

ALGUNOS ASPECTOS MODERNOS DEL FENÓMENO DE LA ADSORCIÓN

I

LOS DIFERENTES CASOS DE ADSORCIÓN

Fenómenos de adsorción y no fenómeno de adsorción

He comenzado por utilizar en el título de este modesto discurso, cual es costumbre, la palabra *fenómeno*, para denominar manifestaciones químicas diversas que incluimos ordinariamente en el título de adsorción.

Manifestaciones más complejas e importantes de lo que habían supuesto los químicos primitivamente cuando consideraban los procesos de adsorción como meros fenómenos físicos.

Del mismo modo que nadie dice «el fenómeno químico» para designar el gran capítulo de las Ciencias Naturales, que constituye la Química, resulta en la actualidad expresión pobre la de «fenómeno de la adsorción», ya que da una falsa idea sobre la extensión, importancia y aplicaciones del gran número de hechos experimentales que abarca tan importante rama de la Química.

Más es difícil apartarse de las hipótesis clásicas. Y es corriente, aun en las publicaciones actuales relativas a cualquier rama naciente del saber científico, explicar hechos muy diversos generalizando a todos las hipótesis y moldes anteriormente establecidos, pero que en realidad sólo resultan aplicables a casos particulares más de antiguo estudiados. Y al co-



nocerse nuevos hechos enriquecer la fronda de teorías con otras nuevas, cada una de las cuales explican, en particular, un grupito de hechos experimentales. Yo no trato de descubrir el Mediterráneo si afirmo la necesidad de buscar moldes unificadores. Quizás más que de suprimir muchas teorías, de incluirlas en modelos generales. Que abarquen la totalidad de los hechos conocidos.

Posibilidad actual de una ordenación de los fenómenos de adsorción

Pero esas armonías unificadoras las realizaron, de cuando en cuando, inteligencias privilegiadas que, aparte del suyo propio, utilizaron el bagaje experimental de muchos investigadores. Y es así, como todo el mundo sabe, que se formó siempre una ciencia.

No trato de decir con mis anteriores palabras lo que de todos es sobradamente conocido.

Sí pretendo poner de manifiesto que asistimos también en nuestros días a la acumulación de tan gran número de hechos experimentales e hipótesis, en el dominio de la adsorción, que se impone el espíritu que las ordene. Pues es bastante manifiesta la desproporción entre tal acopio y su articulación teórica. Empero, no han faltado hombres en la actualidad que se ocuparan de una labor tan ímproba como imaginaria, quien piense en la complejidad de los hechos que rama, cual la adsorción, comprende y que de una manera breve trataré de mostrarles. Rama que ya tiene otorgada en la actualidad el título de *Química de las superficies*.

Antigüedad del conocimiento de los fenómenos en cuestión

Estos fenómenos son conocidos desde hace bastante tiempo. Ya en 1812 SAUSSURE publicaba cifras sobre la adsorción del gas carbónico por el carbón de madera. Y es por este medio cómo el gran químico francés CLAUDE efectuó la separación de los gases raros del aire cuya inercia química es total.

Pero fué sobre todo hacia finales de la guerra pasada, para la protección con mascarillas adsorbentes, cuando el estudio de esta cuestión fué verdaderamente desarrollado, motivado por el interés que siempre despiertan las aplicaciones industriales. ¡Y son tantas éstas!: Mascarillas antigás, recuperación de disolventes volátiles, desecación de gases, beneficio de minerales por flotación, decoloración y limpieza de aceites, indicadores en volumetrías, separación de gases, separación cromatográfica

de especies orgánicas y minerales, indicadores analíticos volumétricos, etc., que modernamente ven la luz centenares de publicaciones sobre tema tan sugestivo.

Dificultad para la comparación de los resultados de los distintos investigadores

El gran obstáculo para sintetizar los hechos conocidos, por la diversidad de resultados, reside en la dificultad de *encontrar* o de *fabricar* adsorbentes que tengan propiedades constantes. Pues los que la naturaleza nos ofrece presentan propiedades que, para un adsorbente determinado, dependen de su origen o procedencia. Y los activados artificialmente por el hombre, a partir de muestras naturales, o aquellos otros adsorbentes que son especies puras, presentan una adsorbilidad que depende de las condiciones físicas, físico-químicas o químicas de su preparación, y también dependen de la vejez de las muestras. El problema es complicado. Sin embargo, la técnica se ha perfeccionado tanto en los últimos quince años, que ya es posible obtener productos de propiedades constantes y fabricar variedades determinadas que permiten no solamente el desarrollo considerable de la utilización industrial, sino también el estudio racional de sus propiedades de adsorción.

Empero, habrá que decir siempre: «He aquí, por ejemplo, los resultados de la adsorción del vapor de bencina sobre *tal* tipo de gel de sílice». De no hacerse las experiencias con la misma muestra, estarán en desacuerdo los resultados y conclusiones de los distintos experimentadores que estudien el gel de sílice.

Los compuestos o complejos de adsorción pueden clasificarse del mismo modo que se clasifican las combinaciones químicas propiamente dichas

¿Cuál es la naturaleza íntima de los procesos de adsorción?

¿Existe algún paralelismo o semejanza con los fenómenos químicos de la combinación?

Modernamente se admite una clasificación de las combinaciones químicas según las diversas clases de enlaces en polares y no polares: de red iónica, con fuerzas intra e intermoleculares iguales en el cristal los primeros; de red metálica o atómica, con fuerzas intra e intermoleculares idénticas, o bien red molecular con dichas fuerzas distintas, las combinaciones no polares. Pero, como es de dominio vulgar, la existencia de casos típicos de transición es muy corriente.

La mayoría de las moléculas están realmente entre ambos casos lími-

tes de combinación rigurosamente polar. Y por ello, según el grado de polaridad, se obtiene un gran número de compuestos, que se clasifican (1) en tres o cuatro grupos: 1.º, rigurosamente no polares; 2.º, débilmente heteropolares; 3.º, fuertemente heteropolares; 4.º, rigurosamente heteropolares.

Es decir, hasta en el caso de las combinaciones químicas, hay una diversidad de casos continuos referibles a tipos extremos. Es también lo propio de la adsorción.

Explicación de fenómenos de adsorción por redes moleculares

Veamos la explicación moderna de los fenómenos que nos ocupan.

Una molécula en el interior de un sólido de red molecular está rodeado simétricamente por otras moléculas. Es atraída por todas igualmente en todas direcciones; pero por eso mismo quedan todas esas fuerzas contrarrestadas. Por otra parte, *una molécula en la superficie* de un sólido es atraída hacia el interior por las moléculas del interior del sólido, sin que existan, ya que está en la superficie, otras moléculas que equilibren dichas atracciones. Es por lo que existe una patente tensión hacia el interior de las moléculas superficiales. Es a lo que se debe, según es sabido, en el caso de los líquidos, el fenómeno de la tensión superficial.

Estas moléculas en el caso de los líquidos o sólidos no polares poseen ordinariamente red molecular. Dichas fuerzas de atracción son las denominadas de VAN DER WAALS. Fuerzas de polarización, aunque en realidad de naturaleza electrostática; ya que, aunque en total la molécula sea neutra, en general se acumulan las cargas en determinados puntos, formando, como es sabido, polos de nombre contrario (dipolos). Compréndese perfectamente cómo estas moléculas de la superficie libre del sólido o del líquido podrían compensar las atracciones de las moléculas del interior de la masa (dipolos del interior) con atracciones de otros dipolos extraños, si dicha superficie exterior se la pone en contacto con la superficie también exterior de otra sustancia sólida o líquida, o también con la superficie de separación de una masa gaseosa cualquiera cuyas moléculas, debido a dicho estado físico de la materia, presentan una gran libertad.

Podría ocurrir que las fuerzas de VAN DER WAALS correspondientes a las moléculas superficiales de una de las sustancias presentaran un momento dipolar más grande que el de las otras. En este caso, estas últimas podrían ser arrancadas del resto de la masa líquida o sólida y retenidas

(1) A. EUCKEN: *Química-Física*. Traducción de la 4.ª edición alemana, pág. 45.

por la superficie de la primera. Esto constituye el mecanismo cinético de la adsorción. La que retiene es denominada superficie adsorbente. La que de este modo ha sido captada se denomina sustancia adsorbida. Y la adsorción ha sido positiva en dicha sustancia.

Considerando las cosas a la inversa, podríamos hablar de adsorción negativa.

Vemos perfectamente que en la superficie exterior del adsorbente se acumulan las moléculas del cuerpo adsorbido retenidas a él por las mismas fuerzas intermoleculares de VAN DER WAALS, que determinan la cohesión de las sustancias líquidas o sólidas en sus redes de enlaces moleculares. Se comprende de este modo: 1.º, que si se trata de la adsorción de un gas, esta acumulación de moléculas gaseosas en la superficie de un adsorbente, sólido por ejemplo, determinará al aproximarse ellas mutuamente, por la debida orientación de los dipolos hacia la superficie del sólido y entre sí, una restricción a sus movimientos. Su estado será cuasi-líquido. De verdadera licuación del gas sobre el sólido en las superficies. El proceso resulta más análogo a la condensación de un gas que a la formación de un compuesto químico. Y por ello, cuanto más fácilmente licuable es un gas, más fácilmente lo adsorben sustancias tales como el gel de sílice, etc., de redes del tipo que consideramos.

Justificación de la denominación de fenómenos de superficie

Y en segundo lugar se comprende, además, que cuanto más grande sea la superficie del sólido, tanto mayor número de moléculas superficiales existirán determinantes de los fenómenos expuestos. La actividad de un adsorbente dependerá, pues, en primer lugar, de la extensión de su superficie por gramo de materia.

Y es por esa causa que las adsorciones pueden considerarse como *fenómenos de superficie*. Pero como podrá inferirse a continuación, esa condición de fenómeno de superficie no implica en modo alguno calificación de fenómenos puramente físicos. Porque, considerando cualitativamente el enlace molecular que mantiene unidas las moléculas adsorbidas a las moléculas superficiales del adsorbente, es semejante a las intermoleculares que manifiestan las partículas de los compuestos químicos con redes moleculares. En ambos casos son fuerzas de VAN DER WAALS.

Consideremos un adsorbente de red no polar (carbón, por ejemplo) que retenga como sustancia adsorbida vapor de alcohol. Se llama saturación (s) el número de gramos de sustancia retenida (alcohol en este caso) por cada 100 gs. de adsorbente a la presión p de equilibrio y tem-

peratura absoluta T de la experiencia. Y se le llama así, porque fijadas estas condiciones, el adsorbente no puede captar mayor cantidad del adsorbible. Es decir: $s = f(p, t)$.

Prescindiendo de momento de la forma de dicha función, podemos manifestar, como resultado de la experiencia, que dicha presión p de equilibrio es inferior a la tensión P de vapor normal del alcohol líquido a dicha temperatura.

El balance térmico pone de manifiesto una energía de adsorción más grande que la que corresponde al cambio de estado del gas adsorbido

Para provocar la evaporación del líquido adsorbido no basta proporcionarle una cantidad de calor igual al calor de vaporización a t° correspondiente a la cantidad de alcohol adsorbido. Es además necesario, por el hecho de estar adsorbido, es decir, mantenido contra la superficie por la fuerza de adsorción, comunicarle bajo forma de calor la energía conveniente para vencer la fuerza atractiva de adsorción.

Porque, efectivamente, al igual que en las reacciones químicas propiamente dichas, existe en nuestro caso *el efecto término de la adsorción*. Y como podría suponerse, tales procesos de adsorción se desarrollan las más de las veces al igual que las reacciones exotérmicas con desprendimiento de calor. Y es necesario comunicar al sistema adsorbente-adsorbido para efectuar la desorción otra cantidad de calor igual. Por tanto, la adsorción disminuye cuando la temperatura se eleva.

Mas no tratándose, cual antes exponíamos, de una mera condensación física del vapor sobre la superficie, el calor desprendido en la adsorción es superior al calor de condensación del vapor considerado. Y es usual denominar *calor neto de adsorción* esta cantidad suplementaria y *calor total de adsorción* a la suma del calor de condensación y del calor neto.

Hemos considerado hasta ahora solamente el caso de las acciones de un adsorbente de red molecular sobre las moléculas únicas de un segundo medio de red molecular.

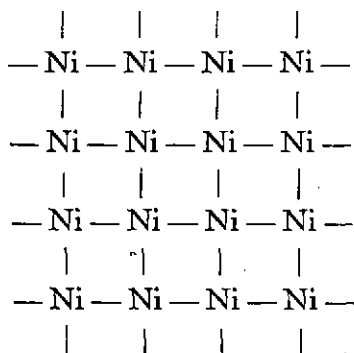
Debemos exponer igualmente el caso de las acciones de superficie de un adsorbente sobre las partículas (moléculas o iones) dispersas (disueltas o en suspensión coloidal) en un tercer medio ordinariamente líquido. Pero de ello nos ocuparemos después, porque, aparte de introducir un tercer componente en el sistema, toca la cuestión de las acciones recíprocas cuando el adsorbente, el adsorbido o entrambos son de estructura heteropolar.

Adsorción por redes iónicas y atómicas

Entremos en dicha cuestión. Consideremos ahora el caso de las interacciones en la superficie de separación de un medio adsorbente de red iónica con otro medio, cuyas partículas serán adsorbidas, correspondientes estas últimas a una sustancia líquida o gaseosa con fuerzas intermoleculares de cohesión del tipo VAN DER WAALS. La red iónica del adsorbente puede ser: o un compuesto de enlace heteropolar o bien la red metal ión-electrón admitida como constitución del estado metálico por la teoría de DEBYE.

También en este caso cada átomo o ión en el interior del cristal está rodeado de los átomos o iones circundantes. Y también, como anteriormente decíamos, los átomos o iones superficiales no lo están por todas partes. Así que tendrán cada uno una valencia libre dirigida hacia el exterior, a la que no existe ligada ninguna partícula.

Podríamos esquemáticamente representar en espesor de la siguiente manera una red de níquel metálico (*Véase esquema 1.º*).



ESQUEMA 1.º

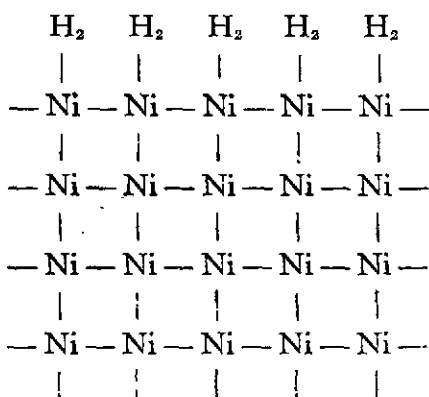
adsorbidas entran en juego fuerzas de COULOMB.

La naturaleza de esta acción depende de la clase particular de superficie adsorbente y de la naturaleza específica de la del adsorbido. Como ocurre con cualquier otro proceso químico. Y como han mostrado las investigaciones de LANGMUIR, TAYLOR, HARKINS, etc., en ciertas circunstancias se produce una adsorción diferente de la que acaba de explicarse y que no puede atribuirse a las fuerzas de VAN DER WAALS.

El diagrama y ejemplos que siguen ilustran suficientemente el proceso.

Consideremos primeramente la adsorción del hidrógeno por el níquel.

Si un líquido o un gas de tipo homopolar se pone en contacto con dicha superficie de níquel, estas fuerzas más o menos poderosas de atracción, o valencias libres, que quedan y que comunican a la superficie metálica muchas propiedades específicas, originan primeramente la atracción de las moléculas del líquido o del gas probablemente en un principio por sus dipolos correspondientes, seguido en muchos casos este proceso primario de otro en el que por ruptura de las moléculas



ESQUEMA 2.º

rente que subsiste a más de 3.000°. No está formada por óxido WO_3 , que se vaporiza hacia 1.200°. LANGMUIR ha calculado que la cantidad de oxígeno adsorbido corresponde a una capa uniforme del espesor de un átomo.

La existencia de esta película se manifiesta de diferentes maneras. El oxígeno (aun bajo muy débil presión 10^{-6} atmósferas) desciende considerablemente la emisión de los electrones por un hilo de wolframio llevado hasta 1.800°. Por otra parte, en presencia de un hilo de wolframio a temperatura muy elevada, las moléculas de hidrógeno bajo muy débil presión se disocian, dando hidrógeno atómico químicamente muy activo. Pero si el hidrógeno se mezcla con oxígeno se forma solamente WO_3 , sublimable.

El hidrógeno no reacciona ni con el oxígeno ni con el óxido WO_3 . Solamente cuando todo el oxígeno ha desaparecido es cuando el hidrógeno atómico que se forma primero reduce a continuación al WO_3 . En el mismo momento crece bruscamente la emisión de electrones y la disociación del hidrógeno.

La adsorción considerada es un fenómeno propiamente químico

La gran estabilidad de esta película indica que el oxígeno atómico está combinado químicamente al wolframio. Esta unión se hace, como siempre, por las valencias no saturadas de los átomos que forman la superficie del metal.

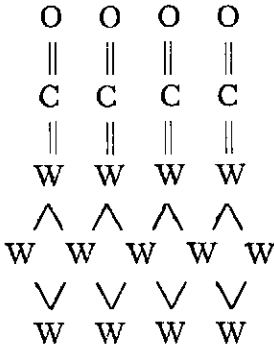
¿Qué diferencia existe entre la red de níquel con el hidrógeno adsorbido del esquema 2.º y la combinación química denominada hidruro de níquel?

En el interior del metal los átomos de níquel están ligados sólo entre sí. Por las valencias libres de los átomos de níquel en la superficie exterior se originan los enlaces con las moléculas de hidrógeno. Vemos, pues, que esta adsorción es un fenómeno marcadamente químico.

Según LANGMUIR ha demostrado, un filamento de wolframio llevado a la incandescencia, en presencia de oxígeno, se cubre de una película muy adherente que subsiste a más de 3.000°.

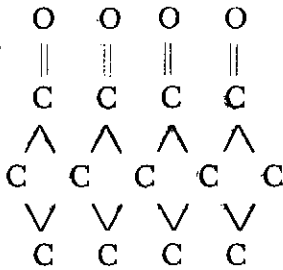
¿Y cuál entre el óxido de wolframio y la red de wolframio con oxígeno retenido de nuestro último ejemplo?

Los enlaces entre el níquel y el hidrógeno son los mismos que los que existen en los hidruros de níquel; pero el resto de la masa de níquel, que no es masa de la superficie, presenta uniones entre sí directamente los átomos de níquel, sin hidrógeno que los separe. Sólo en la superficie existe, por consiguiente, enlace de níquel e hidrógeno; es decir, sólo allí tenemos hidruro. Igual ocurre con el segundo ejemplo. Sólo en la superficie hay enlaces de wolframio y oxígeno como en el óxido de wolframio. El resto de la masa presenta (esquema 3.º) a los nodos de wolframio cambiando sus enlaces entre sí.



ESQUEMA 3.º

La afinidad del hidrógeno para el níquel, y aunque bastante más fuerte, tampoco (en las condiciones indicadas) la del wolframio con el oxígeno no bastan para romper los enlaces entre los átomos de níquel o los átomos de wolframio, respectivamente.



ESQUEMA 4.º

Las experiencias relativas a la adsorción de otros gases por diferentes metales o por el carbón han conducido a conclusiones análogas. Así, en el esquema 4.º representamos la adsorción del óxido de carbono por el carbón, en cuya superficie forma el primero una película de óxido de carbono.

También en estos casos de adsorción de moléculas homopolares por redes iónicas o atómicas (incluidas entre éstas las adamantinas) muestran las constantes termoquímicas de la adsorción consecuencias análogas a las que expusimos en nuestro primer caso de adsorción por redes adsorbentes de enlace molecular.

Balance térmico de la adsorción por redes iónicas o atómicas

En efecto, véase en la tabla que sigue las cantidades de calor des-



prendidas por un átomo gramo o una molécula gramo de gas adsorbido en los fenómenos que acabamos de presentar:

Metal	Pd	Pt	Ni	Cu	Ni	Pt	
Gas	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂	C ₂ H ₄	CO	
Calor de adsorción...	18	13'7	11'8	9'5	5'8	32	Kilocalorías

Se ve que estos calores de adsorción son mucho más elevados que los de una condensación física ordinaria. Las fuerzas que enlazan las moléculas adsorbibles a la red metálica son de naturaleza más fuerte que las de VAN DER WAALS. La adsorción por las superficies metálicas tiene lugar, por consiguiente, independientemente de la facilidad de condensación.

Saturación de adsorción

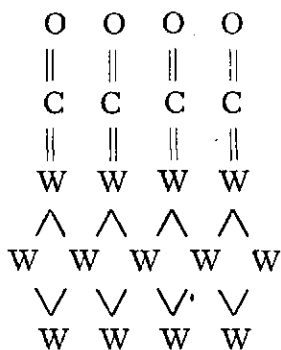
Pero tan pronto como una capa de moléculas—gas o lo que a ello equivale, las partículas (moléculas o iones) de una disolución—han sido adsorbidas en la superficie, saturando las valencias libres de la red, la adsorción no continúa. Cuando esto acontece se dice que la superficie queda saturada. Este fenómeno de saturación es un carácter distintivo importante de la química de las superficies metálicas.

Ni la afinidad del hidrógeno para el níquel ni la del wolframio con el oxígeno en las condiciones anteriormente expuestas es lo bastante fuerte para romper los enlaces entre los átomos de níquel o entre los átomos de wolframio en los ejemplos respectivos.

Diferencia entre complejo de adsorción y combinación química

En lo que acabamos de exponer radican únicamente las diferencias reales entre una combinación química hidruro de níquel y una red de níquel con hidrógeno adsorbido.

Pero si en lugar de hidrógeno adsorbe el níquel óxido de carbono y las condiciones de temperatura, presión, etc., son convenientes, la afinidad del CO para el níquel, que es mucho mayor que la del hidrógeno, logra la ruptura de los enlaces de Ni entre sí y el conjunto de la masa se convierte en níquel carbonilo Ni(CO)_n. Se ha pasado en una misma experiencia de una adsorción típica a la formación de un compuesto químico



ESQUEMA 5.º

propiamente dicho. Lo mismo ocurre con el wolframio y el óxido de carbono. Forman, a temperatura elevada, una combinación de adsorción (véase esquema 5.º), que desaparece de su superficie por vaporización, con formación de WCO.

Y aunque, en determinadas condiciones, no se logre arrancar de la superficie de la red adsorbente un compuesto con constituyentes de la misma, puede resultar que, a la recíproca, sean rotas las moléculas de este último.

Por ello sucede, en ocasiones, que al someter el sistema a acciones más enérgicas (por lo general aumentando la temperatura), se logra arrancar una combinación de la que no forman parte átomos o iones del adsorbente. Empero no son tampoco las primitivas moléculas adsorbidas.

Adsorción activada, reversible e irreversible

Así, por ejemplo, P. V. ME KINNEY (2) ha investigado la adsorción del monóxido de carbono por el óxido de paladio, que sólo puede ser reducido ligeramente por dicho gas aun a 100°. A -80° la adsorción determinó exclusivamente la formación de un complejo de adsorción del tipo que antes denominamos físico. Y que llamamos actualmente del tipo VAN DER WAALS.

En estas condiciones hay en todo momento equilibrio dinámico entre las moléculas de CO adsorbidas en la superficie y la masa gaseosa de óxido de carbono. Se opera constantemente con una presión de gas fija.

La adsorción ha sido, pues, *reversible*. Pero el proceso se hace más intenso (adsorción activada) a medida que se eleva la temperatura; de tal forma, que comienza ya una adsorción *irreversible* activada a temperaturas próximas a 0°, y se incrementa con la elevación de temperatura hasta un máximo alrededor de 110°, a partir de cuya temperatura decrece la adsorción.

La isóbara muestra las características de la adsorción activada. Pero elevando la temperatura por encima del límite anterior, tiene lugar la evaporación de un gas. No es el óxido de carbono que retuvo primitivamente quien se desprende, sino CO₂. Claro que, en este caso, se arrancaron además constituyentes de la red.

(2) J. PHYSICAL CHEM; 1933, 37, 381.

Procesos distintos que pueden concurrir en los fenómenos de adsorción

Según los estudios a partir de los cuales se han trazado las curvas referentes a la velocidad de adsorción (3), se llega a considerarla como consistente en tres procesos por lo menos, a cada uno de los cuales corresponde un límite de energía: a) paso de la adsorción de tipo VAN DER WAALS a la *quimiadsorción*; b) emigración desde el exterior al interior de la superficie, y c) emigración interna. Las pruebas fueron obtenidas por dicho autor en el curso del trabajo sobre adsorción de hidrógeno o deuterio por cobre. Fueron marcadamente definidas las barreras de energía correspondientes a la penetración de dichos gases desde la superficie al interior del cobre; como las de emigración hacia el interior del metal.

La complicación aumenta porque, aparte de los distintos mecanismos de adsorción, pueden incluso en un mismo caso superponerse varios procesos diferentes.

Así, las recientes medidas de los calores de adsorción del hidrógeno y del óxido de carbono, por la red de cromito de cinc, evidencian la existencia de dos tipos de adsorción para el indicado adsorbente. Que fué empleado en el estado de parcialmente reducido; una adsorción irreversible asociada con un calor de alrededor de 45 kilocalorías que tiene lugar sobre la superficie oxidada, y una adsorción reversible sobre las superficies reducidas con un efecto calorífico 10-15 kilocalorías.

La adsorción en el caso de las disoluciones

Hemos considerado, hasta el presente, los diferentes tipos de redes adsorbiendo las moléculas únicas pertenecientes a un segundo medio. Ocupémonos ahora de los fenómenos que ocurren cuando intervienen además un tercer grupo de moléculas. Tal es el caso de la adsorción de una sustancia disuelta en un medio por redes de cualquier tipo de un adsorbente sólido.

La clasificación de Kolthoff

KOLTHOFF (4) distingue los siguientes tipos de adsorción de sustancias disueltas por la superficie de una red cristalina: a) adsorción de una sal disuelta que tenga un ión común con la red; b) *intercambio de adsorción* en la superficie *entre iones de la red e iones extraños a ella* pertene-

(3) E. K. RIDEAL; «Nature», 1933, 132, 603.

(4) J. PHYSICAL CHEM; 1936, 40, 1.027.

cientes a la disolución; c) intercambio entre *contra-iones* (gegenionen) adsorbidos y los iones de la disolución; d) adsorción molecular de tipo dipolar de no electrolitos, y e) nuevamente, como anteriormente se expuso, *adsorción activada*.

La adsorción de los cationes y aniones de una disolución no es siempre equivalente

a) *Adsorción de una sal que tenga un ión común con la red.*

Se venía pensando, hasta hace poco, en lo referente a la adsorción de los electrolitos por adsorbentes de red iónica, que los cationes y los aniones eran adsorbidos en cantidad equivalente. Lo cual no era exacto. Además, por el hecho de la disolución de una sustancia, ésta se solvata. De forma que es probable que todos los iones, en disolución acuosa, sean más o menos hidratados. Y, en ocasiones, como ocurre con la formación de los H_3O^+ iones, incluso se trata de una combinación estequiométrica. Cualquier ión originará una orientación—por el hecho de su carga—de las moléculas de agua (caso de disoluciones acuosas) que son dipolos. Los dipolos serán atraídos fuertemente por las partículas cargadas, a las que rodearán con una cubierta de moléculas de agua.

¿Se rompe este corte de moléculas de agua cuando el ión es adsorbido y pasa de la disolución a la red?

La desolvatación es acción previa a la adsorción

Cuando el ión forma parte de la red es necesaria la ruptura de dicha cubierta de moléculas antes que el ión pueda tomar parte en el crecimiento de la red.

Ya de por sí el que se trate de una red adsorbente cristalina, poco o nada soluble, implica que la atracción entre el ión y el cristal resulta mayor que entre el ión y el disolvente.

Así, en el caso de la precipitación de sales de bario por el ión sulfúrico, son preferentemente adsorbidos los iones de bario.

Es decir, hay una tendencia más considerable a la adsorción de los iones propios de la red inmediatamente a continuación de su deshidratación.

Los iones de la red son adsorbidos con preferencia

Añadamos una sal de bario a una disolución de sulfato. Constituímos así una red adsorbente sólida de sulfato de bario.

En un primer estado adsorbe el precipitado, primariamente, los iones sulfato en exceso. Es decir, los propios de la red.

Esto origina cargas negativas a la misma. Y para compensarlas, quedarán atraídos, a sus proximidades, iones positivos de la disolución. Pueden ser también iones extraños a la red. Estos contra-iones (gegenionen) permanecen junto a la superficie sólida, aunque en la misma disolución.

Equivale a decir que retienen su corte de moléculas de agua (o del disolvente de que se trate).

Doble capa de adsorción

El lado negativo de la capa pertenece al cristal, y el positivo a la disolución. Se tiene, pues, una doble capa.

Se ve claramente que existen dos maneras cómo un ión puede ser adsorbido. Si forma parte de la superficie interior de la doble capa, se puede pensar en un enlace relativamente fuerte. Los iones de la capa exterior (contra-iones o gegenionen y se les llama también iones móviles) están ligados más sueltamente en el estado de equilibrio. Y cuando el sulfato bórico se separa por filtración, acompaña al precipitado en cantidad suficiente para mantener la neutralidad eléctrica:

Todo esto deberíamos decirlo al ocuparnos del tipo c).

Pero hemos anticipado su exposición para dar la siguiente regla que incumbe al tipo a). Dice la regla que la presencia en la disolución de un exceso de iones que formen parte de la red favorece la adsorción de los iones extraños de opuesto signo.

Pero ¿cómo entran a formar parte de la red los iones comunes a la misma que lleva la disolución?

En algunos casos la adsorción de iones es equivalente

Si un cuerpo con red iónica está en equilibrio con una disolución, se establece un equilibrio dinámico entre los iones de la red y los de la disolución; la velocidad con que los iones de la red pasan a la disolución es igual a la velocidad con la que los iones de la disolución pasan a la red. En una suspensión de sulfato de bario purísimo en agua (que quedará saturada en dicho cuerpo), existe ese intercambio dinámico de iones. Pero en este caso, como se comprende, no hay mutación del precipitado. Además, puede hablarse de adsorción equivalente de cationes y aniones de la sal.

Tipo b)

Supongamos ahora una suspensión de sulfato bórico en una disolución de iodato potásico. Entre la superficie y la disolución tiene lugar



un intercambio cinético; la superficie es abandonada, en determinados puntos, por iones sulfúrico y bario, volviendo a precipitar ambos con la misma velocidad.

Pero en dicho sistema existen iones bario e iones potasio y, por otra parte, iones sulfato e iones iodato. Entre los iones potasio y los iones bario no existe apenas afinidad alguna. En otras palabras la adsorbilidad de los iones potasio por el sulfato bórico es extraordinariamente pequeña.

La adsorción de los iones no es equivalente

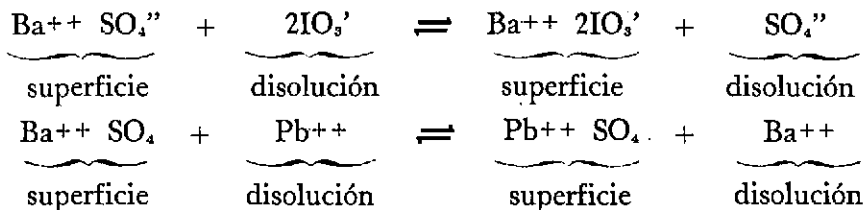
Los iones iodato, por el contrario, son fuertemente atraídos a la superficie por los iones bario; es decir, son fuertemente adsorbidos por el sulfato bórico. Por este intercambio cinético tiene lugar, por consiguiente, una competencia entre los iones bario y potasio; y de un modo parecido entre los iones sulfato y iodato para depositarse sobre la red del sulfato bórico. No son adsorbidos los iones potasio e iodato en cantidad equivalente.

Casi puede decirse que los iones potasio permanecen totalmente en la disolución, mientras que los iodato iones desaparecen, por el contrario, por intercambio con los iones sulfato.

El intercambio puede tener lugar entre iones de radios iónicos muy distintos

KOLTHOFF ha demostrado que el fenómeno es bastante general. Y puede pensarse que los intercambios ocurren, de ordinario, entre iones de tamaño análogo. Pero, en ocasiones, los iones que se intercambian son muy diferentes respecto a sus radios iónicos.

He aquí cómo se representan los equilibrios de dicho tipo:



El equilibrio de adsorción puede establecerse en media hora.

Tipo c)

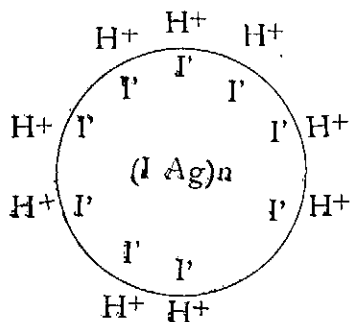
Consideremos ahora el intercambio entre los contra-iones y los iones extraños en la disolución. Recordemos, en primer lugar, un factor que

ha sido conocido desde hace bastante tiempo en los procesos que nos ocupan. El que traduce la siguiente regla: «Cuanto más alta es la valencia de un ión, más fuerte se adsorbe». En el caso de dos iones de igual valencia, su relación en la doble capa (al menos aproximadamente) es la misma que su relación en la disolución; por ello la adsorción no es perturbada por la dilución.

El intercambio tiene lugar también entre los contraiones e iones extraños

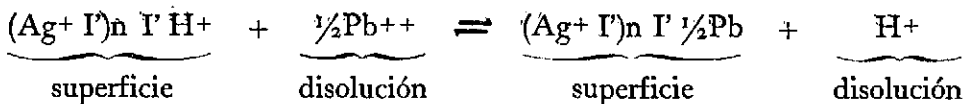
Este tipo de proceso es el mismo que el de la coagulación de suspensiones coloidales. Así E. J. VERWEY (5) señaló en sus excelentes trabajos que las partículas del sol negativo de ioduro de plata contienen, después de una electrodiálisis prolongada, notables cantidades de iodhídrico adsorbido. Los iodo-iones adsorbidos determinan la carga de las partículas, mientras que los hidrógeno iones funcionan como contra-iones.

Las partículas podríamos representarlas así:



o más brevemente con la siguiente fórmula: $(I^- Ag^+)_n I^- H^+$. En ella se ven los iones I^- y los contra-iones H^+ retenidos.

Tratando estos soles por disolución muy diluida de nitrato de plomo se sustituyen los hidrógeno-iones cuantitativamente por iones plomo antes que se produzca la coagulación. He aquí el proceso:



(5) *PHYS. CHEM.*, 167, 312, 1933.

Por consiguiente, no tiene lugar aquí una adsorción equivalente de iones plomo e iones nitrato, sino solamente una adsorción de iones plomo, mientras que pasa a la disolución una cantidad equivalente de iones hidrógeno. Este intercambio, según dijimos, además de aumentar con la carga creciente de los iones que existen en la disolución, obedece a la consabida regla de que «el intercambio de contra-iones por iones análogos de la disolución aumenta, con el descenso de la solubilidad o disociabilidad del compuesto que forma después del desplazamiento, el ión primario adsorbido con el nuevo contra-ión». Exactamente la misma regla que rige la adsorción del tipo b). También allí la adsorbilidad de iones por la red se incrementa si superficialmente es posible la formación de un compuesto de menor producto iónico entre el ión adsorbido y el ión de carga opuesta de la red adsorbente.

A este tipo de adsorción se refieren los conocidos intercambios que tienen lugar en los suelos y procesos de las permutitas. Y a él se refieren también los casos de adsorción hidrolítica.

En todos los casos anteriores los enlaces de adsorción son fuerzas eléctricas de COULOMB.

d) Adsorción molecular.

La adsorción molecular de: a) no-electrolitos dipolares, o lo que resulta hasta cierto punto análogo; b) de compuestos o sales poco iónicas, es el tipo al cual han referido la adsorción, como propiamente dicha, hasta hace poco, la mayor parte de los químicos.

En la adsorción molecular se cumplen también las leyes del desplazamiento

Si una red iónica o también molecular está en equilibrio con una disolución en el agua o en otro disolvente de moléculas no-electrolito, entonces los iones atraen en su superficie al agua o a las moléculas del otro cuerpo. Ello depende de la naturaleza específica de cada uno de estos cuerpos y también de la red. Y también pueden aplicarse en este caso las leyes del desplazamiento. Un precipitado (red iónica sólida, por ejemplo) que ha adsorbido agua puede esta última ser desplazada parcialmente, en ciertos casos, por el alcohol.

Además de la concentración, es de gran importancia la afinidad específica de adsorbentes y adsorbidos

En disoluciones acuosas muy diluidas suele adsorberse el agua con preferencia al no-electrolito disuelto. Empero, como en todos los proce-

Los *químicos*, no intervienen exclusivamente en la preferencia los valores de la concentración, sino que también hay que tener en cuenta la *afinidad específica* del adsorbente con el adsorbido. La adsorción es, como tratamos de destacar constantemente en este discurso, un proceso primario de formación de combinación química, que puede o no llegar a ser una reacción total, en proporciones estequiométricas, con todo el conjunto de la masa adsorbente. Por eso es fuertemente adsorbido el amoníaco por los haluros de plata, ya que los iones plata presentan cierta afinidad para el amoníaco. Más aún: en ocasiones, de entre dos especies posibles, es más adsorbida la que tiene una concentración más pequeña.

Así, por ejemplo, para lavar el benzol en forma gaseosa utilizando como red adsorbente la de la sílice gelatinosa se suele emplear un prefiltro que seque antes. Porque la humedad que acompaña al benzol es adsorbida, preferentemente, disminuyendo el valor de saturación que corresponde a aquél.

Otro ejemplo. Se toman una serie de mezclas de benceno y ácido acético y se emplea como red adsorbente la del carbón activo. A concentraciones bajas en acético es este cuerpo preferentemente adsorbido. A fuertes concentraciones lo es el benzol. En este caso, parece negativa la adsorción del acético. Para concentraciones intermedias son adsorbidos igualmente el ácido acético y el benzol.

Tipo e) Adsorción activada.

Finalmente, consideremos el caso en que el adsorbido es un ácido débil y el adsorbente una red correspondiente a un compuesto que resulta una base débil, o a la inversa. Entonces, la adsorción puede ser una *adsorción molecular* del tipo d) anterior. Tal es el caso de la timol-pta-leína y del hidróxido aluminico. Son adsorbidas por la red de este último las moléculas no disociadas del colorante.

Mas si la energía de adsorción es lo bastante grande para llegar a sobrepasar la energía de disociación del adsorbido, será adsorbido el último en la forma ionizada.

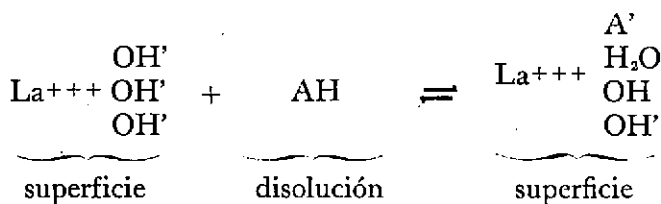
La deformación que tiene lugar en los procesos de adsorción activada pone de manifiesto la intervención de fuerzas puramente químicas considerables

Consideremos el caso del hidróxido de lantano, que es una base más fuerte que el compuesto de aluminio. Pero como es ligeramente soluble, sólo alcanza un pH de alrededor de 9 su disolución saturada. Así que

la timolftaleína debería permanecer incolora si se añade a una suspensión acuosa de hidróxido de lantano. Ello no obstante, sacudiendo la suspensión acuosa con el indicador, es éste fuertemente adsorbido. Y el precipitado se vuelve azul.

La adsorción fué molecular; pero el ácido adsorbido, que constituye el indicador, cede sus protones a los hidroxilo-iones sobre la superficie del hidróxido; se ha conseguido una ionización del indicador por *adsorción activada*.

He aquí el esquema que explica la acción:



En todo lo expuesto hemos considerado las adsorciones que tienen lugar por redes moleculares, atómicas e iónicas de sustancias adsorbibles de cualquier tipo de combinación química; y hemos desarrollado además el estudio de la adsorción cuando la red adsorbente se encuentra en presencia de más de una sustancia adsorbible.

Adsorción de micelas

Solamente queda por considerar la adsorción por las distintas redes adsorbentes de los variadísimos cuerpos que constituyen las dispersiones coloidales. Mas sería repetición, ya que los mismos hechos considerados hasta el presente rigen a estos últimos procesos de adsorción.

**No existe, por consiguiente,
un solo mecanismo de adsorción**

Con todo lo anterior hemos presentado la clasificación actual de los complejos de adsorción, intentando poner de manifiesto, como modernamente se hace, la gran complejidad de dicho fenómeno. Fenómenos que no responden a un solo y único mecanismo universal de adsorción. Pero que resultan de naturaleza análoga e intervienen tipos de enlace semejantes a los que forman las uniones de las combinaciones químicas propiamente dichas.

Y para que la analogía sea más completa también en los complejos de adsorción, las partículas adsorbidas quedan ligadas al adsorbente, en ocasiones, por fuerzas dipolares y por fuerzas de Coulomb.

II

LAS LEYES QUE RIGEN LA ADSORCION

Adsorción y variaciones de la tensión superficial

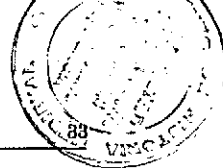
Originada la adsorción por la variación de la concentración de la sustancia de un medio en la superficie de separación con otro medio, se identifica en las causas a las variaciones de la tensión superficial. Sobre esta superficie existe, como ya se dijo, acumulación o enrarecimiento, de uno por lo menos, de los constituyentes de los dos medios.

La superficie de separación del aire y de una disolución salina está constituida por agua pura. En efecto: midiendo la elipticidad de la vibración reflejada en la superficie correspondiente a una vibración rectilínea incidente se halla el valor correspondiente al agua pura. La superficie de separación, disolución-aire, tiene propiedades distintas de la disolución; en dicha superficie es nula la concentración en sal. Como decíamos, hay adsorción negativa.

Por el contrario, si se examina la elipticidad de la vibración reflejada en la superficie de una disolución acuosa de ácidos grasos inferiores, se halla que b/a aumenta desde el valor 0,0004 relativo al agua pura hasta un valor comprendido entre 0,00091 y 0,00099 que corresponde al valor dado por reflexión en la superficie del ácido graso puro. La concentración en la superficie es aumentada, y se dice que hay adsorción positiva.

Porciones polar y no polar de una molécula

En el primer caso, es grande la afinidad para el agua de las partículas correspondiente al soluto. Y para el aire, es prácticamente nula la afinidad de esas mismas partículas. En el segundo caso hay afinidad para el agua, que puede realizar solvatación respecto a una parte del edificio molecular del soluto; pero también existe afinidad de la otra parte del edificio molecular con las moléculas de aire que forman el segundo medio. Lo que decimos es aplicable, desde luego, aunque no sea aire, sino cualquier gas, un sólido o un líquido el segundo de los dos medios.



Estas dos porciones de la misma molécula se las designa, de ordinario, con las denominaciones de *polar* y *no polar*. Y como usualmente es el agua uno de los medios, la parte polar es la que presenta afinidad con ella.

Se originará la atracción de dichas moléculas del soluto por cada uno de los dos medios, previa orientación de sus porciones polar y no polar. Estas atracciones originan tensión de superficie.

Por otra parte, la energía de superficie correspondiente a estas tensiones es una forma de la energía potencial que, según la segunda ley de la Termodinámica, tiende hacia un mínimo. Las moléculas de una sustancia diseminada en otra en contacto con una tercera sustancia circularán de modo tal que descienda la tensión entre estas últimas.

El aumento de la tensión superficial disminuye la adsorción

Por ello, si la sustancia diseminada en un primer medio tiene menos afinidad que las moléculas del mismo, para las de un segundo medio en contacto con el primero, la atracción correspondiente que resulta tendrá por efecto aumentar la tensión en la superficie de separación de los medios. Y las moléculas que constituyen el soluto tendrán tendencia a alejarse de la superficie de separación. Quedarán en mayor cantidad en el seno mismo del primer medio. Es el caso de los iones de un electrolito en disolución en el agua en contacto del aire.

La disminución de la tensión superficial origina adsorción positiva

Lo contrario sucederá en el caso opuesto. Mas el aumento de concentración del soluto que tiene lugar en este caso en la capa interfacial origina por ley de acción de masas un incremento en las reacciones recíprocas con los constituyentes del medio afín (adsorbente).

Establecimiento de una ley de adsorción

Por consiguiente, es posible establecer una ley que rija cuantitativamente los fenómenos de adsorción por dos caminos distintos (6). Par-

(6) Respecto al establecimiento de dicha ley, puede leerse el excelente artículo de A. BOUTARIC «Les phénomènes d'adsorption en milieu liquides», publicado en *La Revue Scientifique* número 3.207, abril, 1942.



tiendo de las modificaciones de la tensión superficial que rige la adsorción o bien estudiándola cinéticamente considerando las leyes del equilibrio químico.

Ley de Gibbs

Las variaciones de concentración de un soluto en la superficie de separación de la disolución con otro medio están regidas por la relación GIBBS.

Supongamos una disolución de concentración c y de tensión superficial α . Por unidad de área sea u la variación de concentración en la capa interfacial.

La ley de GIBBS establece que:

$$u = \frac{-c}{RT} \frac{d\alpha}{dc}$$

en cuya relación T representa la temperatura absoluta de la disolución y R la constante de los gases perfectos referida a una molécula gramo.

Si $d\alpha/dc$ es positiva, es decir, si la sustancia disuelta aumenta la tensión superficial de la disolución, muestra la fórmula que la variación de concentración u será negativa, lo que se traducirá en un enrarecimiento de la sustancia disuelta en la proximidad de la superficie de separación (adsorción negativa). Por el contrario, si la relación $d\alpha/dc$ es negativa, será positiva la variación de u y habrá acumulación de la sustancia disuelta sobre la superficie de separación (adsorción positiva). La fórmula de GIBBS establece, por consiguiente, una relación matemática entre la cantidad (positiva o negativa) del cuerpo disuelto adsorbido por unidad de superficie y la ley de variación de la tensión superficial de la disolución en función de la concentración.

Observación de Freundlich

FREUNDLICH (7) observó que el descenso de la tensión superficial $V_0 - V$ producido por una sustancia disuelta en un disolvente de tensión superficial V_0 estaba ligado a la concentración c de la disolución por una relación de la forma $V_0 - V = Ac^n$, valedera solamente para concentra-

(7) FREUNDLICH: «Kapillarchemie», 1909, 1.^a edición, pág. 65.



ciones moderadas, y en la cual se designa con n a un exponente menor que la unidad. Se tiene por derivación $\frac{-d\alpha}{dc} = AnC^{n-1}$, y sustituyendo este valor de $\frac{d\alpha}{dc}$ en la expresión de GIBBS, se saca $u = \frac{An}{RT}C^n$

Ley de Freundlich

Suponiendo que la adsorción se produzca en la superficie de separación de la disolución con un medio sólido o líquido que presente una superficie β por unidad de masa (superficie específica del cuerpo adsorbente). Si designamos por s la masa de sustancia disuelta fijada sobre la unidad de masa del cuerpo adsorbente, es decir, la concentración de la sustancia disuelta sobre la sustancia adsorbente, se tendrá:

$$s = u\beta = \frac{A\beta n}{RT}C^n$$

Y con T constante la última relación se refiere a la forma:

$$s = ac^n \text{ (ecuación A)}$$

Esta fórmula es la parabólica de FREUNDLICH, utilizada tan frecuentemente en los cálculos.

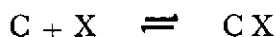
Comparando las dos últimas relaciones, se ve que el coeficiente a es proporcional a la superficie específica de la red adsorbente. Y de la ecuación de FREUNDLICH se deduce que una cierta masa de un cuerpo adsorbente determinado fijará una cantidad de cuerpo disuelto proporcional a la superficie total de contacto con la disolución.

El equilibrio reversible de adsorción: ley de Langmuir-Perrin

El segundo camino para el establecimiento de una ley de adsorción que conduce a la fórmula de LANGMUIR es de tipo cinético.

Supongamos que un constituyente C (al estado de moléculas o iones) del cuerpo adsorbente pueda unirse con un constituyente X de la disolu-

ción que exista en ella bajo forma de micelas, moléculas o iones, de forma que puede establecerse en la superficie la reacción reversible:



Queda establecido así un equilibrio reversible entre el constituyente C y el producto CX por una parte y el constituyente X de la disolución por otra.

Llamamos c a la concentración de las moléculas o de los iones del constituyente C repartidos sobre la unidad de superficie del cuerpo adsorbente (concentración superficial del adsorbente en moléculas activas). Y sea y el número de moléculas del compuesto CX, que se forman por unidad de superficie del cuerpo adsorbente, una vez establecido el equilibrio. La concentración del constituyente C por unidad de superficie resulta $c - y$, al mismo tiempo que la concentración del constituyente X en la disolución ha tomado el valor x . La ley de masas aplicada al equi-

librio resultante determina la relación $\frac{y}{(c - y)x} = k$, de donde $y = \frac{c k x}{1 + kx}$.

El cuerpo adsorbente, por unidad de masa, fija un número s de moléculas del constituyente X, igual a βy , designando por β la superficie específica del cuerpo adsorbente.

Se tiene así: $s = \frac{\beta c k x}{1 + kx}$, que puede escribirse: $s = \frac{k l x}{1 + kx}$ (ecua-

ción B), designando por l una nueva constante, que representa el número de moléculas activas por unidad de masa del cuerpo adsorbente.

Esta última ecuación es la clásica ecuación hiperbólica indicada por LANGMUIR (8) para la adsorción de los gases y extendida por JEAN PERRIN (9) a las disoluciones.

Expresión logarítmica de la ley de Freundlich

Es corriente poner la ecuación (A) de FREUNDLICH en forma logarítmica. Pasando a la forma logarítmica se tiene: $\log s = \frac{\log c}{n} + \log a$

(8) LANGMUIR: «Physical Review», 2.^a serie, 8, 1916, pág. 149.

(9) JEAN PERRIN: «Journal de Chimie Physique», 20, 1923, pág. 508.





Forma práctica de la ecuación de Langmuir

Y también es usual poner la ecuación de Langmuir bajo la forma: $\frac{x}{s} = \frac{l}{k l + l} + \frac{x}{l}$, fácilmente obtenible a partir de la ecuación β .

La ventaja de estas dos últimas formas de las ecuaciones de FREUNDLICH y LANGMUIR radican en que permiten una representación gráfica rectilínea que demuestra la posible aplicación de las mismas.

La gran importancia de ambas ecuaciones, investigadas principalmente en los casos de adsorción de gases por sólidos, radica en su amplia generalidad.

¿Cuál de las ecuaciones de adsorción es más conveniente?

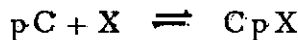
En la mayoría de los casos de adsorción de gases por sólidos se prefieren las ecuaciones del tipo LANGMUIR.

Por el contrario, es preferible la fórmula parabólica de FREUNDLICH para el caso de la adsorción de disoluciones por adsorbentes muy activos (por ejemplo, carbón).

La adsorción de colorantes, según ha mostrado FAJANS, responde preferentemente a la ecuación de LANGMUIR. Para la aceptación de una u otra de ambas ecuaciones se acude, como se indicó antes, a la representación gráfica.

Expresión de adsorción más general: ecuación de Chakravarti

Supongamos ahora un caso más complejo. Aquel en el cual las moléculas del cuerpo adsorbible sean más complejas, de tal manera, que cada uno de ellas pueda unirse a p moléculas activas del cuerpo adsorbente:



Para que una molécula del cuerpo disuelto X se fije sobre el adsorbente es preciso que pueda encontrar sobre el adsorbente p moléculas activas, a la vez libres y vecinas. Una vez establecido el equilibrio, sea y la concentración alcanzada por el compuesto $C_p X$ por unidad de superficie del cuerpo adsorbente.



Se trata de una reacción de orden n ($n > 1$), para la que se obtiene la siguiente ecuación de equilibrio: $y^n = K (c - py)^n x$, poniendo $m = 1/n$ y llamando k a una nueva constante: $y = k (c - py) x^m$, de donde:

$$y = \frac{k c x^m}{1 + p k x^m}$$

y para la concentración s referida a la unidad de masa del cuerpo adsorbente se obtiene:

$$s = \frac{k l x^m}{1 + p k x^m} \text{ (fórmula C), o bien: } s = \frac{k l x^{1/n}}{1 + p k x^{1/n}}$$

Esta fórmula, ya señalada por CHAKRAVARTI y DHAR (10), parece constituir una ecuación muy general susceptible de aplicarse, por una parte, a todos los casos que responden a la ecuación de LANGMUIR-PERRIN (para $n = 1$) y, por otra parte, a la de FREUNDLICH para $N = 0$. Y para otros valores a multitud de casos intermedios.

La fórmula C es de la forma: $s = \frac{M x^m}{1 + N x^m}$ y puede ponérsela en la forma: $\frac{1}{s} = \frac{N}{M} + \frac{1}{M} \cdot \frac{1}{X^m}$

La representación gráfica como método de elección de la ecuación más apropiada

Para la aceptación de la ecuación más apropiada a un proceso de adsorción, se acude, como se dijo, a la representación gráfica. Se procede así: se representarán gráficamente los valores de $\log s$ en función de $\log x$. Si se puede aplicar la ecuación de FREUNDLICH, se dispondrán los puntos sobre una recta de coeficiente angular inferior a la unidad. El valor m del coeficiente angular constituye el exponente de x que interviene en la fórmula.

Si el coeficiente angular m es igual a la unidad, el fenómeno de adsorción estudiado lo rige la fórmula de LANGMUIR-PERRIN. Represen-

(10) CHAKRAVARTI y DHAR «Kolloid Zeitschrift», 48, 1927, pág. 377. Véase el trabajo de BOUTARIC antes indicado, pág. 169.

tando los valores de $1/s$ en función de los valores de $1/x$, se dispondrán sobre una recta los puntos obtenidos (desde luego, para pequeños valores de x). Los fenómenos de adsorción ligados a fuerzas de VAN DER WAALS son regidos, casi siempre, por la fórmula de LANGMUIR-PERRIN.

Si el coeficiente angular m es inferior a la unidad, quedará regido el fenómeno de adsorción, o por la fórmula de FREUNDLICH o por la más general que se dedujo antes (fórmula C). Se suelen representar los valores de $1/s$ en función de $1/x$. Los puntos deben colocarse sobre una recta. Si la recta pasa por el origen, es que tiene $N = 0$, y la fórmula más conveniente es la de FREUNDLICH. Si la recta no pasa por el origen, es que el coeficiente N es diferente de cero y debe emplearse, en este caso, la fórmula general que ya trazamos.

Ambas fórmulas son, por consiguiente, casos particulares de la ecuación de CHAKAVARTI (ecuación C).

Discusión de los diversos casos de aplicación de la fórmula de Freundlich

Pero a su vez, la fórmula de FREUNDLICH incluye, como caso particular suyo, el de la formación de compuestos químicos. Todo depende, en realidad, del valor n del exponente que en ella figura.

Veamos los diversos casos posibles:

Si en la ecuación $s = a \cdot c^n$ el valor de n es más pequeño que 1, aunque apartándose poco de la unidad, resulta una línea en la representación gráfica con s de ordenada

y c de abscisa, de curvatura más débil al principio y mayor después. Su forma es la de la línea II de la figura 1.^a; un ejemplo de lo cual lo constituye el ejemplo estudiado por TOPORESCU de la adsorción de la cal por el óxido férrico.

A medida que n disminuye, la curva de adsorción se aproxima cada vez más al eje de las ordenadas. Véase la curva III. Tal es el caso de la adsorción del óxido férrico por el bióxido de manganeso precipitado.

Cuando n continúa disminuyendo y sus valores resultan

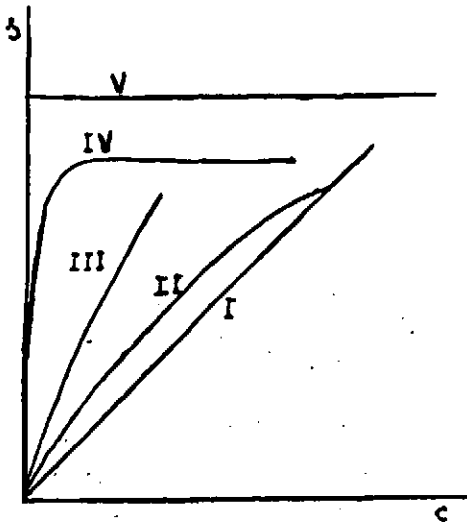


FIGURA NÚM. 1

muy pequeños, se nos presenta el caso en que la adsorción crece muy rápidamente con la concentración, y que acaba por tender hacia un límite fijo (curva IV). Es el caso, por ejemplo, de la adsorción de la cal por el óxido crómico.

Empero, entre los casos que corresponden a gráficas de los tipos II, III y IV, se encuentran los dos casos límites de $n = 1$ y $n = 0$.

La ecuación de Freundlich y la disolución simple

Para $n = 1$ la fórmula de FREUNDLICH se convierte en $s = ac$; es decir, la concentración del adsorbido resulta proporcional a la concentración del adsorbente. El fenómeno presenta los caracteres de una disolución simple. Propiamente hablando, no existe adsorción. Véase la curva I.

La ecuación de Freundlich y la formación de sales dobles.

Y para $n = 0$ la fórmula de FREUNDLICH resulta $s = a$; es decir, la adsorción es constante e independiente de la concentración del líquido. Es el caso correspondiente a la formación de sales dobles, o más exactamente de sales complejas entre adsorbente y adsorbido. En una palabra, entran en juego verdaderas reacciones químicas. Véase la línea V.

La adsorción realiza todos los casos de transición entre los fenómenos físicos de la disolución simple y los fenómenos químicos de la formación de sales complejas; adsorción con todos los caracteres de una reacción química ordinaria.

Nos encontramos de nuevo con bases que apoyan la equiparación a procesos químicos propiamente dichos.

Más aún. En los casos de adsorción por redes cristalinas correspondientes a los tipos A (adsorción de una sal que tiene un ión común con la red) y B (intercambio entre iones de la red en la superficie e iones extraños de la disolución), se muestra poco satisfactoria la fórmula de FREUNDLICH. Pero observemos, en cambio, la similitud del fenómeno de adsorción con procesos marcadamente químicos, como los de la disolución de un metal sumergido en un medio iónico. En efecto, debido al equilibrio, entre los iones de la red en la superficie y los iones similares de la disolución se produce un potencial eléctrico en muchos aspectos análogo al potencial de un electrodo.



Y un valor para E (potencial de electrodo) que puede ser satisfecho por la clásica ecuación de NERNST (11).

Supongamos una superficie de actividad adsorbente (capacidad constante de la doble capa); por ejemplo, una red de AgI . Y coloquémosla en suspensión en una disolución que contenga iones Ag^+ o bien I^- iones. Se infiere que la adsorción sería proporcional a E (12), y, por consiguiente, según la expresión de NERNST, debería resultar función lineal de $\log [\text{Ag}^+]$ o bien de $\log [\text{I}^-]$. Es lo que efectivamente ocurre; es decir, $ds = k \cdot d \log c$. El proceso es marcadamente un proceso químico. Mientras que si la ecuación parabólica hubiera podido seguirse, no se aplicaría la ecuación anterior. Se aplicaría la fórmula diferencial correspondiente a la forma logarítmica de la ecuación de FREUNDLICH; es decir, $d \log s = k \cdot d \log c$. La diferencia entre estas dos relaciones es, naturalmente, de mayor importancia que entre las ecuaciones parabólicas e hiperbólicas.

Electrolitos determinantes de un potencial de adsorción

Se suele designar a los electrolitos en equilibrio eléctrico de adsorción del tipo NERNST, con la superficie de una red adsorbente, con el nombre de electrolitos determinantes de un potencial de adsorción.

Véase, para mejor inteligencia, los valores de s que VERWEY (13) da para la adsorción del ioduro de potasio por ioduro de plata, caso en el que existe un electrolito determinante de un potencial de adsorción. Y también a los que corresponden a la adsorción del ioduro potásico por el sulfato bórico, para el cual se aplica perfectamente la fórmula parabólica:

I^-	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-7}	10^{-9}	10^{-10}
3 (AgI)	(0,62)	0,56	0,48	0,40	0,24	0,08	0,00
3 (BaSO ₄)	0,77	0,25	0,056	0,009			

Se observa la existencia de una adsorción bastante apreciable con

(11) VERWEY: «Chem. Rev.», 1935, 16, 363.

(12) LANGE AND BERGER: «Z. Elektrochem», 1934, 36, 980; VERWEY AND KRUYT: «Z. Phys. Chem», 1933, 167 A, 149; KOLTHOFF Y LINGANE: «J. Amer. Chem. Soc.», 1936, 58, 1.528.

(13) VERWEY: «Chem. Rev.», 1935, 16, 393.

concentraciones extremadamente pequeñas de la disolución, en el caso del electrolito determinante de un potencial de adsorción. La diferencia con el ejemplo del sulfato bórico adsorbente del segundo ejemplo es bastante manifiesta.

El valor cero de la adsorción de I' que corresponde al valor 10^{-10} de la concentración de la disolución en iodo-iones supone un valor cero del potencial electrolítico de adsorción.

§