

Π Ρ Ο Σ Ρ Ο Φ Η Σ Ι Σ

Προσρόφησης είναι η μεταβολή της συγκέντρωσης εις την όριακήν επιφανείαν ενός διαφασικού συστήματος (στερεοϋδαερίου, στερεοϋ-υγρού) όφειλομένη εις τό ακόρεστον τών μοριακών κλπ. δυνάμεων επί της επιφανείας τών στερεών ή υγρών.

Η προσρόφησης (Adsorption) θά πρέπει νά διακριθῆ τής απορροφήσεως (absorption) ένθα η ούσία απορροφάται όχι μόνον επί της επιφανείας, αλλά διεισδύει και εις τό έσωτερικόν του προσροφούντος σώματος, εις περιπτώσεις άμφιβελίας χρησιμοποιείται ο όρος ρόφησης (sorption).

Η ικανότης προσροφήσεως του ξυλάνθρακος παρατηρήθη ήδη από του Scheele (1773). Είναι πιθανόν ότι προσρόφησης λαμβάνει χώραν έφ' όλων τών επιφανειών (ύαλος), αλλά τό αποτέλεσμα δέν καθίσταται φανερόν, παρά όταν ο προσροφητής είναι πορώδης ή έχει μεγάλην επιφανείαν διά δεδομένην μάζαν. Η εκτασις της προσροφήσεως δύναται νά αύξηθῆ διά της καλουμένης ενεργοποιήσεως π.χ. θέρμανσις υπό κενόν ή έν άτμοσφαιρα άδρανούς αερίου ή καλλίτερον δι' άποστάξεως μεθ' ύδρατμών κλπ. και εις θερμοκρασίας μεταξύ 350° - 1000° C δε απομακρύνονται οι διάφοροι ύδρογονάνθρακες και ταυτοχρόνως ή επιφάνεια αύξάνεται διά χημικής δράσεως.

Η έτερογένεια της στερεάς επιφανείας καθίσταται προφανής εις τό φαινόμενον της προσροφήσεως. - Από καιρού ήδη έγένητο γνωστόν, ότι όλα τά τμήματα της στερεάς επιφανείας δέν έχουν την αύτην ικανότητα προσροφήσεως (ένεργά κέντρα). Τουτο καταφαίνεται και εκ του ότι η ποσότης η προκαλούσα "δηλητηρίασιν" ενός στερεοϋ καταλύτου δέν έπαρκει νά καλύψη όλόκληρον την επιφάνειαν αυτού.

Μελέται επί της προσροφήσεως έδειξαν μεγάλας μεταβολάς εις την ένέργειαν προσροφήσεως αερίων διά τά διάφορα τμήματα της επιφανείας. Η έκλυομένη θερμότης κατά την προσρόφησην του "πρώτου" μικροϋ μέρους του αερίου επί της επιφανείας του στερεοϋ είναι συχνά άρκετά ύψηλοτέρα εκείνης ητις έκλύεται όταν η επιφάνεια πληριάζει προς τον κορεσμόν. Εις σπανίας περιπτώσεις όλόκληρος ή επιφάνεια είναι έξ ίσου δραστική.

Ο προσδιορισμός της επιφανείας εις την προσ-

ρόφησιν εἶναι μεγάλης σημασίας. -- Εἰς τὴν περίπτωσιν κό-
νεως, εἴαν τὰ τεμαχίδια εἶναι ὁμοιόμορφα, τότε ἡ ἐπιφά-
νεια προσδιορίζεται μικροσκοπικῶς ἐκ τοῦ μεγέθους τῶν
τεμαχιδίων ἢ δι' ἀκτίνων X.

Ἐάν λεπτή κόνις $Pb SO_4$ ἀναταραχθῆ μέ διάλυμα πε-
ριέχον ραδιενεργόν ἰσότοπον Pb π.χ. TlB θά ἔχωμεν κατὰ
τὴν ἀνατάραξιν ἀνταλλαγὴν τῶν ἀτόμων μεταξὺ τῆς ἐπιφα-
νείας τῆς κόνεως καὶ τοῦ διαλύματος. Ἡ ἰσορροπία ἀπο-
καθίσταται ταχέως καὶ τελικῶς ἡ ἀναλογία ραδιενεργῶν καὶ
μὴ ἀτόμων εἶναι ἡ αὐτὴ εἰς τὴν ἐπιφάνειαν καὶ τὸ διάλυ-
μα, ἦτοι

$$\frac{\text{ραδιενεργός } Pb \text{ εἰς ἐπιφάνειαν} - \text{ὀλιγός } Pb \text{ εἰς ἐπιφάνειαν}}{\text{ραδιενεργός } Pb \text{ εἰς διάλυμα}} = \frac{\text{ὀλιγός } Pb \text{ εἰς διάλυμα}}{\text{ὀλιγός } Pb \text{ εἰς διάλυμα}}$$

Δεδομένου ὅτι ἡ ποσότης τοῦ ραδιενεργοῦ Pb εὐρίσκεται
εὐκόλως ὅπως ἐπίσης καὶ ἡ ὀλικὴ ποσότης τοῦ Pb εἰς τὸ
διάλυμα διὰ χημικῆς ἀναλύσεως, δύναται νὰ εὐρεθῆ ὁ ὀ-
λικός ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων τοῦ Pb εἰς τὴν ἐπιφάνειαν δι'
ὑπολογισμοῦ.

Ἐπίσης ἡ προσρόφησης ἀερίων ἢ ὀργανικῶν οὐσιῶν
ἐχρησιμοποιήθη διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς ἐπιφανείας.

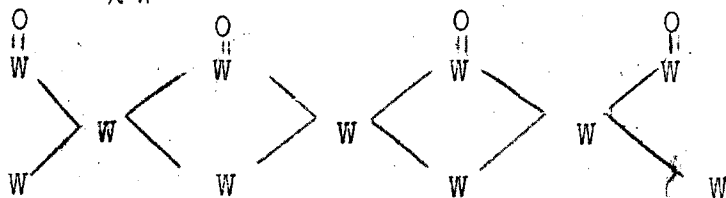
Τὰ ἀποτελέσματα γενικῶς δεῖκνύουν τὸν σχηματι-
σμὸν μίᾶς μονομοριακῆς στοιβάδος ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ
στερεοῦ.

Κατὰ τὴν προσρόφησην ἐπὶ κρυστάλλων, σημασίαν ἔ-
χουν καὶ αἱ ἕδραι αὐτοῦ, διότι εἶναι δυνατόν ἄρισμένα
ἕδραι νὰ προσροφῶν πολὺ, ἕτεροι δέ ὄχι. Οὕτω εἰς κρυσ-
τάλλον $Pb NO_3$ μία ἕδρα προσροφᾷ τὸ κυανοῦν τοῦ μεθυ-
λενίου, ἐνῶ ἕτερα τὸ πικρικόν οξύ. Κατὰ τὴν ἀνάπτυξιν
τοῦ κρυστάλλου ἀπὸ διάλυμα περιέχον ἀμφοτέρω, ἄρισμάαι
ἕδραι, λόγῳ τῆς φιαφόρου προσροφήσεως, ἐμφανίζονται κυ-
αναί, ἕτεροι δέ χίτρινοι. Ἡ διάφορος αὕτη προσρόφη-
σις ἔχει σημασίαν διὰ τὸν καθορισμὸν τῆς μορφῆς τοῦ κρυσ-
τάλλου.

Ἡ μελέτη τῆς προσροφήσεως ἐπὶ στερεῶν ἀπέδειξε ν
ὅτι ὑπάρχουν δύο κατηγορίαι αὐτῆς, ἀναλόγως τοῦ εἴδους
τῶν δυνάμεων τῶν συνδεουσῶν τὰ προσροφούμενα ἄτομα ἢ

μόρια μέ τά έπιφανειακά άτομα του στερεού: ή "μοριακή" προσρόφηση ή προσρόφηση Van der Waals καί ή "χημική" προσρόφησης είς ήν αι δυνάμεις είναι χημικής φύσεως. (χημικός δεσμός).

Είς τήν πρώτην περίπτωση ή θερμότης προσρόφησης είναι λίαν μικρά, συνήθως όλιγωτέρα των 4000 cal/mole ή ίσορροπία είναι μάλλον άντιστρεπτή καί αποκαθίσταται ταχέως, ένω είς τήν χημικήν προσρόφησην ή θερμότης προσρόφησης φθάνει μέχρι 200 000 cal/mol. Η χημική προσρόφησης είναι κυρίως μή άντιστρεπτή, υπό τήν έννοιαν ότι προσροφηθέν άέριον απομακρύνεται είς διάφορον κατάστασιν τής αρχικής. Έχομεν δηλαδή σχηματισμόν χημικών ενώσεων, όπως π.χ. όξειδίου του βολφραμίου είς τήν περίπτωση προσρόφησης όξυγόνου επί βολφραμίου κατά τό σχήμα :



Όλα τά άέρια έμφανίζουν προσρόφησην Van der Waals άλλ'είς πλείστας περιπτώσεις υπεισέρχεται καί ή χημική προσρόφησης, ιδιαιτέρως είς ύψηλάς θερμοκρασίας. Είς τινας περιπτώσεις ή χημική προσρόφησης είναι σημαντική ακόμη καί είς χαμηλάς θερμοκρασίας (π.χ. H₂ είς W).

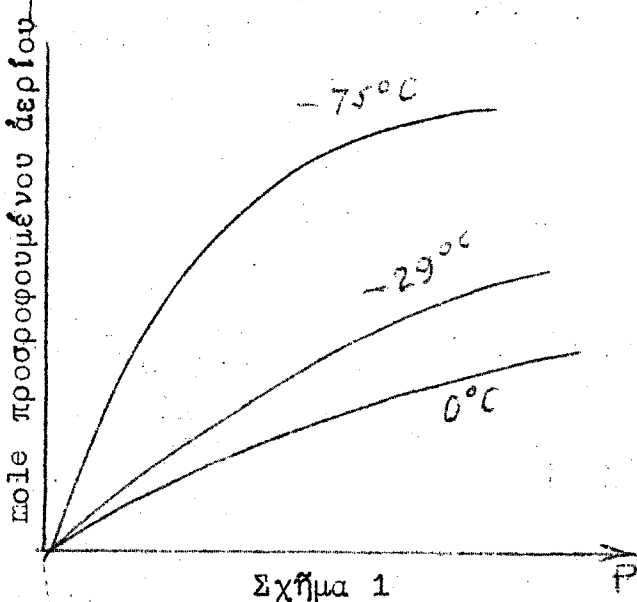
Έάν αύτη είναι δυνατή διά δεδομένο άέριον ή έπιφάνειαν, τότε ή μετάβασις από τήν προσρόφησην Van der Waals είς τήν χημικήν προσρόφησην παρατηρείται καθώς άνέρχεται ή θερμοκρασία.

Η άμεσος μέτρησις τής προσρόφησης συνίσταται είς τόν προσδιορισμόν του όγκου του άερίου ή είς τήν περίπτωσην διαλύματος του ποσοϋ τής διαλυθείσης ούσίας, ήτις έξαφανίζεται από τό διάλυμα όταν έλθη είς έπαφήν μέ τήν προσροφησαν έπιφάνειαν. Αύτη όμως παρουσιάζει τό μειονέκτημα τής μή άκριβείας είς όλας εκείνας τάς μετρήσεις είς άς πρέπει γά μετρηθούν μικράι διαφοραί μεταξύ μεγάλων ποσοτήτων. Μεταξύ των τροποποιήσεων άναφέρεται του Robert, όστις χρησιμοποιεί μανόμετρον

Pirani διά τήν μέτρησιν διαφόρων πιέσεων, ὥστε ὄγκος τάξεως μεγέθους 10^{-5}cm^3 μετροῦνται μέ ἀκρίβειαν 100/ο

Εἰς τινὰς περιπτώσεις προσδιορίζεται τό βάρος τοῦ προσροφουμένου ἀερίου διά χρησιμοποίησιν π.χ. μικροζυγοῦ Mc Bain κλπ.

Διά τήν μέτρησιν τῆς θερμότητος προσροφήσεως χρησιμοποιοῦνται διάφοροι τύποι θερμιδομέτρων π.χ. θερμιδομετρον πάγου (Bunsen) ἔνθα τό ποσόν τῆς θερμότητος ὄπερ ἐκλύεται καθορίζεται ἀπό τήν μεταβολήν τοῦ ὄγκου, λόγω τήξεως τοῦ πάγου. Αὔξεις τῆς πίεσεως καί ἐλάττωσις τῆς θερμοκρασίας εὐνοεῖ τήν προσρόφησιν.



Ὡς ἐμφαίνεται εἰς τό σχῆμα, εἰς χαμηλάς θερμοκρασίας ἡ προσρόφησις ἀερίου αὐξάνει ταχέως καθὼς αὐξάνει ἡ πίεσις ἀπό λίαν μικράς τιμῆς. Ἡ σημαντική προσρόφησις εἰς χαμηλάς θερμοκρασίας χρησιμοποιεῖται εἰς τήν ἐπίτευξιν ὑψηλοῦ κενῶ.

Ἐφ' ὅσον κατά τήν προσρόφη-

σιν ἐκλύεται θερμότης, αὔξεις τῆς θερμοκρασίας θά προκαλέσῃ ἐλάττωσιν τῆς προσροφήσεως συμφώνως πρός τήν ἀρχήν τοῦ Le Chatelier

Ἡ σχέσηις μεταξύ τῆς προσροφουμένης ποσότητος καί τῆς πίεσεως τοῦ ἀερίου (ἰσόθερμος) προσροφήσεως γ εἶναι πολύπλοκος καί ἐξαρτᾶται. ἐκ τῆς φύσεως τῆς ἐπιφανείας καί τοῦ ἀερίου, ὡς καί τῆς ἐπιφανείας τοῦ προσροφητοῦ. Δι' ἄριστένην περιοχὴν, πιέσεων, διά σταθεράν θερμοκρασίαν, πρώτη προσέγγισις παρέχεται ὑπό τῆς γνωστῆς ἐξισώσεως τοῦ Freundlich.

$$\frac{x}{m} = ap^{1/n}$$

ένθα $n = \eta$ μάζα του αερίου του προσροφουμένου υπό m gr προσροφητού υπό πίεσιν P και a και $n =$ σταθερά διὰ δεδομένον σύστημα και θερμοκρασίαν. Η ποσότης $1/n$ γενικώς είναι μικρότερα της μονάδος, ώστε η ποσότης του προσροφουμένου αερίου αυξάνει ολιγώτερον ταχέως από την πίεσιν. Διά $1/n = 1$ καταλήγομεν εις σχέσιν όμοίαν προς τον νόμον κατανομής.

Λογαριθμίζοντες έχομεν : $\log \frac{x}{m} = \log a + \frac{1}{n} \log P$
Θέτοντες εις σύστημα συντεταγμένων τον $\log \frac{x}{m}$ έναντι του P λαμβάνομεν ευθείαν της οποίας η κλίσις είναι τό $1/n$.

Εφ' όσον έχομεν δυνάμεις Van der Waals αι ποσότητες διαφόρων αερίων προσροφουμένων υπό στερεών σχετίζονται κατά γενικόν τρόπον προς τας φυσικας ιδιότητας. Ούτω τά αποτελέσματα μετρήσεων έδειξαν ότι υπάρχει παραλληλισμός μεταξύ της έκτάσεως της προσροφήσεως και της κρίσιμου θερμοκρασίας και εφ' όσον αυτη σχετίζεται με τό σημείον ζέσεως και την διαλυτότητα, δύναται γενικώς να λεχθῆ, ότι τά εύκόλως υγροποιούμενα και λίαν διαλυτά αέρια προσροφώνται περισσότερον.

Εφ' όσον αυξάνει η θερμοκρασία υπάρχει δυνατότης εμφανίσεως χημικής προσροφήσεως.

Ο Langmuir τό 1916, λόγω της ταχείας έλαττώσεως των ένδομοριακών δυνάμεων με την απόστασιν, έθεώρησεν ότι κατά την προσρόφησιν σχηματίζεται στοιβάς πάχους 1 μορίου μόνον. Η άποψις αυτη σήμερα γίνεται δεκτή διά προσροφήσεις εις χαμηλάς πιέσεις και ύψηλάς θερμοκρασίας. Εγ τούτοις στοιβάδες πάχους περισσότερο του μορίου είναι δυναται εις ύψηλάς πιέσεις και θερμοκρασίας κάτω της κρίσιμου. Ο Langmuir έθεώρησεν τό φαινόμενον της προσροφήσεως συνιστάμενον εκ δύο αντιθέτων δράσεων : α) "συμπύκνωσιν" των μορίων από την αέριον φάσιν εις την επιφάνειαν και β) απομάκρυνσιν των μορίων από την επιφάνειαν εις την αέριον φάσιν. Όταν αρχίζει η προσρόφησις εκαστον μόριον συναντών την επιφάνειαν του στερεού συμπυκνούνται. Εφ' όσον δε η προσρόφησις προχωρεί, μόνον εκείνα τά μόρια θα συμπυκνωθούν, τά οποια θα εύρουν ακάλυπτον επιφάνειαν του στερεού. Ταυτοχρόνως τά προσροφηθέντα μόρια

λόγω θερμικής κινήσεως, δύνανται να απομακρυνθοῦν πρὸς τὴν ἀέριον φάσιν με ἀύξανόμενον ρυθμὸν, ἐφ' ὅσον ἀξάνεται ἡ κεκαλυμμένη ἐπιφάνεια. Εἰς τὴν ἰσορροπίαν αἱ δύο αὐταὶ δράσεις καθίστανται ἴσαι.

Θεωρήσωμεν τὴν μονάδα ἐπιφανείας ἐν ἐπαφῇ με ἀέριον ὑπὸ πίεσιν P . Ἐστω θ τὸ κλάσμα τῆς κεκαλυμμένης ὑπὸ τοῦ προσροφηθέντος ἀερίου ἐπιφανείας. Συνεπῶς $1-\theta$ εἶναι τὸ κλάσμα τῆς μὴ κεκαλυμμένης ἐπιφανείας. Ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων ἀερίου, ἅτινα προσκρούουν εἰς τὴν μονάδα τῆς ἐπιφανείας εἰς 1 sec εἶναι ἀνάλογος τῆς πίεσεως ἔστω μ , καὶ ἐάν ὑποθέσω ὅτι κλάσμα a τῶν μορίων, τὰ ὅποια προσκρούουν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας συμπυκνοῦνται, τότε ἡ ταχύτης συμπυκνώσεως διὰ τὴν μὴ κεκαλυμμένην περιοχὴν εἶναι :

$$\text{ταχύτης συμπυκνώσεως} = a\mu (1-\theta) = K_1 p (1-\theta)$$

ἡ ταχύτης ἐξ ἄλλου ἀπομακρύνσεως εἶναι :

$$\text{ταχύτης ἀπομακρύνσεως} = K_2 \theta$$

καὶ εἰς τὴν ἰσορροπίαν ἡ ἔχουμεν :

$$K_1 p (1-\theta) = K_2 \theta \tag{1}$$

$$\text{ἢ } K_1 p - K_1 \theta p = K_2 \theta$$

$$\text{ἢ } K_1 p \theta + K_2 \theta = K_1 p$$

$$\text{ἢ } \theta = \frac{K_1 p}{K_2 + K_1 p}$$

$$\text{θέτοντες } \frac{K_1}{K_2} = b$$

$$\text{ἔχομεν } \theta = \frac{b P}{1 + b P}$$

τὸ κλάσμα θ εἶναι ἀνάλογον τῆς ποσότητος τοῦ ἀερίου ὅπερ προσροφᾶται ὑπὸ μάζης m τοῦ προσροφητοῦ, ἥτοι :

$$\frac{x}{m} = K \theta = \frac{K b P}{1 + b P} \quad \text{ἢ} \quad \frac{P}{x/m} = \frac{1}{b K} + \frac{P}{K}$$

γνωστὴ ὡς ἰσόθερμος προσροφῆσεως Langmuir

θέτοντες εἰς σύστημα συντεταγμένον τὸ $P / x/m$ ἀναντι τοῦ P ἔχομεν εὐθεῖαν.

Εἰς λίαν χαμηλὰς πιέσεις ὅτε μικρὸν κλάσμα τῆς

έπιφανείας είναι κεκαλυμμένον, τό θ είναι λίαν μικρόν
καί τό $1-\theta=1$, ότε έκ τής (1) θά έχωμεν :

$$\theta = \frac{K_1}{K_2} P = b P$$

$$\eta \frac{x}{m} = K P = K b P \quad (2)$$

ήτοι υπό τας συνθήκας αυτές ή προσοφουμένη ποσότης εί-
ναι ανάλογος τής πιέσεως, ως έπεβεβαιώθη καί πειραμα-
τικώς.

Έξ άλλου όταν ή προσρόφσις είναι σημαντική $\theta=1$
ότε

$$(1-\theta) K_1 P = K_2$$

$$\eta K_1 P - \theta K_1 P = K_2$$

$$\eta K_1 P \theta = K_1 P - K_2$$

$$\eta \theta = 1 - \frac{K_2}{K_1 P} = 1 - \frac{1}{b P}$$

$$\eta \frac{x}{m} = K - \frac{K}{b P} \quad (3)$$

Έφ' όσον ή πίεσις αύξάνει τό $K/b P$ καθίσταται μι-
κρότερον καί ή προσοφουμένη ποσότης x/m τείνει πρός
όριακήν τιμήν. Τοῦτο αντιστοιχεῖ εἰς τήν περίπτωσιν
καθ' ήν ή έπιφάνεια είναι πλήρως κατειλημμένη.

Η εξίσωσις Langmuir ανάγεται εἰς τήν μορφήν

$\frac{x}{m} = K P$ εἰς χαμηλάς πιέσεις έκ τής (2) καί εἰς σχετικῶς
όψηλάς πιέσεις εἰς μορφήν $\frac{x}{m} = K$ έκ τής (3). Δι' έν-
διαμέσους τιμάς δύναται νά έκφασθῆ υπό τοῦ τύπου :

$$\frac{x}{m} = K p^{1/n}$$

ένθα $1/n$ κεῖται μεταξύ 0 καί 1.

Προκειμένου περί διαλυμάτων ή προσρόφσις αύξά-
νει μετά τής συγκεντρώσεως, αλλά είναι φανερόν ότι
φθάνομεν εἰς έν όριον.

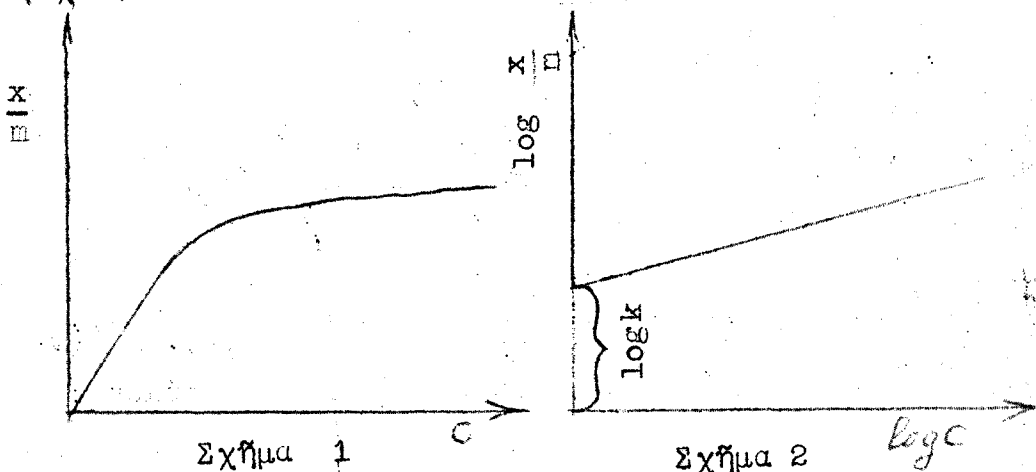
Κατά τήν προσρόφσιν διαλύματος CH_3COOH υπό
ζιάνθρακος, τό προσοφούμενον ποσόν φθάνει εἰς έν μέ-

γιστον, εξαρτώμενον εκ τής φύσεως του προσροφητού, υπέρ δέν μεταβάλλεται δι' αύξήσεως τής συγκεντρώσεως του διαλύματος. Η μεταβολή τής εκτάσεως τής προσροφήσεως μετά τής συγκεντρώσεως του διαλύματος παρίσταται συνήθως υπό τής εξισώσεως του Freundlich όπως είς τήν προσρόφησην των αερίων και ήτις εφαρμόζεται διά σημαντικήν περιοχήν συγκεντρώσεων:

$$\text{ήτοι } \frac{x}{m} = K \cdot C^{1/n}$$

και διά λογαριθμίσσεως έχομεν : $\log \frac{x}{m} = \log K + \frac{1}{n} \log C$.
ένθα $C = \eta$ συγκέντρωσις έν ίσορροπίᾳ. φαίνεται ότι ή εξίσωσις αύτη του Freundlich ανταποκρίνεται καλλίτερον διά τά διαλύματα παρά διά τά αέρια.

Θέτοντες τὰς τιμάς του $\frac{x}{m}$ έναντι των τιμών του C είς σύστημα συντεταγμένων, λαμβανόμεν τήν ισόθερμον προσροφήσεως του Freundlich (Σχ.1) ένῶ οί λογάριθμοι των τιμών αυτών μάς δίδουν εύθειαν τής οποίας ή μέν κλίσις είναι ή σταθερά $\frac{1}{n}$ και τό σημείον τομής της μέ τον άξονα των τεταγμένων μάς δίδει τον $\log K$ (σχ.2).



Η "εκτασις τής προσροφήσεως εκ διαλύματος ελάττωται μέ τήν αύξησην τής συγκεντρώσεως, ένῶ αύξησης τής επιφανείας αύξάνει αύτήν.

Δι' αραία διαλύματα ή σχετική προσρόφησης είναι μεγάλη. Τοῦτο έχει σημασίαν είς τήν αναλυτικήν χημείαν, εφ' όσον παρουσιάζονται δυσκολίαί είς τήν απομάκρυνσιν

δι'έκπλύσεως τῶν τελευταίων ἰχνῶν πῶν προσροφηθέντων ὑπὸ τοῦ ζήματος. Ἴνα ἐλαττωθῇ ἡ προσρόφησης πρέπει ἡ καθίζησης νά γίνεται ἐν θερμῷ καί οἱ σχηματιζόμενοι κρύσταλλοι νά ἔχουν μεγάλο μέγεθος, ὥστε νά παρουσιάζουν μικράν ἐπιφάνειαν.

Ἐπί τῆς προσροφήσεως ἐκ διαλυμάτων βασίζεται ἡ χρωματογραφική ἀνάλυσις. Ἐχρησιμοποιήθη τό πρῶτον ὑπό τοῦ Twett (διαχωρισμός χλωροφύλλης), ἀλλά ἐφημερόσθη συστηματικῶς ὑπό τοῦ Kuhn καί τῶν συνεργατῶν του.

Ἐάν ἀφήσωμεν διάλυμα περιέχον σειρᾶν προσροφουμένων οὐσιῶν νά διέλθῃ διὰ στήλης κατακορύφου, περιεχοῦσης τόν προσροφητήν ὑπό μορφήν κόνεως, τότε αἱ προσροφούμεναι οὐσίαι καταλαμβάνουν διάφορα ὕψη εἰς τήν στήλην ἀναλόγως τῆς ἱκανότητος προσροφήσεώς των.

Αἱ εὐκόλως προσροφούμεναι οὐσίαι προσροφῶνται εἰς τό ἄνω μέρος τῆς στήλης μέ μικράν ποσότητα τῶν δυσκολώτερον προσροφουμένων, αἱ ὁποῖαι προσροφῶνται εἰς τό κατώτερον μέρος τῆς στήλης. Κατ'αὐτόν τόν τρόπον ἐπιτυγχάνεται μερικός διαχωρισμός αὐτῶν. Διά τῆς καλουμένης δέ "ἐμφάνισεως" ἐπιτυγχάνεται καλλίτερος διαχωρισμός.

Ἡ ἐμφάνισις συνίσταται εἰς τήν δίοδον διὰ τῆς στήλης διαλυτικῆς τινός, ὅπερ ἀπομακρύνει τήν ὀλιγώτερον προσροφουμένην οὐσίαν ἀπό τό ἀνώτερον τμήμα τῆς στήλης καί ἥτις ἐπαναπροσοφᾶται εἰς τό κατώτερον τμήμα αὐτῆς. Διά διαδοχικῶν τοιούτων ἐργασιῶν, ἡ ἰσχυρότερον προσροφουμένη οὐσία εὐρίσκεται εἰς τήν κορυφήν τῆς στήλης, ἐνῶ διαδοχικαί στοιβάδες σχηματίζονται ἐκ τῶν ἄλλων οὐσιῶν, ἀναλόγως τῆς εὐκολίας μεθ'ἧς προσροφῶνται.

Ἐάν αἱ οὐσίαι ἔχουν διάφορον χρῶμα, θά ἔχωμεν σειρᾶν κεχρωσμένων ζωνῶν. Ὁ ἀποχωρισμός αὐτός δύναται νά χρησιμοποιηθῇ καί διὰ παρασκευαστικούς σκοπούς. Αἱ προσροφούμεναι οὐσίαι συνήθως εἶναι ὀργανικαί ἐνώσεις, διαλελυμένα εἰς ἀκετόνην, πετρελαϊκόν αἰθέρα κλπ. καί ὁ προσροφητής συνίσταται ἐκ κόνεως MgO , SiO_2 ζῶάνθρακος Alumina κλπ.

Εἰς περιπτώσεις καθ'ἃς δέν ἔχομεν ἐγχρώμους οὐσί-
ας, τότε χρησιμοποιεῖται εἴτε υπερίωδες φῶς ἢ ἑτέρα μέ-
θοδος π.χ. προκειμένου περὶ ἰόντων βάρων μετάλλων, δια-
βιβάζεται θειοῦχον ἀμμώνιον, ὅτε σχηματίζονται κεχρωσμέ-
ναι θειοῦχοι ἐνώσεις.

ΣΕΙΡΑ ΠΡΟΣΑΡΤΗΣΕΩΣ

Εκ διαλύματος 2N οξέος παρασκευάζομεν δι' αραιώσεως
 ἐκάστοτε εἰς τὸ ἥμισυ τὰς κάτωθι συγκεντρώσεις

ἀριθμ. φιάλης	1	2	3	4	5	6
cm ³	150	150	150	150	150	300
C	N/1	N/2	N/4	N/8	N/16	N/32

Εὐρίσκομεν τὴν ἀκριβῆ περιεκτικότητα εἰς ὄξύ δι'
 ὀγκομετρήσεως ἐκάστου τῶν ὡς ἄνω διαλυμάτων διὰ N/10
 NaOH. Μετὰ τὴν ὀγκομετρίαν ἀφαιροῦμεν ἐκ τῶν φιαλῶν
 τόσον ὑγρὸν οὕτως ἄστε νὰ παραμείνουν 100cc εἰς ἐκά-
 στην τῶν φιαλῶν. Ἐν συνεχείᾳ προσθέτομεν 3gr ζωϊ-
 κοῦ ἄνθρακος εἰς ἐκάστην τῶν αραιώσεων, ἀναταράσσομεν
 ἐπὶ 10 sec καὶ διηθοῦμεν.

Τὸ διήθημα ὀγκομετροῦμεν ἐκ νέου διὰ NaOH, N/10
 λαμβάνοντες ἐξ ἐκάστης τούτων τὸ αὐτὸ ποσὸν πρὸς τὰς
 ἀρχικὰς συγκεντρώσεις. Ἐκφράζομεν τὴν ἀρχικὴν συγκεν-
 τρωσιν (C₁) διὰ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν καταναλωθέντων cm³
 τοῦ N/10 NaOH ἀνηγιμένων εἰς 100 ὄξέος. Κατὰ παρόμοιον
 τρόπον ἐκφράζομεν καὶ τὴν τελικὴν συγκεντρωσιν.

Εὐρίσκομεν τὴν ὀξύτητα τοῦ ζωϊκοῦ ἄνθρακος (τυ-
 φλόν) δι' ὀγκομετρήσεως μὲ NaOH N/10 ὕδατικοῦ διαλύματος
 (3 gr ζωϊκὸν ἄνθρακος εἰς 100cc ὕδατος). Τὴν εὐρεθεῖσαν
 τιμὴν διὰ τὸ τυφλὸν ἀφαιροῦμεν ἐκ τῆς εὐρεθείσης ἀντι-
 στοιχοῦ τιμῆς μετὰ τὴν προσρόφησιν ἐκάστου τῶν ἄνω δια-
 λυμάτων. Ἐστω C₂ ἡ τιμὴ ταύτη. Τὸ προσροφηθέν ποσὸν
 ὄξέος X ὑπὸ τοῦ ζωϊκοῦ ἄνθρακος εἶναι $x = C_1 - C_2$

Διὰ γραφικῆς παραστάσεως τῶν εὐρεθεισῶν τιμῶν τοῦ
 $\frac{x}{m}$ ἔναντι τῶν C λαμβάνομεν τὴν καμπύλην τῆς ἰσοθέρ-
 μου προσρόφσεως. Ἀναλόγως κατασκευάζομεν καὶ τὴν καμ-
 πύλην $\log \frac{x}{m} = f(\log C_2)$. Ἐκ τῆς κλίσεως ταύτης ὡς πρὸς
 τὸν ἄξονα τῶν τετμημένων καὶ τοῦ σημείου τομῆς μετ' ὅν
 ἄξονα τῶν τεταγμένων ὑπολογίζομεν κατὰ τὸν ἀναπτυχθέντα
 τρόπον τὰς τιμὰς τοῦ n καὶ k.