

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. П. КАРНАУХОВ, А. В. КИСЕЛЕВ и Е. В. ХРАПОВА

**АДСОРБЦИЯ ПАРОВ АЗОТА НА САЖЕ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 2 VII 1953)

Начиная серию работ по исследованию адсорбции паров на непористых или малопористых активных углях — сажах<sup>(1)</sup>, мы указали на важность определения удельной поверхности  $s$  для перехода от опытных относительных величин адсорбции (на 1 г) к абсолютным (на единицу поверхности<sup>(2)</sup>). Для определения величины  $s$  целесообразно выбрать сильно физически адсорбирующийся пар, молекула которого невелика и занимает в плотном мономолекулярном слое известную площадь  $\omega_0$ . Этим требованиям отвечает адсорбция паров азота при температуре его кипения.

В большинстве работ адсорбция паров азота определялась лишь в средней области полимолекулярной адсорбции (см., например, <sup>(3)</sup>), реже в области капиллярной конденсации<sup>(4)</sup> и вблизи насыщения<sup>(5)</sup>. Обычно измерения делались уже после заполнения первого слоя, число их не превышало десятка, десорбция не исследовалась. Влияние же природы адсорбента и состояния его поверхности сказывается, в основном, при заполнении первого слоя<sup>(6)</sup>. Поэтому в настоящей работе мы стремились изучить адсорбцию паров азота на саже в более широком интервале заполнений поверхности. Это потребовало усовершенствования методики измерений по сравнению с прежней работой<sup>(7)</sup> \*.

Для исследования был применен тот же образец сажи, что и в <sup>(1)</sup>, т. е. сажа сферон-6, предварительно прогретая в вакууме до 900°. О состоянии ее поверхности можно судить по адсорбции и теплоте адсорбции паров воды<sup>(20)</sup>.

Полученная изотерма адсорбции представлена на рис. 1 в разных масштабах. В области самых малых давлений были учтены поправки на термомолекулярный эффект<sup>(8)</sup>. Все 7 серий измерений, в каждой из которых образец после откачки при 280° оставался непрерывно погруженным в жидкий азот, дали сходящиеся результаты. Однако, если измерения прерывались, жидкий азот удалялся и образец, ранее адсорбировавший азот, быстро разогревался до комнатной температуры («размораживался»), то при последующем выдерживании в жидком азоте он проявлял повышенную адсорбцию, особо отмеченную на рис. 1 (вверху слева): все четыре серии таких адсорбционных и десорбционных точек группировались около новой более высоко идущей изотермы. Если же после этого образец откачивался при нагревании и изотерма снималась, не прерывая погружения образца в жидкий азот, то точки снова хорошо ложились на основную нижнюю кривую. Так как при адсорбции на силикагелях увеличения адсорбционной способности образца при его размораживании не

\* Прибор был построен В. П. Древингом и подробно будет описан отдельно.

наблюдается, то объяснение этого эффекта мы видим в том, что частицы сажи, склонные к слипанию даже в обычных условиях<sup>(9)</sup>, при откачке в вакууме с прогревом образуют пористое тело («сажевый уголь»), часть поверхности которого в местах соприкосновения частиц остается недоступной для адсорбции\*. При быстром размораживании образца, содержащего много адсорбированного азота, вследствие бурной десорбции газа упаковка частиц сажи становится менее плотной. При последующем охлаждении в присутствии азота часть контактов между частицами сажи не восстанавливается, что и приводит к некоторому увеличению адсорбционной способности.

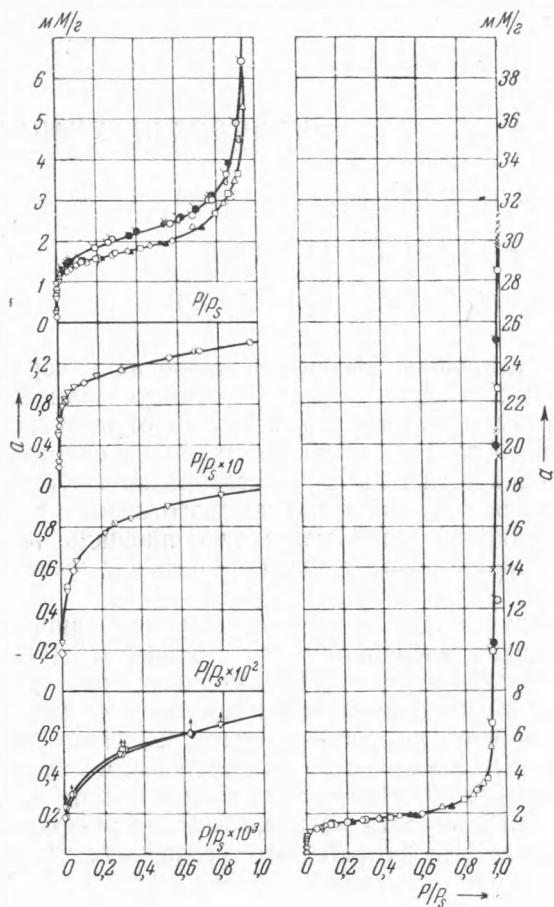


Рис. 1. Адсорбция паров азота при температуре его кипения на саже сферон-6. Справа общий вид изотермы; слева — та же изотерма в увеличенных масштабах. Разными точками обозначены отдельные серии измерений; черные точки — десорбция; кресты — данные работы<sup>(5)</sup>; точки с чертой сверху — после размораживания; точки со стрелкой сверху — с учетом термомолекулярного эффекта

цами сажи и их агрегатами, исследованной нами в<sup>(1)</sup>. Благодаря уменьшению произведения поверхностного натяжения на молярный объем капиллярная конденсация азота происходит при более высоких  $p/p_s$ , чем для бензола, так что обнаружить гистерезис затруднительно. Однако оценка диаметра пор по Кельвину для середины подъема изотер-

мы видим в том, что частицы сажи, склонные к слипанию даже в обычных условиях<sup>(9)</sup>, при откачке в вакууме с прогревом образуют пористое тело («сажевый уголь»), часть поверхности которого в местах соприкосновения частиц остается недоступной для адсорбции\*. При быстром размораживании образца, содержащего много адсорбированного азота, вследствие бурной десорбции газа упаковка частиц сажи становится менее плотной. При последующем охлаждении в присутствии азота часть контактов между частицами сажи не восстанавливается, что и приводит к некоторому увеличению адсорбционной способности.

Обращает далее на себя внимание резкий подъем изотермы адсорбции паров азота в области высоких относительных давлений  $p/p_s$ . В работе<sup>(5)</sup> на аналогичном образце сферон-6 была специально исследована эта область  $p/p_s$  в интервале 0,97—1,0 с помощью дифференциального манометра. Соответствующие точки, нанесенные также на рис. 1, сходятся с нашими и в области  $p/p_s \rightarrow 1$  образуют изотерму, которая не касается оси  $p/p_s = 1$ , но пересекает ее. Этот результат сходен с полученными нами ранее для бензола<sup>(1)</sup>. Насыщение сажи парами соответствовало поглощению 1,04 см<sup>3</sup> жидкости на 1 г для бензола и 1,07 см<sup>3</sup>/г для азота<sup>(5)</sup>\*\*. Это указывает на то, что резкий подъем изотермы для паров азота при больших  $p/p_s$  связан, в основном, с капиллярной конденсацией в пустотах между части-

\* Эти результаты показывают, что адсорбция азота сама по себе не вызывает «растворения»<sup>(10)</sup> слипшихся частиц сажи.

\*\* Для сажи графон была измерена адсорбция бензола и циклогексана при насыщении<sup>(11)</sup> и хлористого этила при  $p/p_s = 0,997$ <sup>(12)</sup>; пересчет в объемы жидкостей приводит к 0,87; 0,82 и 0,92 см<sup>3</sup>/г, соответственно, т. е. также к близким между собой величинам.

мы приводит к 520 Å, что близко к величине 560 Å, найденной по бензолу. На рис. 2 (вверху) нормальная изотерма рис. 1 вместе с полученной для размороженного образца нанесена в координатах уравнения Брунауэра, Эмметта и Теллера. Из рисунка видна применимость этого уравнения в интервале  $p/p_s$  от 0,02 до 0,2. Для расчета удельной поверхности  $s$  мы приняли обоснованную для адсорбции азота на гидрофильных поверхностях величину  $\omega_0 = 16,2 \text{ \AA}^2$  (13) (ее следовало бы обосновать абсолютным методом и для гидрофобных поверхностей, однако она не может существенно измениться). Полученную отсюда величину  $s = 125 \text{ м}^2/\text{г}$  мы положили в основу дальнейших расчетов\*. Эта величина несколько больше

полученных другими авторами (13, 14) для сажи сферон-6 из адсорбции азота (106,6—121  $\text{м}^2/\text{г}$ ) и намного превышает величину в 77  $\text{м}^2/\text{г}$ , полученную в работе (15) из адсорбции бензола. Послед-

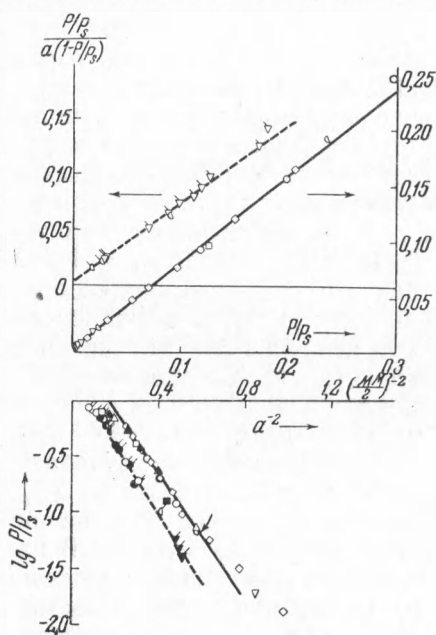


Рис. 2. Обозначения точек те же, что на рис. 1. Пунктирные линии — «размороженный» образец

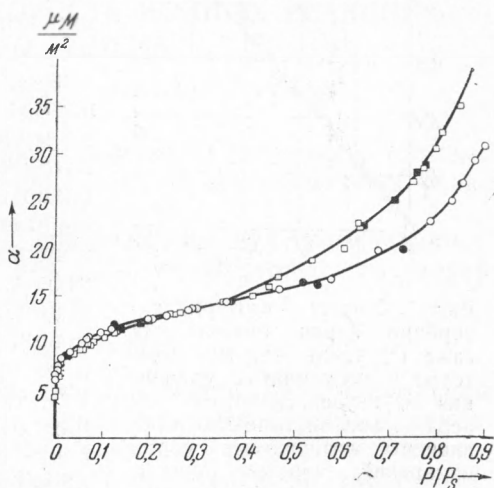


Рис. 3. Абсолютные изотермы адсорбции ( $\mu\text{M}/\text{м}^2$ ) паров азота на саже (кружки) и на крупнопористом силикагеле (квадраты)

нее объясняется тем, что величина  $\omega_0$  для бензола была получена, исходя из представления о шаровой симметрии его молекул ( $\omega_0 = 30,3 \text{ \AA}^2$  (16)), тогда как молекулы бензола лежат на поверхности плоско, занимая большую площадь (11). Для «размороженного» образца мы получили  $s = 137 \text{ м}^2/\text{г}$ , т. е. на 9,5% большую поверхность. Поверхность такого же количества изолированных частиц сажи, вероятно, еще немного больше.

На рис. 2 внизу эти же изотермы нанесены в координатах уравнения Гаркинса и Юра. Для нормального образца это уравнение выполняется в пределах  $p/p_s$  от 0,06 до 0,6; на нижнем пределе (отмечено стрелкой) величина адсорбции  $a = 1,29 \text{ мМ}/\text{г}$ , что близко к величине  $a_m = 1,26 \text{ мМ}/\text{г}$  (17). Мы считаем, что нет оснований принимать константу  $k$  Гаркинса и Юра той же, что и для гидрофильных тел, для которых абсолютные изотермы адсорбции паров азота действительно совпадают в области применимости этого уравнения (т. е. в полимолекулярной области (6)).

\* Исходя из этой величины, изотермы рис. 1 ( $a$  в  $\text{мМ}/\text{г}$ ) могут быть приведены к абсолютным ( $a$  в  $\mu\text{M}/\text{м}^2$ ) путем умножения чисел вертикального масштаба ( $\text{мМ}/\text{г}$ ) на 8. Эта абсолютная изотерма будет использоваться для сопоставления свойств различных графитовых адсорбентов, сажи и активных углей.

Сопоставление абсолютных изотерм для сажи и крупнопористого силикагеля, приведенное на рис. 3, показывает, что, в отличие от различных

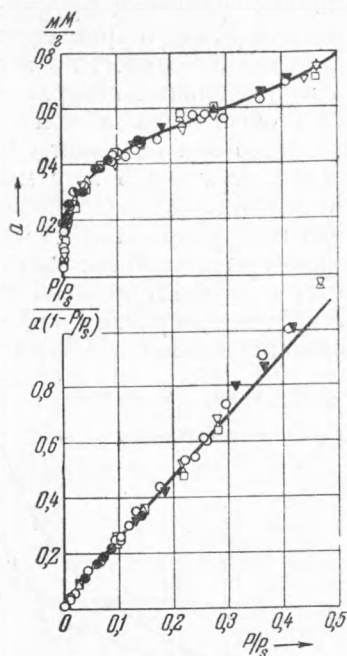


Рис. 4. Вверху — изотерма адсорбции паров бензола на саже (1); внизу — та же изотерма в координатах уравнения Брунауэра, Эммета и Теллера. Разными точками обозначены независимые серии измерений; черные точки — десорбция

гидрофильных адсорбентов, в полимолекулярной области они не сливаются, но пересекаются. Поэтому константу  $k$  мы вычислили из  $s = 125 \text{ м}^2/\text{г}$  и наклона изотермы на рис. 2 (внизу); она оказалась равной 3,36 (вместо 4,06 для гидрофильных тел). Отсюда для образца, подвергнувшегося «размораживанию»,  $s = 136 \text{ м}^2/\text{г}$ , что совпадает с вычислением по Брунауэру, Эммету и Теллеру.

Полученная из адсорбции паров азота величина  $s = 125 \text{ м}^2/\text{г}$  может быть использована для определения  $\omega_0$  различных молекул, в частности бензола, изотерма адсорбции которого на том же образце (1) дается на рис. 4. Точки независимых серий сходятся между собой и с десорбционными измерениями;  $a_n = 0,448 \text{ мМ}/\text{г}$ , откуда  $\omega_0 = 46,5 \text{ \AA}$  на молекулу бензола, что указывает на ориентацию бензольного кольца параллельно поверхности. Эта величина значительно превышает вычисленную из предположения о шаровой симметрии и больше полученной в работе (11) на саже графон ( $\omega_0 = 41 \text{ \AA}^2$ ). Однако в (11) адсорбция азота не изучалась, а величина  $s = 80 \text{ м}^2/\text{г}$  была взята из (18), в то время как для такого же образца по (19)  $s = 85,9 \text{ м}^2/\text{г}$ , откуда  $\omega_0 = 44 \text{ \AA}^2$ . В нашем случае адсорбция паров азота и бензола была снята на одном и том же образце, влияние же недоступности части поверхности вблизи мест контакта частиц для бензола и

азота примерно одинаково, так как ван-дер-ваальсов диаметр молекулы азота близок к толщине молекулы бензола.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило:  
17 V 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, ДАН, **86**, 95 (1952)
- <sup>2</sup> Н. Н. Авгуль, М. В. Гурьев и др., ДАН, **77**, 77 (1951). <sup>3</sup> Р. Н. Emmett, M. Cines, J. Phys. Coll. Chem., **51**, 1329 (1947). <sup>4</sup> Р. Н. Emmett, M. Cines, *ibid.*, **51**, 1248 (1947). <sup>5</sup> Y. Holmes, Р. Н. Emmett, *ibid.*, **51**, 1262 (1947). <sup>6</sup> В. П. Древинг, А. В. Киселев, О. А. Лихачева, ДАН, **82**, 277 (1952). <sup>7</sup> В. П. Древинг, А. В. Киселев, О. А. Лихачева, ЖФХ, **25**, 710 (1951). <sup>8</sup> S. Chu Liang, J. Appl. Phys., **22**, 148 (1951). <sup>9</sup> В. В. Кельцев, П. А. Теснер, Сажа, свойства, производство и применение, 1952. <sup>10</sup> Б. Дерягин, М. Кусаков, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 1119 (1937). <sup>11</sup> R. N. Smith, C. Pierce, H. Cordes, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5595 (1950). <sup>12</sup> C. Pierce, R. N. Smith, J. Phys. Chem., **54**, 78 (1950). <sup>13</sup> W. D. Harkins, The Physical Chemistry of Surface Films, 1952. <sup>14</sup> R. V. Anderson, Р. Н. Emmett, J. Phys. Chem., **56**, 756 (1952). <sup>15</sup> М. М. Дубинин, Д. П. Тимофеев, ДАН, **76**, 555 (1951). <sup>16</sup> М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Л. В. Радужкевич, ЖФХ, **21**, 1351 (1947). <sup>17</sup> А. В. Киселев, Усп. хим., **14**, 367 (1945). <sup>18</sup> L. G. Joiner, Р. Н. Emmett, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2353 (1948). <sup>19</sup> M. L. Corrin, *ibid.*, **73**, 4061 (1951). <sup>20</sup> Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, К. Д. Щербакова, ДАН, **92**, № 1 (1953).