

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

**ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
КОАГУЛЯЦИИ ЗОЛЕЙ  $V_2O_5$  ЭЛЕКТРОЛИТАМИ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 6 V 1952)

Золи  $V_2O_5$ , приготовленные по методу пептизации, являются типичными электроотрицательными коллоидами, весьма чувствительными к добавкам электролитов. Однако действие электролитов на эти золи приводит к гораздо большему разнообразию эффектов сравнительно со многими другими гидрофобными золями. Это, несомненно, связано с резко анизодиаметрической формой частиц  $V_2O_5$  (палочки, нити).

Очевидно, сцепление палочек  $V_2O_5$  между собой может происходить, по крайней мере, двумя способами: 1) соединение палочек только концами — ориентированная коагуляция; 2) соединение палочек по всей поверхности — коагуляция.

Ориентированная коагуляция была предсказана сравнительно давно на основании теоретических соображений. Прямое же опытное доказательство ее существования было получено лишь недавно авторами этой статьи с помощью электронно-микроскопического анализа старения золь  $V_2O_5$  с мечеными частицами (<sup>1</sup>). Установлено, что палочки  $V_2O_5$  соединяются концами только при очень низких концентрациях солей в интермицеллярной среде. При этих условиях внешне золь остается вполне стабильным.

При более высоких концентрациях солей старые и не слишком разбавленные золи  $V_2O_5$  желатинируются. Получаются хорошо известные тиксотропные гели  $V_2O_5$ . Наконец, еще большие добавки солей к золю  $V_2O_5$  вызывают явную коагуляцию, сопровождающуюся выпадением грубых хлопьев  $V_2O_5$ . В этих случаях предполагается сцепление палочек или нитей на значительных участках их поверхности или даже по всей поверхности.

Представляется весьма интересным распространить электронно-микроскопические наблюдения также на эти далекие этапы коагуляции и проследить судьбу палочек и нитей при высоких концентрациях электролитов в золе.

Разумеется, трудность эксперимента здесь сильно возрастает, так как грубые хлопья коагулята непосредственно не пригодны для изготовления микроскопических препаратов. Эту трудность мы попытались обойти путем пептизации коагулята. Пептизация редко бывает полной, вследствие чего по остаткам не вполне разрушенных структур можно судить о строении необработанного коагулята.

Опыты ставились с золем  $V_2O_5$  (2,3 г/л) в возрасте 8 мес. Коагуляция осуществлялась добавлением к золю раствора KCl в таком количестве, чтобы концентрация KCl в смеси составляла около 0,1 М/л.

Выпавшие хлопья  $V_2O_5$  энергично встряхивались в большом объеме воды. Полученная суспензия использовалась для приготовления препаратов для электронного микроскопа.

На рис. 1 (на вклейке) дана одна из полученных нами фотографий. Как видно, нити  $V_2O_5$  слипаются почти по всей длине, образуя толстые жгуты. Очевидно, из подобных жгутов и состоит коагулят. Примерно аналогичная картина получается при пептизации в воде кусочка студня  $V_2O_5$ .

Однако, если усилить механическое воздействие на суспензию хлопьев  $V_2O_5$  в воде, применяя достаточно мощный механический вибратор или ультразвуковое

Таблица 1

Действие электролитов на соль  $V_2O_5$

| Электролит        | Концентрация, М/л | Внешние изменения | Электронно-микроскоп. наблюдения |
|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------------------|
| KCl               | 0,007             | Золь              | Нити                             |
|                   | 0,026             | Хлопья            | Нити + жгуты                     |
|                   | 0,060             | "                 | Нити + жгуты                     |
|                   | 0,096             | "                 | Жгуты                            |
|                   | 0,21              | "                 | „Капельки“                       |
| LiCl              | 0,34              | Золь              | Нити                             |
| NaCl              | 0,24              | Хлопья            | Жгуты + „капельки“               |
| KCl               | 0,18              | "                 | „Капельки“                       |
| CsCl              | 0,08              | "                 | „Капельки“ + жгуты               |
| LiCl              | 0,46              | Золь              | Нити                             |
| CaCl <sub>2</sub> | 0,15              | Хлопья            | Жгуты + „капельки“               |
| CeCl <sub>3</sub> | 0,068             | "                 | „Капельки“                       |

облучение, то пептизация протекает очень полно. Результат такой обработки показан на рис. 2. В этом случае жгуты почти по всей длине распадаются на исходные нити  $V_2O_5$ , хотя на многих участках все еще сохраняется взаимная параллельная ориентация нитей.

При дальнейшем изучении коагуляции мы натолкнулись на совершенно неожиданное явление. Жгуты коагулята  $V_2O_5$ , полученного при известных условиях, после механической обработки в воде распада-

ются на множество почти сферических комочков, напоминающих по внешнему виду капельки жидкости. В дальнейшем такие комочки мы будем условно называть «капельками». Типичная картина подобного распада жгутов  $V_2O_5$  на «капельки» представлена на рис. 3.

Необходимым условием возникновения указанного эффекта является большая концентрация электролита при коагуляции исходного золя  $V_2O_5$ . В табл. 1 приведена целая гамма коагуляционных изменений, претерпеваемых золям  $V_2O_5$  при широком варьировании концентрации KCl. Как видно, образование «капелек» происходит при содержании KCl в золе, которое намного превышает то, что нужно для выполнения хлопьев  $V_2O_5$ .

Начало распада жгутов  $V_2O_5$  на «капельки» и полнота этого распада зависят от природы катиона, добавленного к золю электролита. Данные табл. 1 показывают, что по эффективности действия на жгуты  $V_2O_5$  катионы располагаются в хорошо известные коллоидно-химические ряды:

$Li \cdot < Na \cdot < K \cdot < Cs \cdot$  (лиотропный ряд),

$Li \cdot < Ca \cdot \cdot < Ce \cdot \cdot \cdot$  (электровалентный ряд).

В этих рядах ионов эффективность их действия тем выше, чем меньше концентрация иона, необходимая для появления соответствующего изменения золя.

На основании этих наблюдений мы приходим к выводу, что распад жгутов  $V_2O_5$  на «капельки» является по своей природе тоже коагуляционным процессом.

По всей видимости, нити  $V_2O_5$  и связки их в виде жгутов имеют тонкую гелеобразную структуру, составленную из множества отрицательно заряженных амикроскопических частиц  $V_2O_5$ . Эти амикроны связаны

между собой лишь в отдельных точках. Более полному их сцеплению препятствуют двойные электрические слои, которые и придают всей структуре нити известную устойчивость.

При небольших концентрациях электролитов двойной электрический слой сжимается на внешней поверхности нитей  $V_2O_5$ , что приводит к их слиянию в жгуте. При более высокой концентрации солей этот эффект распространяется в глубь тонкой структуры нитей  $V_2O_5$ , вследствие чего исчезает взаимное отталкивание амикронов и, напротив, появляется тенденция к более полному их сцеплению. Механическое воздействие извне (встряхивание, ультразвук) как раз и благоприятствует проявлению этой тенденции.

Представление о тонкой гелеобразной структуре нитей  $V_2O_5$  хорошо согласуется также с теми наблюдениями, которые мы сделали раньше в связи с разработкой метода проявления (2).

Нам думается, что развитые здесь представления о структуре коллоидных частиц  $V_2O_5$  можно принять в качестве первого приближения.

Поступило  
6 V 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. В. Бромберг, В. М. Лукьянович, В. В. Немцова, Л. В. Радужкевич и К. В. Чмутов, ДАН, 80, 615 (1951). <sup>2</sup> А. В. Бромберг, В. М. Лукьянович, В. В. Немцова, Л. В. Радужкевич и К. В. Чмутов, ДАН, 79, 827 (1951).

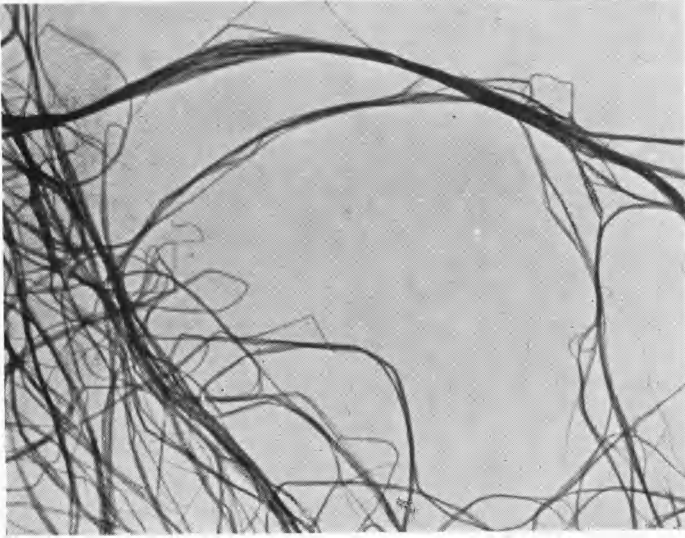


Рис. 1. Частичная пептизация коагулята  $V_2O_5$  (жгуты  $V_2O_5$ ).  $\times 14000$

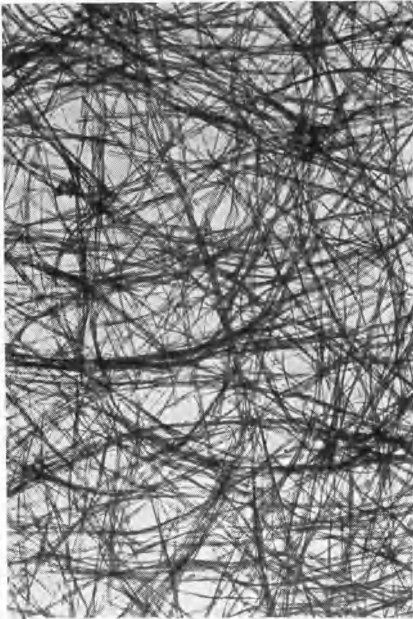


Рис. 2. Более полная пептизация коагулята  $V_2O_5$  (нити  $V_2O_5$ , местами сохраняется параллельная ориентировка нитей).  $\times 19000$

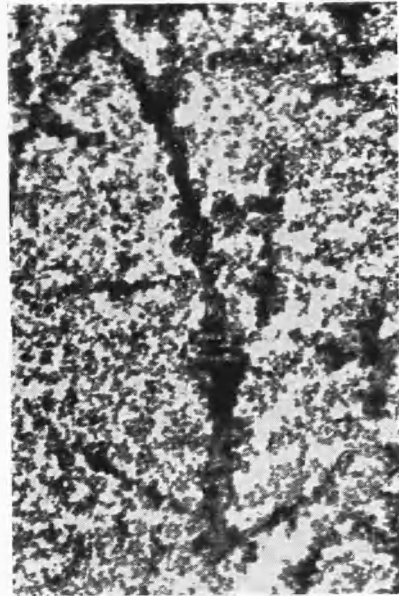


Рис. 3. Распад жгутов  $V_2O_5$  на „капельки“.  $\times 19000$