

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. НЕМЦОВА, Л. В. РАДУШКЕВИЧ, В. М. ЛУКЬЯНОВИЧ и К. В. ЧМУТОВ

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ СТАРЕНИЯ ЗОЛЯ V_2O_5

(Представлено академиком М. М. Дубининым 8 I 1951)

Известно, что частицы золя V_2O_5 имеют палочкообразную форму. В процессе старения частицы растут, образуя длинные нити. В вопросе механизма роста частиц золя V_2O_5 твердо установившегося взгляда пока не имеется. Существуют две точки зрения: одни авторы (1-2) считают, что рост частиц происходит в результате процесса кристаллизации, который идет за счет растворения более мелких частиц и уменьшения количества истинно-растворенной пятиокиси ванадия. Частицы растут, как обычные игольчатые кристаллы, преимущественно в одном направлении. Другие авторы (3-5) считают, что частицы золя V_2O_5 растут линейно в результате ориентированной коагуляции, что длинные нити могут вырасти только в том случае, если частицы могут агрегировать только в двух точках — на концах, что на поверхности частиц имеются «активные» центры, по которым происходит слипание частиц.

Целью наших исследований является выяснение механизма роста частиц золя V_2O_5 по данным электронной микроскопии. Объектом для исследования служили золи, полученные действием 10% соляной кислоты на мета-ванадат аммония. Объекты готовились различными методами препарирования: нанесением капли на объектодержатель или путем пульверизации золя под давлением. В большинстве случаев препараты подтенивались золотом, просматривались и фотографировались в электронном микроскопе. Полученные снимки подвергались оптическому увеличению.

Рядом наших опытов было установлено, что, действительно, частицы золя V_2O_5 со временем растут и удлиняются. При этом изменяются реологические свойства золя.

На рис. 1, а показана структура золя V_2O_5 в первые часы жизни; рис. 1, б представляет золь, имеющий возраст 5 суток; на рис. 1, в — золь в возрасте 3 лет (см. вклейку).

На основании экспериментальных данных путем измерения длины 200—250 частиц нами были построены диаграммы распределения частиц золя V_2O_5 по группам с интервалом в 0,2 μ . Эти диаграммы дают представление о характере кривых распределения частиц по длине. Ряд таких «кривых» для разных возрастов золя показан на рис. 2. Как следует из данных рис. 2, золь V_2O_5 в первые дни жизни является почти монодисперсным; в нем преобладают частицы с размерами 0,2—0,4 μ . Через месяц золь становится сильно полидисперсным и максимальная длина частиц достигает 2—3 μ . Наблюдения показали, что у золей возраста 4—6 мес. частицы имеют длину в несколько микрон, а у 3-летнего золя они достигают 25—30 μ .

Основное внимание нами было уделено вопросу механизма роста частиц золя V_2O_5 при его старении. Так как до настоящего времени

остается невыясненным, какой процесс существенно определяет рост частиц золя — кристаллизация или ориентированная коагуляция, нами был поставлен ряд опытов, имеющих целью, по возможности, разделить эти процессы. Исследования велись по двум направлениям:

1. Для того чтобы исключить влияние коагуляции на рост частиц, последние были лишены подвижности. Для этого в два сосуда помещался исходный золь возрастом 8 суток. В одном сосуде исходный золь сохранялся в течение всего периода исследования и в дальнейшем мы будем называть этот золь «контрольным». Во второй сосуд к исходному золю добавлялся 5% раствор желатины в количестве, необходимом для получения геля. Этот образец сохранялся 27 суток и суммарный возраст золя, таким образом, исчислялся в 35 суток, после чего образец подвергался электронно-микроскопическому исследованию.

Диаграммы распределения частиц по длине для контрольного золя и для золя в желатине представлены на рис. 3.

Как видно из диаграмм распределения, рост частиц в желатине значительно задерживается по сравнению с контрольным золем. Контрольный золь за 35 суток стал сильно полидисперсным, в то время как в желатине длина частиц увеличивалась не-значительно и подавляющее число частиц сохранило размеры до $0,8 \mu$.

Из этого следует, что рост частиц золя V_2O_5 происходит в значительной степени за счет медленной ориентированной коагуляции. Незначительный же рост частиц в желатине можно объяснить процессом кристаллизации, протекающим за счет диффузии истинно-растворенной V_2O_5 , некоторое количество которой всегда имеется в золе.

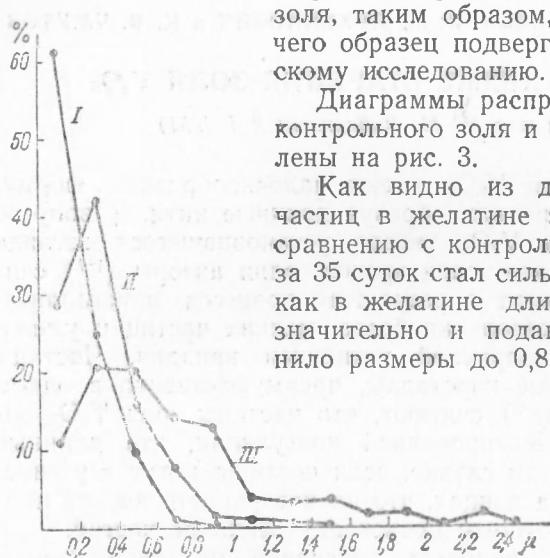
2. С целью выяснения

Рис. 2. Диаграммы распределения частиц по длине для естественно старевшего золя V_2O_5 . I — возраст золя 2 суток, число частиц 208; II — возраст золя 5 суток, число частиц 276; III — возраст золя 35 суток, число частиц 232

влияния процесса кристаллизации на рост частиц исходный золь (8 суток) помещался в коллоидиевый мешочек и последний погружался в насыщенный раствор истинно-растворенного V_2O_5 , где находился всего лишь 4 суток (суммарный возраст золя равнялся 12 суток). Диаграмма распределения частиц этого золя по длине дана на рис. 3.

При сравнении кривых распределения контрольного золя и «подкормленного» раствором V_2O_5 становится ясным, что частицы «подкормленного» золя за 4 дня выросли почти так же, как частицы контрольного золя за 35 суток. Из этого следует, что процесс кристаллизации также значительно влияет на рост частиц золя V_2O_5 . Однако следует учитывать, что при «подкормке» золь находился в искусственно созданных условиях, а именно — в большом количестве насыщенного истинно-растворенного V_2O_5 , в то время как интермицеллярная жидкость золя содержит гораздо меньший истинно-растворенный V_2O_5 , чем истинные растворы ее, т. е. интермицеллярная жидкость не насыщена (1).

Таким образом, мы приходим к заключению, что ориентированная коагуляция, повидимому, является основным процессом, определяющим рост частиц при естественном старении золя. В этих условиях рост частиц за счет кристаллизационной схемы хотя и имеет место, но происходит в весьма малой степени.



Некоторые из полученных нами микрофотографий дают возможность установить особенности структуры частиц старого золя V_2O_5 возраста 3 лет.

При проколе пленки с расположенным на ней нитями происходило своеобразное изменение этих нитей. Порванная пленка смягчается и деформирует прилипшие к ней частицы, как это показано на рис. 4, а и б (на вклейке), где стрелками указано направление, в котором сокращалась пленка.

Изменения происходят только у тех нитей, которые лежат косо по отношению к складкам пленки, тогда как нити, лежащие вдоль складок, сохраняют неизменную нитеобразную форму.

Объяснение изменений частиц золя V_2O_5 , обусловленных сокращением порванной коллоидной пленки, в настоящее время не может быть

дано в достаточно исчерпывающей степени. Во всяком случае, в свете описанных фактов вызывает сомнение разделенная большинством исследователей точка зрения, согласно которой частицы золя состоят из обычной кристаллической пятиокиси ванадия⁽⁵⁾. Работа в этом направлении продолжается.

Следует подчеркнуть, что такая картина наблюдается и полностью воспроизводима лишь в тех случаях, когда коллоидная пленка с высохшим препаратом прорывается (например, с помощью тонкой иглы) до помещения ее в электронный микроскоп. При порыве и смягчении пленки во время исследования в приборе никакого изменения в форме частиц



Рис. 3. Диаграммы распределения частиц по длине в искусственно созданных условиях. I — золь V_2O_5 , возраст 8 суток + 27 суток в желатине, всего 35 суток, число частиц 303; II — золь контрольный, возраст 35 суток, число частиц 232; III — золь 8 суток + 4 суток в истинном растворе V_2O_5 , всего 12 суток, число частиц 214

золя не наблюдается, что нами было неоднократно проверено. Это, повидимому, может быть связано лишь с тем обстоятельством, что в условиях вакуума, поддерживаемого в электронном микроскопе, происходит обезвоживание частиц золя, сопровождающееся утратой ими пластических свойств. Высокое содержание воды в частицах отмечалось в прежних работах⁽¹⁾.

Нами проводится дальнейшее исследование процесса старения золя V_2O_5 методом электронной микроскопии, причем главное внимание обращено на получение количественных показателей процесса. Не исключено, что применение воздействия на готовый препарат, приводящего к различным изменениям нитей, позволит выявить новые детали их структуры.

Поступило
19 XII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Gessner, Koll. Beih., 19, 213 (1924). ² W. Reinders, Koll. Zs., 21, 161 (1917). ³ H. Zocher, Zs. anorg. Chem., 147, 91 (1925). ⁴ З. Я. Берестнева, Г. А. Корецкая и В. А. Каргин, ДАН, 59, 1121 (1948). ⁵ K. Huber и H. Zbinden, Zs. anorg. Chem., 258, 188 (1949).