De isosteren zijn overgenomen uit Coolidge (d,) blz. 715 table III).

Hieruit volgt voor $\frac{dQ}{dA}$:

A_{ncc}	$\frac{dQ}{dA}$ bij 258°	283°	313.5°	353.5°	401°
0.41	0.505	0.423	0.428	0.357	0.332
1.49	0.484	0.459	0.409	0.377	0.315
4.21	0.484	0.465	0.443	0.381	0.357
16.3	0.479	0.481	0.475	0.447	0.383
191	0.496	0.507	0.494	0.522	
198	—	0.502	0.502		
208	0.521	0.508			

De metingen over organische dampen aan kokoskool van COOLIDGE strekken zich uit over een groot temperatuurgebied; ze zijn echter niet zoo nauwkeurig als die van GOLDMANN EN POLANYI (tabel III).

De adsorptiewarmten zijn ten deele berekend uit de isosteren, die COOLIDGE zelf uit zijn metingen interpoleerde en publiceerde in J. Am. Chem. Soc. **46** 596 (1924); ten deele uit de oorspronkelijke cijfers, die COOLIDGE per brief mededeelde.

Deze laatste zijn alleen daar voor de berekening gebruikt, waar een nauwkeuriger waarde voor de adsorptiewarmte verwacht kon worden, door dichter bij elkaar liggende tempera-

turen te nemen en door het aantal interpolaties zoo veel mogelijk te beperken. Waarden uit COOLIDGE's isosteren berekend zijn met * gemerkt.

De derde decimaal van $\frac{dQ}{dA}$ en de drukken blijven achterwege.

TABEL IVB. — Benzol aan kool

tusschen 273° en 333° *	
A_{ncc}	$\frac{dQ}{dA}$ bij 303° (abs.)
25	0.65
50	0.61
75	0.58
100	0.56

tusschen 333° en 423° *	
A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 378° (abs.)
5	0.74
25	0.64
50	0.59
75	0.56

tusschen 420°.5 en 489°	
A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 454° (abs.)
6.3	0.73
10.8	0.72

tusschen 489° en 576°	
A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 532.5°
0.8	0.85
1.9	0.79
2.6	0.76
7.1	0.69

TABEL IVC. — Aethylaether aan kool

tusschen 273° en 306°	
A_{ncc}	$\frac{dQ}{dA}$ bij 289.5° (abs.)
57	0.60
78	0.56
86	0.60
91	0.53
106	0.47

tusschen 306° en 332°	
A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 319° (abs.)
32	0.64
58	0.49
90	0.54

tusschen 332° en 372°	
A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 352° (abs.)
21	0.63
32	0.57
58	0.51

tusschen 372° en 420°	
A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 396° (abs.)
14	0.69
21	0.64
32	0.59
57	0.53

tusschen 420° en 489°	
A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 454°.5 (abs.)
8	0.79
14	0.63
21	0.60
31	0.57

tusschen 489° en 576°	
A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 532.5° (abs.)
1.1	1.14
2.2	1.03
3.1	0.96
5.9	0.76
7.7	0.69
14	0.79
20	0.67
22.4	0.59

TABEL IVD. — Methylalcohol aan kool

tusschen 273° en 306.3°	
A_{ncc}	$\frac{dQ}{dA}$ bij 289.6° (abs.)
30	0.62
65	0.56
126	0.53
173	0.50
194	0.47
220	0.52
237	0.52
241	0.50
251	0.46

tusschen 323° en 373° *	
A_{ncc}	$\frac{dQ}{dA}$ bij 348° (abs.)
10	0.71
20	0.58
30	0.55
100	0.50
150	0.49

tusschen 373° en 423° *	
A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 398° (abs.)
5	0.88
10	0.71
20	0.56
30	0.52
100	0.48

TABEL IVe. — Zwavelkoolstof aan kool

tusschen 273° en 333° *	
A_{ncc}	$\frac{dQ}{dA}$ bij 303° (abs.)
25	0.53
75	0.48
150	0.46

tusschen 333° en 423° *	
A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 378° (abs.)
5	0.56
25	0.51
75	0.47
100	0.45

tusschen ± 422° en 489°	
A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 455.5° (abs.)
2.1	0.61
3.2	0.58
4.1	0.55
10	0.48
15	0.42

tusschen 489° en 576.8°	
A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 533° (abs.)
3.1	0.58
8.1	0.44
20	0.55

TABEL IVf. — Methylacetaat aan kool

tusschen 273° en 373° *	
A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 323° (abs.)
50	0.58
75	0.56
100	0.55

TABEL IVG. — Chloroform aan kool

tusschen 273° en 317.8°		tusschen 317.8° en 372°	
A_{ncc}	$\frac{dQ}{dA}$ bij 295.4° (abs.)	A_{ncc}	$\frac{dQ}{dA}$ bij 344.9° (abs.)
71	0.55	47	0.55
94	0.55	67	0.54
103	0.45	70	0.55
118	0.56	95	0.55
123	0.46		

TABEL IVH. — Tetrachloorkoolstof aan kool

tusschen 273° en 317.6°		tusschen 317.6° en 371.6°	
A_{ncc}	$\frac{dQ}{dA}$ bij 295.3° (abs.)	A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 344°.6° (abs.)
75	0.58	44	0.52
88	0.58	66	0.57
		73	0.59
		81	0.56

TABEL IVI. — Aethylformiaat aan kool

tusschen 273° en 317.7°		tusschen 317.7° en 371.8°	
A_{ncc}	$\frac{dQ}{dA}$ bij 295°.35 (abs.)	A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 344.75° (abs.)
59	0.61	26	0.61
76	0.55	43	0.58
95	0.55	59	0.52
123	0.52	76	0.55
		96	0.53

TABEL V. — De metingen van RICHARDSON bestrijken een zeer groot temperatuur en drukgebied. Ze zijn echter niet zeer nauwkeurig, daar R. zijn kool bij te lage temperatuur (400°) ontgaste, en de druk meerdere procenten verschilde, naar gelang R. bij stijgende of dalende temperatuur werkte.

Daarom zijn alleen de waarden voor A en $\frac{dQ}{dA}$, en deze slechts in 2 decimalen opgegeven.

TABEL VA. — CO_2 aan kokoskool

uit isothermen 209° en 219°

A_{ncc}	$\frac{dQ}{dA}$ bij 214° (abs.)
44	0.17
64	0.11
87	0.08
99	0.17
104	0.17

uit isothermen 230° en 243°

A_{ncc}	$\frac{dQ}{dA}$ bij 236.5° (abs.)
22	0.26
43	0.23
63	0.18
82	0.26
88	0.29

uit isothermen 243° en 253°

A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 248° (abs.)
12	0.25
22	0.33
43	0.28
61	0.28
80	0.27

uit isothermen 263° en 273°

A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 268° (abs.)
11	0.22
21	0.27
41	0.28
56	0.33
71	0.25

uit isothermen 273° en 283°

A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 278° (abs.)
11	0.28
21	0.32
40	0.29
62	0.26
68	0.25
71	0.29

uit isothermen 388° en 403°

A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 395.5° (abs.)
6	0.34
10	0.36
16	0.58

uit isothermen 403° en 418°

A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 410.5° (abs.)
4	0.34
7	0.32
10.6	0.36
11.1	0.59
12.5	0.67

TABEL VB. — NH_3 aan kokoskool

uit isothermen 253° en 263°

A_{ncc}	$\frac{dQ}{dA}$ bij 258° (abs.)
26	0.36
46	0.15
69	0.15
91	0.13
113	0.13
134	0.21

uit isothermen 263° en 273°

A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 268° (abs.)
26	0.28
46	0.18
68	0.18
90	0.19
111	0.21
128	0.28
141	0.28

uit isothermen 283° en 293°

A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 288° (abs.)
26	0.27
45	0.22
66	0.27
87	0.28
105	0.33
128	0.29

uit isothermen 313° en 328°

A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 320.5° (abs.)
13	0.35
25	0.35
43	0.30
63	0.33
96	0.34

uit isothermen 328° en 343°

A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 335.5° (abs.)
12	0.34
23	0.37
53	0.36
76	0.35
91	0.34

uit isothermen 373° en 388°

A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 380.5° (abs.)
11	0.35
20	0.32
32	0.31
42	0.29
50	0.30

uit isothermen 388° en 403°

A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 395.5° (abs.)
9	0.43
16	0.37
25	0.34
31	0.32
36	0.33
43	0.36

uit isothermen 433° en 448°

A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 440.5° (abs.)
7	0.37
12	0.37
18	0.34
22	0.45

uit isothermen 448° en 473°

A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 460.5° (abs.)
5	0.44
8	0.42
11	0.39
14	0.35
15	0.40

TABEL VI — Butaan aan SiO_2 gel ($\pm$ 3.5 % H_2O)

uit isothermen 273° en 303°

A	P 273°	P 303°	$\frac{dQ}{dA}$ bij 288° (abs.)
3.8	7.41	28	0.325
10.6	32.89	110	0.295
20.7	86.85	272	0.279
35.2	167.13	512	0.273

uit isothermen 303° en 313°

A	P 303°	P 313°	$\frac{dQ}{dA}$ bij 308° (abs.)
3.1	19.45	34.5	0.481
6.3	51.03	81.0	0.388
8.0	77.20	114.5	0.331
14.6	169.4	250.0	0.327
15.4	187.2	268.5	0.303
21.8	287.3	410	0.299
32.1	456.2	637	0.280

uit isothermen 313° en 373°

A	P 313°	P 373°	$\frac{dQ}{dA}$ bij 343° (abs.)
1.9	18	145.39	0.360
3.4	40	294.66	0.344
6.2	80.5	566.89	0.336
7.5	103.5	696.46	0.329

TABEL VIIA. — CO_2 aan SiO_2 gel ($\pm$ 1.3 % H_2O)

uit isothermen 273° en 293°

A	P 273°	P 293°	$\frac{dQ}{dA}$ bij 283°[1] (abs.)
1.45	68.82	163.5	0.31
2.8	149.88	319	0.27
3.4	182.11	390	0.27
4.6	259.78	545	0.26

uit isothermen 293° en 303°

A	P 293°	P 303°	$\frac{dQ}{dA}$ bij 298° (abs.)
0.62	61.28	77.5	0.18
1.57	162.81	229	0.27
2.7	297.32	420	0.27
3.9	456.64	622.5	0.24

uit isothermen 303° en 313°

A	P 303°	P 313°	$\frac{dQ}{dA}$ bij 308° (abs.)
0.62	77.5	97.29	0.19
1.4	201.5	257.12	0.20
2.1	326	408.82	0.19
2.7	423.5	549.99	0.22
3.2	505	625.44	0.18

[1]) Daar dubbelbepalingen ver uit elkaar liggen, worden maar 2 decimalen opgegeven.

TABEL VIIB. — N_2O aan SiO_2 gel (± 1.4 % H_2O)

uit isothermen 273° en 293°

A	P 273°	P 293°	$\frac{dQ}{dA}$ bij 283° (abs.)
1.9	107	189.31	0.20
3.1	182.5	344.05	0.22
3.7	225	453.46	0.25
4.0	238	496.46	0.26

uit isothermen 293° en 303°

A	P 293°	P 303°	$\frac{dQ}{dA}$ bij 298° (abs.)
0.77	68.90	111.6	0.38
1.9	189.31	277.8	0.30
3.1	344.05	463.2	0.23

uit isothermen 303° en 313°

A	P 303°	P 313°	$\frac{dQ}{dA}$ bij 308° (abs.)
0.71	109.8	207.19	0.53
0.99	148.8	308.55	0.61
1.6	235.8	457.07	0.56
2.0	286.8	550.68	0.55

TABEL VIII — N_2O_4 aan SiO_2 gel (± 6 % H_2O)

De geadsorbeerde hoeveelheid A′ is opgegeven in mgr. per gram gel. Daar het moleculair gewicht van N_2O_4 met de temperatuur verandert, is omrekenen tot n.c.c. bezwaarlijk.

uit isothermen 288° en 330°

$A'_{mgr.}$	$p_{288°}$	$p_{330°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 309° (abs.)
41.4	1.0	11	0.481
64.2	2.5	30	0.498
95.9	5.0	88	0.575
121.7	7.5	150	0.600
157.8	13.7	270	0.597
178.0	18.8	351	0.587
196.5	25.0	450	0.579
204.6	28.6	490	0.569

uit isothermen 330° en 353°

$A'_{mgr.}$	$p_{330°}$	$p_{353°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 341.5° (abs.)
41.4	11	44.0	0.783
64.2	30	101.6	0.689
95.9	88	234.4	0.553
121.7	150	338.0	0.459

uit isothermen 353° en 373°

$A'_{mgr.}$	$p_{353°}$	$p_{373°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 363° (abs.)
18.4	10.0	30	0.641
35.6	32.6	88	0.579
48.9	60.0	150	0.534
68.5	115.0	270	0.498
80.7	151.0	351	0.492
93.8	205.8	450	0.456
99.2	230.0	490	0.441

TABEL IX — SO_2 aan SiO_2 gel

uit isothermen 193° en 219°

A_{ncc}	$p_{193°}$	$p_{219°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 206° (abs.)
50.3	0.13	1.3	0.332
98.8	0.58	7.4	0.363
148	1.65	19	0.352
182	3.05	32.2	0.339
207	4.60	44.0	0.325
230	8.30	56.0	0.275

uit isothermen 238.6° en 273°

A	$p_{238.6°}$	$p_{273°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 255.8° (abs.)
53.3	4.22	42.2	0.387
81.5	13.85	112	0.351
108.2	29.02	219.6	0.340
137.2	50.07	364.6	0.334
162.6	73.45	514.0	0.327
192.7	116.62	720	0.306

uit isothermen 273° en 303°

A	$p_{273°}$	$p_{303°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 288° (abs.)
11.8	0.8	9.50	0.614
25.7	8.4	40.56	0.390
36.5	18.4	82.32	0.372
47.8	32.0	141.46	0.369
61.3	58.6	241.77	0.351
77.5	100	408.02	0.349
99.3	182	702.40	0.335

uit isothermen 330° en 353°

A_{ncc}	$p_{330°}$	$p_{353°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 341.5° (abs.)
4.5	12	47.0	0.612
16.7	70.4	192.19	0.451
18.7	83.2	224.73	0.446
27.7	191.4	407.88	0.339
34.2	286	575.32	0.313
37.4	344	671.95	0.300

uit isothermen 353° en 373°

A	$p_{353°}$	$p_{373°}$	$\frac{dQ}{dA}$ bij 363° (abs.)
6.6	71.6	105.88	0.228
12.0	134.6	229.93	0.312
17.8	208	397.00	0.377
22.0	268.2	544.20	0.413
24.6	342	671.50	0.393

TABEL X — Adsorbens: titania gel.

A. Butaan

uit isothermen 273° en 308°

A_{ncc}	$\frac{dQ}{dA}$ bij 290.5° (abs.).
12.7	0.33
15.2	0.33

B. Methylchloride

uit isothermen 298° en 318°

A_{ncc}	$\frac{dQ}{dA}$ bij 308° (abs.).
17.6	0.29
21.0	0.29
21.9	0.31

TABEL XI — Adsorbens: tinoxyde

De adsorptiewarmte varieert sterk met de voorgeschiedenis en het watergehalte van het tinoxyde.

A. C_2H_2 aan tinoxyde
uit isothermen 273° en 351.5°

A_{ncc}	$\frac{dQ}{dA}$ bij 312° (abs.)
0.073	0.17
0.108	0.16
0.141	0.17
0.174	0.15
0.254	0.15

B. C_2H_4 aan tinoxyde
uit isothermen 273° en 351.5°

A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 312° (abs.)
0.071	0.19
0.131	0.19

uit isothermen 351.5° en 373°

A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 362° (abs.)
0.020	0.19
0.038	0.20
0.057	0.16
0.084	0.20
0.112	0.25

C. C_2H_6 aan tinoxyde
uit isothermen 273° en 351.5°

A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 312° (abs.)
0.86	0.18
1.49	0.18

uit isothermen 351.5° en 373°

A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 362° (abs.)
0.019	0.43
0.036	0.45
0.054	0.39
0.070	0.38
0.090	0.32
0.107	0.30
0.136	0.27

D. H_2 aan tinoxyde
uit isothermen 273° en 351.5°

A	$\frac{dQ}{dA}$ bij 312° (abs.)
0.006	0.075
0.009	0.075
0.018	0.099

HOOFDSTUK III

TOESTAND VAN DE GEADSORBEERDE PHASE

De uitdrukking „geadsorbeerde phase" kan op tweeërlei manier tot foutieve conclusies aanleiding geven. In de eerste plaats: een phase in den zin, dien de gewone phasenleer daaraan hecht, is de adsorptielaag niet. Hebben we kool in evenwicht met damp, dan zijn er twee componenten en 't systeem heeft twee vrijheden, kan dus maar twee phasen hebben. Ook aan den eisch, dat het evenwicht onafhankelijk zij van de hoeveelheid van een phase, zou anders niet voldaan zijn. We kunnen n.l. de hoeveelheid adsorptielaag niet onafhankelijk varieeren. Zoodra we dus de phasenleer willen toepassen, moeten we de kool met de geadsorbeerde laag samen beschouwen als één phase van variabele samenstelling, zooals ook een oplossing dat is.

In de tweede plaats: verstaan we onder phase niet anders dan een complex identieke ruimte-eenheden (waarbij de eenheid zeer klein moet worden gedacht) dan vormt de adsorptielaag niet alleen een aparte phase, maar kan er zelfs twee (of meer) herbergen.

EHRENFEST heeft de condities nagegaan voor het evenwicht tusschen ruimtelijke en tweedimensionale phasen, zooals die als monomoleculaire adsorptielagen op grensvlakken voorkomen.

EHRENFEST beschouwde het geval van een vetzuurlaag op water, waarbij het vetzuur merkbaar oplosbaar was in 't water, maar in den damp praktisch niet voorkwam. De temperatuur was zoo, dat het vetzuur vast en gasvormig kon zijn. Dan is uit het feit, dat de vrije energie een minimum moet zijn bij con-

stante T, V (totaalvolume) en Ω (oppervlak van 't water) af te leiden, dat de druk van de beide tweedimensionale phasen gelijk moet zijn. Onder „druk" van een tweedimensionale phase wordt verstaan $-\frac{\delta\psi}{\delta\omega}$, als ω het oppervlak van de massa-eenheid is, in analogie met den druk van een ruimtelijke phase $-\frac{\delta\psi}{\delta v}$, waarin v het volume van de massa-eenheid is. Thermodynamisch is echter geen verband af te leiden tusschen den twee- en den driedimensionalen druk; alleen de thermodynamische potentialen per massa-eenheid zijn in alle phasen gelijk.

Bij zeer kleine geadsorbeerde hoeveelheid zal de monomoleculaire laag in gastoestand zijn: d.w.z. de moleculen zijn vrij beweeglijk over het oppervlak. Bij vermeerdering van de hoeveelheid zal in de laag eerst vast en gas coëxisteeren, daarna zal alles vast worden. Het coëxistentietraject zal alleen dan een meetbare grootheid zijn, wanneer het oppervlak heel groot is.

Mutatis mutandis is deze beschouwing volkomen van toepassing op de adsorptie van een damp aan kool of een ander adsorbens. Het adsorptief komt in de eene ruimtelijke phase (den damp) wel, in de andere (de kool) niet voor. In de meeste gevallen zullen we niet met een vast-gas coëxistentie, maar met een vloeistof-gas evenwicht in de adsorptielaag te maken hebben.

Dat een adsorptief onder zijn kritische temperatuur zich op de kool in vloeibaren toestand bevindt, wordt wel door de meeste onderzoekers aangenomen, maar over den druk, die in de adsorptielaag heerscht, en over de dikte van de laag, loopen de meeningen zeer uiteen.

Wat den druk betreft, bestaan er schattingen zoowel van 30 000 atmosferen, als van een negatieven druk.

Lamb en Coolidge berekenden de netto adsorptiewarmte (d.i. de bevochtigingswarmte = adsorptiewarmte verminderd

met condensatiewarmte) per volume-eenheid vloeistof, en zij vonden, dat deze voor de verschillende stoffen, die ze onderzochten, ongeveer gelijk is. Dit beteekent dat, wanneer de holten van de kool zich met vloeistof vullen, de netto adsorptiewarmte per volume, dat gevuld wordt, ongeveer dezelfde is, onverschillig welke van de onderzochte vloeistoffen gebruikt wordt. Deelen LAMB en COOLIDGE nu deze netto adsorptiewarmte door de compressiewarmte per atmosfeer van dezelfde vloeistofhoeveelheid, dan moet dit quotient den druk leveren, waaronder de adsorptielaag staat. Deze blijkt voor de verschillende vloeistoffen zeer dicht bij elkaar te liggen, en schommelt tusschen 28 000 en 37 000 atmosferen. De compressiewarmte bij zoo groote drukken is niet steeds nauwkeurig bekend; dit kan ook nog een oorzaak van 't onderlinge verschil zijn.

Er zijn meer argumenten, die de voorstanders van een hoogen druk in de adsorptielaag hebben aangevoerd:

1°. Vergelijken we de volumina van verschillende vloeistoffen, die 1 gram van de kool, die LAMB en COOLIDGE gebruikten, bij 0° en verzadiging opneemt, dan verschillen deze volumina onderling niet veel. Het grootste volume hoort bijna steeds bij de vloeistof met de grootste compressibiliteit. In de onderstaande tabel is V het opgenomen vloeistofvolume en C de compressibiliteit (gemiddeld tusschen 1 en 500 atmosferen). Op een enkele uitzondering na loopen deze waarden parallel; dit wijst er op, dat de vloeistof zich onder den hoogen druk laat comprimeeren tot een identiek volume.

	V	C	S	V + S
water	0.424 cc.	41×10^{-6}	0.543	0.967
tetrachloorkoolstof	0.435	73	—	—
chloroform	0.442	70	0.502	0.944
zwavelkoolstof	0.450	66	0.486	0.936
methylalcohol	0.450	80	—	—
aethylformiaat	0.454	—	—	—
benzol	0.467	67	0.498	0.965
aceton	0.490	73	—	—
aethylaether	0.494	107	0.472	0.962

2°. Volgens bepalingen van HARKINS en EWING, WILLIAMS(e), CUDE en HULETT schijnt het soortelijk volume van kool een ander te zijn, wanneer het in een andere pyknometervloeistof bepaald wordt. Hoe grooter de compressibiliteit van de vloeistof is, des te kleiner is het specifiek volume, dat voor de kool gevonden wordt. Dit laatste staat in bovenstaande tabel onder S.

De verklaring ligt voor de hand: hoe meer compressibel de vloeistof is, des te grooter is het verschil tusschen het ware vloeistofvolume en dat wat in rekening gebracht wordt; des te kleiner valt dus het specifiek volume van de kool uit. Uit de tabel blijkt dat in 't algemeen S kleiner is, naarmate V en C grooter zijn, en dat V + S ongeveer constant is.

3°. De netto adsorptiewarmte van water aan kool bij 0° is volgens KEYES' bepalingen negatief. De dichtheid van water van 0° wordt grooter bij temperatuurverhooging, de compressiewarmte is dus negatief. Ook hier kan dus de netto adsorptiewarmte door hoogen druk worden verklaard.

De onderzoekingen van LAMB en COOLIDGE hebben een nieuw licht geworpen op 't adsorptieprobleem door aan te toonen, dat er bij dampadsorptie niet alleen van een oppervlaktewerking sprake is, maar dat het inwendig volume van de kool van zeer veel belang is.

Men zou natuurlijk kunnen veronderstellen, dat het geadsorbeerde vloeistofvolume V als monomoleculaire laag op de kool aanwezig was. Dan zou er geen verband zijn tusschen V en het inwendig volume van de kool, maar wel tusschen V en het totale kooloppervlak. Is V de hoeveelheid, die juist een monomoleculaire laag kan vullen, dan moet V, gedeeld door de dikte van de laag, steeds hetzelfde oppervlak geven. Nemen we aan, dat de dikte van de laag evenredig is met den derdemachtswortel van het moleculair volume, en deelen we V door dezen, dan wordt de verhouding:

water	0.162	methylalcohol	0.131
tetrachloorkoolstof . .	0.095	aceton	0.118
zwavelkoolstof	0.115	aethylaether	0.106

De procentueele verschillen zijn hier veel grooter geworden, dan ze waren voor V. De onderstelling van een monomoleculaire laag heeft hier dus geen enkel voordeel.

Men mag de resultaten van LAMB en COOLIDGE echter niet generaliseeren in zoo verre, dat de bevochtigingswarmte per vloeistofvolume voor één koolsoort steeds dezelfde is, onafhankelijk van den aard van de vloeistof.

LAMB en COOLIDGE werkten alleen met organische vloeistoffen en de door hen berekende waarden voor de bevochtigingswarmte per c.c. vloeistof varieeren van 76.8 cal voor aethylalcohol tot 102 cal voor aethylbromide. Daar het volume, dat door de kool van verschillende vloeistoffen wordt opgenomen, ook ongeveer gelijk is, moest de bevochtigingswarmte per gram kool ook slechts kleine schommelingen vertoonen. Voor zoover de bevochtigingswarmte direkt bepaald is, blijkt dit allerminst het geval te zijn, zelfs niet voor organische vloeistoffen.

GURVIC deed bepalingen met beenderkool en GAUDECHON met suikerkool (bij 100° gedroogd) en hun resultaten voor de bevochtigingswarmte per gram kool zijn:

vloeistof	beenderkool	suikerkool
water	18.5	3.9
aceton	19.3	3.6
methylalcohol	17.6	11.5
aethylalcohol	16.5	6.9
aethylaether	—	1.2
chloroform	14.0	2.3
tetrachloorkoolstof	8.4	1.5
zwavelkoolstof	13.9	4.0
benzol	11.1	4.2

Uit deze tabel blijkt wel duidelijk, dat bevochtigingswarmten voorloopig alleen beteekenis hebben met betrekking tot elkaar. Alleen daar, waar eenzelfde kool met vele verschillende vloeistoffen bevochtigd is, zijn de resultaten van belang.

Voor de suikerkool, die een veel kleiner aschgehalte heeft

dan beenderkool, zijn de onderlinge verschillen procentsgewijze verreweg het grootst. Voor de beenderkool is 't onderlinge verschil, op een enkele uitzondering na, van dezelfde orde van grootheid, als LAMB en COOLIDGE vonden.

Ook theoretisch heeft het betoog van LAMB en COOLIDGE zwakke punten. COOLIDGE (*c*) zelf heeft er in een later artikel op gewezen, dat de opvatting, volgens welke de netto adsorptiewarmte louter door compressie veroorzaakt wordt, niet juist kan zijn.

Immers, compressiewarmte komt vrij als een vloeistof of gas samengedrukt wordt door een uitwendige kracht, maar is geen maat voor de attractiekrachten van de kool. De eerste damphoeveelheden, die op de kool komen, zullen krachtig aangetrokken worden en de kool zeer dicht naderen; ze verliezen dus potentieele energie, die in warmte wordt omgezet. Het geeft echter een foutief beeld van den toestand, wanneer we deze warmte identificeeren met een warmte, die bij alzijdige samendrukking optreedt.

Het eenige waardoor een geadsorbeerde laag werkelijk gecomprimeerd wordt, is (volgens COOLIDGE) door de boven op haar liggende lagen, die ook door de kool worden aangetrokken. De eerste hoeveelheid, die op de kool komt, vindt niets om te comprimeeren en juist voor deze is, in 't algemeen, de adsorptiewarmte het allergrootst. Hier hebben we dus alleen te maken met de krachten tusschen de kool en het adsorptief en niet met die tusschen moleculen van het adsorptief onderling. Bij vermeerdering van de geadsorbeerde hoeveelheid doen ook de laatstgenoemde krachten hun invloed gelden en bij een damp, die op de kool tot vloeistof (of vaste stof) condenseert, zal deze invloed het duidelijkst merkbaar zijn.

We willen trachten dit beeld quantitatief uit te werken, om tot een — al is het ruwe — schatting te komen, welk deel van de adsorptiewarmte op rekening van de compressie [1]) gesteld moet worden.

---

[1]) Deze compressiewarmte heeft natuurlijk niets te maken met de warmte, die we in hoofdstuk II berekenden voor de compressie van het niet-geadsorbeerde gas.

We stellen ons daartoe een constant volume voor, waar we geleidelijk meer damp inbrengen, b.v. door verbinding met een ruimte waarin de druk iets hooger is. Het drukverschil zij echter steeds zeer gering, zoodat we van de expansiewarmte van het instroomende gas kunnen afzien. Dan wordt er voortdurend compressiewarmte ontwikkeld, en de totaal-hoeveelheid warmte U (van den begintoestand met een leeg volume af, tot een hoeveelheid A toe) is uitsluitend functie van A.

Voor de compressiewarmte van 1 grammol mogen we schrijven de formule van MAXWELL: $\left(\frac{dQ}{dv}\right)_T = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v$ als v het moleculair volume en Q de warmte, die we moeten toevoeren, voorstelt. De compressiewarmte van A grammol

$$dU = -A\,dQ = -AT\left(\frac{dp}{dT}\right)_v dv.$$

Is V het constante totaalvolume, dan is $v = \frac{V}{A}$ dus

$$dv = -\frac{V}{A^2}\,dA \text{ en } \frac{dU}{dA} = T\frac{V}{A}\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v v.$$

Zoolang de gaswetten gelden, is $\frac{dp}{dT} = \frac{R}{v}$, dus $\frac{dU}{dA} = RT$. Is de damp verzadigd, dan verandert p niet meer, en daar $v = \frac{RT}{p}$, wordt $\frac{dU}{dA} = RT^2\frac{\delta \lg p}{\delta T}$, dus gelijk aan de condensatiewarmte.

Daar v steeds het moleculairvolume is van den binnenkomenden damp, blijft $\frac{dU}{dA}$ constant tot alles gecondenseerd en het volume met vloeistof gevuld is.

Hierna stijgt $\left(\frac{dp}{dT}\right)_v$ plotseling snel, daar de compressibiliteit van een vloeistof zeer gering is. Om bij het adsorptieproces zoo dicht mogelijk aan te sluiten stellen we ons voor, dat we verzadigden damp toevoeren, die onmiddellijk condenseert;

dan is $\frac{dU}{dA}$ = de condensatiewarmte van den binnentredenden damp + $T\left(\frac{dp}{dT}\right)v$, waarin v nu het moleculaire vloeistofvolume is. Berekenen we nu de lijn voor aether bij 0°, dan is $\frac{dU}{dA}$ per n.c.c. eerst 0.024 cal, bij condensatie 0.297 cal en daarna als de vloeistof gecomprineerd wordt: 0.297 + 0.506 = 0.803 cal per n.c.c.

$$\left[\frac{dp}{dT} = \frac{\frac{dv}{dT}}{\frac{dv}{dp}} = \pm 17 \text{ atmosferen en } v = \frac{100.9}{22400} \text{ c.c.}\right]$$

De A, waarbij condensatie optreedt, is $A' = \frac{p'V}{RT}$, waarin p' de verzadigde dampspanning is. Voor hooger T is A' grooter, daar p' meer toeneemt dan T. De condensatiewarmte daalt met temperatuursverhooging, RT echter is toegenomen. Het punt A'', waar het volume geheel met vloeistof gevuld is, ligt bij hooger T bij lager A, door de warmteuitzetting van de vloeistof. De lijnen voor twee T's zullen elkaar dus tweemaal snijden, en het in fig. XIV geteekende verloop hebben.

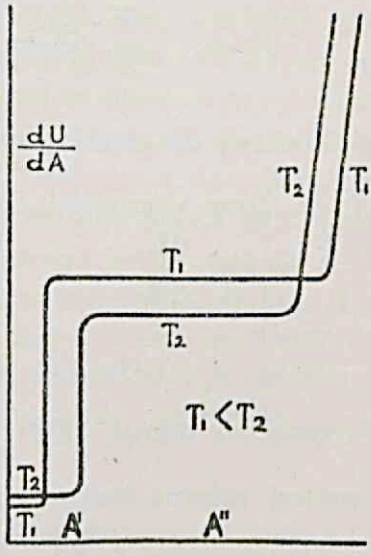


Fig. XIV — Verandering van $\frac{dU}{dA}$ met A voor twee temperaturen

Stellen we nu het constante volume van onze afleiding gelijk met het volume, dat de eerste laag inneemt, dan volgt daaruit dat, als de eerste laag gevuld is, de compressiewarmte sterk zal toenemen. De waarde van 0.8 cal per n.c.c. zal echter niet bereikt worden, want, als de vloeistof in de eerste laag gecomprimeerd wordt, komt al spoedig

het stadium, dat een nieuwaankomende damphoeveelheid gemakkelijker een tweede laag gaat vormen, dan dat ze zich in de eerste laag nog een plaats verovert. Deze tweede laag ondervindt krachten, zoowel van het adsorbens als van de eerste laag. Deze beide maken, dat de afstand tusschen het kooloppervlak en de tweede laag zoo klein mogelijk zal zijn, waardoor dus de eerste laag gecomprimeerd wordt. De compressiewarmte, die hierbij vrijkomt, laat zich niet quantitatief berekenen; dat deze warmtehoeveelheid belangrijk kan zijn, kunnen we aldus inzien:

De tweede laag blijft liggen (we beschouwen gemakshalve het evenwicht als statisch) ondanks het feit, dat de dampspanning kleiner is dan de verzadigde. Bevond zich echter op de plaats van de kool de eigen vloeistof, dan zou de tweede laag dadelijk weer verdampen. De kracht, die de kool op deze tweede laag uitoefent, moet dus zooveel grooter zijn, dan die, welke de vloeistof zelf op dien afstand zou uitoefenen, dat ze de verlaging van de dampspanning neutraliseert. Is de dampspanning b.v. $\frac{1}{10}$ van de verzadigde, dan is de werking van de kool 10 $\times$ grooter dan die van de eigen vloeistof op die plaats zou zijn. De eerste laag bevindt zich dus tusschen twee lagen in, die elkaar 10 $\times$ sterker dan in de normale vloeistof aantrekken; de compressie zal dus $\pm$ 10 $\times$ de normale binnendruk zijn. Schatten we den binnendruk voor aether bij 0° met VAN DER WAALS op 1400 atmosferen, dan is de compressie van de eerste laag dus 14 000 atmosferen. De vrijkomende warmte, wanneer 1 c.c. vloeistof gecomprimeerd wordt, is per atmosfeer (gemiddeld tusschen 1 en 12 000 atmosferen) voor aether bij 0° = 0.00298 cal (waarde door LAMB en COOLIDGE berekend uit BRIDGMAN'S metingen). Voor 14 000 atm. wordt dit 41.7 cal. Bevond zich in de eerste laag b.v. 0.2 c.c. vloeistof dan is er aan compressiewarmte, als de 2de laag gevormd is, dus 8.3 cal vrijgekomen. Is er in de tweede laag ook weer 0.2 c.c. vloeistof = 44.4 n.c.c. damp gekomen, dan is door de compressiewarmte van de eerste laag ongeveer 0.19 cal per n.c.c. tot de adsorptiewarmte bijgedragen.

Deze benadering is heel ruw, want:

1°. de werking, die de kool op de tweede laag uitoefent, is ten deele indirect, d.w.z. door de veranderingen, die ze in de eerste laag te weeg heeft gebracht.

2°. is alleen de eerste laag aanwezig, dan staat deze niet onder normalen binnendruk.

3°. de compressiewarmte zal geen constant bedrag leveren per n.c.c., dat in de tweede laag komt.

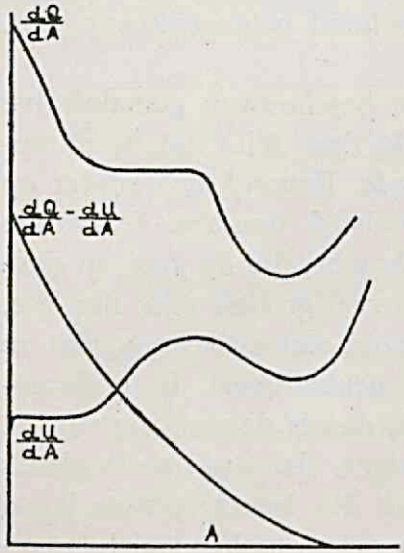


Fig. XV — Aether aan kool bij 0°. Adsorptiewarmte, (bepaald door LAMB en COOLIDGE) compressiewarmte en ware adsorptiewarmte.
$\frac{dQ}{dA}$ is voor de abscis 0.15 cal.

We weten echter in't geheel niet, hoe de vorming van de tweede laag in zijn werk gaat, kunnen dus ook niet nagaan, hoe de compressiewarmte verdeeld zal zijn over de volgende geadsorbeerde hoeveelheid.

't Is zeer wel mogelijk dat zich bij de vorming van de tweede laag de verschijnselen van de eerste laag herhalen, dat de eerste kleine hoeveelheden dus niet dadelijk condenseeren, maar vrij bewegelijk blijven over het vloeistofoppervlak. Vormt zich, als ook de tweede laag gevuld is, nu een derde, dan zal de attractiekracht van de kool veel meer zijn afgenomen, dan dat de comprimeerbare vloeistofhoeveelheid is toegenomen. De compressiewarmte zal dus veel kleiner zijn dan bij de vorming van de tweede laag, en zal voor mogelijk nog volgende lagen steeds kleiner worden.

Vergelijken we de berekende lijn voor $\frac{dU}{dA}$ nu eens met de curve voor $\frac{dQ}{dA}$, die LAMB en COOLIDGE bij 0° voor aether aan kokoskool vonden (fig. XV). Het rechte stuk in de $\frac{dQ}{dA}$ lijn

zal moeten overeenkomen met de stijging van de $\frac{dU}{dA}$ lijn, en wijst ons dus het traject aan, waar de tweede laag gevuld wordt. Dit begint ongeveer bij A = 23 n.c.c.; deze aetherhoeveelheid bedekt als monomoleculaire vloeistoflaag een oppervlak van 188 M².

Zetten we nu $\frac{dQ}{dA} - \frac{dU}{dA}$ uit tegen A, dan krijgen we een curve, die regelmatig daalt, en de adsorptiewarmte voorstelt, die we zouden vinden, als we de compressiewarmte konden vermijden. We noemen deze grootheid de „ware adsorptiewarmte" (de term „netto adsorptiewarmte" zou te verkiezen zijn, als niet LAMB en COOLIDGE en vele anderen netto adsorptiewarmte en bevochtigingswarmte aan elkaar gelijk gesteld hadden). De beteekenis van deze „ware adsorptiewarmte" komt in hoofdstuk IV (blz. 116) ter sprake.

Bij aether wordt de daling van de „ware adsorptiewarmte" juist gecompenseerd door de stijging van $\frac{dU}{dA}$, waardoor $\frac{dQ}{dA}$ dus over een vrij groot traject constant blijft. Dit is een uitzondering. Is de compressiewarmte kleiner in verhouding tot de ware adsorptiewarmte, dan zal $\frac{dQ}{dA}$ langzaam blijven dalen; is de compressiewarmte grooter in verhouding tot de „ware adsorptiewarmte," dan in 't geval voor aether, dan stijgt $\frac{dQ}{dA}$ langzaam. Vooral wanneer $\frac{dU}{dA}$ klein is, is het zeer moeilijk in de curve voor de adsorptiewarmte aan te geven, waar de tweede laag gevormd wordt.

LAMB en COOLIDGE hebben hun bepalingen niet tot de verzadiging toe voortgezet. Door berekening uit de isothermen van GOLDMANN en POLANYI is echter het verdere verloop bekend (zie fig. XIII, blz. 51). $\frac{dQ}{dA}$ stijgt vlak voor de verzadi-

ging steil en daalt dan tot de condensatiewarmte. Deze stijging kan niet op rekening van compressiewarmte geschoven worden, maar zal waarschijnlijk ontstaan door de warmte, die vrijkomt, wanneer het groote vloeistofoppervlak verloren gaat. Hebben we n.m.l. een nauwe kapillair, van binnen bekleed met een vloeistoflaagje, dan zal door het volloopen van de kapillair de oppervlakte-energie van de vloeistof verdwijnen en in warmte worden omgezet. Uit de hoeveelheid vrijgekomen warmte kunnen we het verdwenen vloeistofoppervlak berekenen, als de oppervlaktespanning (= vrije oppervlakte-energie) van de vloeistof bekend is.

Uit de figuur laat zich — wel-is-waar ruw — de oppervlaktevermeerdering schatten, die aan de stijging van $\frac{dQ}{dA}$ te danken is. Deze stelt b.v. bij aether bij 10° een warmtehoeveelheid van $\pm$ 0.5 cal voor. De vrije oppervlakte-energie per cm². oppervlak is voor aether bij 10° $\pm$ 18 $\frac{erg}{cm^2}$. Het vloeistofoppervlak moet dus $\pm$ 116 M². zijn geweest.

Bij —7° is de oppervlaktevermeerdering, door de stijging van $\frac{dQ}{dA}$ grooter (zie fig. XIII), ook de vrije oppervlakte-energie is dan grooter.

Dat we juist hetzelfde oppervlak zouden vinden voor de vloeistof als we berekenden voor de kool van LAMB en COOLIDGE, was niet te verwachten. Ten eerste was de kool, waarmee gewerkt werd, een andere; ten tweede zal het vloeistofoppervlak steeds kleiner moeten zijn dan dat van de kool, daar de oneffenheden van het oppervlak en de zeer kleine holten al eerder gevuld zijn.

Dat de berekende waarden voor vloeistof- en kooloppervlak van dezelfde orde van grootte zijn, bewijst dat de kapillairen van de gebruikte kool onderling niet veel verschillen in diameter, en dat ze eerst gelijkmatig met een vloeistoflaag bedekt worden. Vlak bij de verzadiging is een zeer kleine vloeistof-

hoeveelheid dan voldoende om de poriën totaal te vullen.

Het maximale oppervlak, dat 1 n.c.c. aether bij 10° als vloeistof kan hebben, is 16.3 M². (dit is het totaal oppervlak van de beide zijden van de monomoleculaire laag). Dit is dus ook het grootste oppervlak, dat door condensatie van 1 n.c.c. aether verloren kan gaan, wanneer het aan beide kanten vloeistofmoleculen vindt. De warmte, die hierbij vrijkomt, is $\pm$ 0.07 cal per n.c.c., wat dus het grootste bedrag is, dat de oppervlakte-energie aan $\frac{dQ}{dA}$ voor aether bij 10° kan bijdragen.

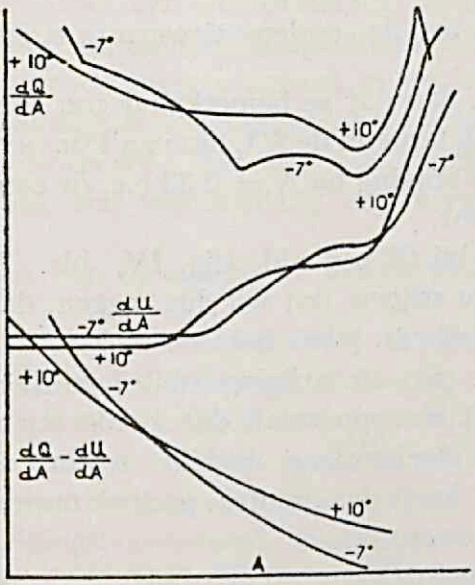


Fig. XVI — n. Pentaan aan kool bij 10° en —7°. Adsorptiewarmte, compressiewarmte en ware adsorptiewarmte.

De abscis ligt bij $\frac{dQ}{dA} = 0.07$ cal.

Beschouwen we nu de curven, voor n pentaan berekend uit GOLDMANN en POLANYI's isothermen, dan zien we hier precies hetzelfde als bij aether. Bij 10° begint het vullen van de 2de laag bij kleiner A dan bij —7°; bij de lagere temperatuur was de ware adsorptiewarmte dus lager gedaald, voordat de stijging van $\frac{dU}{dA}$ komt. Het vullen van de kapillairen kondigt zich ook hier duidelijk aan door de steile stijging van $\frac{dQ}{dA}$. De lijnen zijn echter niet tot de verzadiging bekend, evenmin kennen we de oppervlaktespanning van n.pentaan, dus is hier het vloeistofoppervlak niet te berekenen.

We kunnen nu voor de beide temperaturen de „ware adsorptiewarmte" uitzetten (zie fig. XVI). Dit zijn gladde lijnen, die in het begin heel steil, verderop langzamer, dalen; ze vallen voor

twee temperaturen niet samen, al is 't verschil niet groot.

Bij de tot nu toe behandelde systemen ligt de knik in de $\frac{dU}{dA}$ lijn, waar deze van RT tot de condensatiewarmte stijgt, bij een te kleine concentratie, dan dat ze bemerkbaar zou zijn. Men vindt haar echter duidelijk terug in de SO_2 lijn van POLANYI en WELKE (fig. XII), waar de stijging na A = 0.33 c.c. de condensatie tot vloeistof aantoont.

De NH_3 lijn, door TITOFF bij 0° bepaald, (fig. IV, blz. 7) begint bij A = ± 90 n.c.c. te stijgen; dat wil dus zeggen, dat daar de 2de laag opgebouwd wordt. [Was het een teeken, dat de kapillairen volliepen, dan zou de stijging steiler en veel dichter bij de verzadiging zijn]. Het oppervlak, dat door 90 n.c.c. NH_3 als monomoleculaire vloeistoflaag bedekt wordt, is 306 M^2. De kool van TITOFF heeft dus grooter specifiek oppervlak dan die van LAMB en COOLIDGE.

TITOFF schrijft de stijging van $\frac{dQ}{dA}$ op rekening van vloeistofvorming, en leidt uit het verschil tusschen de waarde van het minimum en de hoogere waarden voor volgende c.c.'s af, welk deel van de geadsorbeerde hoeveelheid condenseert. Dit kan niet juist zijn, want zouden er 90 n.c.c. op de kool aanwezig zijn in niet-vloeibaren toestand, dan moesten ze een volume innemen van minstens 21 c.c. per gram kool. (de verzadigde dampspanning van NH_3 bij 0° is 4.3 atmosferen). Dit is onmogelijk, zeker voor de dichte kokosschalen-kool, die TITOFF gebruikte.

Dezelfde onjuistheid schuilt in het betoog van TRYHORN en WYATT, die de adsorptiesnelheid van verzadigde dampen aan kokoskool gemeten hebben. Ze hingen 1 gram kool boven het oppervlak van een zuivere vloeistof bij 20° en bepaalden de vermeerdering van het gewicht van de kool met den tijd. Ze vonden, dat $\frac{dA}{dt}$ (t = tijd) tegen t steeds een curve gaf met een knik, en weten dezen knik aan de plotselinge vorming

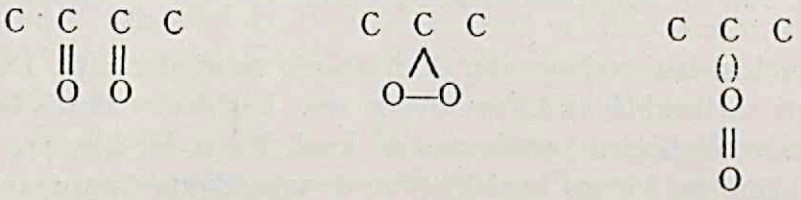
van een vloeistoflaag op de kool. Het concentratieverschil boven het oppervlak van de zuivere vloeistof en dat van de kool, met een vloeistoflaagje bedekt, zou dan zoo klein zijn geworden, dat de adsorptiesnelheid ook heel klein werd. De knik ligt in de meeste curven in de buurt van $\frac{2}{3}$ tot $\frac{5}{6}$ van de verzadigingshoeveelheid, zoo b.v. voor aethylalcohol bij 53.6 n.c.c. geadsorbeerd. Dat zich pas bij deze groote hoeveelheid plotseling een vloeistoflaag zou vormen, is ongerijmd. De oorzaak van de schijnbare discontinuïteit van de $\frac{dA}{dt}$ tegen t lijn zal wel in het verloop van de isotherm te vinden zijn. De adsorptiesnelheid is n.l. evenredig met het drukverschil boven de zuivere vloeistof en boven de kool. Nu is bij kleinere A p zoo klein, dat hij ten opzichte van de verzadigde dampspanning verwaarloosd mag worden, maar bij A = $\pm \frac{2}{3}$ van de verzadigingshoeveelheid, gaat p zeer sterk toenemen (vgl. fig. I voor T_1). Het drukverschil verandert schijnbaar plotseling, maar er is dan reeds lang vloeistof op de kool gevormd.

Bij een adsorptief boven zijn kritische temperatuur vervalt wel de condensatiewarmte, niet de compressiewarmte, die = RT blijft, behoudens de afwijkingen van de wetten voor de ideale gassen. Of hier ook meer lagen op de kool zullen komen, is niet met zekerheid uit te maken; waarschijnlijk zal het bij lagere temperatuur wel het geval zijn.

Het is natuurlijk niet juist iedere stijging in een $\frac{dQ}{dA}$ lijn nu aan compressiewarmte toe te schrijven. Wanneer we ons de lijnen herinneren, die voor O_2 aan kool en H_2 aan nikkel en koperkatalysatoren zijn gevonden, (hoofdstuk I, blz. 9, 10) dan begrijpen we, dat de oorzaak van de stijging ook iets heel anders kan zijn. De lijn voor O_2 stijgt van A = 0 af tot een waarde, elf maal grooter dan haar aanvangswaarde. We hebben hier echter niet meer met echte adsorptie te maken, maar er wordt een verbinding met de kool gevormd. Dit blijkt duidelijk uit het feit, dat bij desorptie de zuurstof maar

ten deele terugverkregen kan worden, en dat er bij evacueeren bij hoogere temperatuur CO en CO_2 vrijkomt (Mc. Lean). De hoeveelheden, die 't eerst geadsorbeerd worden, bezetten wel de meest aktieve deelen van het oppervlak, zouden dus wel het grootste warmte-effekt geven, als er geen warmte gebruikt werd om het O_2 molecuul te dissocieeren.

Ieder zuurstofatoom verbindt zich dan met de kool tot een of ander complex. Garner en Mc. Kie onderscheiden drie complexen, die mogelijk zijn:



I II III

I geeft bij desorptie CO, II geeft CO_2 en III geeft O_2 onveranderd af.

Evacueeren we kool, die O_2 had geadsorbeerd, bij hoogere temperatuur, dan blijkt de maximale evolutie van CO_2 tusschen 300° en 400° te liggen, die van CO tusschen 600° en 700°. (Rhead en Wheeler). Over een groot temperatuurtraject komen CO en CO_2 naast elkaar voor; het oppervlak van de kool zal dus steeds ongelijksoortig zijn.

De onderstelling ligt voor de hand, dat bij zeer kleine concentraties complex I wordt gevormd. De volkomen dissociatie van het O_2 molecuul is hiervoor noodig, waartoe alleen de meest aktieve plaatsen van de kool in staat zijn; de vrijkomende warmte is dan klein. Bij grooter A wordt complex II gevormd; hier wordt de band tusschen de zuurstofatomen losser gemaakt, maar niet verbroken; de vrijkomende warmte is groot. Wordt A nog grooter, dan hebben we complex III, echte adsorptie, waarbij het O_2 molecuul intact blijft; de vrijkomende warmte is hier van dezelfde orde als de adsorptiewarmte van andere gassen. Voor H_2 aan katalysatoren is de toestand principieel dezelfde. Ook hier hebben we geen echte adsorptie, maar

vorming van een verbinding. Op de aktiefste plaatsen van het oppervlak zal de waterstof atomair gebonden zijn, en is er warmte verbruikt om het H_2 molecuul te dissocieeren.

Het derde geval van een stijgende $\frac{dQ}{dA}$ lijn was dat van H_2O aan kool; bovendien lag hier de adsorptiewarmte onder de condensatiewarmte. De oorzaak zou gezocht kunnen worden in het feit dat de compressiewarmte voor H_2O bij 0° negatief is, althans voor de eerste 200 atmosferen.

Het condenseeren van waterdamp tot een gecomprimeerde vloeistof geeft dus een kleiner warmte dan de normale condensatiewarmte; bij hoogere drukken wordt het verschil kleiner.

We kunnen echter het gedrag van H_2O ten opzichte van kool, dat in zoovele opzichten anders is dan dat van de organische vloeistoffen, ook nog van een ander standpunt bezien, wat ons meteen een heel andere zijde van het adsorptieprobleem toont.

Is de adsorptiewarmte van een stof kleiner dan haar condensatiewarmte, dan wil dat bovendien zeggen, dat de stof bij hooger temperatuur en dezelfde relatieve dampspanning meer geadsorbeerd wordt. [Onder relatieve dampspanning verstaan we den druk p, gedeeld door de verzadigde dampspanning p_s].

Immers

$$\frac{dQ}{dA} = RT^2 \frac{d \lg p}{dT} = RT^2 \frac{d \lg \frac{p}{p_s}}{dT} + RT^2 \frac{d \lg p_s}{dT}.$$

De laatste term is de verdampingswarmte. Is deze grooter dan $\frac{dQ}{dA}$, dan moet $\frac{d \lg \frac{p}{p_s}}{dT}$ negatief zijn. Bij hooger T is $\frac{p}{p_s}$ bij dezelfde A dus kleiner en bij dezelfde $\frac{p}{p_s}$ is A dus grooter. De isothermen liggen hier anders dan bij de organische vloeistoffen.

Coolidge (*d*) heeft isothermen van water bepaald aan kool met verschillend percentage asch en vond, dat de invloed van deze laatste groot was, vooral in de kleine concentraties.

De isothermen bij 0° aan kokoskool, die vrij veel anorganische bestanddeelen bevat, en aan suikerkool, die deze niet bevat, zijn aangegeven in fig. XVII. Bij kleine p hebben de curven een geheel ander verloop. (Een analoge figuur vinden TROUTON en Miss POOLE voor de isothermen van water aan glaswol, die op verschillende manieren is gedroogd.) Bij zuivere suikerkool wordt tusschen p = 0 en p = 1.5 mm. Hg druk bijna

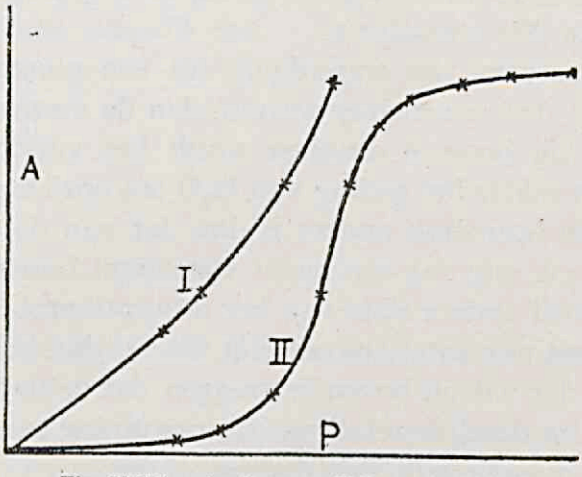


Fig. XVII — isothermen H_2O aan *kool* bij 0°.
I. kokoskool, II. suikerkool.

niets geadsorbeerd, daarna gaat A plotseling steil toenemen. De evenwichten waren alle reversibel, dezelfde p werd gevonden of men bij dalenden of stijgenden druk werkte (bij kokoskool was dit niet het geval). De isotherm van H_2O aan suikerkool verloopt wel totaal anders dan die van een organische vloeistof, waar in het druktraject p = 0 tot 1.5 mm meer dan de helft van de verzadigingshoeveelheid geadsorbeerd wordt.

Dit verschil is verklaarbaar, omdat de adhaesie tusschen kool en een organische apolaire vloeistof zooveel grooter is dan tusschen kool en water. Door een organische vloeistof wordt kool spontaan compleet bevochtigd, de randhoek is dan 0°; met water is de bevochtiging niet volkomen, en de randhoek ligt tusschen 0° en 180°. BARTELL en OSTERHOF hebben een zeer ingenieuse methode uitgewerkt om den adhaesie-arbeid

quantitatief te bepalen, ook daar waar de randhoek 0° is. De adhaesie-arbeid is de verandering van de vrije energie bij de bevochtiging = $S_1 + S_2 - S_{12}$, waarin S_1 de grensvlakspanning (= vrije oppervlakte energie) van de vaste stof in lucht, S_{12} die in de vloeistof en S_2 de oppervlaktespanning van de vloeistof voorstelt. Voor den cohaesie-arbeid van een vloeistof wordt gewoonlijk 2 × de oppervlaktespanning genomen.

Nu is b.v. voor benzol de cohaesie-arbeid 56.5 erg/cm² en de adhaesie-arbeid met kool = 109.33 erg/cm², dus veel grooter. Voor water is de verhouding omgekeerd, de cohaesie is 144.16 erg/cm², de adhaesie-arbeid met kool 126.82 erg/cm².

Het kost dus arbeid een water-water grensvlak door een kool-water grensvlak te vervangen, en de condensatiewarmte van water op een kooloppervlak moet dus kleiner zijn dan die op een wateroppervlak. Als het kooloppervlak bedekt is, krijgen we weer de normale condensatiewarmte.

Het verloop van de isothermen wordt hierdoor duidelijk. Een groot aschgehalte van de kool, d.i. veel anorganische bestanddeelen, maken den adhaesie-arbeid voor water grooter en dus de adsorptie bij kleinen druk gemakkelijker. Bij hoogere temperatuur neemt de cohaesie meer af dan de adhaesie (bij het kritisch punt is er geen oppervlaktespanning meer, maar nog wel adsorptie).

De isotherm voor hoogere temperatuur ligt dus bij kleinen druk boven die voor lagere temperatuur, en bij dezelfde relatieve dampspanning neemt A met grooter T toe.

Bartell en Osterhof nemen aan, dat de inwendige druk van een vloeistof een functie is van de oppervlaktespanning, en dat de verhouding tusschen den druk in geadsorbeerden toestand en den inwendigen druk van de vloeistof dezelfde is als die tusschen adhaesie- en cohaesie-arbeid. Dan zal de druk van geadsorbeerd H_2O dus ook kleiner zijn dan de gewone binnendruk, terwijl 't bij de organische vloeistoffen omgekeerd is. Uit de tabel op blz. 87 blijkt, dat V, het vloeistofvolume, dat 1 gram kool bij verzadiging opneemt, voor H_2O het allerkleinst is.

Hetzelfde gedrag als van H_2O heeft Coolidge (*e*) gevonden

voor de adsorptie van Hg damp aan kool. Hetzelfde verloop van isothermen als voor H_2O aan suikerkool, maar minder sterk gekromd, vond ROWE bij N_2 bij 15° C. en heel kleine drukken. (bij —183° C. verloopt de lijn echter normaal). Daar we hier boven het kritisch punt zijn, vervalt de vergelijking met de condensatiewarmte en hebben de begrippen adhaesie- en cohaesie-arbeid hun gewone beteekenis verloren. Dat $\left(\frac{dA}{dp}\right)_T$ echter grooter wordt, wanneer de kool reeds wat N_2 op zijn oppervlak heeft verdicht, wijst er wel op, dat de attractiekracht van de kool voor een N_2 molecuul kleiner is dan die tusschen twee stikstof-moleculen (op denzelfden afstand). Fig. XI voor de berekende adsorptiewarmte van N_2 toont, dat bij verschillende temperaturen de lijnen eerst stijgen en dan een $\pm$ constante waarde blijven houden. De onderstelling is mogelijk, dat het constant worden van de adsorptiewarmte op de vorming van een tweede laag zou wijzen. Dit is echter absoluut niet noodzakelijk, want een N_2 molecuul ondervindt even goed krachten van zijn soortgenooten, wanneer ze samen in de eerste laag gecomprimeerd zijn; dus kan de adsorptiewarmte ook wel een hoogere, constante waarde bereiken bij het vullen van de eerste laag.

Het is merkwaardig dat zoowel uit TITOFF's als uit Miss HOMFRAY's isothermen blijkt, dat de lijn voor de adsorptiewarmte van N_2 in de buurt van 0° C. het normale verloop heeft, d.w.z. eerst daalt. De verhoudingen zijn dus zeer afhankelijk van de temperatuur.

Het gedrag van H_2O, van Hg damp en N_2 met kool legt even goed den nadruk op de chemische krachten tusschen adsorbens en adsorptief, als de adsorptie van O_2 en H_2 dat doet. In de laatste gevallen zijn de chemische krachten overheerschend, in de eerste ontbreken ze.

Deze resultaten weerleggen de bewering, dat de adsorptie niet specifiek is; bij zuurstof kan men nog zeggen niet meer met echte adsorptie te maken te hebben, maar bij H_2O en N_2 is dat toch zeker wel het geval. De rol, die de chemische krachten bij de adsorptie spelen, zou veel duidelijker zijn als niet de meeste

onderzoekers hadden geëxperimenteerd met kool, en dan nog wel met een soort met een hoog aschgehalte.

Voor de H_2O adsorptie is de invloed van dergelijke anorganische bijmengsels al gebleken, maar voor SO_2 en NH_3 zal het zeker ook verschil maken, wat voor kool men heeft. Wat de organische vloeistoffen aan kool betreft, de eerste laag zal waarschijnlijk georiënteerd zijn en we hebben in eerste instantie dan steeds te maken met de krachten tusschen de kool en de C atomen van de vloeistoflaag. Groote onderlinge verschillen kan men daar dus niet verwachten en conclusies over het al-of-niet-specifiek-zijn van adsorptie mag men er niet uit trekken.

HOOFDSTUK IV

CONCLUSIES UIT DE ADSORPTIEWARMTE IN VERBAND MET DE THEORIEËN OVER GASADSORPTIE

De adsorptiewarmte is dikwijls gebruikt om er andere grootheden uit af te leiden. Wel het meest gebeurt dit om over het specifiek volume in geadsorbeerden toestand iets te weten te komen. Kenden we dit in zijn afhankelijkheid van A en T b.v., dan zouden we ons een veel volledigeren beeld van de adsorptie kunnen maken.

Volgens het principe van MAXWELL—BOLTZMANN is de entropie van een toestand evenredig aan de logarithme van zijn waarschijnlijkheid.

Hebben we nu geadsorbeerd gas naast vrij gas, dan wordt de waarschijnlijkheid, dat een molecuul zich in een van de beide toestanden bevindt, gerekend evenredig te zijn aan de ruimte, die het in dien toestand ter beschikking staat, dus met het moleculair volume. Het entropieverschil tusschen beide toestanden is de adsorptiewarmte q (berekend per grammol); dan is, als V_V het moleculair volume in vrijen en V_A dat in geadsorbeerden toestand is, volgens het principe van MAXWELL—BOLTZMANN:

$$\frac{V_V}{V_A} = e^{\frac{q}{RT}}$$

We willen hieruit V_V in enkele gevallen trachten uit te rekenen:

I — Voor CO_2 bij 0° vindt TITOFF bij een druk van 2.4 mm. Hg

voor $q = \frac{dQ}{dA} \times 22\,400 = 7773$ cal. $V_V = \frac{760}{2.4} \times 22\,400$ cc.

dan wordt V_A = 4.39 c.c. Het moleculaire vloeistofvolume bij 0° voor CO_2 is ± 48.9 c.c.

II — Voor NH_3 bij 0° vindt TITOFF bij een druk van 2.6 mm.Hg voor q = 0.501 × 22 400 cal. V_A wordt dan 0.0067 c.c. Het moleculaire vloeistofvolume bij 0° voor NH_3 ± 27 c.c.

III — Voor benzol bij 0° vinden LAMB en COOLIDGE bij een druk van 2 mm. Hg voor q = 0.75 × 22 400 cal. V_A wordt dan 0.00004 c.c. Het moleculaire vloeistofvolume van benzol bij 0° is ± 88.5 c.c.

Uit deze voorbeelden blijkt wel, dat aan de gevonden volumina, die zooveel kleiner zijn dan de vloeistofvolumina, geen reëele beteekenis kan worden toegekend. De compressibiliteit van vloeistoffen is gering, dus zelfs onder zeer hoogen druk kan het soortelijk volume niet veel verschillen van dat onder den druk van 1 atmosfeer.

POLANYI en WELKE, die de adsorptie van SO_2 aan kool bij zeer kleine concentraties hebben bepaald, berekenden ook volgens MAXWELL—BOLTZMANN de dichtheid in de adsorptielaag, doch ze vonden daarvoor ook onmogelijke waarden. Ze voerden daarom het begrip „schijndichtheid" in en bepaalden de verandering van deze grootheid met toenemende concentratie. Pasten ze de formule toe op een damp-vloeistof evenwicht, waarbij q de verdampingswarmte en V_V het specifiek volume van den verzadigden damp is, dan bleek de schijndichtheid van een zuivere vloeistof ± 3 × de ware dichtheid te zijn. JAQUET en HÜCKEL, die de formule van MAXWELL—BOLTZMANN ook telkens toepassen, gaan daarbij anders te werk. Zij nemen aan, dat er bij kleine geadsorbeerde hoeveelheden evenredigheid tusschen A en p bestaat, dat de kracht, die het adsorbens uitoefent, onafhankelijk is van T, dat moleculen ronde kogels zijn, enz. Is V nu het adsorptievolume van 1 gram kool, dan is, als de hoeveelheid A per gram kool geadsorbeerd is, $V_A = \frac{V}{A}$, dus volgens MAXWELL—BOLTZMANN:

$$\frac{AV_V}{V} = e^{\frac{q}{RT}} \text{ of, daar } V_v = \frac{RT}{p} = \frac{1}{n} \text{ (n = dichtheid)}$$

$$\frac{A}{n} = V e^{\frac{q}{RT}} \text{ en } \lg \frac{A}{n} = \lg V + \frac{q}{RT}$$

Zetten we nu $\lg \frac{A}{n}$ (bij constante n) als ordinaat uit tegen $\frac{1}{T}$ als abscis, dan geeft de helling van de lijn, die we zoo krijgen, ons $\frac{q}{R}$ en het stuk, dat op de ordinaat wordt afgesneden, is lg V.

Voor SO_2 en NH_3 bleken de lijnen gekromd te zijn, daar zijn de resultaten dus onnauwkeurig, maar voor verschillende gassen krijgt HÜCKEL op deze manier waarden voor V en q. Deze q waarden zijn kleiner dan de direct bepaalden. [HÜCKEL vindt voor N_2 3200 cal (bepaald is ± 4500 cal), voor CO_2 5560 cal (bepaald is 6750 cal) enz.]

Voor het adsorptievolume per gram kool vindt hij ± 0.05 c.c.

Dat de afwijkingen tusschen gevonden en volgens MAXWELL—BOLTZMANN berekende waarden hier niet zoo groot zijn als omgekeerd, bij de berekening voor het specifiek volume, ligt aan den vorm van de formule, maar bewijst niets voor haar geldigheid. Het is bekend, dat het principe van MAXWELL—BOLTZMANN in vele gevallen de feiten niet juist weergeeft, en wel speciaal daar niet, waar we met losse bindingen tusschen atomen of moleculen te maken hebben (zooals b.v. bij de soortelijke warmte van meeratomige gassen). Het aantal vrijheidsgraden van het molecuul moet in beide gebieden gelijk zijn (SEMENTSCHENKO), zal de e formule geldig zijn. Is dit niet het geval, dan is de bekende vloeiende lijn van MAXWELL voor de energieverdeeling ook niet meer van toepassing, maar moet worden vervangen door de trapjesfiguur, zooals de quantentheorie die berekent.

Ook bij adsorptie hebben we met losse bindingen te maken, ook hier geeft het principe van MAXWELL—BOLTZMANN foutieve resultaten en zal door de quantenleer moeten worden verbeterd.

We kunnen het ons trouwens met een (eenigszins overdreven) voorstelling wel duidelijk maken, waarom we bij onze berekeningen steeds veel te kleine waarden voor het specifiek volume moeten vinden.

De kracht, die de kool uitoefent, neemt n.l. zeer sterk af bij vergrooting van den afstand tot het oppervlak. Stel nu, dat de geadsorbeerde moleculen als spelden op een speldekussen op de kool zitten geprikt, dan komt het voor de adsorptie en voor de adsorptiewarmte aan op de sterkte van het veld ter plaatse van de speldepunten. Deze waarde van q wordt in de formule gebruikt en zoo berekenen we dus feitelijk het volume van de speldepunten. Over het volume van de spelden kan men hieruit echter niets te weten komen; daarom is een begrip als POLANYI's „schijndichtheid" dan ook waardeloos.

Overigens zou de kennis van het soortelijk volume van de geadsorbeerde phase ons niet zoo veel leeren, als we er oppervlakkig wel van verwachten. Het begrip „volume van een molecule" heeft alleen zin, als we 't beschouwen als: een beschikbaar totaal volume, gedeeld door een aantal moleculen. Nu is het beschikbare totaal volume van de adsorptieruimte ongeveer bekend door de vloeistofhoeveelheid, die de kool even voor verzadiging opneemt, dus is het volume per molecuul ook te berekenen.

Deze grootheid zegt ons wel wat, maar niet genoeg. Wat we zouden willen weten, en van de kennis van het soortelijk volume van de geadsorbeerde laag feitelijk verwachtten, was, b.v.: wanneer er condensatie optreedt, wanneer er een tweede laag gevormd wordt, hoe groot we ons den druk moeten voorstellen, enz. Langs dezen weg komen we dit niet te weten, zeker niet, zoolang de grootheid van het adsorbeerende oppervlak niet bekend is.

Het gebruik van de e formule is het meest ingeburgerd in die theorieën, die de adsorptie als een zuiver elektrisch verschijnsel willen verklaren, zooals die van ILIIN, TARASSOFF, JAQUET e.a.

ILIIN b.v. neemt aan, dat de oppervlakte-energie van 't adsorbens van elektrischen aard is, en beschouwt het verschil van deze grootheid in vacuo en in een adsorptief met diëlektriciteitsconstante ε als identiek met de adsorptiewarmte q. Zoo krijgt hij verband tusschen ε en q en daar hij volgens het principe van MAXWELL—BOLTZMANN verband tusschen q en A (geadsorbeerde hoeveelheid) legt, heeft hij hiermee A als functie van de diëlektriciteitsconstante van 't adsorptief. De e-formule brengt hem tot de conclusie, dat, bij gelijke adsorptiewarmte, de hoeveelheid, die verschillende adsorbentia per cm^2. oppervlak adsorbeeren van 't zelfde gas, dezelfde is. Dit is dan een methode om 't kooloppervlak te berekenen, wanneer b.v. de geadsorbeerde hoeveelheid en de adsorptiewarmte aan glimmer met een bekend oppervlak gegeven zijn voor hetzelfde gas, waarvoor men A en q aan kool kent.

Dit resultaat bewijst volgens ILIIN meteen, dat adsorptie heelemaal niet specifiek is! Bij zijn afleidingen neemt ILIIN steeds aan, dat de adsorptiewarmte onafhankelijk is van temperatuur en concentratie. Doen we dit niet, dan volgt uit de e-formule alleen, dat, als bij gelijke dichtheid van 't vrije gas en gelijke dikte van de adsorptielaag, $\frac{q}{RT}$ voor een adsorptief aan verschillende adsorbentia gelijk is, de per cm^2. oppervlak geadsorbeerde hoeveelheden ook gelijk moeten zijn.

We vonden op blz. 107

$\frac{A}{V} V_v = e^{\frac{q}{RT}}$. Nu is $V = Sr$, als r de dikte van de adsorptielaag en S het oppervlak van 1 gram adsorbens voorstelt; dus

$$\frac{A}{Sr} = \frac{1}{V_v} e^{\frac{q}{RT}}.$$

Is bij kleine concentratie de laag monomoleculair, dan is voor 't zelfde adsorptief r steeds dezelfde; wanneer de dichtheid van het gas gelijk is, geldt dus voor twee adsorbentia met soortelijke oppervlakken S_1 en S_2, waaraan per gram A_1 en

A_2 is geadsorbeerd bij dezelfde T, en de adsorptiewarmten q_1 en q_2 zijn:

$$\frac{\frac{A_1}{S_1}}{\frac{A_2}{S_2}} = \frac{e^{\frac{q_1}{RT}}}{e^{\frac{q_2}{RT}}} \text{ of } \frac{S_2}{S_1} = \frac{A_2}{A_1} e^{\frac{q_1 - q_2}{RT}}$$

Nu moet $\frac{S_2}{S_1}$ onafhankelijk zijn van het adsorptief, waarmee de verhouding bepaald wordt, daar er anders van een specifieke werking sprake zou zijn.

Dit komt echter in 't geheel niet uit.

Berekenen we b.v. uit metingen van CHAPPUIS de verhouding tusschen het specifieke oppervlak van de kool en het meerschuim, dat hij gebruikte, eerst met SO_2 als adsorptief, dan is, als S_2 het kooloppervlak is:

$\frac{S_2}{S_1} = 3.08$. uitgerekend bij 0° en 30 mm. Hg druk.

Doen we hetzelfde met NH_3 bij dezelfde T en p, dan wordt $\frac{S_2}{S_1} = 169$.

In andere gevallen is de overeenstemming al even slecht.

HÜCKEL heeft ILIIN's afleiding van de formules over de veldsterkte, die van het adsorbens uitgaat, en speciaal de benaderingen, die hij daarbij maakte, uitvoerig gecritiseerd en fout bevonden.

HÜCKEL gaat dan na, welke grootheden in een elektrische theorie over de adsorptie een rol moeten spelen.

De energie van een molecuul aan het oppervlak van een adsorbens hangt af van:

a. de sterkte van 't veld van 't adsorbens.

b. den toestand van 't adsorptief, d.w.z. of 't een ion, een dipool, een quadrupool enz. is.

c. de polarisatie, die 't adsorptief ondergaat door 't adsorbens.

d. de polarisatie, die 't adsorbens ondergaat door 't veld van 't adsorptief.

e. de oriënteering, die sterk afhankelijk is van T.

f. den afstand, waarop het molecuul het oppervlak kan naderen ('t moleculair volume).

Feitelijk is de kennis van het dipoolmoment b.v. van het molecuul niet genoeg, daar het, voor afstanden van dezelfde orde als de moleculaire diameter, aankomt op de juiste verdeeling van de ladingen in het molecuul. HÜCKEL heeft aangetoond, dat de invloed van de diëlektriciteitsconstante op de adsorbeerbaarheid van gassen, die door velen (o.a. ILIIN, JACQUET, REHBINDER, SEMENTSCHENKO) van overwegend belang wordt geacht, maar klein is. Er is wel eenig paralellisme tusschen diëlektriciteitscontante en adsorbeerbaarheid, maar een bepaalde volgorde, die voor beide voor alle gassen precies dezelfde is, bestaat niet.

Voor stoffen zonder vaste dipolen gaat een groote diëlektriciteitsconstante samen met groote polariseerbaarheid, en omgekeerd; maar de polarisatieënergie hangt dan ook nog af van de oriënteering en van den afstand tot het oppervlak. Ook voor dipolen bevond HÜCKEL de oriënteeringsenergie van veel meer invloed bij de adsorptie dan bij de diëlektriciteitsconstante, zoodat deze laatste grootheid de adsorbeerbaarheid van een gas nooit volkomen zal kunnen verklaren.

Evenals de elektrische theorieën wil ook de zoogenaamde „potentiaaltheorie" de adsorptie zuiver physisch verklaren, en wel uit de attractiekrachten tusschen de moleculen. De potentiaal van een punt is, zooals bekend, de arbeid, die gewonnen wordt, wanneer een deeltje uit het oneindige naar dat punt gebracht wordt.

Het begrip „adsorptiepotentiaal" is oorspronkelijk ingevoerd door EUCKEN.

POLANYI heeft hierop voortgebouwd en een theorie opgesteld, die er van uitgaat, dat de kracht, die de kool uitoefent, bemerkbaar is over een afstand, groot ten opzichte van de mole-

culaire afmetingen, en dat deze kracht onafhankelijk van de temperatuur is. Bovendien hangt, volgens deze theorie, de potentiaal van een punt alleen af van den afstand tot het adsorbeerende oppervlak, maar wordt niet beïnvloed door het al-of-niet-gevuld-zijn van de ruimte tusschen de kool en het punt.

De theorie is oorspronkelijk afgeleid voor gassen, beneden de kritische temperatuur; het gas zal op de kool tot vloeistof verdicht worden en POLANYI neemt aan, dat in de adsorptieruimte de gewone toestandsvergelijking geldig is. Volgens deze hypothesen is de potentiaal van een punt volkomen bepaald door het reeds geadsorbeerde vloeistofvolume (daar hierdoor ook de afstand tot de kool bepaald is). Deze verhouding, die voor alle temperaturen geldt en de karakteristieke functie wordt genoemd, stelt POLANYI in staat, uit de kennis van één isotherm onder 't kritisch punt de isothermen bij andere temperaturen te berekenen.

De potentiaal ε is de arbeid, noodig om een grammol van den druk p_x (die in de gasruimte heerscht bij een geadsorbeerde hoeveelheid x) te brengen tot den druk p_s (verzadigde dampspanning), dus $\varepsilon = RT \lg \frac{p_s}{p_x}$.

Is φ het reeds ingenomen volume, dan is $\varphi = \frac{x}{\partial}$ (∂ = vloeistofdichtheid). Uit iedere combinatie van een x en p_x waarde kan dus een ε—φ combinatie berekend worden, en ook weer omgekeerd. Is q de vrijkomende warmte, dan is in 't algemeen

$$\varepsilon = q + T\frac{d\varepsilon}{dT}.$$

POLANYI's theorie gaat er echter van uit dat $\frac{d\varepsilon}{dT}$ niet alleen bij 't absolute nulpunt $= 0$ is, maar ook ver daarboven; dan is dus $\varepsilon = q$. De adsorptiewarmte, verminderd met de condensatiewarmte van 't adsorptief, levert dus, uitgezet tegen het geadsorbeerde volume, de karakteristieke functie.

BERENYI, later ook LOWRY en OLMSTEAD e.a. hebben de theorie getoetst aan materiaal van TITOFF, Miss HOMFRAY e.a. en bevonden, dat de overeenstemming tusschen gevonden en berekende waarden bevredigend was. Zij berekenden de karakteristieke functie echter niet uit 1 isotherm, maar uit meerdere, en breidden de theorie in zooverre uit, dat ook isothermen boven het kritisch punt bruikbaar werden voor de berekening van de karakteristieke functie. Dit wordt dan wel een zeer ingewikkelde geschiedenis: in plaats van de ware dichtheidsverdeeling in de adsorptieruimte, die onbekend is, gebruikt men een fiktieve, die dezelfde geadsorbeerde hoeveelheid oplevert. Als toestandsvergelijking wordt voor kleinere drukken de wet voor de ideale gassen gebruikt en voor grootere een constante dichtheid aangenomen, enz. Zoo komt men tot een benadering voor een ε—φ curve, die dan door volgende benaderingen verbeterd kan worden.

Als karakteristieke functie wordt steeds een functie gevonden, die eerst steil daalt, daarna vrij vlak verloopt en geleidelijk 0 wordt.

De theorie van POLANYI geeft de feiten in vele gevallen goed weer; desondanks heeft zij zich niet kunnen handhaven. De hypothesen, waar zij van uitgaat, zijn dan ook wel volkomen in strijd met de tegenwoordige opvattingen over moleculaire krachten.

Deze werken niet over groote afstanden. HÜCKEL heeft de energie van een molecuul in de nabijheid van het oppervlak van een NaCl kristal berekend; hij vond, dat de waarde van de energie op een afstand van 1 molecuul-diameter van het oppervlak gedaald was tot ongeveer $\frac{1}{100}$ van de waarde, die aan 't oppervlak heerschte.

Dat dus een potentiaal, die alleen van den afstand tot de kool afhangt, het verloop zou hebben dat POLANYI vindt, in ondenkbaar; nog ongerijmder wordt dit, wanneer we ons de stijgende curven van de adsorptiewarmte herinneren, die volgens POLANYI ook de potentiaal zouden voorstellen. Dat we meerdere lagen op een oppervlak kunnen krijgen, moet voor een

groot deel berusten op de attractie van de eerste laag op de tweede, van de tweede op de derde enz. De potentiaal op een punt is dus zeer zeker afhankelijk van het gevuld zijn van de onderste lagen.

Was de potentiaal onafhankelijk van de temperatuur, dan moest ook $\frac{dq}{dT} = 0$ zijn. In hoofdstuk II is duidelijk gebleken, dat dit niet het geval is; er zijn echter wel gebieden, waar $\frac{dq}{dT}$ heel klein is.

In 't algemeen mogen we dus potentiaal en adsorptiewarmte niet gelijk stellen, al zal het verschil soms klein zijn.

GOLDMANN heeft POLANYI's theorie verbeterd voor gassen beneden de kritische temperatuur, en getracht de hypothesen te wijzigen zonder de goede resultaten over boord te gooien. Hij stelt zich nu de adsorptielaag niet meer zeer dik voor, maar, bij niet te groote concentraties, zelfs monomoleculair. Het verschil in potentiaal wordt veroorzaakt door de ongelijkheid van het kooloppervlak, welks plaatsen een zeer verschillende aktiviteit hebben. Er zullen zich dan om de meest aktieve plaatsen heen vloeistofeilandjes vormen, en de potentiaal hangt weer uitsluitend af van het geadsorbeerde volume.

GOLDMANN herleidt de isothermen tot affiniteitscurven, d.w.z. hij zet steeds $A_x = RT \lg \frac{p_s}{p_x}$ uit tegen x. Voor verschillende temperaturen liggen deze lijnen vlak naast elkaar, en het verschil in x bij dezelfde A is een maat voor de warmteuitzetting van de geadsorbeerde vloeistof. Deze wordt er uit berekend en blijkt kleiner te zijn dan de normale expansie. Ook door meting van de schijnbare dichtheid van kool bij twee temperaturen bepaalde GOLDMANN de uitzettingscoëfficient van verschillende vloeistoffen in de holten van de kool. Op deze manier vond hij een grootheid, slechts iets kleiner dan de normale uitzetting, en grooter dan de waarde, die uit de affiniteitscurven berekend werd. De onzekerheid op dit punt maakt, dat uit 1 affiniteitscurve de anderen niet met absolute nauw-

keurigheid kunnen worden berekend. Bepaalt men dus de eene isotherm uit de andere met gebruikmaking van de normale uitzettingscoëfficient van de vloeistof, dan mag men tusschen de zoo berekende en de gevonden waarde geen volkomen overeenstemming verwachten. De harmonie is overigens in 't algemeen zeer bevredigend. De hypothese, dat het potentiaalveld onafhankelijk van de temperatuur is, heeft GOLDMANN gehandhaafd; maar A_x bij dezelfde x verandert wel met T. Hiervoor geldt, als u_x de vrijkomende warmte (verminderd met de condensatiewarmte) is, bij x geadsorbeerd

$$A_x^{\frac{1}{2}} = u_x + T\frac{dA_x}{dT} = u_x - T\left(\frac{dA_x}{dx}\right)_T \left(\frac{dx}{dT}\right)_{A_x}.$$

De compressiewarmte van een vloeistof is evenredig aan den comprimeerenden druk en aan de warmte-uitzetting van de vloeistof. Nu is $-\left(\frac{dA_x}{dx}\right)_T$ het potentiaalverval loodrecht op het aequipotentiaal vlak A_x, en dus een maat voor de krachtwaarmee de vloeistof samengedrukt wordt, en $-\left(\frac{dx}{dT}\right)_{A_x}$ is evenredig met de warmteuitzetting van de vloeistof. De term $T\frac{dA_x}{dT}$ stelt dus de warmte voor, die door compressie van de reeds geadsorbeerde vloeistof door de er bij komende hoeveelheid vrij komt, en deze term is het verschil tusschen de bevochtigingswarmte en de bevochtigingsaffiniteit daar

$$u_x - A_x = T\left(\frac{dA_x}{dX}\right)_T \left(\frac{dx}{dT}\right)_{A_x}.$$

De curve, die wij in hoofdstuk III opstelden voor de „ware adsorptiewarmte" $= \frac{dQ}{dA} - \frac{dU}{dA}$ (zie fig. XV en XVI) stelt dus volgens GOLDMANN de potentiaal voor. We vonden echter, dat deze „ware adsorptiewarmte" ook met T verandert, en dus niet met de potentiaal gelijkgesteld mag worden. In die gebieden, waar de afhankelijkheid van de temperatuur groot is, zal dus

de theorie van GOLDMANN te kort schieten. Dit blijkt wel dadelijk daaruit, dat de procentueele afwijkingen tusschen gevonden en uit een naburige isotherm berekende waarden bij zeer kleine concentraties het grootst zijn, waar ook $\frac{du}{dT}$ het grootst is.

Ook het feit, dat de uitzettingscoëfficient van de geadsorbeerde vloeistof anders is, naar gelang hij bepaald of berekend wordt, wijst er op, dat de potentiaal wel degelijk met de temperatuur verandert.

Had GOLDMANN ook isothermen van water bepaald aan zuivere kool, dan zou hij daar b.v. tusschen 10° en 20° een inkrimping van de vloeistof met temperatuursverhooging in plaats van een uitzetting gevonden hebben. (Bij water is n.l. bij dezelfde $\frac{p_s}{p_x}$ x grooter bij hooger T).

De hypothesen van de potentiaaltheorie zijn dus slechts benaderingen, maar dat neemt niet weg, dat deze theorie, in het moderne gewaad, waarin GOLDMANN en POLANYI haar gestoken hebben, over een groot gebied zeer bruikbaar is en de feiten met voldoende nauwkeurigheid weergeeft.

Een theorie, die oogenschijnlijk wel wat lijkt op de potentiaaltheorie, maar er principieel lijnrecht tegenover staat, is die van PATRICK en zijn medewerkers MC. GAVACK, DAVIDHEISER, LONG e.a., de zoogenaamde kapillaircondensatie theorie. Volgens POLANYI gaat het bij adsorptie om de krachten tusschen adsorbens en adsorptief, terwijl PATRICK den vollen nadruk legt op de krachten tusschen de moleculen van het adsorptief onderling. Hij werkt met SiO_2 gel als adsorbens en met gassen onder de kritische temperatuur en neemt aan, dat deze verdicht worden tot een vloeistoflaag, die het SiO_2 oppervlak volkomen bevochtigt. De dampspanning boven een sterk gekromd vloeistofoppervlak is lager dan de normale; dit maakt, dat de vloeistof op het SiO_2 gel met een veel lageren dampdruk dan de normale, verzadigde dampspanning in evenwicht is. De vloei-

stof zal zich zoo ver mogelijk uit willen spreiden om het SiO_2 te bevochtigen, terwijl de oppervlaktespanning het oppervlak zoo klein mogelijk wil maken; de vloeistof ondervindt hierdoor sterke zuiging.

De kromming van het vloeistofoppervlak is praktisch gelijk aan die van de wanden der poriën, zoolang tenminste de vloeistofhuid dun is ten opzichte van den diameter der poriën. Volgens de formule van Lord KELVIN is

$$r = \frac{2\,\sigma d_d}{p_s\, d_{vl} \lg \frac{p_s}{p}},$$

waarin σ de oppervlakte spanning is, d_d en d_{vl} de dichtheden van den verzadigden damp en van de vloeistof, p_s de normale verzadigde dampspanning en p de dampdruk boven een oppervlak met kromtestraal r is. Mogen we den damp als ideaal gas beschouwen, dan wordt $r = \frac{2\sigma}{RT\, d_{vl} \lg \frac{p_s}{p}}$ en is dus uit den waargenomen druk te berekenen. Deze formule is echter niet afgeleid voor gevallen, waarin r van dezelfde orde als de moleculaire afmetingen wordt; bovendien is dan de vloeistofhuid ook niet meer dun t. o. v. den kromtestraal.

Bij adsorptie zullen bij kleine p eerst de nauwste poriën met vloeistof worden gevuld; dan geleidelijk wijdere. Voor een zelfde gel hangt de relatieve dampspanning $\frac{p}{p_s}$ volgens PATRICK alleen af van het reeds gevulde volume. (Evenals bij POLANYI speelt het moleculaire vloeistofvolume hier dus een zeer groote rol). Uit de kennis van één isotherm en de dichtheidsverandering van de vloeistof met de temperatuur moeten dan de andere isothermen te berekenen zijn.

Het bleek echter, dat het geadsorbeerde vloeistofvolume bij dezelfde relatieve dampspanning kleiner is bij hooger temperatuur, behalve voor $\frac{p}{p_s} = 1$; daar is het vloeistofvolume $\pm$ constant.

PATRICK en MC. GAVACK zien in het kleiner worden van 't vloeistofvolume een bewijs voor de juistheid van hun opvattingen. De geadsorbeerde vloeistof heeft, volgens hen, niet de normale, maar een kleinere dichtheid, vanwege de zuiging, waaraan ze onderworpen is.

Bij hooger temperatuur is de compressibiliteit grooter, de expansie ook, dus zal daar het verschil tusschen het werkelijke volume en dat wat volgens de normale dichtheid berekend wordt, ook grooter zijn. De werkelijke vloeistofdichtheid is onbekend; deze nadert tot de normale als $\frac{p}{p_s} \to 1$ nadert. Daar PATRICK van de KELVIN-formule niet verwachten kon, dat ze de feiten juist zou weergeven, heeft hij empirisch verband gezocht tusschen het reeds aanwezige vloeistofvolume V, de oppervlaktespanning en den relatieven druk, en daarvoor geprobeerd en goed bevonden:

$$\frac{V}{\sigma^{\frac{1}{n}}} = K \left(\frac{p}{p_s}\right)^{\frac{1}{n}} \text{ of } V = K \left(\frac{p\sigma}{p_s}\right)^{\frac{1}{n}}.$$

waarin K en $\frac{1}{n}$ constanten zijn. Voor log V tegen log $\frac{p\sigma}{p_s}$ uitgezet, moeten we dus een rechte lijn vinden. De overeenstemming met de feiten is betrekkelijk goed, als we niet bij te kleinen relatieven dampdruk en niet te dicht bij de kritische temperatuur van de gassen komen. De formule is echter van allen zin ontbloot, daar de invloed van de oppervlaktespanning op V bij verschillenden relatieven druk ook verschillend moet zijn. Bovendien geeft ze niet weer, dat voor $\frac{p}{p_s} = 1$, V constant is.

COOLIDGE (c) heeft al gewezen op de vele innerlijke tegenstrijdigheden, die het betoog van PATRICK en MC. GAVACK bevat. Het is vanzelfsprekend, dat het vloeistofvolume bij constanten relatieven druk niet onafhankelijk van T is; de KELVIN-formule, al is zij quantitatief niet juist voor kleine r, wijst er op dat r, dus ook V, niet alleen bepaald wordt door

$\frac{p}{p_s}$, maar ook door σ, T en d_{vl} en de temperatuurafhankelijkheden van deze grootheden heffen elkaar niet op. Staat de vloeistof onder negatieven druk, dan zou bij grooter T het vloeistofvolume bij constante $\frac{p}{p_s}$ niet kleiner, maar juist grooter moeten zijn, daar de oppervlaktespanning, die de oorzaak is van de abnormale dichtheid, bij hooger T kleiner is.

COOLIDGE heeft uit zijn metingen van benzol en zwavelkoolstof aan kool en uit metingen aan SiO_2 van PATRICK zelf, met behulp van de KELVIN-formule, de relatieve drukken berekend, die bij verschillende T bij hetzelfde vloeistofvolume behooren. De overeenstemming met gevonden waarden was zeer slecht; de temperatuurcoëfficient is volgens de theorie veel grooter dan in werkelijkheid. Daarom brengt vermenigvuldiging met een grootheid, die met toenemende T afneemt, zooals b.v. σ, de curven dichter bij elkaar. GREGG (b) probeerde voor deze grootheid, in plaats van σ eens $\frac{1}{T}$ en vond in vele gevallen een veel betere overeenstemming dan PATRICK.

Het is overigens ook niet te verwachten, dat een zoo eenzijdige theorie als die der kapillaircondensatie de feiten juist zou weergeven. Wanneer een vloeistoflaag een vast oppervlak volkomen bevochtigt, is dat steeds een bewijs, dat de adhaesie het wint van de cohaesiekrachten en juist daar gaat PATRICK alles verklaren uit de cohaesie, of wat hetzelfde is, uit de oppervlaktespanning.

In die gevallen, waarin de cohaesie de grootste is, wordt het oppervlak niet of onvolkomen bevochtigd; de meniscus in een kapillair staat dan lager dan in een wijde buis (Hg in glas), de dampdruk boven het oppervlak is dan grooter dan de normale. Kapillaircondensatie berust dus in eerste instantie op de adsorptie van de vloeistof door de wand van de kapillair.

Als verklaring voor 't evenwicht bij kleine concentraties vindt de theorie van de kapillaircondensatie dan ook weinig

aanhangers. Anders wordt dit wanneer er meer geadsorbeerd is. Dat dan de krachten tusschen de moleculen van 't adsorptief veel invloed hebben, is duidelijk. Er is dan ook vaak gezocht naar het verband tusschen de adsorptie en die eigenschappen van een gas of vloeistof, die als maat kunnen dienen voor de moleculaire attractie, zooals b.v. de a uit de vergelijking van VAN DER WAALS (theorie van ARRHENIUS), de kritische temperatuur en voor een vloeistof de oppervlaktespanning. Het verband tusschen adsorptie en de beide eerste grootheden is al evenmin eenvoudig als dat tusschen adsorptie en oppervlaktespanning; dit ligt ook voor de hand, want de invloed van de adhaesiekrachten wordt bij toenemende concentratie wel geleidelijk minder, maar daarom nog niet onwezenlijk klein.

De werking van den wand kan bij grootere concentratie indirect zijn, d.w.z. de wand maakt, dat de moleculen van het adsorptief elkaar meer aantrekken dan normaal, onder dezelfde omstandigheden van temperatuur en druk. De wand kan dit doen door zijn elektrische eigenschappen of door zijn vorm. In het laatste geval heeft men kapillaircondensatie, in het eerste zou men het best van geïnduceerde cohaesie kunnen spreken.

Een mooi voorbeeld hiervan heeft DE BOER gegeven.

Deze bepaalde de hoeveelheid jodium, die een laagje calciumfluoride, dat hij op een glaswand had gebracht, adsorbeerde bij verschillende dampspanning van het jodium. Daar het oppervlak van het CaF_2 laagje grooter is dan dat van het glas, dat er door bedekt wordt, is uit de geadsorbeerde hoeveelheid de dikte van de adsorptielaag niet precies te berekenen; naar alle waarschijnlijkheid is zij vele moleculen dik.

Slechts wanneer de jodiumdamp verzadigd was, werd ook op het onbedekte glas afzetting van jodium waargenomen.

De lijn, die de geadsorbeerde hoeveelheid A, bij stijgende p weergeeft, vertoont een buigpunt; d.w.z. $\frac{dA}{dp}$ daalt eerst, maar neemt daarna weer toe. Door de punten, die DE BOER vindt, laat zich overigens moeilijk een vloeiende curve leggen. De

verklaring voor de dikte van de laag is, dat het eerste laagje jodium door het veld van de calcium- en fluoor-ionen gebonden is; daardoor worden de jodiumatomen tot dipolen, die op hun beurt een volgende laag kunnen adsorbeeren. De polariseerende werking wordt natuurlijk steeds zwakker bij opvolgende lagen.

Deze geïnduceerde cohaesie, die in vele gevallen een rol speelt, is niet te scheiden van zuivere adsorptie.

Trouwens, ook de grens tusschen kapillaircondensatie en adsorptie is zeer moeilijk, zoo niet onmogelijk, te trekken. Feitelijk zouden we het gekromde oppervlak moeten uitrollen en nagaan, of dezelfde hoeveelheid er dan op aanwezig bleef; zoo ja, dan hebben we met adsorptie te maken.

Het is overigens niet geheel juist, dat in het geval van kapillaircondensatie de wand maakt, dat de moleculen elkaar meer dan normaal aantrekken. Veeleer is het zoo, dat door den vorm van den wand en door het feit, dat hij volkomen bevochtigd wordt, een aankomend molecuul in het krachtveld van meer soortgenooten komt dan bij een recht oppervlak, en dus minder kans heeft weer te verdampen.

We zagen in hoofdstuk III, dat uit de curven voor de adsorptiewarmte soms te zien is, waar de kapillairen volloopen. In de gevallen, die we beschouwden, (aether en pentaan aan kool) was de adhaesie groot ten opzichte van de cohaesie, zoodat ieder molecuul zoo dicht mogelijk bij het kooloppervlak getrokken werd. Bij de kokoskool van LAMB en COOLIDGE bleek, dat bij ± 23 c.c. de tweede laag begon; bij verzadiging werd ± 100 n.c.c. geadsorbeerd; de dikte van de laag zal dus 4 à 5 moleculen zijn, d.w.z. de gemiddelde diameter van een kapillair is die van 9 aethermoleculen. Nu volgt uit de curve voor de adsorptiewarmte, dat het kooloppervlak grootendeels rondom gelijkmatig bedekt is met een laag van 4 moleculen dikte, en pas wanneer de druk bijna die van den verzadigden damp is, komt het laatste laagje in de kapillair.

In dergelijke gevallen heeft het geen zin een onderscheid tusschen kapillaircondensatie en adsorptie te maken.

Dit is wel van belang, wanneer de poriën van het adsorbens

onderling zeer verschillend van wijdte zijn, of wel wanneer de adhaesie niet zoo groot is in verhouding tot de cohaesie als b.v. bij aether aan kool. Dan zullen bij grootere concentratie geleidelijk poriën gevuld worden, dan zal de oppervlakte-energie ook geleidelijk als warmte vrijkomen, d.w.z. de adsorptiewarmte zal geen steile stijging vertoonen, mogelijk heelemaal niet stijgen (vergelijk b.v. de lijn voor SO_2 aan bloedkool. fig. VII blz. 9). De invloed, niet alleen van het inwendige volume, maar van de geheele structuur van het adsorbens, blijkt dus groot te zijn. Ook in de onderzoekingen van LOWRY en HULETT komt dit duidelijk uit. Zij bepaalden de hoeveelheden N_2, CO_2 en H_2O, die verschillende kolen bij dezelfde temperatuur per gram kunnen adsorbeeren. De verhouding tusschen deze hoeveelheden loopt voor verschillende kolen sterk uiteen. Gevonden werd:

$N_2 : CO_2 : H_2O$	als 1 : 5.3 :	29.9	voor	kool	I.
	als 1 : 5.0 :	54.2	„	„	II.
	als 1 : 4.8 :	98.1	„	„	III.
	als 1 : 7.4 :	226.4	„	„	IV.

Ook de verandering van de geadsorbeerde hoeveelheid bij 1 atmosfeer met de temperatuur is zeer afhankelijk van den aard van de kool. BAERWALD bepaalde de hoeveelheid N_2, die vier soorten kool bij 1 atmosfeer adsorbeerden bij temperaturen tusschen 0° en —180° (zie fig. XVIII). Het quotiënt van de hoeveelheden bij —180° en 0° is het allerkleinst voor de harde kokosschalenkool, die zeer fijne poriën heeft. Het inwendig volume is hier klein in verhouding tot het oppervlak, vergeleken bij de lossere koolsoorten, zooals die van vlier of berkehout. Daar de adsorptiesnelheid voor een losse kool ook veel grooter is dan voor kokosschalenkool, en BAERWALD aannam, dat het evenwicht steeds na korten tijd al tot stand was gekomen, zijn zijn bepalingen quantitatief niet te vertrouwen. Qualitatief zijn ze wel van belang, ook al omdat er uit blijkt, dat de nadering van de kritische temperatuur bij dalende T geleidelijk merkbaar

wordt. Geen van de curven vertoont een scherpen knik bij de kritische temperatuur. Nemen we aan, dat de adsorptielaag onder de kritische temperatuur meerdere moleculen dik kan zijn, dan moeten we dat ook dicht boven de kritische temperatuur wel doen.

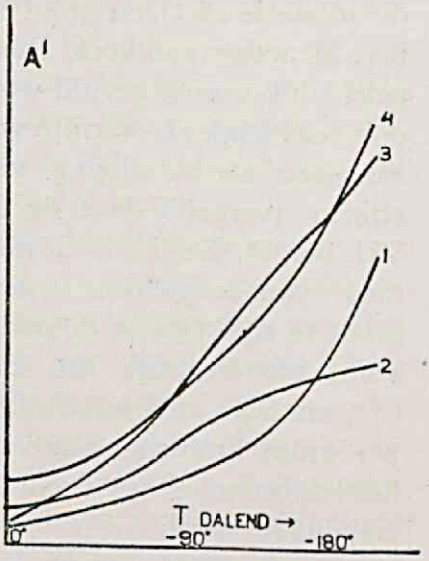


Fig. XVIII — N_2 bij 1 atmosfeer geadsorbeerd aan:
1 kokoskernkool per c.c. kool.
2 kokosschalenkool „ „ „
3 lindehoutkool „ „ „
4 vlierkool „ „ „

De eenige, die adsorptie een chemisch verschijnsel noemt, is LANGMUIR (*a*, *b*); ook kristallisatie en verdamping hooren volgens hem onder deze rubriek.

LANGMUIR stelt de onverzadigde valenties van de atomen in het oppervlak van het adsorbens verantwoordelijk voor de attractie van het omringende gas. Op het oppervlak zijn een zeker aantal plaatsen, elementairruimten genaamd, beschikbaar, die in 't eenvoudigste geval ieder één molecuul van 't adsorptief kunnen herbergen. LANGMUIR (*b*) experimenteert steeds met adsorbentia met bekend oppervlak, zooals glas, mica, platina enz. Hij beschouwt het adsorptie-evenwicht van het standpunt van de kinetische gastheorie: het aantal moleculen, dat per tijdseenheid het oppervlak verlaat, is gelijk aan dat, wat er zich op vastzet.

Is μ de hoeveelheid gas, die per cm^2. oppervlak per seconde botst, en is α de kleefkans, θ de fractie van 't oppervlak die niet, en θ_1 de fractie die wel bezet is, is verder ν_1 de hoeveelheid, die van het oppervlak verdampen zou, als het geheel bezet was, dan is bij evenwicht $\alpha \mu \theta = \nu_1 \theta_1$. Daar $\theta + \theta_1 = 1$ is, wordt

$$\theta_1 = \frac{\alpha \mu}{\nu_1 + \alpha \mu}$$

LANGMUIR noemt $\frac{\alpha}{\nu_1} = \sigma$, den relatieven levensduur.

Dan is

$$\theta_1 = \frac{\sigma\,\mu}{1 + \sigma\,\mu}.$$

μ hangt volgens de kinetische gastheorie samen met den druk p volgens de formule

$$\mu = \frac{p}{\sqrt{2\pi M R T}} \quad (M = \text{moleculairgewicht})$$

Is het aantal plaatsen per cm^2. oppervlak $= N_o$, is N de constante van AVOGADRO, en η het aantal grammoleculen gas geadsorbeerd per cm^2., dan is $\theta_1 = \frac{\eta N}{N_o}$.

Substitueeren we dit en de uitdrukking voor μ in de bovenstaande vergelijking voor θ_1, dan wordt

$$\frac{\eta N}{N_o} = \frac{\frac{\sigma p}{\sqrt{2\pi M R T}}}{1 + \frac{\sigma p}{\sqrt{2\pi M R T}}}$$

De vergelijking voor de isotherm wordt dan

$$\eta = \frac{n \beta p}{1 + \beta p} \text{ waarin } n = \frac{N_o}{N} \text{ en } \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi M R T}} = \beta \text{ is.}$$

Bij deze afleiding is ondersteld, dat alle plaatsen van het oppervlak gelijkwaardig zijn, dat de geadsorbeerde moleculen elkaar niet beïnvloeden en dat we maar met een monomoleculaire laag te doen hebben. De twee laatste voorwaarden hebben de meeste kans op vervulling bij zeer kleine concentraties. LANGMUIR (*b*) heeft bij zijn eigen experimenten dan ook gewerkt tot een maximalen druk van 172 bar = 0.13 mm. Hg. Om de formule te toetsen, schrijft LANGMUIR haar $\frac{p}{\eta} = \frac{1}{n\beta} + \frac{p}{n}$.

Nu moet $\frac{p}{\eta}$ uitgezet tegen p een rechte geven; de helling is dan $\frac{1}{n}$ en $\frac{1}{n\beta}$ is 't stuk, dat op de abscis wordt afgesneden.

Doet LANGMUIR dit voor zijn bepalingen (bij 90° en 155° abs.), dan is de lijn, die hij krijgt, wel recht, wanneer de drukken niet ver uit elkaar liggen. Dan geeft zijn formule de feiten soms beter weer dan de bekende empirische vergelijking voor de isotherm, die Freundlich voorstaat n.l. $A = \alpha\, p^{\frac{1}{n}}$, waarin α en $\frac{1}{n}$ constanten zijn en A de hoeveelheid is, geadsorbeerd per gram adsorbens.

Bij ver uit elkaar liggende drukken wijkt de lijn aanzienlijk van een rechte af. Bovendien vindt LANGMUIR in twee of drie dubbelbepalingen steeds andere constanten in zijn formule, d.w.z. noch de helling van de lijn, noch het stuk, dat op de abscis wordt afgesneden, blijkt reproduceerbaar te zijn. Berekenen we de geadsorbeerde hoeveelheid bij bepaalde p, gebruik makend van de verschillende constanten, dan loopen de waarden soms tot 30 % uiteen.

LANGMUIR zelf brengt de hoeveelheid, die in een blanco proef geadsorbeerd wordt (mogelijk aan de wanden van het toestel) en die van 10 tot 30 % bedraagt van de hoeveelheid, in de eigenlijke proef gevonden, niet in rekening, daar dit bedrag de proeffout niet te boven gaat. De oorzaak van deze groote proeffouten en de slechte overeenstemming tusschen dubbelbepalingen ligt eensdeels aan temperatuurschommelingen, (waar niet tegen gewaakt werd), anderdeels aan de onnauwkeurigheid van η, die berekend werd uit een klein drukverschil in een groote ruimte.

De nauwkeurigheid van LANGMUIR's proeven is niet grooter dan tot op 30 %, en dit maakt ze nu niet bepaald geschikt om een theorie mee te bewijzen.

Daar waar de lijn van $\frac{p}{\eta}$ tegen p absoluut niet recht is, wijt

LANGMUIR dat aan het bestaan van meerdere soorten plaatsen op het oppervlak. Voor dit geval leidt hij een gecompliceerdere formule af, die voor iedere soort plaatsen twee constanten bevat. Ook de mogelijkheid, dat een elementairruimte meer dan één molecule kan herbergen, wordt uitgewerkt; dit leidt eveneens tot een formule met veel constanten. Op deze manier, d.w.z. door een formule met meerdere constanten te gebruiken, zijn berekende en gevonden waarden wel in overeenstemming te brengen, maar de practische bruikbaarheid en de theoretische waarde van een dergelijke formule zijn dan wel sterk gedaald.

Uit zijn experimenten berekent LANGMUIR nu omgekeerd N_0 en σ. Dan blijkt N_0, het aantal plaatsen per cm^2. oppervlak, noch voor verschillende gassen bij één temperatuur, noch voor één gas bij twee temperaturen, zelfs niet in dubbelbepalingen constant te zijn; de waarde varieert van 0.09 tot 0.54 $\times 10^{15}$ bij 90° abs. Ook σ is niet reproduceerbaar.

LANGMUIR nam aan, dat de moleculen geen invloed op elkaar hadden, maar dit zal, althans onder het kritisch punt wèl het geval zijn. Daardoor blijft noch de kleefkans α, noch de verdampingssnelheid ν_1 bij veranderende geadsorbeerde hoeveelheid constant, dus ook de relatieve levensduur. σ moet bij toenemende concentratie veranderen.

In een later artikel over de condensatie van cadmiumdamp op glas houdt LANGMUIR (*c*) hier wel rekening mee (Zie P. CLAUSING). Daar constateert hij: „dat er een grootere arbeid voor noodig zal zijn een cadmium molecuul te doen verdampen, wanneer het vlak naast een ander op de glaswand ligt, dan wanneer het daar als eenling aanwezig is. De verdampingssnelheid van moleculen uit molecuulparen zal veel kleiner zijn dan die van geïsoleerde moleculen". Dit geldt natuurlijk niet alleen voor metaaldampen op glas, maar voor alle gevallen, waar de adhaesie klein is ten opzichte van de cohaesie. Is de adhaesie daarentegen verreweg de grootste van de twee, dan wordt de verdampingssnelheid voor kleine concentraties vrijwel onafhankelijk van de geadsorbeerde hoeveelheid.

Dat bij CH_4, bij N_2, bij CO en O_2 enz. bij 90° abs. de adhaesie

aan mica zeer veel grooter dan de cohaesie zou zijn, wat dus stilzwijgend door LANGMUIR verondersteld wordt, is heelemaal niet vanzelfsprekend. In 't algemeen zal σ, dus ook β daarom niet constant blijven.

Wat de dikte van de laag betreft, die zal bij den kleinen druk, waar LANGMUIR mee werkt, wel niet meer dan die van één molecule zijn, maar dat zegt niets over den toestand bij grootere drukken. De hoeveelheden gas, die LANGMUIR verkrijgt bij het evacueeren van zijn adsorbentia, zijn dikwijls veel te groot dan dat men ze in een monomoleculaire laag op het bekende oppervlak zou kunnen onderbrengen, wanneer we tenminste aannemen, dat de dichtheid van de laag die van de normale vloeistof is. Hierbij moet opgemerkt worden, dat volgens onderzoekingen van FRAZER, PATRICK en SMITH het oppervlak van glas gewoonlijk niet glad is. Glas, dat b.v. met een spoor water in aanraking is geweest, is bedekt met een laagje SiO_2 gel, dat een groot inwendig oppervlak heeft. Dit maakt, dat het werkzame oppervlak van glas in de meeste gevallen onbekend is.

LANGMUIR bewijst niet, dat de adsorptielaag monomoleculair is, maar hij stelt voorop, dat alleen wat in de eerste laag aanwezig is, door adsorptie gebonden is. Deze hypothese heeft veel bezwaren.

Tot dezelfde formule voor de isotherm, die LANGMUIR vindt, is REICHINSTEIN (*a*) langs een heel anderen weg gekomen.

REICHINSTEIN (*a*) beschouwt de adsorptieruimte als ware deze een oplosmiddel, tusschen twee andere oplosmiddelen in (vaste stof en gasphase). De concentratieverhoudingen worden dan beheerscht door de verdeelingscoëfficienten. Volgens REICHINSTEIN'S verdringingsprincipe is de som van de concentraties van alle stoffen in de adsorptieruimte constant. Hieronder is ook begrepen de concentratie van het adsorbens, d.w.z. een bepaald aantal moleculen van de vaste stof, die aan de adsorptie meewerken. Is x de concentratie van de vaste stof in de adsorptieruimte, y_1 die van gas I en y_2 die van gas II, dan is volgens het verdringingsprincipe $x + y_1 + y_2 = a$. (a = con-

stante). Gold de wet van HENRY in de adsorptieruimte, dan was $x = l_0 s$; $y_1 = l_1 c_1$; $y_2 = l_2 c_2$, als l_0, l_1 en l_2 de verdeelingscoefficienten zijn, respectievelijk tusschen de vaste stof en de adsorptieruimte, en tusschen de gasphase en de adsorptieruimte.

s, c_1 en c_2 zijn de concentraties van de vaste stof in de vaste phase en van de gassen in de gasphase.

Volgens het verdringingsprincipe is b.v.

$$\frac{a}{y} = \frac{l_0 s + l_1 c_1 + l_2 c_2}{l_1 c_1} \text{ dus } y_1 = \frac{a\, l_1 c_1}{l_0 s + l_1 c_1 + l_2 c_2}.$$

De geldigheid hiervan is algemeener dan die van de wet van HENRY.

Is er nu maar één gas, dan is $c_2 = 0$; s is constant, dus

$$y_1 = \frac{a \frac{l_1}{l_0 s} c_1}{1 + \frac{l_1}{l_0 s} c_1}$$

Dit is dezelfde formule als die, welke LANGMUIR voor de isotherm heeft afgeleid.

Het principe van REICHINSTEIN (*b*), dat hij in een later artikel nog wat verder uitgewerkt heeft, berust echter op niets en kan onmogelijk waar zijn. Hebben we twee gassen, dan is de som van de geadsorbeerde hoeveelheden meestal grooter dan de hoeveelheid, die van één van de beide gassen, afzonderlijk aanwezig met dezelfden partieelen druk, geadsorbeerd zou worden. (BERGTER, e.a.) De concentratie van de vaste stof in de adsorptieruimte moet dus kleiner zijn dan bij aanwezigheid van één gas; d.w.z. er nemen minder moleculen van het adsorbens aan de adsorptie deel. Ditzelfde moet het geval zijn, wanneer we bij de adsorptie van één gas de concentratie verhoogen: hoe meer geadsorbeerd wordt, des te minder adsorbens doet mee. Dit is ondenkbaar; ook in de formule is 't onmogelijk, daar $l_0 s$ constant is.

De wet van HENRY geldt trouwens alleen bij temperaturen,

ver boven de kritische, en niet te groote drukken. In dit gebied zijn alle verhoudingen veel eenvoudiger; hier is het mogelijk, (LORENZ en LANDÉ) de wet van de overeenstemmende toestanden op de adsorptie toe te passen en in één, op kritische grootheden gereduceerd, diagram de adsorptie van verschillende gassen aan 't zelfde adsorbens weer te geven.

Beneden de kritische temperatuur geeft de wet van HENRY de feiten absoluut niet weer; daar kan dus REICHINSTEIN's afleiding onmogelijk juist zijn, en beteekent ze geen steun voor de formule van de isotherm van LANGMUIR.

Vergelijken we de isothermen van FREUNDLICH en LANGMUIR, dan moeten volgens FREUNDLICH in de formule $A = \alpha p^{\frac{1}{n}}$ α en $\frac{1}{n}$ constant zijn. $\frac{1}{n}$ is steeds kleiner dan 1. De helling van de isotherm $\frac{dA}{dp} = \alpha \frac{1}{n} p^{\frac{1}{n}-1}$ wordt voor $p = 0$ oneindig groot. In werkelijkheid is dit alleen voor groote adhaesie en lage temperaturen het geval. Verzadiging kan FREUNDLICH's formule niet weergeven, zoolang α en $\frac{1}{n}$ constant zijn.

Volgens LANGMUIR moet $\frac{p}{A}$ uitgezet tegen p een rechte geven, dus $\frac{d\frac{p}{A}}{dp}$ moet constant zijn.

$\frac{d\frac{p}{A}}{dp} = \frac{1}{A} - \frac{p}{A^2}\frac{dA}{dp}$. Volgens FREUNDLICH komt dit neer op:

$\frac{1}{A} - \frac{p}{A^2}\left(\frac{1}{n}\alpha p^{\frac{1}{n}-1}\right) = \frac{1}{A}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$. Dit moet constant zijn, dus $1 - \frac{1}{n}$ moet toenemen evenredig met de toename van A.

Verzadiging kan door LANGMUIR's isotherm wel worden uit-

gedrukt. Is $A = \frac{a\ b\ p}{1 + ap}$ waarin a en b constanten zijn, dan wordt, als ap groot is ten opzichte van 1, $A = b$.

Naar gelang $\frac{1}{n} = \frac{d \log A}{d \log p}$ betrekkelijk constant blijft, of wel toeneemt met stijgende concentratie, zal de formule van FREUNDLICH of die van LANGMUIR het best bruikbaar zijn. TITOFF en vele anderen geven steeds de, uit hun cijfers berekende, waarden voor $\frac{1}{n}$ op. Hieruit wordt de ontoereikendheid van beide formules met één oogopslag duidelijk.

Voor N_2 bij —79° b.v. daalt $\frac{1}{n}$ van 0.74 tot 0.40; bij + 151.5° daarentegen neemt $\frac{1}{n}$ toe van 0.89 tot 1.02.

Voor NH_3 bv. bij 30° neemt $\frac{1}{n}$ eerst toe met stijgende p van 0.42 tot 0.79, en daalt daarna weer tot 0.40.

Er zijn nog meer formules opgesteld voor de isotherm, o.a. door WILLIAMS (*d*), die $\log \frac{A}{p} = B_0 - B_1 A$ aanbeveelt voor dit doel. B_0 en B_1 zijn constanten.

Deze formule leidde hij af door drie uitdrukkingen voor de adsorptie-energie E aan elkaar gelijk te stellen. Deze zijn:

I — de vergelijking van CLAPEYRON:

$$E = RT^2 \frac{d \lg p}{d T} - RT$$

II — de formule van MAXWELL-BOLTZMANN:

$$E = RT \lg \frac{V_v}{V_a}.$$

Hierin wordt V_a gewijzigd, daar de adsorptielaag zoo dun is, dat aan het trillende deeltje niet de geheele adsorp-

tieruimte voor zijn trillingen ter beschikking staat, maar de dikte van de laag verminderd moet worden met den diameter van het deeltje.

III — $E = \mu \alpha_0^{\frac{1}{2}} \alpha_1^{\frac{1}{2}} \varphi(r_0)$. De attractie wordt bepaald door specifieke attractiefactoren van het gas en van het absorbens α_0 en α_1, door een functie van den gemiddelden afstand tusschen de moleculen en het adsorbeerende oppervlak r_0, en door een constante μ.

Door nu de uitdrukkingen voor E aan elkaar gelijk te stellen en enkele vereenvoudigende hypothesen in te voeren, komt er voor de isotherm $\log \frac{A}{p} = B_0 - B_1 A$.

De afleiding is niet overtuigend, allerminst wat betreft de III^{de} uitdrukking voor E. De formule geeft de feiten bij kleine concentraties betrekkelijk goed weer, bij grootere concentraties (30 % van de verzadigingswaarde) worden de afwijkingen tusschen gevonden en berekende waarden aanzienlijk.

Er is ook een formule, die speciaal voor groote concentraties en in de buurt van de verzadiging bruikbaar is, n.l. de vergelijking, die ARRHENIUS voorstelt:

$K \frac{dA}{dp} = \frac{C - A}{A}$, waarin K een constante en C de verzadigingshoeveelheid is. Deze vergelijking is analoog aan degene, die SCHMIDT gebruikt voor de adsorptie uit oplossingen.

Al deze formules staan op hetzelfde plan; ze hebben alle een gebied, waar ze bruikbaar zijn, maar ze zijn geen van alle in staat een geheele isotherm bij lagere temperatuur bevredigend weer te geven.

Dit is ook geen wonder, want voor de verschillende gedeelten van de isotherm zijn zeer verschillende factoren van gewicht. De aanvangshelling en het begin van een isotherm worden bepaald door:

1. de chemische krachten tusschen adsorbens en adsorptief,

2. de temperatuur en den duur van het aktiveeren en ontgassen van het adsorbens,
3. het soortelijk oppervlak van het adsorbens,
4. de condenseerbaarheid van het adsorptief,
5. de elektrische eigenschappen van het adsorptief, (de diëlektriciteitsconstante, of het adsorptiefmolecuul een dipool is, enz.)

Bij grootere drukken is, behalve wat reeds onder 3, 4 en 5 genoemd is, nog van belang:

6. het moleculair volume van het adsorptief,
7. de verzadigde dampspanning van het adsorptief,
8. het inwendig volume van het adsorbens,
9. de compressibiliteit van het adsorptief.

Dat in één beknopte, bruikbare formule niet met al deze grootheden rekening gehouden kan worden, spreekt van zelf.

Zooals uit deze opsomming blijkt, spelen de chemische krachten alleen in 't allereerste begin van de isotherm een groote rol.

De adsorptie bij grootere concentraties kan wel door een physische theorie als b.v. die van GOLDMANN en POLANYI weergegeven worden, maar daar mag dan nooit uit geconcludeerd worden, dat de adsorptie niets specifieks heeft en met chemische krachten niets heeft uit te staan.

SAMENVATTING

In de inleiding worden begrippen als: adsorptie, differentieele en integrale adsorptiewarmte, enz. gedefinieerd en de verhouding van deze laatste tot de bevochtigingswarmte besproken.

In het eerste hoofdstuk worden de experimenten behandeld, waarin de adsorptiewarmte bepaald is in afhankelijkheid van druk, evacueeringstemperatuur en aktiviteit van het adsorbens, en van de temperatuur. Enkele waarden voor de bevochtigingswarmte worden opgegeven. Het hoofdstuk sluit met een tabel van differentieele adsorptiewarmten, die calorimetrisch bepaald zijn.

In het tweede hoofdstuk wordt, na een beschouwing over de isostere adsorptiewarmte, een formule afgeleid, volgens welke de isotherme adsorptiewarmte te berekenen is uit isothermen. De mogelijkheden van fouten van de formule worden besproken, daarna worden berekende en direct bepaalde waarden vergeleken. Daar de overeenstemming bevredigend is, wordt de temperatuurafhankelijkheid van de adsorptiewarmte bij verschillende concentraties berekend. Alle berekende waarden voor de adsorptiewarmte zijn in een tabel aan 't eind van het hoofdstuk vereenigd.

In het derde hoofdstuk wordt het adsorptie-evenwicht phasentheoretisch besproken, en daarna het voor-en-tegen van de opvatting, volgens welke de adsorptielaag vloeistof onder hoogen druk zou zijn, gediscussieerd. Het bedrag, dat de compressiewarmte van de onderste lagen en de vrijkomende oppervlakte-energie (bij het volloopen van de kapillairen) tot de adsorptiewarmte bijdragen, wordt geschat. Uit het verloop van de curven voor de adsorptiewarmte is dan te zien, waar een

tweede laag gevormd wordt en waar de poriën zich met vloeistof vullen. Bovendien laat zich zoowel het oppervlak van de kool als dat van de vloeistoflaag berekenen. De invloed van chemische krachten op de adsorptie wordt nagegaan door bestudeering van systemen, waarin deze krachten overheerschend zijn, en van systemen, waarin ze ontbreken.

In het vierde hoofdstuk wordt de onbruikbaarheid van BOLTZMANN'S e-formule voor de adsorptie aangetoond, daarna de elektrische theorieën behandeld en ILIIN'S conclusies getoetst en fout bevonden. Na de behandeling van de potentiaaltheorie, in oude en nieuwe gedaante, wordt het standpunt van PATRICK besproken, en de verhouding tusschen adsorptie, kapillaircondensatie en geinduceerde cohaesie, ook in verband met het onderzoek van DE BOER, gediscussieerd. LANGMUIR'S theorie en experimenten worden gecritiseerd, daarna de onhoudbaarheid van REICHINSTEIN'S verdringingsprincipe aangetoond. De formules voor de isotherm van FREUNDLICH, LANGMUIR en WILLIAMS worden vergeleken en het hoofdstuk besluit met een opsomming van al de factoren, waarvan het adsorptieevenwicht afhangt.

ALPHABETISCHE LITTERATUURLIJST

ARRHENIUS, Medd. Vetenskapsakad. Nobelinst. Bd. 2. n°. 7. (1913).

BAERWALD, Ann. Physik **23** (1907) 90.
BARTELL en OSTERHOF, Colloid Symposium Monograph **5** (1927) 113.
BEEBE en TAYLOR, J. Am. Chem. Soc. **46** (1924) 43.
BELLATI, Atti Ist. Veneto. **59.** 931. (serie 8 deel 2).
BERENYI, Z. Physik Chem. **94** (1920) 628.
„ „ „ **105** (1923) 55.
BERGTER, Ann. Physik [4] **37** (1912) 472.
BLENCH en GARNER, J. Chem. Soc. **125** (1924) 1288.

CHAPPUIS, Wied. Ann. **19** (1883) 21.
CLAUSING, Dissertatie Amsterdam 1928.
COOLIDGE, *a*) zie Lamb.
b) J. Am. Chem. Soc. **46** (1924) 596.
c) „ „ „ „ **48** (1926) 1795.
d) „ „ „ „ **49** (1927) 708.
e) „ „ „ „ **49** (1927) 1949.
CUDE en HULETT, J. Am. Chem. Soc. **42** (1920) 391.

DAVIDHEISER, zie PATRICK.
DE BOER, Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **37** (1928) 237.
DEW en TAYLOR, J. Phys. Chem. **31** (1927) 277.
DEWAR, Proc. Roy. Soc. (London) **74** (1904) 122.
Ann. Chim. Phys. [8]. **3** (1904) 9.

EHRENFEST, Rec. Trav. Chim. **42** (1923) 784.
ERCOLINI, Nuovo Cirnento [4] **9** (1899) 110.
EUCKEN, Verhandl. Deut. Physik. Ges. **16** (1914) 345.
EWING, zie HARKINS.

FAVRE, Ann. Chim. Phys. [5] **1** (1874) 209.
FLOSDORF, zie KISTIAKOWSKY.
FORESTI, *a*) Gazz. Chim. Ital. **53** (1923) 487.
b) „ „ „ **54** (1924) 132.
c) „ „ „ **55** (1925) 185.
FRAZER, PATRICK en SMITH, J. Phys. Chem. **31** (1927) 897.
FREUNDLICH, Kapillarchemie 1923. 3de druk.
FRYLING, J. Phys. Chem. **30**[1] (1926) 818.

GARNER, zie BLENCH.
GARNER en MC. KIE, J. Chem. Soc. (1927) 2451.
GAUDECHON, Compt. Rend. **157** (1913) 209.
GOLDMANN en POLANYI, Z. Physik Chem. **132** (1928) 321.
GOERGEN, zie PEARCE.
GREGG, *a*) J. Chem. Soc. (1927) 1494.
b) J. Phys. Chem. **32** (1928) 616.

GREIDER, zie PATRICK.
GURVIC, Kolloid Z. **32** (1923) 80.
HARKINS en EWING, Proc. Nat. Acad. Sci. **6** (1920) 49.
HOMFRAY, Z. Physik. Chem. **74** (1910) 196.
HÜCKEL, Monographie: Adsorption und Kapillarkondensation. 1928.
HULETT, zie CUDE.
zie LOWRY.

ILIIN, *a*) Z. Physik. Chem. **107** (1923) 145.
b) „ „ „ **116** (1925) 431.
c) Z. Physik. **33** (1925) 435.
JAQUET, Monographie: Theorie der Adsorption von Gasen (1925).
JUNGK, Pogg. Ann. **125** (1865) 292.

KÄLBERER, zie MAGNUS.
KATZ, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **26** (1923) 548.
KEYES & MARSHALL, J. Am. Chem. Soc. **49** (1927) 156.
KISTIAKOWSKY, FLOSDORF en TAYLOR, J. Am. Chem. Soc. **49** (1927) 2200.
KLOSKY en WOO, J. Phys. Chem. **32** (1928) 1387.
KRUYT en VAN DER SPEK, Kolloid Z. **24** (1919) 145.

LACHMAN, zie LACHS.
LACHS en LACHMAN, Z. Physik. Chem. **123** (1926) 307.
LAMB en COOLIDGE, J. Am. Chem. Soc. **42** (1920) 1146.
LANDÉ, zie LORENZ.
LANGMUIR, *a*) J. Am. Chem. Soc. **38** (1916) 2221.
b) „ „ „ „ **40** (1918) 1361.
c) Proc. Nat. Acad. Sci. **3** (1917) 141.
LLOYD MC.KINLEY, zie PEARCE.
LONG, zie PATRICK.
LORENZ en LANDÉ, Z. Anorg. Allgem. Chem. **125** (1922) 47.
LOWRY en HULETT, J. Am. Chem. Soc. **42** (1920) 1393.
LOWRY en OLMSTEAD, J. PHYS. Chem. **31** (1927) 1601.

MC.GAVACK, zie PATRICK.
MC.LEAN, Trans. Roy. Soc. Canada. **15** (1921) 73.
MAGNUS en BRANER, Z. Anorg. Allgem. Chem. **151** (1926) 140.
MAGNUS en KÄLBERER, Z. Anorg. Allgem. Chem. **164** (1927) 345 en 357.
MARSHALL, zie KEYES.
MOND, RAMSAY en SHIELDS, Z. Physik. Chem. **25** (1898) 657.

OLMSTEAD, zie LOWRY.
OSTERHOF, zie BARTELL.
OWENS, zie PATRICK.

PARKS, Phil Mag. [6] **4** (1902) 240.
PATRICK, zie FRAZER.
PATRICK en DAVIDHEISER, J. Am. Chem. Soc. **44** (1922) 1.
PATRICK en GREIDER, J. Phys. Chem. **29** (1925) 1031.
PATRICK en LONG, J. Phys. Chem. **29** (1925) 336.
PATRICK en MC.GAVACK, J. Am. Chem. Soc. **42** (1920) 946.
PATRICK, PRESTON en OWENS, J. Phys. Chem. **29** (1925) 421.
PEARCE en GOERGEN, J. Phys. Chem. **32** (1928) 1423.
PEARCE en LLOYD MC.KINLEY, J. Phys. Chem. **32** (1928) 360.
POLANYI, zie GOLDMANN.

POLANYI, *a*) Verhandl. Deut. Physik Ges. **16** (1914) 1012.
b) „ „ „ „ **18** (1916) 55.
c) Z. Elektrochem. **26** (1920) 370.
POLANYI en WELKE, Z. Physik. Chem. **132** (1928) 371.
POOLE, zie TROUTON.
RAMSAY, zie MOND.
RAY, J. Phys. Chem. **29** (1925) 74.
REHBINDER, Z. Physik Chem. **129** (1927) 161.
REICHINSTEIN, *a*) Z. Physik. Chem. **107** (1923) 119.
b) Z. Anorg. Allgem. Chem. **168** (1927) 189.
RHEAD en WHEELER, J. Chem. Soc. **103** (1913) 471.
RICHARDSON, J. Am. Chem. Soc. **39** (1917) 1828.
ROWE, Phil. Mag. [7] **1** (1926) 107 en 659 en 1042.

SCHMIDT, Z. Physik. Chem. **74** (1910) 689.
SCHWALBE, Ann. Physik. **16** (1905) 32.
SEMENTSCHENKO, Z. Physik. Chem. **129** (1927) 176.
SHIELDS, zie MOND.
SMITH, zie FRAZER.

TAYLOR, zie BEEBE.
zie DEW.
zie KISTIAKOWSKY.
TARASOFF, Physik. Z. **25** (1924) 369.
TITOFF, Z. Physik. Chem. **74** (1910) 641.
TROUTON en POOLE, Proc. Roy. Soc. (London) **77A** (1906) 292.
TRYHORN en WYATT, Trans. Faraday. Soc. **22** (1926) 134 en 139.

VAN DER SPEK, zie KRUYT.

WELKE, zie POLANYI.
WHEELER, zie RHEAD.
WHITEHOUSE, J. Soc. Chem. Ind. **45** (1926) 13.
WILLIAMS, *a*) Proc. Roy. Soc. Edinburgh **37** (1917) 162.
b) „ „ „ „ **38** (1918) 23.
c) „ „ „ „ **39** (1919) 48.
d) Proc. Roy. Soc. (London) **96A** (1919) 287 en 298.
e) „ „ „ „ **98A** (1921) 223.
WOO, zie KLOSKY.
WYATT, zie TRYHORN.

J. 498

STELLINGEN

I

Bij menthol staan de isopropyl- en de hydroxyl-groep in den cis-stand, bij neomenthol in den trans-stand.

ZEITSCHEL en SCHMIDT, Ber. **59** (1926) 2290.

II

Door de onderzoekingen van LEVI is het zeer waarschijnlijk geworden, dat rood en geel kwikoxyde tot eenzelfde modificatie behooren.

LEVI, Gazz Chim. Ital. **54** (1924) 709.
„ „ „ **58** (1928) 417.

III

Het is beter kapillaircondensatie te verklaren door adsorptie dan adsorptie door kapillaircondensatie.

IV

Aan het begrip „schijndichtheid", dat POLANYI en WELKE hebben ingevoerd, kan geen waarde worden toegekend.

POLANYI en WELKE Z. Physik. Chem. **132** (1928) 371.

V

De verklaring, die RASSA RIWLIN geeft voor de temperatuurafhankelijkheid van de lichtverstrooiïng in vloeibare kristallen, is aan bedenkingen onderhevig.

RASSA RIWLIN, diss. Utrecht 1923.

VI

VOLMER heeft aangetoond, dat het groeien van een kristalvlak uit twee processen bestaat, die met verschillende snelheid verloopen.

VOLMER, Z. Physik. Chem. **102** (1922) 267.

VII

De beste verklaring voor het ontstaan van LIESEGANG'sche ringen geeft de theorie van DHAR en CHATTERJI.

DHAR en CHATTERJI, Z. Anorg. allgem. Chem. **159** (1927) 29.

VIII

Voor een betrekkelijk jongen tak van wetenschap, zooals de physische chemie, is het niet steeds een voordeel, wanneer zij over zeer verfijnde meetmethoden beschikt.

POINCARÉ, La Science et l' Hypothèse. 1925. blz. 211.

IX

De methode, die de uitgevers van de „Critical Tables" toepassen, n.l. om steeds bij ronde getallen geïnterpoleerde waarden inplaats van direct gevonden cijfers op te geven, verdient in alle opzichten afkeuring.