

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

О КОЛЛОИДНОМ РАСТВОРЕНИИ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 21 I 1971)

Ранее было высказано предположение, что коллоидное растворение в воде — явление, характерное для многих практически нерастворимых твердых тел, в том числе и для металлов. При изучении коллоидного растворения серебра это предположение подтвердилось. В полученных растворах обнаружены частицы серебра коллоидной дисперсности, причем, как было установлено, весовая доля коллоидно растворенного серебра составляет более 60% ⁽¹⁾. Для установления общих закономерностей необходимо было изучить коллоидное растворение в воде других металлов. Наибольший интерес представляло изучение растворения благородных металлов, так как отсутствие фазовых окисных пленок на их поверхности позволяет считать, что явление коллоидного растворения связано с поверхностью самого металла. Безусловный интерес представляло также изучение посредственного коллоидного растворения металлов, проявляющих большую коррозионную стойкость.

В соответствии с изложенным, в этой работе проведено изучение коллоидного растворения в воде порошкообразных металлов: палладия и никеля (количественное); золота, платины, иридия, рутения, титана, циркония, ниобия, молибдена и вольфрама (качественное) *. В литературе отсутствуют данные о растворении этих металлов в воде.

Растворение металлов проводилось в кварцевой посуде. Навеску порошка металла, соответствующую 0,01 г-атом/л, растворяли в 500 мл бидистиллированной воды с удельной электропроводностью $2-3 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Растворение проводили при различных температурах без перемешивания и с перемешиванием с помощью пропеллерной кварцевой мешалки со скоростью 180 об/мин. Полученный раствор фильтровали через плотный узкопористый фильтр для тонкодисперсных осадков, а затем анализировали.

Для изучения полученных коллоидных дисперсий палладия и никеля были применены четыре параллельных метода: химический, электронно-микроскопический, седиментационный (в центробежном поле) и интерферометрический. Для определения количества растворившегося в воде металла применялся дитизоновый метод анализа ⁽²⁻⁴⁾. Этот метод, требующий построения калибровочной прямой, позволяет не только установить наличие растворения и количественно охарактеризовать его в целом, но и определить, какую долю от общего количества растворившегося металла составляют коллоидно-дисперсные палладий и никель. Возможность такого разделения основывается на свойстве дитизона вступать в химическую реакцию с металлом только в ионном состоянии. Фазовые частицы палладия растворяются в царской водке (частицы никеля — в азотной кислоте), поэтому анализ растворов, обработанных таким образом, дает суммарное содержание в них металла. По разности между полным содержанием ме-

* В экспериментальной части работы принимали участие В. М. Дробосюк и С. Б. Юдович.

талла и количеством его, обнаруженным в фильтрате, не обработанном кислотой, удалось определить количество коллоиднодисперсных палладия и никеля.

Данные о коллоидном растворении палладия и никеля в воде в различных условиях приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что доля коллоидно-дисперсного палладия в водном растворе составляет около 70%, а доля коллоидного никеля 50%.

Таблица 1

Металл	Т-ра, °C	Показания шкалы интерфе- рометра	Количество растворившегося металла, мг/л			
			в ионной форме	в коллоидной форме		всего
				1—10мμ	10—100мμ	
2,5 часа без перемешивания						
Pd*	50	9	10	29	61	100
Ni*	50	7	70	8	88	174
4 часа с перемешиванием						
Pd	25	6	8	17	39	64
	50	15	29	0	57	86
	75	25	40	0	80	120
Ni	25	9	138	51	86	275

* 99,97% Pd, 99,7% Ni.

Наличие коллоидно растворенных Pd и Ni независимо доказано электронномикроскопическим исследованием. Методика исследования описана в (1). Полученные фотографии показали наличие в растворах частиц коллоидной дисперсности. Средний размер частиц Pd оказался равным 15,5 мμ, частиц Ni — 5,6 мμ.

Еще одно доказательство коллоидной природы полученных растворов дает метод седиментации в центробежном поле. Этот метод, применяемый параллельно с химическим анализом, позволяет разделить и количественно определить содержание мелких и крупных коллоидных частиц в растворе. По уравнениям Тальбо — Сведберга (5) была произведена оценка размеров частиц, отделяемых при центрифугировании растворов в течение часа со скоростью 16000 об/мин (11725 g). В этих условиях отделяются частицы палладия и никеля диаметром большим 10 мμ. Анализируя центрифугаты, мы определяли содержание мелких коллоидных частиц в полученных растворах. Эти данные также приведены в табл. 1 и хорошо совпадают с результатами электронномикроскопического исследования.

Параллельно с описанными количественными методами анализа проводился анализ этих же растворов на интерферометре ИТР-2. Как видно из данных табл. 1, интерферометрический метод также дает возможность установить наличие растворенного металла. Однако его можно использовать лишь для качественного определения коллоидного растворения. Применяя интерферометрический метод анали-

Таблица 2

Данные интерферометрического анализа

Металлы	Содержание металла, %	Показания шкалы интерферометра
Т-ра растворения 50°, продолжительность 4 часа		
Au	99,99	25
Pt	99,97	25
Ir	99,92	9
Ru	99,95	15
Т-ра растворения 90°, продолжительность 1 час		
Ti	99,3	23
Zr	99,7	35
Nb	99,6	20
Mo	99,4	59
W	99,6	24

за, мы также установили наличие коллоидного растворения ряда порошкообразных металлов высокой степени чистоты: золота, платины, иридия, рутения, титана, циркония, ниобия, вольфрама и молибдена. Данные интерферометрического анализа приведены в табл. 2.

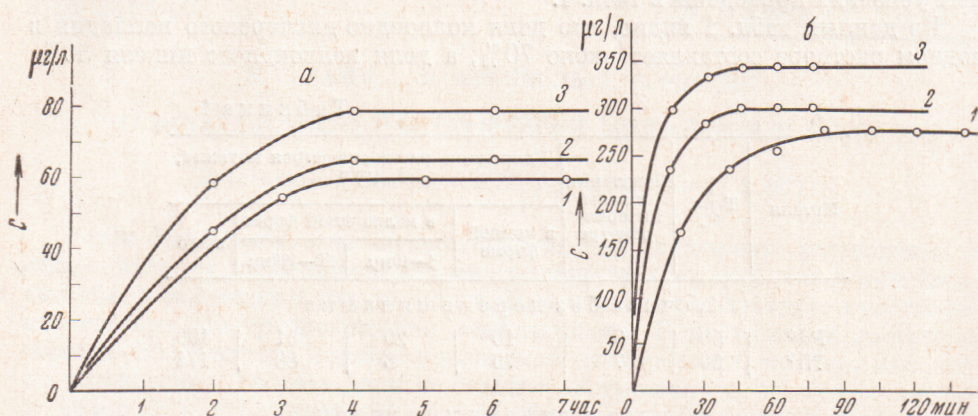


Рис. 1. Временная зависимость растворения Pd (а) и Ni (б) при перемешивании при разных температурах: 1 — 25°, 2 — 50°, 3 — 75° C

Приведенные результаты позволяют сделать заключение, что явление самопроизвольного коллоидного диспергирования, впервые обнаруженное при изучении растворения серебра в воде, характерно для всех исследованных металлов.

Как и ранее (¹), было проведено изучение температурно-временной зависимости растворения палладия и никеля в воде. Ориентировочные опыты по изучению температурно-временной зависимости показали, что равновесие при растворении палладия устанавливается примерно за 4 час., а при растворении никеля — за 0,5—1,5 часа (в зависимости от температуры). Имеется в виду, что устанавливается динамическое (а не термодинамическое) равновесие, обусловленное тем, что, с одной стороны, число дефектов на поверхности металла при самопроизвольном диспергировании неизбежно существенно уменьшается, а с другой — так как в изучаемую систему не вводились ни защитные коллоиды, ни поверхностноактивные вещества, которые способны стабилизировать систему, безусловно, имеет место обратный процесс осаждения оторвавшихся частиц на металл.

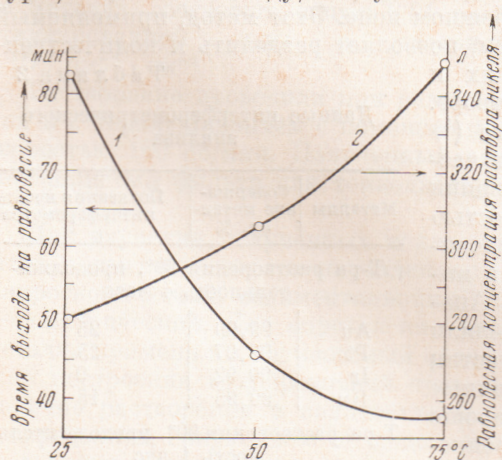


Рис. 2. Зависимость времени выхода на равновесие (1) и равновесной концентрации (2) никеля в воде от температуры

Изучение температурно-временной зависимости проводилось методом отбора проб при 25, 50 и 75°. Полученные кривые представлены на рис. 1 и позволяют проанализировать зависимость времени установления равновесия и равновесной концентрации от температуры. Полученные зависимости для растворения никеля в воде представлены на рис. 2. Увеличение скорости растворения металла и его равновесной концентрации при повышении температуры позволило рас-

считать кажущуюся энергию активации коллоидного растворения по уравнению скорости самопроизвольного диспергирования твердых тел в жидкости (в условиях сильного понижения свободной поверхностной энергии ⁽⁶⁾):

$$q = (L^2/\delta_m^2) \nu \exp(-U_A/kT), \text{ где}$$

δ_m — средний размер микроблоков структуры (мб), L^2/δ_m^2 — общее число м.б., находящихся на поверхности, ν — частота тепловых колебаний м.б., U_A — кажущаяся энергия активации процесса коллоидного растворения металла в воде, q — количество частиц, отделяющихся с поверхности за 1 сек.

Кажущаяся энергия активации, рассчитанная по углу наклона прямой (рис. 3) в координатах $\lg q - 1/T$, оказалась для палладия $8,8 \cdot 10^{-14}$ эрг/м.б., а для никеля $28,5 \cdot 10^{-24}$ эрг/м.б.

По-видимому, существенную роль в процессах коллоидного растворения металлов играют дефекты структуры — фрагменты поверхностного слоя, у которых связь с телом ослаблена. Наличие таких ослабленных участков определяется условиями, при которых вырос поликристаллической агрегат, и остаточными деформациями, которые он претерпел.

В заключение авторы приносят свою искреннюю благодарность акад. П. А. Ребиндеру за внимательное ознакомление с работой и ценные замечания.

Ленинградский институт текстильной
и легкой промышленности
им. С. М. Кирова

Поступило
20 I 1971

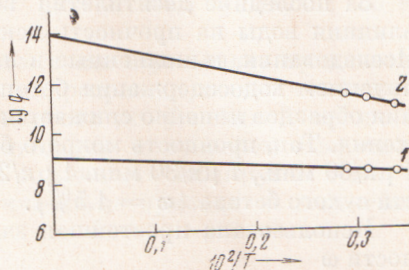


Рис. 3. Зависимость количества Pd (1) и Ni (2), отделяющихся с поверхности за 1 сек. от температуры

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. С. Рамм, Е. С. Роскин, С. Я. Френкель, ДАН, 194, № 5, 1131 (1970).
² R. S. Joang, Analyst, 76, 49 (1951). ³ F. Koroleff, Merentutkimuslaitoksen Julkaisu Havforskningsinstitutets skrift № 145, Helsinki, 1950, p. 3. ⁴ Г. Иванчев, Дитизон и его применение, ИЛ, 1961. ⁵ Г. С. Ходаков, Основные методы дисперсионного анализа, М., 1969, стр. 42. ⁶ Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, Колл. журн., 20, 5, 645 (1958); В. И. Лихтман, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, Физико-химическая механика металлов, Изд. АН СССР, 1962.