

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

**ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
НЕКОТОРЫХ КОЛЛОИДНЫХ ОБЪЕКТОВ
МЕТОДОМ ПРОЯВЛЕНИЯ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 2 IX 1952)

В одной из предыдущих наших работ (1) был предложен метод проявления неоднородности твердой поверхности микроскопических объектов. На этой поверхности, вследствие ее адсорбционной или каталитической активности, облегчается конденсация из раствора новой фазы, возникающей в результате образования трудно растворимого вещества при проведении в системе той или иной реакции. Однако различные участки поверхности твердых частиц могут оказаться неравноценными, вследствие чего, при соблюдении известных условий, выделение новой фазы из раствора должно происходить в первую очередь на участках с повышенной активностью.

Указанный метод был с успехом использован нами при изучении палочкообразных частиц коллоидной пятиокиси ванадия (1, 2). В качестве реакции, приводящей к возникновению новой фазы, была выбрана реакция восстановления ионов серебра. Коллоидная пятиокись ванадия представляет исключительно удобный объект для исследования по методу проявления. Палочки пятиокиси ванадия имеют малую толщину и полупрозрачны, вследствие чего на фотографии они оставляют слабые следы, на фоне которых легко обнаружить распределение более плотных кристалликов металлического серебра.

Представляло интерес проверить эффективность метода проявления на других, менее удобных объектах. Для этой цели мы выбрали коллоидную гидроокись цинка. Золь готовился с помощью пептизации промыванием свежесажженной гидроокиси цинка. Отметим, что успех пептизации сильно зависит от способа получения осадка. Мы добились хороших результатов при следующих условиях. К 100 мл 1,2 N раствора $Zn(NO_3)_2$ добавлялись при энергичном перемешивании в несколько приемов 100 мл 1,2 N раствора NaOH. Осадок тотчас же отмывался от солей путем декантации; первые промывные воды были прозрачны. После нескольких декантаций значительная часть осадка пептизировалась в очередной порции дистиллированной воды объемом около 2 л, что приводило к возникновению молочно-белого, слабо опалесцирующего коллоидного раствора. Последний кипятился в течение 3—5 мин.

Золь гидроокиси цинка не вполне устойчив при хранении. С течением времени частицы оседают на дно сосуда, иногда образуют даже грубые хлопья. Однако при энергичном взбалтывании снова возникает медленно оседающая дисперсная система, представляющая собой золь или, скорее, очень тонкую суспензию. Частицы гидроокиси цинка имеют

отрицательный заряд. В ультрамикроскопе они дают интенсивное мерцание, свидетельствующее об анизометрической форме частиц. Действительно, в электронном микроскопе мы обнаруживаем пластинки своеобразного вида (см. рис. 1 а). Края пластинок слегка изрезаны, причем изрезанность значительно увеличивается при нагревании золя и сглаживается при его старении при комнатной температуре. Дисперсность золя возрастает, если для пептизации взять осадок гидроокиси цинка, полученный из $ZnCl_2$ (см. рис. 1 б). Для дальнейших опытов мы все же воспользовались золем, приготовленным из $Zn(NO_3)_2$, поскольку интермицеллярная среда такого золя не содержит ионов хлора.

Первые же опыты показали, что промытый осадок гидроокиси цинка хорошо окрашивается металлическим золотом или серебром. Если грубую взвесь гидроокиси цинка смешать с разбавленным раствором $AgNO_3$ или $AuCl_3$ и затем добавить несколько капель 1% раствора гидрат гидразина, то хлопья гидроокиси цинка оказываются интенсивно окрашенными в цвет коллоидного серебра или золота. Аналогичные реакции можно провести и в золе гидроокиси цинка. В этом случае со временем выпадает окрашенный коагулят. Эти наблюдения, свидетельствующие о том, что частицы гидроокиси цинка играют активную роль в процессе конденсации коллоидных металлов, позволяют перейти к проявлению тех особых участков поверхности частиц, где преимущественно локализуется данный процесс.

Опыты по проявлению ставились следующим образом. К 5 мл золя гидроокиси цинка добавлялось от 1 до 5 капель 0,05 *N* раствора $AgNO_3$, затем через 2—3 мин. в эту смесь при хорошем перемешивании вводились 2—3 капли 0,1% раствора гидрат гидразина. Через некоторое время появлялась окраска от восстановленного серебра, после чего золь защищался 1—2 каплями очень разбавленного и слегка подогретого раствора желатины. Препараты для электронно-микроскопических наблюдений готовились обычным путем.

Одна из фотографий проявленного золя приведена на рис. 2. Мы видим, что коллоидное серебро практически полностью выделяется на пластинках гидроокиси цинка и обнаруживается в виде комкообразных наростов по краям последних. Все же на основании этой фотографии мы ничего не можем сказать относительно распределения частиц серебра по поверхности пластинок. Очевидно, перед фотографированием препарат следует подвергать такой обработке, при которой непрозрачный объект удаляется, а частицы серебра остаются нетронутыми. В нашем случае можно воспользоваться легкой растворимостью гидроокиси цинка в разбавленных минеральных кислотах.

Мы применили следующий способ обработки сухих препаратов. На объектодержатель, затянутый нитроцеллюлозной пленкой с прилипшими к ней после сушки частицами золя, наносилась капля 0,01 *N* HCl , которая через 2—3 мин. отсасывалась полоской фильтровальной бумаги. После этого препарат 2—3 раза промывался водой. Капли воды также отсасывались фильтровальной бумагой.

Контрольные опыты, поставленные с непроявленным золем гидроокиси цинка, показали, что частицы последнего целиком растворяются кислотой: после обработки препарата в поле зрения электронного микроскопа нельзя обнаружить даже следов частиц. В случае проявленного золя, как и следовало ожидать, остаются частицы коллоидного серебра. Правда, чаще всего они кажутся беспорядочно разбросанными по подложке, так что отсутствие следов от растворенных пластинок гидроокиси цинка очень затрудняет анализ фотографий.

Однако нам удалось сохранить следы от пластинок, на фоне которых чрезвычайно отчетливо выступает изображение коллоидного серебра. Для этого исходный сухой препарат золя подвергается предварительному облучению в электронном микроскопе, т. е. попросту в течение не-

скольких минут просматривается в микроскопе, и затем уже обрабатывается кислотой. На рис. 3 а показана фотография следов, остающихся от частиц непроявленного золь гидроокиси цинка. На рис. 3 б и в даны фотографии проявленных золь после указанной обработки препаратов. Проявление в обоих случаях производилось 5 каплями 0,05 N AgNO_3 , но препараты готовились через различные промежутки времени: препарат рис. 3 б — через 1 час и препарат рис. 3 в — через 20 час. после добавления восстановителя к смеси.

Внимательное рассмотрение рис. 3 б и в показывает, что коллоидное серебро выделяется преимущественно по краям пластинок, причем особенно часто оно осаждается на острых выступах. При известных условиях в процесс включается также поверхность больших граней пластинок. Такой случай представлен на рис. 3 г. Препарат готовился следующим образом: 5 мл разбавленного золь гидроокиси цинка смешивались с 5 каплями 0,2% раствора AuCl_3 и через 2 часа к смеси добавлялась одна капля 1% раствора солянокислого гидроксилamina; после появления отчетливой окраски от восстановленного золота золь защищался желатиной, и обычным путем готовился препарат для наблюдений; высушенный препарат обрабатывался кислотой без предварительного облучения в электронном микроскопе. Как видно из рис. 3 г, при указанных условиях проявления коллоидное золото осаждается на поверхности пластинок. Однако и здесь можно заметить отчетливую тенденцию сгущения металлического золота у острых краев пластинок. Средние участки последних усеяны частицами золота слабее.

Таким образом, метод проявления в сочетании с последующим растворением исследуемых частиц позволил нам выявить неоднородность поверхности пластинок коллоидной гидроокиси цинка.

До сих пор мы имели дело с неорганическими объектами. Очевидно, представляется особенно интересным применить метод проявления в исследованиях биологических объектов. С этой целью мы выбрали хорошо известный по литературным данным вирус табачной мозаики, состоящий из палочкообразных частиц, дающих отчетливое изображение в электронном микроскопе, особенно при подтении металлом.

Мы имели в своем распоряжении концентрированный препарат вируса табачной мозаики с высоким содержанием сульфата аммония. После тщательного диализа препарат сильно разбавлялся дистиллированной водой и в таком виде использовался в наших исследованиях. На рис. 4 а дано изображение исходного вируса табачной мозаики после подтенивания хромом. На рис. 4 б и в показан вирус, проявленный серебром. Условия проявления в случае рис. 4 б были следующие: 5 мл разбавленного раствора вируса смешивались с одной каплей 0,05 N AgNO_3 и через 3—4 мин. сюда добавлялась одна капля 0,1% гидрат гидразина; через 30 мин. готовился препарат для наблюдений, который предварительно подтенился хромом. В случае рис. 4 в условия проявления были несколько иными, а именно: смесь из 5 мл разбавленного раствора вируса и 3 капель 0,05 N AgNO_3 выдерживалась при комнатной температуре в течение 16 час., после чего к ней добавлялись две капли 0,1% гидрат гидразина; препарат для наблюдений готовился через 2 часа; подтенивание не применялось.

Рассматривая рис. 4 б и в, мы видим, что после проявления серебром палочки вируса табачной мозаики либо остаются свободными, либо связываются с коллоидным серебром только концами. Весьма характерно, что боковая поверхность палочек вируса оказывается совершенно инертной, т. е. вовсе не связывает коллоидного серебра, даже при повышенной концентрации последнего и при увеличенной продолжительности процесса проявления. Это, несомненно, указывает на особые свойства концевых участков палочек вируса табачной мозаики.

Мы можем сделать еще одно интересное заключение, сравнив поведение палочек коллоидной пятиокиси ванадия и палочек вируса при проявлении. Напомним, что в первом случае результат проявления сильно зависит от продолжительности выдержки смеси золя пятиокиси ванадия с ионами серебра до момента восстановления. При достаточно длительной выдержке смеси коллоидное серебро выделяется внутри частиц пятиокиси ванадия, что свидетельствует об их рыхлой гелеобразной структуре (¹). Напротив, продолжительность выдержки вируса с ионами серебра не влияет на характер осаждения коллоидного серебра. На этом основании можно сделать вывод о компактной, непроницаемой для ионов серебра структуре палочек вируса.

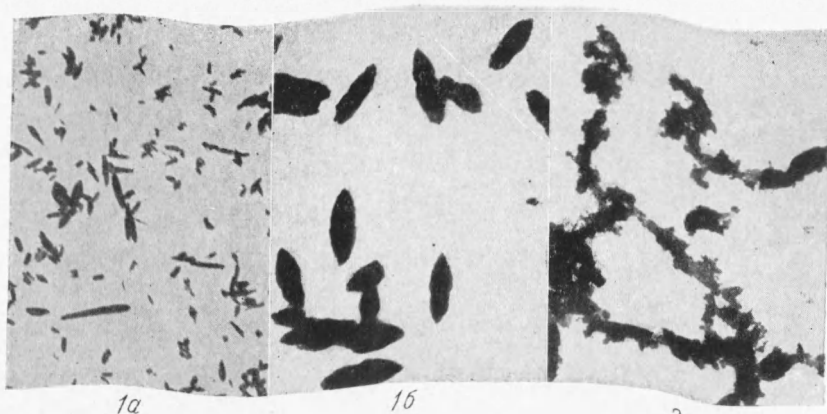
Итак, метод проявления, дополненный в некоторых случаях специальной обработкой сухих препаратов для наблюдения в электронном микроскопе, позволяет проводить исследования тонкой внешней и внутренней структуры микроскопических объектов как неорганического, так и биологического происхождения. Мы считаем доказанным общее значение этого метода, при помощи которого нами установлено существование ярко выраженной анизотропии поверхности у ряда коллоидных объектов.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность чл.-корр. АН СССР В. Л. Рыжкову за предоставление препарата вируса табачной мозаики.

Поступило
28 VIII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

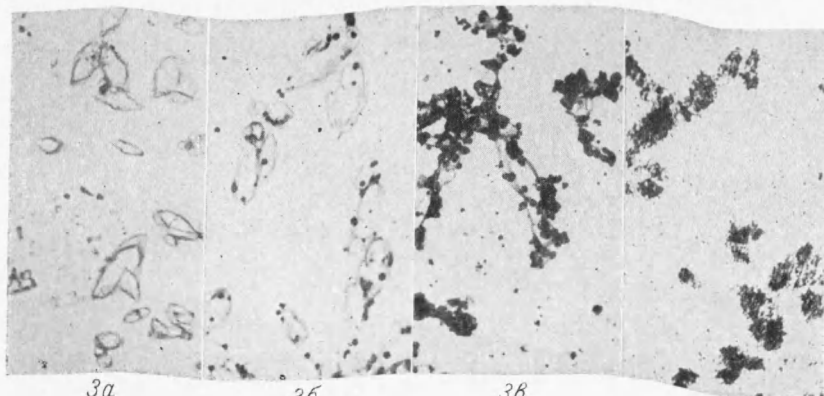
- ¹ А. В. Бромберг, В. М. Лукьянович и др., ДАН, 79, № 5 (1951).
² А. В. Бромберг, В. М. Лукьянович и др., ДАН, 80, № 4 (1951).



1а

1б

2

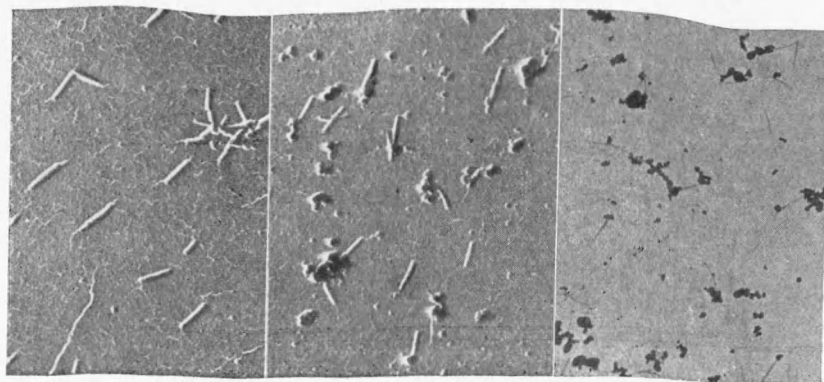


3а

3б

3в

3г



4а

4б

4в

Рис. 1. *а* — золь гидроокиси цинка, полученный из $Zn(NO_3)_2$,
б — то же из $ZnCl_2$, $\times 12000$

Рис. 2. Золь гидроокиси цинка, проявленный серебром

Рис. 3. *а* — следы частиц гидроокиси цинка после растворения,
б — золь гидроокиси цинка, проявленный серебром, после растворения
гидроокиси цинка, $\times 12000$; *в* — то же, проявленный серебром,
г — то же, проявленный золотом,

Рис. 4. *а* — вирус табачной мозаики, подтенение хромом, *б* — вирус
табачной мозаики, проявленный серебром, подтенение хромом, $\times 12000$;
в — вирус табачной мозаики, проявленный серебром (большая концентра-
ция серебра, чем на рис. 4 *б*).

Увеличение рис. 1—4 $\times 12000$, репрод. 3:4