

Über die unregelmässige Reihe von kolloiden Lösungen durch Elektrolyten. VII. Mitteilung. Vergleichende Adsorptionsversuche von AgNO_3 an verschiedenen Sulfid-Niederschlägen.

Von Naoyasu SATA und Sigeru ITÔ.

(Eingegangen am 21. Dezember 1942.)

Einleitung. Aus den vorhergehenden experimentellen Ergebnissen⁽¹⁾ wurde geschlossen, dass die unregelmässige Reihe von HgS-Sol von der Oberflächenstruktur der Teilchen oder fremden Ionen in den diffusen Gouy-Schichten kaum abhängig sein kann. Um das grundsätzlichste, unmittelbare Verhalten zwischen Kolloid-Teilchen und AgNO_3 nachzuweisen, haben wir nachstehend die Adsorptionsversuche von AgNO_3 an verschiedenen Sulfid-Niederschlägen angestellt. Dieser Versuch ist auch daher wichtig, weil die erste Stufe der Elektrolytkoagulation mit der Ionenadsorption beginnt. Wir wollten nämlich die Adsorption von AgNO_3 an HgS- und an mit ihm verwandten CdS- und ZnS-Niederschlag vergleichen. Da aber die Adsorptionsversuche an CdS und ZnS wegen der

(1) N. Sata und Y. Niwase, *Kolloid-Z.*, **84**(1938), 314; N. Sata und K. Mori, dieses Bulletin, **16**(1941), 139; N. Sata und S. Ito, ebendort, **15**(1940), 271; **17**(1942), 4, 56, 309.

chemischen Reaktion dieser Substanzen mit AgNO_3 nicht gestattet waren, haben wir den As_2S_3 -Niederschlag genommen, von dem die kolloidwissenschaftliche Untersuchung eingehend ausgeführt worden ist⁽³⁾.

Versuchsergebnisse. (i) *Adsorptionsversuch an HgS-Niederschlag.* 50 cc eines konzentrierten HgS-Sols vermischt man mit 50 cc AgNO_3 -Lösung bestimmter Konzentrationen. Das Sol koaguliert sich und scheidet HgS-Niederschlag ab, an dem AgNO_3 adsorbiert wird. Nach dem Stehenlassen einer Nacht filtriert man das Koagulum ab und stellt die adsorbierte

Menge durch die Analyse fest. Die Adsorbensmenge wurde von anfänglicher Sol-Konzentration angegeben. Aus einem qualitativen Vorversuch liess sich feststellen, dass die Adsorption hier "apolar" ist; namentlich in der Flüssigkeit sind nach der Adsorption Hg-Ionen nicht nachgewiesen. AgNO_3 wurde analysiert durch die Methode nach Volhard⁽⁴⁾. Tabelle 1 stellt die Ergebnisse dar.

Tabelle 1.
(Sol-Konz. = 18.23 gr HgS/l.)

Anfangs-konz. millimol/l	Gleich-gewichts-konz. millimol/l	Adsorption millimol/l 1 gr HgS
100	84.72	1.67
125	93.72	3.43
150	117.07	3.61
175	139.36	3.91
200	163.64	3.98
225	188.21	4.03
250	213.00	4.05
300	264.09	3.93
400	365.78	3.75
500	457.53	4.65

(ii) *Adsorptionsversuch an As_2S_3 -Niederschlag.* Die Untersuchung wurde genau wie mit HgS-Niederschlag ausgeführt. Beim qualitativen Vorversuch fand sich unerwarteterweise, dass die Adsorption in diesem Fall "polar" ist oder

eine Austauschadsorption stattgefunden hat. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, geschieht zwischen As des As_2S_3 -Niederschlags und Ag der AgNO_3 -Lösung eine Austauschadsorption.

Tabelle 2.

Anfangskonz. } von AgNO_3 }	60	80	100	125	150	175	200	225	250
Solzustand nach AgNO_3 }	{ Nicht koagu- Zusatz. } liert. }								
	Koaguliert.								
Ag-Ionen	—	—	—	—	—	—	—	+	+
NO_3 -Ionen	+	+	+	+	+	+	+	+	+
As-Ionen	+	+	+	+	+	+	+	+	+

(Zeichen + bzw. — bedeutet das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein betreffender Ionen.)

So musste man hier die Adsorption durch separative Analyse von einzelnen Ag- bzw. NO_3 -Ionen bestimmen. Und zwar wurde die Analyse von

(2) F. P. Treadwell, "Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie," Bd. II, S. 161 (Leipzig, 1923).

(3) Linder und Picton, *J. Chem. Soc.*, **67** (1895), 67; H. Freundlich, "Kapillar-chemie Bd. II (Leipzig, 1932), 265.

(4) S. 612 von (2).

Ag-Ionen durch die Methode nach Volhard ausgeführt, welche die totale Adsorption, d.h. die Summe der polaren und apolaren, ergibt. Andererseits wurden die NO_3 -Ionen mit Nitron⁽⁵⁾ analysiert; das Resultat entsprach der apolaren Adsorption, weil die Austauschadsorption mit NO_3 -Ionen nicht geschieht. Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse. Die Adsorptionskurven sind in Abb. 1. übertragen.

Tabelle 3. (Sol-Konz.=18.43 gr HgS/l.)

Anfangskonz. millimol AgNO_3 /l	Durch Analyse von NO_3		Durch Analyse von Ag	
	Gleichgewichtskonz. (millimol/l)	Adsorption. millimol AgNO_3 /l /gr HgS	Gleichgewichtskonz. (millimol/l)	Adsorption millimol AgNO_3 /l /gr HgS
350	239.21	12.02	128.30	24.06
400	285.35	12.44	177.10	24.19
450	330.65	12.95	225.60	24.35
500	375.49	13.51	273.83	24.54
600	468.08	14.31	371.62	24.78

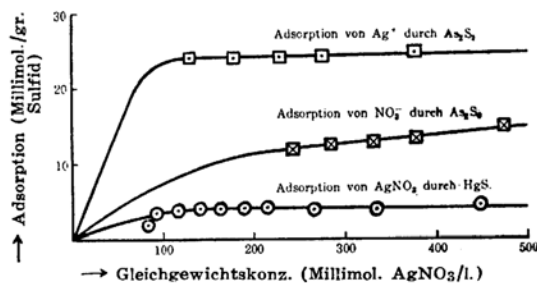


Abb. 1.

Zusammenfassung.

(1) Die Adsorption von AgNO_3 durch HgS- und As_2S_3 -Niederschlag vergleichend untersucht.

(2) Durch einen qualitativen Vorversuch wurde festgestellt, dass die Adsorption durch HgS eine apolare ist, während zwischen As_2S_3 und AgNO_3 die Austauschadsorption von As und Ag stattfindet.

(3) Ausserdem fand sich hinsichtlich der Intensität die Adsorption durch As_2S_3 viel stärker als durch HgS.

*Chemisches Institut der Kaiserlichen Universität zu Osaka
und Siomi Institut für Physikalische und
Chemische Forschung.*

(5) „Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse,“ erster Berichte der „Internationalen Kommission für neue analytische Reaktionen und Reagenzien“ der „Union internationale de Chimie“ (Leipzig, 1938), S. 322.