

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

**ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ПУТЕМ ЕЕ ПРОЯВЛЕНИЯ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 22 VI 1951)

Как известно, неоднородность твердой поверхности играет важную роль в любом гетерогенном процессе. Отдельные участки поверхности, благодаря своеобразному рельефу ее или наличию посторонних включений, приобретают повышенную активность в адсорбционном или каталитическом отношении.

Обычно такие активные центры обнаруживают косвенным путем на основании макроскопических измерений. Так, зависимость теплоты адсорбции от степени насыщения поглотителя или отравление катализатора специфическими ядами рассматривают как следствия неравноценности различных участков твердой поверхности, участвующей в процессе.

Однако при современном состоянии экспериментальной техники следует попытаться найти более прямой путь для выявления неоднородности твердой поверхности в указанном смысле. В этом отношении неопределимые услуги должен оказать электронный микроскоп. В качестве одного из возможных решений этой задачи мы укажем на следующий метод, который в дальнейшем будем именовать методом проявления поверхности.

Пусть в результате гомогенной химической реакции должна возникнуть новая фаза в коллоидном состоянии. Если такую реакцию проводить в присутствии посторонней твердой поверхности, то можно ожидать, что при определенных условиях новая фаза будет осаждаться в виде частиц коллоидных размеров только на избранных участках этой поверхности. Подобные участки могут проявить себя в процессе либо как каталитические центры, ускоряющие течение химической реакции, либо как центры кристаллизации для пересыщенного раствора нового вещества. Результаты опыта должны определяться с помощью электронного микроскопа.

Разумеется, нельзя предложить универсального рецепта для проявления любой поверхности. В каждом частном случае условия опыта должны тщательно подбираться эмпирическим путем.

Для принципиальной проверки метода мы воспользовались реакцией восстановления азотнокислого серебра гидрат-гидразином. При проведении реакции в разбавленном растворе возникает гидрозоль металлического серебра. В качестве объекта для исследования были выбраны частицы достаточно старого золя пятиокси ванадия V_2O_5 . Этот выбор не является случайным, так как, в согласии с существующими взглядами, можно предположить, что концевые участки палочкообразных

частиц V_2O_5 должны в каком-то отношении отличаться от остальной поверхности их.

Первые же опыты подтвердили наши ожидания. Наиболее отчетливая картина наблюдается при следующих условиях. Золь V_2O_5 готовился разложением NH_4VO_3 соляной кислотой с последующей пептизацией осадка водой. Полученный раствор с содержанием 2,4 г/л V_2O_5 хранился при комнатной температуре в течение 15 суток. За этот срок частицы V_2O_5 успевали приобрести форму палочек. Для опыта исходный золь сильно разбавлялся водой, а именно 2 капли ($\sim 0,04$ мл) золя V_2O_5 добавлялось к 50 мл воды. Тотчас же в этот разведенный золь вводились при хорошем перемешивании 1 мл 0,01 N $AgNO_3$ и смесь выдерживалась ровно 5 мин., после чего производилось восстановление 2 каплями 1% раствора гидрат-гидразина. Через 2—3 мин. прибавлялась 1 капля 0,1% раствора желатины и готовился препарат для наблюдений в электронном микроскопе. Добавка желатины необходима для того, чтобы предотвратить слипание частиц при высыхании препарата.

Типичные результаты опытов представлены на рис. 1. Легко видеть, что металлическое серебро осаждается в виде почти сферических, мелких и очень однородных по размерам частиц только на палочках V_2O_5 , причем, за чрезвычайно редким исключением, каждая палочка V_2O_5 связывает только один кристаллик серебра. Место, где преимущественно выделяется серебро, можно установить с большой вероятностью путем статистической обработки фотографий. Частицы V_2O_5 разбивались на группы. В группу 1 включались частицы с длиной в пределах 0—0,2 μ , в группу 2 — частицы с длиной в пределах 0,2—0,4 μ и т. д. В каждой группе подсчитывались палочки V_2O_5 , у которых кристаллик серебра Ag сидит точно на конце, вблизи конца (на расстоянии около 0,2 μ), примерно на середине палочки и т. д. Результаты, выраженные в процентах общего числа палочек в группе, собраны в табл. 1.

Таблица 1

Группа		Всех частиц V_2O_5 в группе		% частиц V_2O_5 с кристалликом Ag				
№	длина в μ	число	%	на конце	вблизи конца	посредине	на двух концах	без Ag
1	0—0,2	291	43,5	91,4	5,01	2,74	0	0,85
2	0,2—0,4	229	34,2	50,2	33,2	15,2	1,4	0
3	0,4—0,6	88	13,2	40,9	40,9	17,0	1,1	0
4	0,6—0,8	36	5,4	38,8	52,7	8,5	0	0
5	0,8—1,0	10	1,5	40,0	50,0	10,0	0	0
6	1,0—1,2	7	1,05	0	85,7	14,3	0	0
7	1,2—1,4	5	0,75	40,0	40,0	20,0	0	0
8	1,4—1,6	2	0,4	0	50,0	50,0	0	0
По всем группам		668	100	65,4	23,9	9,7	0,7	0,3

На основании данных табл. 1 можно вывести следующие заключения. Серебро осаждается преимущественно на одном из концов палочек V_2O_5 . Эта закономерность выявляется исключительно отчетливо в группе 1, где больше 90% всех палочек V_2O_5 отмечено серебром на конце. В группах 2—8 примерно 40—50% палочек имеет частицы серебра тоже только на одном конце. В остальных же случаях кристаллики серебра располагаются преимущественно на расстоянии около 0,2 μ от ближайшего конца палочки. Важно при этом отметить, что во

всех случаях, когда кристаллик серебра находится на боковой поверхности палочки, оба ее конца остаются свободными.

Мы склонны думать, что появление кристаллика серебра на боковой поверхности длинных палочек V_2O_5 является вторичным эффектом, связанным с коагуляцией активных концов. Это качественно согласуется с теорией кинетики коагуляции полидисперсных золь с анизодиметрическими частицами ⁽¹⁾. Согласно теории, слипание палочкообразных частиц должно происходить по концам, причем крупные частицы служат центрами коагуляции для мелких. Так как в нашей системе численно преобладают частицы группы I с длиной около 0,2 μ , то именно они и должны наиболее часто сталкиваться с более длинными частицами остальных групп. В момент столкновения активных концов двух палочек происходит выделение серебра и эти концы блокируются. У сдвоенных частиц остаются свободными неактивными концы, которые, однако, не принимают участия в процессе.

Таким образом, метод проявления оправдал себя, и с его помощью мы сумели обнаружить резкое отличие одного из концов палочек V_2O_5 от остальной их поверхности.

Заметим, что сделанные здесь наблюдения не находятся в каком-либо противоречии с результатами нашего раннего исследования по взаимной коагуляции разноименно заряженных коллоидных частиц ⁽²⁾. Как указывалось в этом исследовании, при взаимной коагуляции на первый план выступает кулоновское взаимодействие разноименных зарядов, вследствие чего мы могли судить только о распределении двойного электрического слоя по поверхности палочек и нитей V_2O_5 . Оно оказалось равномерным.

Метод же проявления является, несомненно, более тонким и глубоким способом «прощупывания» поверхности, поскольку здесь зондирование производится с помощью ионов. Здесь существенную, если не главную, роль должно играть специфическое адсорбционное взаимодействие ионов серебра с поверхностью частиц V_2O_5 . Следует допустить, что один из концов палочек V_2O_5 обладает повышенной адсорбционной способностью по отношению к ионам серебра. Поэтому в разбавленном растворе ионы серебра концентрируются в первую очередь именно на этих активных концах, что в дальнейшем облегчает возникновение зародышей новой фазы металлического серебра.

Однако активные центры инородной фазы, в нашем примере концы палочек V_2O_5 , перестают играть исключительную роль, если создать в системе высокий конденсационный напор. Так, если в разбавленный золь V_2O_5 перед восстановлением ввести в 3 раза больше $AgNO_3$ (3 мл 0,01 N $AgNO_3$), то металлическое серебро осаждается беспорядочно по всей поверхности палочек V_2O_5 (рис. 2а).

При наличии в системе собственных зародышей и при блокировке активных центров посторонней фазы выделение вещества из раствора происходит, главным образом, на собственных центрах кристаллизации. Мы приготовили по указанному выше рецепту разбавленный золь V_2O_5 с частицами, меченными серебром. Затем добавили к нему новую порцию $AgNO_3$ и произвели восстановление гидрат-гидразином. Результат этого опыта можно оценить путем сравнения рис. 1б, в и 2б. Ясно видно, что при повторном восстановлении первичные маленькие частицы серебра вырастают до крупных массивных кристаллов.

Метод проявления позволяет исследовать не только поверхность, но также и внутреннюю структуру ядра мицеллы V_2O_5 . Для этого надо проследить за судьбой ионов серебра во времени. Мы приготовили смесь 50 мл золя V_2O_5 (1 : 10) с 1 мл 0,01 N $AgNO_3$, но восстановление гидрат-гидразином выполняли не через 5 мин., а через 30 мин. и в другой пробе через 5 суток. Результаты показаны на рис. 3а и 3б. Если, как мы уже знаем, через 5 мин. серебро осаж-

дается на концах палочек V_2O_5 (рис. 1б), то через 30 мин. (рис. 3а) оно распределяется в виде мельчайших едва различимых частиц равномерно вдоль палочек. При внимательном рассмотрении рис. 2в можно также заметить, что частицы серебра расположены внутри палочек. Наконец, через 5 суток палочки V_2O_5 превращаются в длинные нити, а серебро выделяется в виде коротких столбиков, беспорядочно разбросанных вдоль этих нитей (рис. 3б).

Эти наблюдения находят естественное объяснение при допущении, что палочки V_2O_5 в золе имеют сильно оводненную гелеобразную структуру. Очевидно, вначале ионы серебра сгущаются на концах палочек, затем диффундируют в глубь сетки геля V_2O_5 и распределяются там более или менее равномерно. Если в этот момент провести восстановление, то серебро выделяется в виде почти невидимых частиц. Как известно, в достаточно концентрированном геле новая фаза осаждается в состоянии чрезвычайно высокой дисперсии. Наконец, при еще большей выдержке смеси ионы серебра собираются около каких-то узлов структуры частиц V_2O_5 , которые, повидимому, для ионов непроницаемы. Восстановление, проведенное в этот момент, дает массивные столбики серебра.

Для большей убедительности мы поставили еще один опыт. К 15 мл исходного неразведенного золя V_2O_5 было добавлено 2 мл 0,01 N $AgNO_3$. Вскоре золь желатинировался. Через 1 сутки на поверхность геля V_2O_5 наносилась капля 1% раствора гидрата-гидразина. Вокруг этой капли возникало темное пятно, откуда отбирался кусочек геля, который путем энергичного встряхивания с большим объемом воды превращался в золь. Частицы этого пептизированного золя показаны на рис. 4а. Они представляют собой толстые жгуты без видимых включений металлического серебра, как и следовало ожидать. Однако, если к золю добавить новую порцию $AgNO_3$ и восстановить ее через 5 мин., то картина резко меняется (рис. 4б). При вторичном проявлении образуются крупные кристаллы серебра, которые отчасти включены в оболочку жгутов V_2O_5 и отчасти выбиваются наружу через их поверхность. Характерно, что жгуты V_2O_5 при этом явно расплзаются.

Подобный результат можно было предвидеть. В самом деле, амикроскопические частицы серебра, возникшие внутри жгутов V_2O_5 при первом проявлении, становятся центрами кристаллизации для серебра при втором проявлении и настолько вырастают, что становятся видимыми и разрывают структуру геля V_2O_5 .

Мы полагаем, что предложенный здесь метод исследования тонкой структуры с помощью ее проявления, вполне оправдавший себя в применении к зольям V_2O_5 , может с успехом использоваться при изучении многих других объектов.

Поступило
2 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Сборн. Коагуляции коллоидов, 1936, стр. 74. ² А. В. Бромберг, В. М. Лукьянович, В. В. Немцова, Л. В. Радужкевич и К. В. Чмутов, ДАН, 79, № 2 (1951).

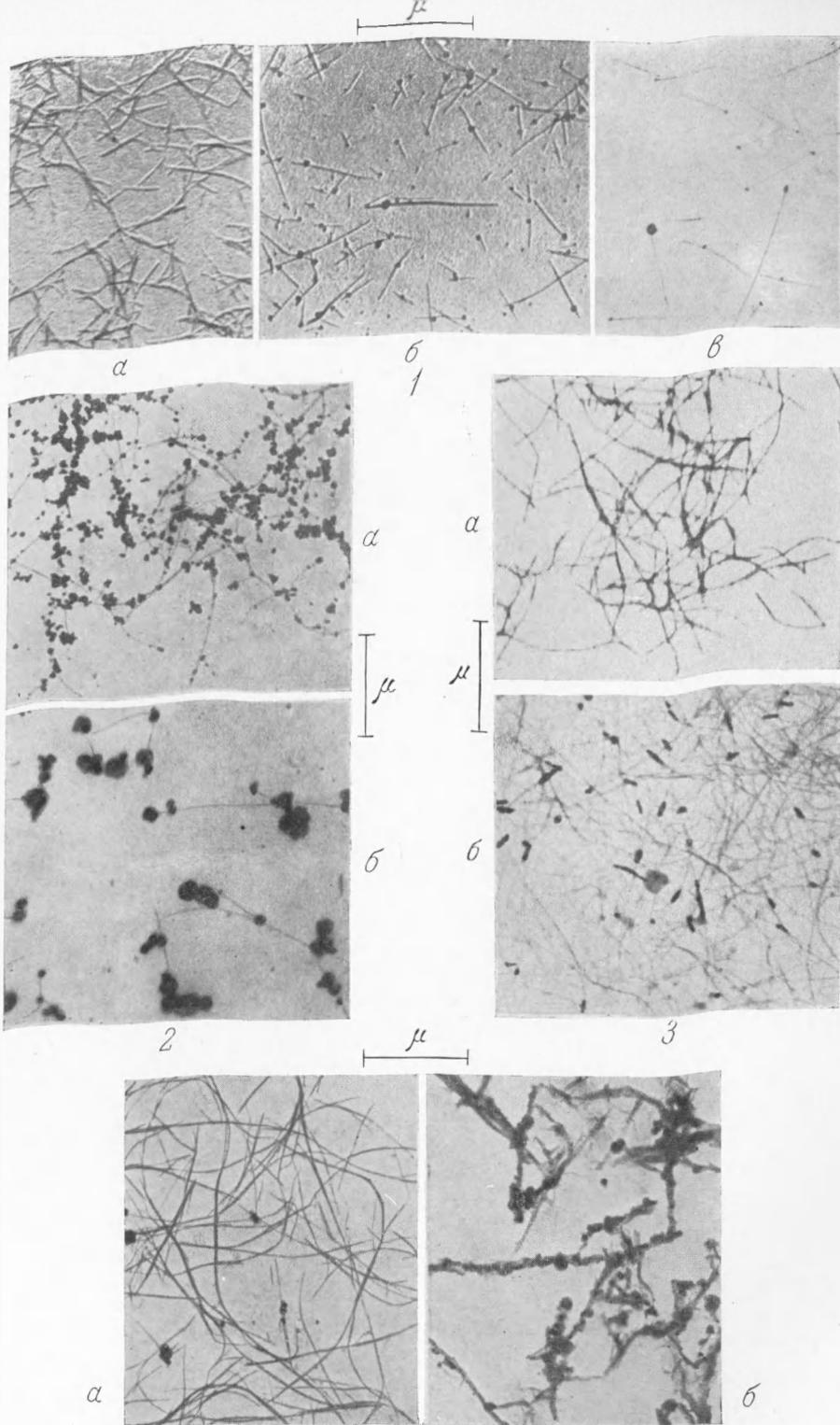


Рис. 1. *a* — золь V_2O_5 , возраст 15 суток; *б* — золь $V_2O_5 + AgNO_3$, восстановление гидрат-гидразином через 5 мин., подтенеение хромом; *в* — то же без подтенеения
 Рис. 2. *a* — золь $V_2O_5 + AgNO_3$ (в 3 раза больше, чем в 1б), восстановление гидрат-гидразином; *б* — золь $V_2O_5 + AgNO_3$ (см. рис. 1б, в) после повторной добавки $AgNO_3$ и восстановления ее гидрат-гидразином
 Рис. 3. *a* — золь $V_2O_5 + AgNO_3$, восстановление гидрат-гидразином через 30 мин.; *б* — золь $V_2O_5 + AgNO_3$, восстановлен гидрат-гидразином через 5 суток
 Рис. 4. *a* — концентрированный золь $V_2O_5 + AgNO_3 \rightarrow$ гель $V_2O_5 +$ восстановление гидрат-гидразина, пептизация в воде при энергичном размешивании; *б* — частицы V_2O_5 пептизированного золя (рис. 4а) + $AgNO_3$, восстановление гидрат-гидразином