

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. М. ГЛАЗМАН и Д. Н. СТРАЖЕСКО

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОАГУЛЯЦИИ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ
ЭЛЕКТРОЛИТАМИ МЕТОДОМ МЕЧЕННЫХ АТОМОВ**

АДСОРБЦИЯ ОДНОИМЕННО ЗАРЯЖЕННЫХ ИОНОВ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 21 IX 1950)

Представление об адсорбции частицами золя ионов электролита, заряженных одноименно с коллоидом, неоднократно привлекалось многими авторами для объяснения ряда важных коллоидно-химических явлений: привыкания при коагуляции гидрофобных золей, антагонизма ионов при действии смесей электролитов на лиофобные коллоиды и др. ⁽¹⁻⁵⁾.

Между тем, адсорбция одноименных ионов изучена в настоящее время еще совершенно недостаточно и самый факт ее существования не может считаться твердо установленным экспериментально. Об этом свидетельствует хотя бы то обстоятельство, что, по данным различных исследователей, величины адсорбции одноименных ионов колеблются в весьма широких пределах даже в тех случаях, когда опыты производились на одних и тех же объектах.

Значительные противоречия, существующие в вопросе об адсорбции одноименных ионов при коагуляции, следует, повидимому, объяснить тем, что авторы, изучавшие это явление, пользовались для измерения величины адсорбции косвенным методом, определяя ее по изменению концентрации соответствующего иона в растворе.

При сравнительно малых величинах адсорбции ионов коллоидами, недостаточной точности применявшихся аналитических методов и, наконец, вследствие возможной адсорбции растворителя коллоидными осадками ошибки опыта могли оказаться в ряде случаев весьма существенными и совершенно исказить действительную картину адсорбционного процесса. Указанные моменты могут играть более или менее важную роль также и при исследовании адсорбции противоположно заряженных (коагулирующих) ионов.

В связи с этим несомненный интерес представляет изучение адсорбционных процессов при коагуляции лиофобных золей прямым методом, путем непосредственного определения количества соответствующего иона, поглощенного выпавшим коагулятом.

Для решения этой задачи нам представлялось целесообразным использовать метод меченых атомов, позволяющий, как известно, с достаточной точностью определять очень малые количества адсорбированных ионов. Применяя этот метод, можно, как будет показано ниже, не только получить четкий и однозначный ответ на вопрос о наличии или отсутствии, в каждом отдельном случае, адсорбции

одноименно с коллоидом заряженных ионов, но и правильно оценить величину этой адсорбции с количественной стороны.

В настоящей работе была изучена адсорбция ионов PO_4 и SO_4 при коагуляции отрицательно заряженных гидрозолей AgJ , HgS и As_2S_3 ; опыты проводились с радиоактивными изотопами фосфора P^{32} в виде $\text{NaH}_2\text{P}^{32}\text{O}_4$ и серы S^{35} в виде $\text{K}_2\text{S}^{35}\text{O}_4$.

Золи получались обычным способом; концентрация золя AgJ была равна 10 мМ/л, а золей сульфидов 8 мМ/л. Для каждого из исследованных золей предварительно определялись пороги коагуляции. Концентрация коагулирующих электролитов ($\text{NaH}_2\text{P}^*\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{S}^*\text{O}_4$) колебалась в различных опытах от 0,25 до 1 М.

Определение величины адсорбции одноименно заряженных ионов производилось следующим образом: осадок, выпавший при коагуляции золя, отделялся от раствора фильтрованием и быстро промывался несколькими порциями холодной и бидистиллированной воды. Промытый осадок тщательно высушивался, после чего его активность измерялась обычным способом при помощи счетчика Гейгера-Мюллера.

Зная, с одной стороны, вес осадка, полученного при коагуляции золя, и его активность, а с другой аналитическую концентрацию и удельную активность раствора электролита-коагулятора, нетрудно рассчитать абсолютную величину адсорбции иона в микромолях на 1 г вещества дисперсной фазы; для вычисления относительной адсорбции, выраженной в процентах, необходимо, кроме того, знать общее количество электролита, прибавленное к золю.

Удельная активность применявшихся растворов составляла 85 000 — 100 000 импульсов (в пересчете на миллилитр в минуту) в случае $\text{NaH}_2\text{P}^*\text{O}_4$ и, соответственно, 125 000 — 130 000 импульсов для $\text{K}_2\text{S}^*\text{O}_4$; это позволяло определять абсолютную величину адсорбции ионов PO_4 и SO_4 с точностью до нескольких сотых долей $\mu\text{M}/\text{г}$.

С каждым из исследованных ионов были проведены две серии опытов, в одной из которых к золям прибавлялся электролит в количестве, соответствующем порогу коагуляции, а в другой — двукратный избыток его. Основные результаты проведенных нами опытов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Адсорбция ионов PO_4 и SO_4 отрицательно заряженными золями

Золь	А д с о р б ц и я			
	при пороге коагуляции		при избытке электролита	
	в $\mu\text{M}/\text{г}$	в %	в $\mu\text{M}/\text{г}$	в %
И о н PO_4				
AgJ	0	0	0	0
HgS	0,7 ₉	0,026	0,8 ₁	0,009
As_2S_3	0,9 ₁	0,009	0,9 ₆	0,003
И о н SO_4				
AgJ	0	0	—	—
HgS	0	0	(0,2 ₉)	(0,0007)
As_2S_3	2,1 ₃	0,0014	3,9 ₈	0,0013

Как видно из табл. 1, во всех изученных нами случаях адсорбция ионов, заряженных одноименно с коллоидом, практически отсутствует*.

* Несколько более высокое значение, полученное при коагуляции золя As_2S_3 сернокислым калием, повидимому, можно объяснить, как показали наши исследования, прочной окклюзией раствора желатинообразным осадком As_2S_3 .

Во всяком случае, адсорбция иона меньшая, чем $1 \mu\text{M}/\text{г}$, вряд ли может иметь сколько-нибудь существенное значение для привыкания золей при их коагуляции электролитами, антагонизма ионов и других коллоидно-химических явлений.

Для сравнения можно указать, что адсорбция коагулирующего иона Sr этими же солями по крайней мере в несколько десятков раз превышает приведенные в табл. 1 значения адсорбции одноименных ионов. Так например, величина адсорбции Sr^{++} (в этих опытах нами был использован радиоактивный стронций Sr^{89} в виде $(\text{Sr}^{89}(\text{NO}_3)_2)$ составляла (при пороге коагуляции): для золя AgJ $47,6 \mu\text{M}/\text{г}$, для золя HgS $16,8 \mu\text{M}/\text{г}$, для золя As_2S_3 $63,9 \mu\text{M}/\text{г}$.

В заключение авторы считают своим долгом выразить благодарность действительному члену АН УССР А. И. Бродскому за содействие в постановке и проведении настоящего исследования, постоянный интерес к работе и ценные советы.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР

Поступило
19 IX 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. Ghosh and N. R. Dhar, Journ. Phys. Chem., **29**, 435, 659 (1925); **31**, 649 (1927).
² K. C. Sen, *ibid.*, **29**, 517 (1925). ³ А. Рабинерсон, Koll. Zs., **42**, 50 (1927).
⁴ А. В. Думанский и А. Я. Золин, *ibid.*, **59**, 314 (1932). ⁵ A. Basinski, Roczniki Chem., **15**, 430 (1935).