

## Über die unregelmässige Reihe von kolloiden Lösungen durch Elektrolyten. VII. Mitteilung. Vergleichende Adsorptionsversuche von $\text{AgNO}_3$ an verschiedenen Sulfid-Niederschlägen.

Von Naoyasu SATA und Sigeru ITÔ.

(Eingegangen am 21. Dezember 1942.)

**Einleitung.** Aus den vorhergehenden experimentellen Ergebnissen<sup>(1)</sup> wurde geschlossen, dass die unregelmässige Reihe von  $\text{HgS}$ -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  $\text{AgNO}_3$  nachzuweisen, haben wir nachstehend die Adsorptionsversuche von  $\text{AgNO}_3$  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  $\text{AgNO}_3$  an  $\text{HgS}$ - und an mit ihm verwandten  $\text{CdS}$ - und  $\text{ZnS}$ -Niederschlag verglichen. Da aber die Adsorptionsversuche an  $\text{CdS}$  und  $\text{ZnS}$  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  $\text{AgNO}_3$  nicht gestattet waren, haben wir den  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Niederschlag genommen, von dem die kolloidwissenschaftliche Untersuchung eingehend ausgeführt worden ist<sup>(3)</sup>.

**Versuchsergebnisse.** (i) *Adsorptionsversuch an  $\text{HgS}$ -Niederschlag.* 50 cc eines konzentrierten  $\text{HgS}$ -Sols vermischt man mit 50 cc  $\text{AgNO}_3$ -Lösung bestimmter Konzentrationen. Das Sol koaguliert sich und scheidet  $\text{HgS}$ -Niederschlag ab, an dem  $\text{AgNO}_3$  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  $\text{Hg}$ -Ionen nicht nachgewiesen.  $\text{AgNO}_3$  wurde analysiert durch die Methode nach Volhard<sup>(4)</sup>. Tabelle 1 stellt die Ergebnisse dar.

Tabelle 1.  
(Sol-Konz. = 18.23 gr  $\text{HgS}/\text{l.}$ )

Anfangskonz. millimol/l	Gleichgewichtskonz. millimol/l	Adsorption millimol/l 1 gr $\text{HgS}$
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

eine Austauschadsorption stattgefunden hat. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, geschieht zwischen As des  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Niederschlags und Ag der  $\text{AgNO}_3$ -Lösung eine Austauschadsorption.

Tabelle 2.

Anfangskonz. von $\text{AgNO}_3$	60	80	100	125	150	175	200	225	250
Solzustand nach $\text{AgNO}_3$ Zusatz.	Nicht koaguliert.								
Ag-Ionen .....	—	—	—	—	—	—	—	+	+
$\text{NO}_3$ -Ionen .....	+	+	+	+	+	+	+	+	+
As-Ionen .....	+	+	+	+	+	+	+	+	+

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

So musste man hier die Adsorption durch separate Analyse von einzelnen Ag- bzw.  $\text{NO}_3$ -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, "Kapillarchemie" 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  $\text{NO}_3^-$ -Ionen mit Nitron<sup>(5)</sup> analysiert; das Resultat entsprach der apolaren Adsorption, weil die Austauschadsorption mit  $\text{NO}_3^-$ -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 $\text{AgNO}_3/1$	Durch Analyse von $\text{NO}_3^-$		Durch Analyse von Ag	
	Gleich- gewichtskonz. (millimol/l)	Adsorption. millimol $\text{AgNO}_3/1$ /gr HgS	Gleich- gewichtskonz. (millimol/l)	Adsorption millimol $\text{AgNO}_3/1$ /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

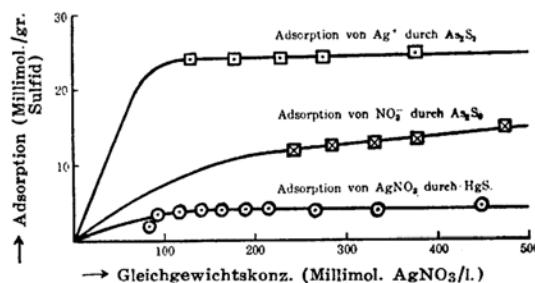


Abb. 1.

### Zusammenfassung.

- (1) Die Adsorption von  $\text{AgNO}_3$  durch  $\text{HgS}$ - und  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Niederschlag vergleichend untersucht.
- (2) Durch einen qualitativen Vorversuch wurde festgestellt, dass die Adsorption durch  $\text{HgS}$  eine apolare ist, während zwischen  $\text{As}_2\text{S}_3$  und  $\text{AgNO}_3$  die Austauschadsorption von As und Ag stattfindet.
- (3) Ausserdem fand sich hinsichtlich der Intensität die Adsorption durch  $\text{As}_2\text{S}_3$  viel stärker als durch  $\text{HgS}$ .

*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 Reagenzieh“ der „Union internationale de Chimie“ (Leipzig, 1938), S. 322.