

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. П. БЕРИНГ и В. В. СЕРПИНСКИЙ

**НОВЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ И ПАРОВ  
НА ТВЕРДЫХ АДСОРБЕНТАХ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 24 IX 1946)

Существующие методы измерения адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах обладают рядом существенных недостатков и ограничений. Если условно разделить эти методы на так называемые объемные и весовые, то основным недостатком первых является необходимость пользования для вычисления адсорбции уравнением состояния газа или пара. Практически это обычно сводится к тому, что в результаты прецизионных измерений вносится трудно контролируемая ошибка, связанная с отступлением реальных газов и паров от законов идеальных газов.

Кроме того, объемные методы требуют для получения прецизионных результатов (1-4) очень кропотливого и тщательного калибрования всей аппаратуры, достаточно совершенного термостатирования, точного измерения давлений (не только равновесных, но и начальных) и весьма громоздких вычислений.

От всех указанных выше недостатков свободен так называемый весовой метод, получивший особенно широкое распространение после работы Мак Бэна и Бакра (5), опубликованной в 1926 г. Однако адсорбционные весы Мак Бэна обладают сравнительно малой точностью, что связано с необходимостью измерять очень малые относительные изменения веса. Увеличение чувствительности весов не может служить путем к увеличению точности, так как параллельно с ростом чувствительности уменьшается предельная нагрузка на весы, и относительная точность остается почти неизменной. Практика показывает, что пределом относительной чувствительности весов Мак Бэна является величина порядка 0,01% от веса адсорбента.

Стремясь повысить относительную чувствительность адсорбционных весов, некоторые авторы (6, 7) сконструировали рычажные торсионные весы с большой чувствительностью. Однако повышение чувствительности достигается ценой такого усложнения в пользовании прибором, что эти весы не получили распространения.

Описываемый ниже разработанный нами новый метод определения адсорбции, сохраняющий основные преимущества весового метода, свободен от большинства недостатков объемного метода и дает возможность получить в ряде случаев значительно большую точность, чем при объемных методах. Этот метод, который может быть назван методом независимого взвешивания адсорбируемого вещества, заключается в том, что адсорбция измеряется не по изменению веса адсорбента, а путем непосредственного и независимого взвешивания адсорбируемого вещества (например на весах типа Мак Бэна).

На рис. 1 дана схема предлагаемого метода. В ампуле  $A$  находится исследуемый адсорбент, в сосуде  $B$  — запас адсорбируемого вещества (газа или, при изучении адсорбции паров, — жидкости). В сосуде  $D_1$  — „дозере“ — расположены обычные адсорбционные весы, на чашечке которых находится небольшое количество какого-нибудь вспомогательного адсорбента, достаточно активного по отношению к изучаемому адсорбируемому веществу. В громадном большинстве случаев подобным адсорбентом может служить уголь или (например при изучении адсорбции паров воды) силикагель.

После обычной эвакуации, прогрева, тренировки и „промывки“ адсорбентов краны  $k_5, k_4, k_3$  закрываются, и сосуд  $D_1$  медленно охлаждается. При этом давление в системе падает вследствие увеличения адсорбции на вспомогательном адсорбенте в  $D_1$ . Охлаждение продол-

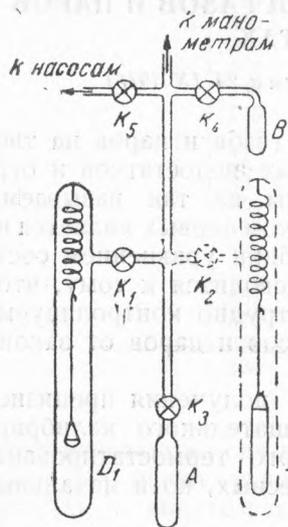


Рис. 1

жают до тех пор, пока давление не упадет настолько, что общее количество газа, содержащегося в объемной фазе в  $D_1$ , в манометрической части и в соединительных трубках не станет меньше чувствительности весов Мак Бэна, находящихся в  $D_1$ . В этом положении делают отсчет по адсорбционным весам. Затем нагреванием производится десорбция с адсорбента в  $D_1$ , после чего кран  $k_1$  закрывается, а кран  $k_3$  открывается. Происходит адсорбция на адсорбенте  $A$ . После установления равновесия кран  $k_3$  снова закрывается, кран  $k_1$  открывается, и повторным охлаждением весь оставшийся газ из объема собирают на вспомогательном адсорбенте в  $D_1$ . По адсорбционным весам делается новый отсчет. Разность отсчетов дает величину адсорбции на адсорбенте  $A$  с точностью до поправки, о которой будет сказано ниже. Для получения дальнейших точек на изотерме адсорбции все описанные операции проделываются снова. Аналогично измеряется и десорбция.

Нетрудно видеть, что чувствительность метода определяется абсолютной чувствительностью примененных адсорбционных весов и количеством адсорбента в  $A$ . Для весов с чувствительностью порядка  $10^{-5}$  г при навеске адсорбента около 50 г и при молекулярном весе адсорбируемого вещества, равном 30—100, чувствительность метода составляет  $10^{-6}$  мм/г, т. е. она не уступает наилучшим результатам, достигнутым с помощью объемного метода. При применении более чувствительных весов чувствительность метода соответственно возрастает.

Особенно существенно, что адсорбция в описываемом методе измеряется непосредственно, а не вычисляется с помощью газовых законов. Единственная поправка, которую следует вносить в результаты, состоит в определении количества адсорбируемого вещества, заключенного в объеме мертвого пространства в  $A$ . Легко убедиться, что в большинстве случаев (кроме случаев высоких давлений) эта поправка весьма невелика. Например, если объем мертвого пространства в  $A$  составляет  $40 \text{ см}^3$ , навеска адсорбента около 50 г, то, даже при очень неблагоприятных условиях (малая удельная поверхность — порядка  $10^4 \text{ см}^2/\text{г}$ , мономолекулярная адсорбция), эта поправка при давлениях порядка 1 мм Hg составит всего 1% от величины адсорбции. При работе же с активными адсорбентами, как при полимолекулярной адсорбции, так и в области малых давлений, этой поправкой вообще можно пренебречь.

Рассмотрим некоторые детали аппаратуры и возможные источники ошибок. Система применяемых кранов  $k_1—k_5$  определяется конкретными условиями опыта. Удобны высоковакуумные краны, не требующие смазки, описанные недавно Топанельяном и Когешолом (8). В некоторых случаях допустимы обычные краны. В случае пользования ртутными затворами или несмазываемыми, но уплотненными ртутью кранами (9) адсорбенты в  $A$  и  $D_1$  должны быть защищены от доступа паров ртути специальными тампонами из золотой фольги.

Аналогичные соображения относятся и к манометрам. В зависимости от той области равновесных давлений, в которой изучается адсорбция, следует применять манометры той или иной конструкции. При пользовании манометром Мак Леода и U-образным ртутным манометром следует защищать адсорбенты от паров ртути.

Возможный источник ошибок при производстве адсорбционных опытов с парами состоит в том, что при охлаждении дозера  $D_1$  часть пара может сконденсироваться на стенках дозера и, следовательно, ускользнуть от измерения на адсорбционных весах. Специальными опытами было установлено, что при медленном охлаждении конденсации на стенках не происходит. Был найден также хороший метод контроля, позволяющий с полной уверенностью констатировать, что все вещество из газовой фазы собрано на адсорбенте дозера. Этот метод заключается в следующем.

На охлажденном дозере делают отсчет; затем охлаждающую смесь на короткое время отставляют и продолжают наблюдение за весами. Если вещество сконденсировалось на стенках, то оно будет испаряться и адсорбироваться на имеющем более низкую температуру адсорбенте; весы отмечают вначале увеличение веса адсорбента. В дальнейшем прогревается адсорбент и начинается десорбция. Если же на стенках не было конденсированного вещества, то после удаления холодильной смеси дополнительной адсорбции не будет, и весы отметят только десорбцию вследствие нагревания адсорбента.

Измерение адсорбции описываемым методом связано с некоторым неудобством, заключающимся в том, что, вследствие малого количества адсорбента на дозере, его адсорбционная емкость невелика, и с его помощью нельзя сделать крупный выпуск адсорбируемого вещества в тех случаях, когда это необходимо.

Кроме того, всякая, даже малая ошибка в калибровании весов дозера при достаточно большом числе впусков накапливается, увеличивая абсолютную ошибку определения адсорбции. Оба эти недостатка с успехом устраняются применяемым нами вторым дозером  $D_2$ , показанном на рис. 1 пунктиром. От дозера  $D_1$  он отличается лишь тем, что его пружина имеет чувствительность по крайней мере на порядок меньше, чем у  $D_1$ . Сообразно с этим на дозере  $D_2$  помещена значительно большая навеска вспомогательного адсорбента (для удобства мы называем дозер  $D_1$  микродозером, а дозер  $D_2$ —макродозером). При наличии макродозера опыт проводится следующим образом: порция адсорбируемого вещества из  $B$  переводится сначала на макродозер. В дальнейшем большие впуски делаются непосредственно с макродозера. При малых впусках адсорбируемое вещество сначала малыми порциями переводится на микродозер, откуда уже и производятся впуски на адсорбент  $A$ . Сумма отсчетов при большом количестве впусков с микродозера контролируется показаниями макродозера.

В качестве иллюстрации результатов приводим изотерму адсорбции паров метилового спирта на активном косточковом угле, снятую с помощью обычных весов Мак Бэна (рис. 2,а), и начало той же изотермы, снятое описанным методом (рис. 2,б) при навеске адсорбента в  $A$ , равной 7 г. Сопоставление масштабов на этих двух рисунках наглядно показывает, как увеличивается „разрешающая способность“ при изме-

рении адсорбции при сохранении той же аппаратуры, что и в обычном весовом методе, но при своеобразном „обращении“ ее.

Следует подчеркнуть, что даже наименьшая величина адсорбции на рис. 2,б измерена с точностью, превышающей 1%.

В заключение отметим, что метод независимого взвешивания адсорбируемого вещества особенно удобен при изучении начальных участков

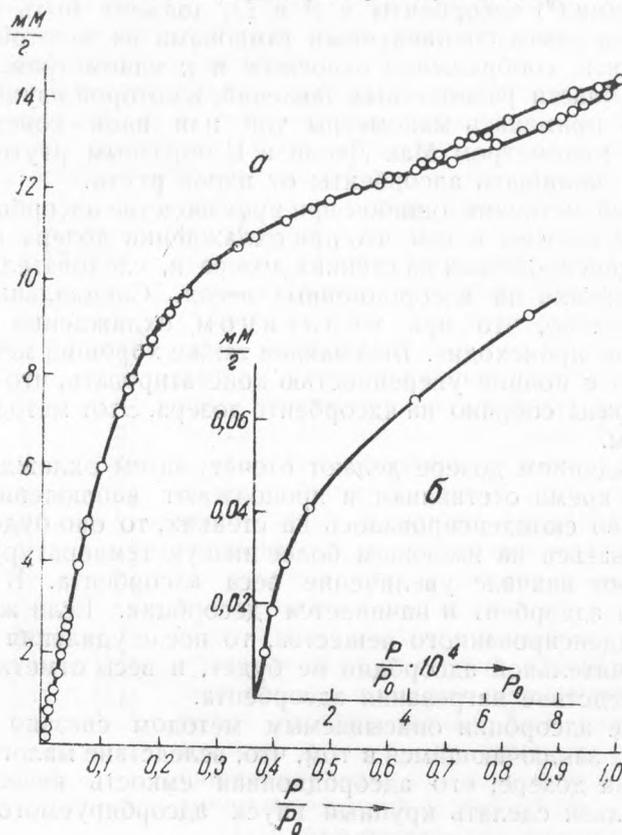


Рис. 2

изотерм адсорбции, при исследовании адсорбентов с малой удельной поверхностью, при измерении дифференциальных теплот адсорбции, при исследовании адсорбции смеси газов и т. д.

Авторы выражают благодарность акад. М. М. Дубинину и А. В. Киселеву за постоянный интерес к их работе и ценные советы.

Институт физической химии  
Академии Наук СССР

Поступило  
24 IX 1946

и  
Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Титов, Об адсорбции газов углем, М., 1910; Z. phys. Chem., **74**, 641 (1910). <sup>2</sup> W. Orr, Proc. Roy. Soc., A. **173**, 349 (1939). <sup>3</sup> W. D. Harkins and G. Jura, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1962 (1944). <sup>4</sup> Обзор экспериментальных методов см., например, S. Brunauer, The Adsorption of Gases and Vapors, Princeton, 1945. <sup>5</sup> J. W. McBain and A. M. Baker, J. Am. Chem. Soc., **48**, 690 (1926). <sup>6</sup> J. W. McBain and H. G. Tanner, Proc. Roy. Soc., A. **125**, 579 (1929). <sup>7</sup> H. M. Barrett, A. W. Birnie and M. Cohen, J. Am. Chem. Soc., **62**, 2839 (1944). <sup>8</sup> E. Torpalian, jr. and N. D. Coggeshall, Rev. Sci. Instr., **17**, 38 (1946). <sup>9</sup> V. Goldmann и. M. Polanyi, Z. phys. Chem., **132**, 321 (1928).