

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

### ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РОСТА ЧАСТИЦ В ЗОЛЯХ $V_2O_5$

(Представлено академиком М. М. Дубининым 7 VII 1951)

Своеобразное оптическое и реологическое поведение зольей  $V_2O_5$  при старении давно привлекало к себе внимание исследователей. Причину этого своеобразия со всей очевидностью вскрыли электронно-микроскопические наблюдения последних лет. Оказывается, в свежеприготовленном золе  $V_2O_5$  частицы имеют форму неправильных комочков. Но уже через несколько суток комочки превращаются в палочки, которые продолжают и в дальнейшем непрерывно удлиняться.

Одни авторы (1) полагают, что направленный рост частиц  $V_2O_5$  происходит за счет кристаллизационных процессов. В пользу этого взгляда говорят некоторые экспериментальные факты, как обеднение со временем интермицеллярной жидкости золя истинно растворенной  $V_2O_5$  (2) и ускоренный рост частиц при «подкормке» золя истинным раствором  $V_2O_5$  (3). Другие авторы (4) считают, что основную роль при старении золя играет ориентированная коагуляция частиц. Этот взгляд также отчасти подтверждается опытными фактами. Известно, например, что образование длинных нитей  $V_2O_5$  значительно ускоряется при добавлении к золю небольших количеств электролитов (5). Напротив, рост палочек  $V_2O_5$  почти полностью прекращается в гелеобразной среде, исключаяющей возможность столкновения коллоидных частиц (3).

Таким образом, следует признать, что вопрос о механизме роста частиц  $V_2O_5$  остается еще открытым. Нам кажется, что убедительное решение этого вопроса можно получить следующим путем.

Как мы установили в предыдущей нашей работе (6), при известных условиях на каждую палочку  $V_2O_5$  можно «посадить» один кристаллик металлического серебра. Подобные палочки с кристалликом серебра мы называем мечеными частицами. Очевидно, при старении золя с мечеными частицами надо ожидать двоякого рода последствий. В случае кристаллизационного механизма старения должны образовываться длинные палочки или нити  $V_2O_5$ , сохраняющие, однако, по одной метке, т. е. по одному кристаллику серебра. В случае коагуляционного механизма старения должны возникать нити  $V_2O_5$  со многими метками, т. е. цепочки из кристалликов серебра, соединенных между собой палочками  $V_2O_5$  разной длины. Конечно, не исключена возможность и того, что одновременно будут протекать оба процесса — кристаллизация и коагуляция.

Для проверки сделанных предположений были приготовлены следующие золи: 1 — разбавленный коллоидный раствор  $V_2O_5$  (0,1 г/л); 2 — золь  $V_2O_5$  с мечеными частицами; 3 — золь  $V_2O_5 + AgNO_3$ ; 4 — золь  $V_2O_5$  с мечеными частицами +  $KNO_3$ .

Золи 1 получался путем разбавления концентрированного коллоидного раствора  $V_2O_5$  (2,4 г/л), который готовился по методу пептизации и без предварительного диализа выдерживался до начала опыта в тече-

ние 25 суток. За этот срок частицы  $V_2O_5$  успевали приобрести отчетливую палочкообразную форму.

Золь 2 синтезировался по ранее разработанному нами методу (6), а именно — к 50 мл золя 1 прибавлялся 1 мл 0,01 N  $AgNO_3$  и через 5 мин. производилось восстановление ионов серебра при помощи 2 капель 1% раствора гидрат-гидразина.

Золь 3 получался добавлением 1 мл 0,01 N  $AgNO_3$  к 50 мл золя 1. Наконец, золь 4 составлялся путем смешивания 25 мл золя 2 и 1 мл 0,1 N  $KNO_3$ .

Частицы зольей изучались с помощью электронного микроскопа. Пробы для наблюдений отбирались из всех четырех зольей сразу же после их изготовления, а затем через 7 и 15 суток старения.

Анализ многочисленных фотографий, часть которых приведена на рис. 1 и 2 (см. вклейку), показывает, что палочки  $V_2O_5$  без меток в золе 1 и палочки с метками в золе 2 через 7 суток заметно удлиняются и притом приблизительно одинаково в обеих золях. Через 15 суток они превращаются в длинные нити.

Относительно механизма роста частиц  $V_2O_5$  в этих золях можно сделать определенное заключение на основании сопоставления рис. 1 б и 2 б. Нетрудно заметить, что выросшие при старении золя 2 палочки  $V_2O_5$  сохраняют преимущественно по одной метке. Напротив, цепочки указанного выше вида встречаются на фотографиях редко. Интересно при этом отметить, что в исходном золе около 50% всех палочек имели кристаллик серебра на конце, тогда как в старом золе преобладают палочки с кристалликом серебра, расположенным примерно посредине. Аналогичная картина наблюдается также и для зольей в возрасте 15 суток, хотя в этом случае фотографии получаются менее наглядными вследствие переплетения длинных нитей.

Эти наблюдения свидетельствуют о том, что в золях  $V_2O_5$ , не содержащих в заметном количестве электролитов, рост частиц происходит, главным образом, за счет кристаллизации, т. е. за счет выделения из интермицеллярной жидкости истинно растворенной  $V_2O_5$ . Вероятно, имеет место также перенос вещества с мелких частиц на крупные. Может быть, именно поэтому при старении золя 2 исчезают палочки  $V_2O_5$  с меткой на конце, так как наибольший процент таких палочек в свежеприготовленном золе падает как раз на высокодисперсную фракцию.

Совсем иначе протекает старение зольей 3 и 4, в которые специально был добавлен в небольшом количестве электролит. Во-первых, здесь необычайно ускоряется рост нитей, что непосредственно видно из сравнения рис. 1, 2, 3. Во-вторых, в этом случае процессы кристаллизации, несомненно, отступают на задний план и основное значение приобретает ориентированная коагуляция. В этом нетрудно убедиться, взглянув на рис. 3 б. Мы видим на этом рисунке длинные цепочки, т. е. нити  $V_2O_5$  со многими метками. Совершенно очевидно, что такие цепочки могли образоваться только в результате слипания концами меченых палочек  $V_2O_5$ .

В нашем первом сообщении (3) по поводу механизма старения зольей  $V_2O_5$  указывалось, что рост частиц может происходить как вследствие кристаллизации, так и вследствие коагуляции, хотя предпочтение отдавалось коагуляционному процессу. Решающим доказательством считалось прекращение роста частиц в гелеобразной среде. Между тем, следует учитывать, что в этом случае должны тормозиться также и кристаллизационные процессы, поскольку уменьшается скорость диффузии истинно растворенной  $V_2O_5$  и, кроме того, последняя может в значительной степени связываться гелем.

В настоящей работе мы на основе более совершенной методики установили, что механизм роста частиц при старении зольей  $V_2O_5$  действительно может быть двояким в зависимости от примеси электроли-

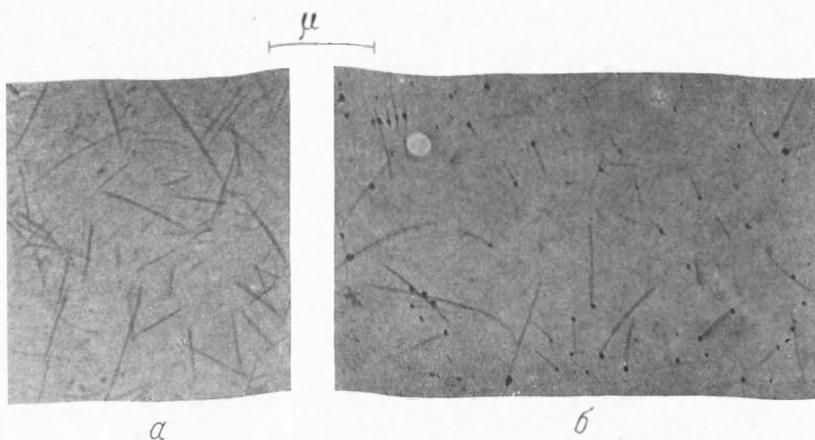


Рис. 1. Исходные золи  $V_2O_5$ . *a* — золи  $V_2O_5$  (золи 1), золи  $V_2O_5 + AgNO_3$  (золи 3); *б* — золи  $V_2O_5$  с мечеными частицами (золи 2), золи  $V_2O_5$  с мечеными частицами +  $KNO_3$  (золи 4)

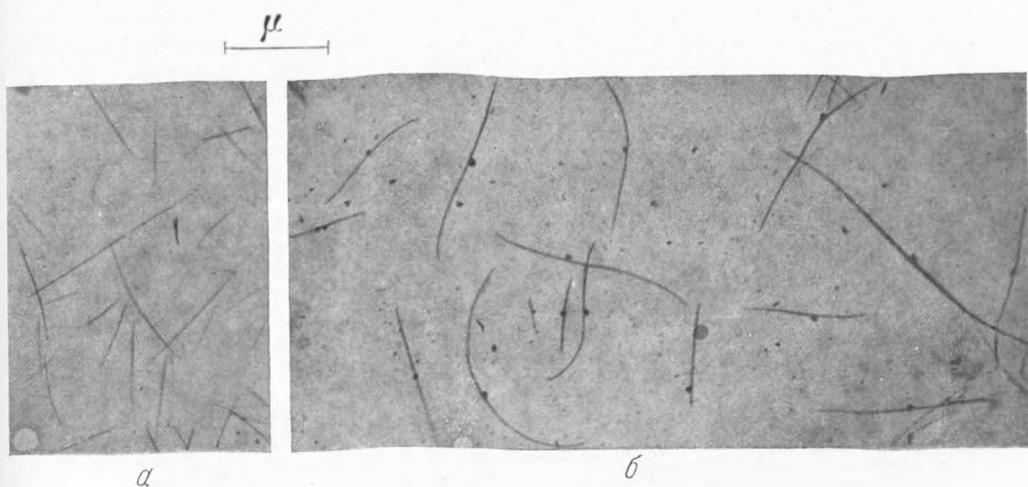


Рис. 2. Золи  $V_2O_5$  через 7 суток старения. *a* — золи  $V_2O_5$  (золи 1), *б* — золи  $V_2O_5$  с мечеными частицами (золи 2)

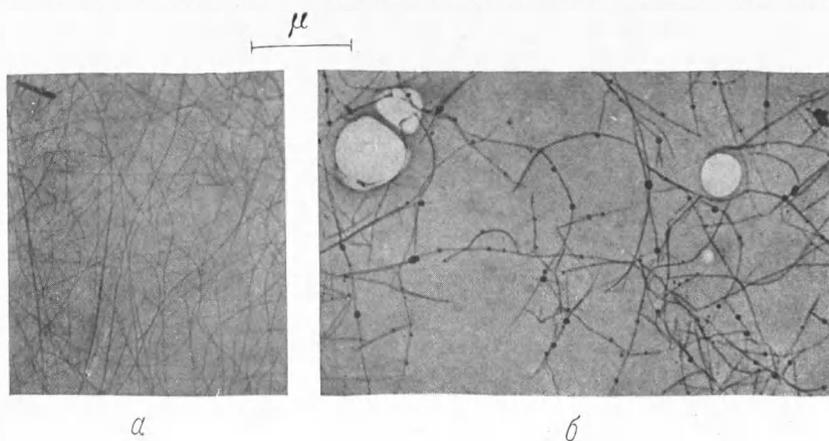


Рис. 3. Золи  $V_2O_5$ , содержащие электролит, после старения. *a* — золи  $V_2O_5 + AgNO_3$  (золи 3), старение 7 суток; *б* — золи  $V_2O_5$  с мечеными частицами +  $KNO_3$  (золи 4), старение 3 суток

тов: при низком содержании в золе электролитов преобладает кристаллизация, при повышенной концентрации электролитов — ориентированная коагуляция частиц.

В заключение отметим, что примененный в настоящей работе способ меченых частиц может оказаться полезным при исследовании различных коллоидно-химических процессов. В частности, этим способом можно осуществить количественную проверку теории коагуляции палочкообразных частиц.

Поступило  
22 VI 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. Reinders, Koll. Zs., 21, 161 (1917). <sup>2</sup> H. Gessner, Koll. Beih., 19, 213 (1924). <sup>3</sup> В. В. Немцова, Л. В. Радужкевич, В. М. Лукьянович и К. В. Чмутов, ДАН, 77, 298 (1951). <sup>4</sup> H. Zocher, Zs. anorg. Chem., 147, 91 (1925); З. Я. Берестнева, Г. А. Корецкая и В. А. Каргин, ДАН, 59, 1121 (1948). <sup>5</sup> K. Huber u. H. Zbinden, Zs. anorg. Chem., 258, 188 (1949). <sup>6</sup> А. В. Бромберг, В. М. Лукьянович, В. В. Немцова, Л. В. Радужкевич и К. В. Чмутов, ДАН, 79, № 5 (1951).