

К. С. РАММ, Е. С. РОСКИН, С. Я. ФРЕНКЕЛЬ

О КОЛЛОИДНОМ РАСТВОРЕНИИ СЕРЕБРА В ВОДЕ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 27 IV 1970)

Известно, ^(1, 2), что все реальные твердые тела, включая и отдельные кристаллы, обладают своеобразной коллоидной структурой в виде сетки дефектов — слабых мест, распределенных таким образом, что участки твердого тела между ними имеют в среднем коллоидные размеры (порядка 10^{-6} см).

Учитывая это, естественно предположить, что снижение поверхностной энергии, вызванное воздействием окружающей поверхностноактивной среды, может привести к «вымыванию» с поверхности фрагментов твердого тела между дефектами. При очень малых значениях растворимости (или в отсутствие ее) следует ожидать перехода в раствор частиц твердого тела коллоидной дисперсности. Действительно, при малых значениях удельной межфазной поверхностной энергии всегда возникают явления самопроизвольного диспергирования ^(3, 4). При достаточно высокой концентрации дефектов на поверхности такие явления коллоидного растворения могут иметь место и при не столь низких межфазных поверхностных энергиях. Такие явления постулировались еще Траубе при растворении кристаллов и наблюдались при растворении смолы из сульфитной целлюлозы, канифоли, а затем и ряда природных смол и синтетических высокомолекулярных соединений в воде ^(5, 6). Данные этих работ позволили предположить, что коллоидное растворение в воде — явление, характерное для многих твердых тел, практически нерастворимых в воде, в том числе и для тех, которые имеют достаточно высокие значения удельной межфазной поверхностной энергии на границе с водой, например, для металлов.

Целью работы было исследование этого предположения на примере растворения серебра в воде. Вода является в этом случае поверхностно-активной средой по отношению к серебру.

По литературным данным, при 18—28° С растворимость серебра листового или напыленного, определенная через 3—21 суток, составляет 0,025—0,035 мг/л ⁽⁷⁻⁹⁾; определенная через 4 часа при растворении посеребренного песка составляет 0,137—0,147 мг/л, а при 100° через 30 мин. — 0,130 мг/л ^(10, 11). Необходимо иметь в виду, что в указанных работах растворимость серебра понималась в смысле образования истинных растворов. Наличие частиц коллоидной дисперсности в полученных растворах не изучалось и возможность их присутствия не учитывалась. Количественное изучение непосредственного коллоидного растворения серебра в воде проводилось нами впервые.

Для работы были использованы образцы порошкообразного серебра: 1. Порошок серебряный электрохимически активный (ПСЭХА-2), МРТУ6-09-4816-67, содержащий 96,3—96,4% серебра. Дисперсность этого порошка была определена при помощи ситового анализа; средний размер частиц оказался равным 0,11 мм. 2. Серебряный порошок марки ПС-1 (ГОСТ-9724-61), содержащий 99,99% серебра. Этот порошок проходит через сита с размером ячеек 0,147 мм.

Серебро растворяли в свеженегнанном бидистилляте, электропроводность которого, измеренная при помощи кондуктометра типа ММЗЧ-22 колебалась в пределах от $2,0 \cdot 10^{-6}$ до $3,0 \cdot 10^{-6}$ ом⁻¹·см⁻¹. Растворение производили в кварцевых сосудах в 500 мл бидистиллята при температуре 100° и непрерывном слабом перемешивании (около 180 об/мин) с помощью

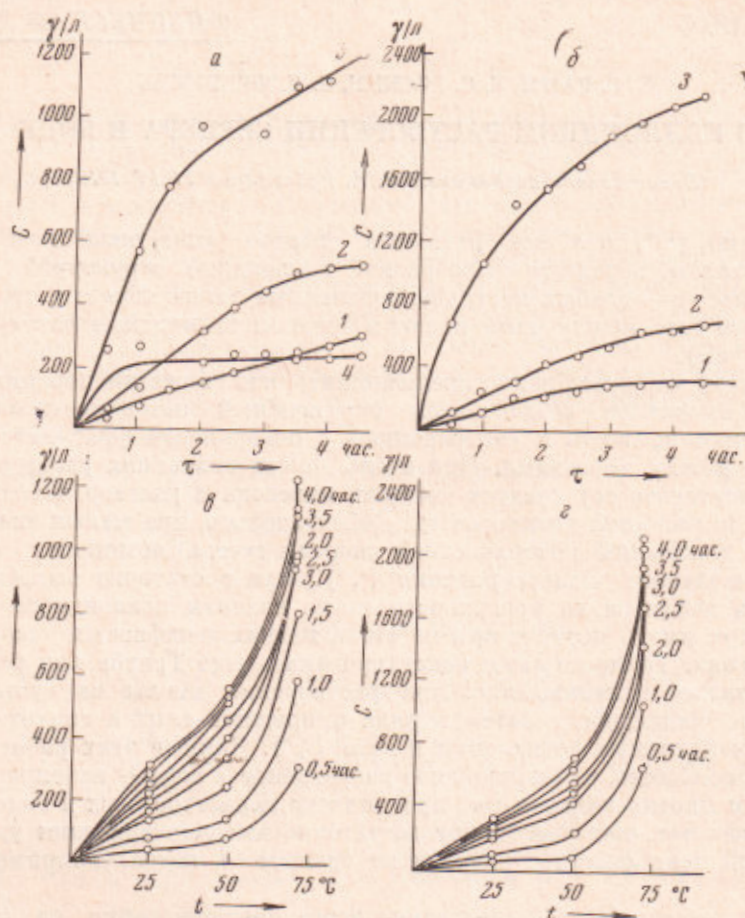


Рис. 1. а, б — временная зависимость растворения серебра при температуре: 1 — 25, 2 — 50, 3 — 72, 4 — 100° С; а, г — температурная зависимость растворения серебра; а, б — без перемешивания; в, г — при перемешивании

пропеллерной кварцевой мешалки. Навеска порошка составляла 0,81 г, что соответствует 0,015 г-а/л. После 30 мин. растворения полученный раствор вместе с серебром остывал до комнатной температуры, после чего порошок серебра отфильтровывали. Содержание серебра в фильтратах определяли фотоколориметрированием экстракта серебра раствором дитизона в CCl_4 (12).

Установлено, что в выбранных условиях растворялось 0,975 мг/л порошка ПСХА-2 и 1,030 мг/л порошка ПС-1.

Полученные растворы были исследованы при помощи электронного микроскопа марки УЭМВ-100А. Каплю раствора серебра, нанесенную на коллодиевую пленку и высушенную под вакуумом, просматривали «на просвет» и фотографировали. Полученные фотографии отчетливо показали наличие в растворах частиц коллоидной дисперсности. Данные электронномикроскопического анализа позволили рассчитать средний размер обнаруженных частиц. Для порошка ПС-1 он оказался равным 5,2 мр.

Параллельно с электронномикроскопическим исследованием было проведено изучение полученных растворов методом седиментации в центробежном поле. По уравнениям Тальбо — Сведберга (¹³) была произведена оценка размеров частиц, отделяемых при центрифугировании растворов в течение одного часа на лабораторной центрифуге типа ЦУМ-1 со скоростями 4000 и 8000 об/мин, а также на центрифуге ЦЛР-1 со скоростью 16 000 об/мин. Анализируя центрифугаты, мы определяли вес осажденного серебра. Данные седиментационного анализа в центробежном поле приведены ниже. Они относятся к растворению порошка серебра типа ПС-1 и являются прямым доказательством коллоидной природы полученных растворов.

Число, об/мин	4000	8000	16000
Отделяются частицы с диаметром, м μ	>42	21—42	10—21; <10
Отделяется серебро, вес. %	25	25	10 40

Полученные результаты ставят под сомнение данные по растворимости в воде серебра и других металлов, приведенные в литературе. В связи с этим были проведены опыты растворения серебра в отсутствие перемешивания. Были изучены временные и температурные зависимости растворения серебра. Методика растворения была несколько видоизменена. В 500 мл бидистиллята вводили 0,54 г серебра (0,01 г-а/л) марки ПС-1 при температурах 25, 50, 72 и 100°. Отбор проб для анализа производился каждые 30 мин. и пробы сразу же отфильтровывались. Временная зависимость растворения серебра при указанных температурах представлена на рис. 1а. Кривые рис. 1а отчетливо показывают, что количество растворенного серебра растет с увеличением времени растворения и температуры. Исключение составляет кривая растворения серебра при 100°. Низкие значения содержания серебра в растворах в этом случае объясняются, по-видимому, эффектом типа флотационного — пузырьки воздуха, выделяющиеся при кипении воды, прилипают к частицам порошка серебра и препятствуют дальнейшему «вымыванию» фрагментов поверхности с них. Еще более отчетливо выявлена температурная зависимость растворения серебра на рис. 1в.

Для выявления влияния перемешивания на растворение серебра в воде были проведены опыты, аналогичные описанным выше. Временные и температурные зависимости растворения серебра при перемешивании со скоростью 180 об/мин. представлены на рис. 1а, в. Эти кривые подтвердили рост количества растворенного серебра с увеличением времени и температуры. Перемешивание резко увеличивает количество растворенного серебра, особенно с повышением температуры.

В связи с тем, что кривые рис. 1 не достигали предела растворения, был проведен опыт растворения серебра без перемешивания при 50° в течение 10 час. с отбором и анализом проб через каждые 2 часа (см. рис. 2). Кривая рис. 2 показала, что и в этом случае предел растворения не достигнут.

Таким образом подтверждается предположение о коллоидном растворе серебра в воде.

В заключение авторы приносят свою искреннюю благодарность акад. П. А. Ребиндеру за обсуждение результатов и ценные замечания.

Ленинградский институт
текстильной и легкой промышленности

Поступило
20 II 1970

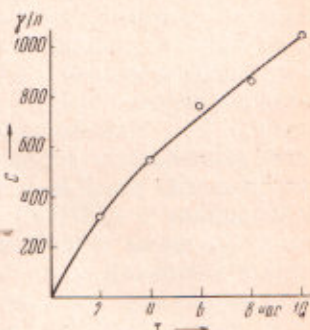


Рис. 2. Временная зависимость растворения серебра без перемешивания при 50° С

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер, Вестн. АН СССР, **10**, 32 (1957). ² П. А. Ребиндер, Юбилейный сборник, посвящен. 30-летию Великой Октябрьской социалистической революции, Изд. АН СССР, 1947. ³ Е. Д. Шукин, П. А. Ребиндер, Колл. журн., **20**, 5, 645 (1958). ⁴ В. И. Лихтман, Е. Д. Шукин, П. А. Ребиндер, Физико-химическая механика металлов, Изд. АН СССР, 1962. ⁵ С. Л. Талмуд, А. Н. Туржецкая и др., Колл. журн., **22**, 4, 477 (1960). ⁶ С. Л. Талмуд, Н. П. Шпензер, В. К. Ридигер, ДАН, **180**, № 3, 668 (1968). ⁷ J. H. Krepelka, F. Toul, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **1**, 155 (1929). ⁸ H. Freundlich, K. Sollner, Biochim. Zs., **203**, 3 (1928). ⁹ J. C. Pariaud, P. Archinard, Bull. Soc. chim. France, 1952, 454. ¹⁰ С. В. Мойсеев, Новый способ обеззараживания питьевой воды посеребренным песком, Л.—М., 1932. ¹¹ Р. С. Альтман, К. С. Левенсон, Стерилизация воды препаратами серебра, Баку, 1941. ¹² H. Fischer, L. Leopoldi, H. Uslar, Zs. anal. chem., **101**, 1 (1935). ¹³ Г. С. Ходаков, Основные методы дисперсионного анализа, М., 1969.