

## О СТРУКТУРЕ УГЛЕРОДА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА НА ЖЕЛЕЗНОМ КОНТАКТЕ

*Л. В. Радужевич и В. М. Лукьянович*

Данная работа возникла в связи с электронно-микроскопическим изучением структуры различных адсорбентов, главным образом активных углей, графита и т. п. При исследовании препаратов углерода мы обратили внимание на сажу, получающуюся при разложении окиси углерода на железном контакте при температуре около  $600^{\circ}\text{C}$ . Так как сажа из окиси углерода изучалась адсорбционными методами и для нее была определена удельная поверхность по изотерме адсорбции, то представлялось интересным проверить эти результаты путем непосредственного измерения размеров частиц. Но уже первые наблюдения, сделанные нами [1], показали, что образующийся из  $\text{CO}$  углерод имеет весьма своеобразную структуру, до настоящего времени никем не описанную, и поэтому, естественно, наше внимание было перенесено на систематическое изучение этой структуры, а также на условия ее образования.

Процессы разложения окиси углерода на металлических контактах и свойства продуктов реакции детально изучались в работах Фишера с сотрудниками, Гофмана и других авторов [2]. Наиболее важными, с нашей точки зрения, результатами этих работ, преимущественно работ Гофмана, являются следующие данные:

- 1) Углерод на железе образуется в интервале температур от  $400$  до  $700^{\circ}\text{C}$ .
  - 2) Качество железа почти безразлично для реакции разложения  $\text{CO}$ , однако железо, восстановленное водородом, предпочтительнее.
  - 3) Кроме железа для реакции пригодны также кобальт и никель.
  - 4) Примеси к окиси углерода в виде сернистых соединений отравляют процесс; последний может быть совсем прекращен действием загрязнений газа.
  - 5) В процессе разложения  $\text{CO}$  железо сильно измельчается и в конце реакции оно невидимо и равномерно распределено в массе полученного продукта.
  - 6) Железо находится в продукте отчасти в виде карбида и частично в виде окисей. Содержание железа в полученной саже составляет от 4 до 6%.
  - 7) Железо из продукта реакции удаляется с трудом. Например, обработкой разбавленной соляной кислотой не удается достигнуть полного удаления. Лишь продолжительное четырехкратное кипячение в 10% азотной кислоте приводит, по видимому, к цели, причем в результате этой операции до 10% углерода также удаляется из продукта.
  - 8) Рентгеновский анализ позволяет обнаружить в саже кристаллы графита и величина их лежит близко к  $75\text{--}100\text{ \AA}$ , если получение сажи производилось при температуре от  $400$  до  $700^{\circ}\text{C}$ .
  - 9) Отдельные кристаллы углерода растут из первоначально образовавшегося и затем распавшегося карбида железа.
- Тщательно воспроизведя условия образования сажи из  $\text{CO}$ , мы могли непосредственно убедиться в справедливости большинства этих выводов.

### Экспериментальный метод получения сажи

Для получения сажи применялась трубчатая электрическая печь с расположенной внутри нее горизонтальной кварцевой трубкой диаметром около 2 см и длиной примерно 60 см. Перед опытом трубка загружалась порошкообразным железом, восстановленным водородом. Железо располагалось в трубке в виде узкой дорожки. Большинство опытов производилось при температуре  $600^{\circ}\text{C}$ , но были проделаны опыты также при  $400$  и  $500^{\circ}\text{C}$ .

Через нагретую печь пропусклась окись углерода, получаемая путем продувания очищенного и высушенного углекислого газа над раскаленным безрезовым активным углем. Этот способ давал нам возможность легко получать достаточно чистую окись углерода. Применение  $\text{CO}$ , полученной разложением муравьиной кислоты, ослож-

няется необходимостью тщательной очистки газа от различных примесей, которые обычно присутствуют в кислотах муравьиной и серной. Для дополнительных опытов мы получали сажу на железных и стальных пластинках, помещаемых в той же реакционной трубке, и, наконец, на отдельных крупинках железа, нанесенных на края объектодержателя электронного микроскопа.

В опытах с насыпанным в трубку порошкообразным железом, за несколько часов вся трубка как бы зарастала сажой. Полученная сажа была весьма рыхлой и жирной наощупь и имела вид пушистых легких комков интенсивно черного цвета. При растирании на бумаге или в ступке сразу же получался характерный металлический блеск графита. Такое состояние продукта чрезвычайно облегчало приготовление из него объектов для изучения в электронном микроскопе.

### Подготовка объекта и условия наблюдения

Препараты сажи готовились разными методами. По мере развития исследования возникала потребность в изменении метода подготовки объекта наблюдения для того, чтобы выявить наилучшим образом особенности структуры и получить правильные представления о строении частиц. Впрочем, вид объекта не очень сильно менялся с изменением метода приготовления. Нами применялись следующие способы приготовления объекта.

1) Сажа слабо растиралась в ступке с водой или бензолом, и капля полученной суспензии после соответствующего разведения наносилась на пленку объектодержателя (бленды). Во всех случаях применялись платиновые бленды с одиночным отверстием диаметром от 0,05 до 0,15 мм.

2) Препарат диспергировался в ксилоле при помощи ультразвука и затем переносился обычным путем на пленку бленды.

3) Материал растирался в пленкообразующем растворе до высыхания последнего, после чего растворитель добавлялся заново и растирание повторялось. Неоднократное повторение этой операции позволяло получить сильно диспергированный объект. В заключение масса разбавлялась большим количеством растворителя и получались пленки как обычно.

4) Материал растирался в пленкообразующем растворе в течение короткого промежутка времени, пока раствор еще оставался жидким, и капля полученной суспензии наносилась на поверхность чистой воды в кристаллизаторе. Приготовленная таким путем пленка вместе с затертым в ней объектом переносилась на бленду обычным способом.

5) На краях отверстия бленды без пленки осаждали крупинки железа из приготовленной заранее суспензии. Затем эти бленды помещались в электрическую печь, и над ними пропускался ток CO при температуре 600° C. Таким образом на частицах железа выращивались кристаллы продуктов реакции, которые затем рассматривались в электронном микроскопе.

6) Производилось частичное разрушение сажевых частиц при помощи химических методов, которые будут описаны ниже. В результате получались водные суспензии, содержавшие разрушенные частицы, и препараты готовились нанесением капли суспензии на пленку бленды. Для повышения контрастности изображения в этом случае применялось подтенеение объектов золотом перед их изучением в электронном микроскопе.

Большинство снимков сделано при электронно-микроскопическом увеличении от 8000 до 15000. Снимки подвергались фотоувеличению в 2—3 раза при сохранении разрешающей силы. Таким образом, итоговое увеличение составляло около 30—50 тыс. раз. На многих снимках достигнута разрешающая способность 50—60 Å. Напряжение на катоде составляло 60 kV, сила тока была равна 0,03 mA.

Фотосъемка производилась на пластинках отечественного производства чувствительностью (по световым лучам) 60 x. Всего было сделано свыше 200 снимков.

Наблюдения показали, что объект достаточно стоек к электронным лучам. Как правило, за 10—15 мин. наблюдения не замечается никакого изменения вида объекта, в том числе его утолщения, описанного многими авторами [3] для ряда других объектов. Только в специально поставленных

опытах (см. ниже), когда экспозиция при облучении и эмиссионный ток были специально повышены, наблюдались значительные изменения объекта.

### Результаты и их обсуждение

Как показали наши наблюдения, сажа из окиси углерода состоит из частиц весьма своеобразной формы, причем индивидуализация их не представляет больших затруднений при рассматривании полученных снимков.

Наилучшее представление о внешней форме отдельных частиц сажи из СО дают снимки (рис. 1 и 2), где имеются скопления частичек, полученных при затирании объекта в пленку. Анализ многих подобных скоплений приводит к заключению, что большинство частиц имеет характерную червеобразную форму. Хотя, на первый взгляд, форма отдельных частиц кажется весьма различной и случайной, все же при повторных опытах она систематически появляется на снимках. Это обстоятельство облегчает классификацию частиц по внешним признакам. Что касается размеров червеобразных частиц, то можно отметить большое разнообразие длины и ширины. Так, на рис. 1 в левой верхней части видны наиболее тонкие частицы диаметром около  $0,03 \mu$ , справа внизу мы замечаем частицы, диаметры которых достигают  $0,2-0,3 \mu$ ; на некоторых снимках встречаются частицы диаметром до  $0,5 \mu$ . Длина отдельной частицы во многих случаях превышает  $1 \mu$  и нередко доходит до  $5-7 \mu$ . Следует отметить постоянство диаметра по всей длине большинства частиц.

Для того чтобы лучше рассмотреть форму и строение индивидуальных частиц и отметить характерные их особенности, были получены препараты из суспензий, где частицы в большей степени сохраняют свое естественное положение, обычно нарушаемое в процессе затирания в пленку. Таким путем удалось неожиданно открыть весьма причудливые формы, вроде тех, которые показаны на рис. 3. Здесь мы видим сложные клубки, длинные, слабо изогнутые червеобразные отростки, выходящие из внешне аморфного материала, и, наконец, сплетенные в жгуты длинные частицы. Разрешающей силы микроскопа было достаточно, чтобы обнаружить значительную неоднородность отдельных частиц. Особенно заметно отличие концов большинства частиц от остальной массы. На концах частиц всегда имеется почти черная, как бы посторонняя масса (например, рис. 1, в особенности рис. 11). Естественно допустить, что последняя представляет собой крупинку железа или карбида железа, вросшую в углеродистую частицу. Как было отмечено выше, исследователи сажи из СО находили в массе полученной сажи примеси карбидов. Поэтому мы для удаления этих включений в большинстве случаев обрабатывали сажу раствором соляной кислоты и изучали отмытые препараты. На рис. 4 показан вид частиц после отмывки карбидов. Легко заметить, что черные включения исчезли, но на их месте появились воронкообразные углубления.

Дальнейший анализ структуры позволил установить, что в препарате встречаются частицы, обладающие поперечной штриховатостью, причем штрихи расположены почти точно перпендикулярно оси частицы (рис. 5). Это обстоятельство наводит на мысль о расположении по длине частиц тонких графитовых кристаллов, сложенных основаниями в пачки, подобно тому как это известно, например, для поликристаллов олова. Эта гипотеза подкрепляется также тем соображением, что по виду частиц никак нельзя допустить, чтобы эти частицы являлись монокристаллами. Скорее надо считать, что они имеют сложное строение, во всяком случае поликристаллическое. На это указывают и данные рентгеновского анализа. Заметим, что частицы с отчетливо выраженной поперечной штриховатостью встречаются сравнительно редко; длина их обычно не превышает  $1-2 \mu$ , поперечные же размеры, как правило, различны по длине отдельной частицы.

Основную массу материала составляют частицы иного типа. Некоторые из них приведены на рис. 4, где представлены образцы после удаления кар-

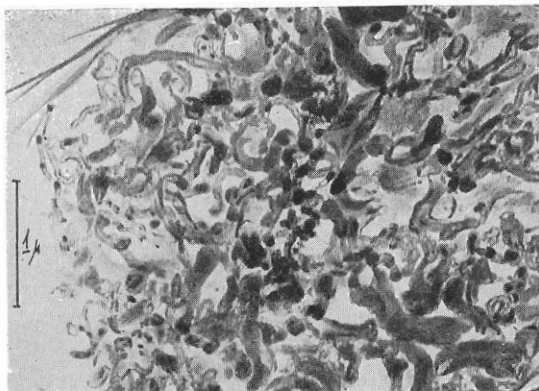


Рис. 1

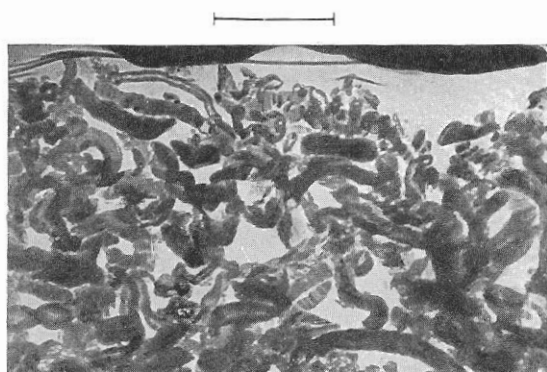


Рис. 2

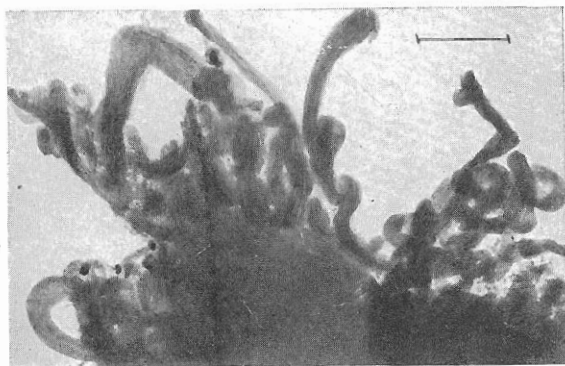


Рис. 3

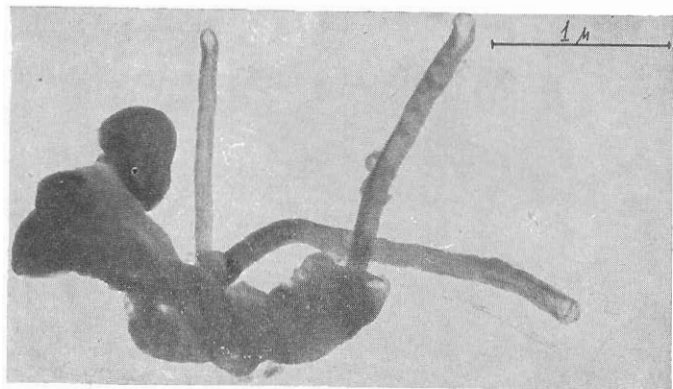


Рис. 4



Рис. 5  
× 20.000

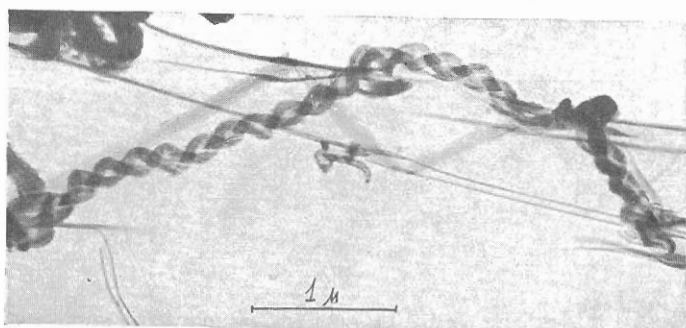


Рис. 6

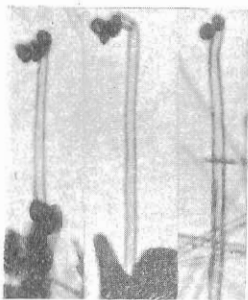


Рис. 7  
× 20.000

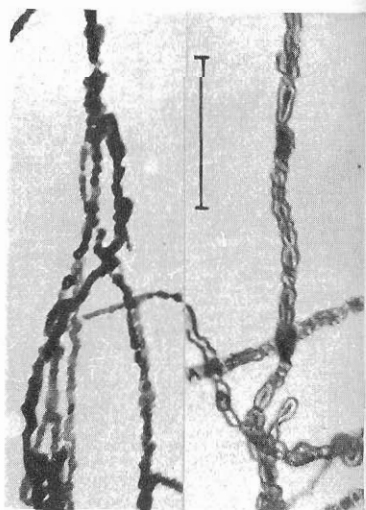
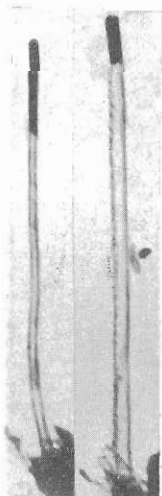


Рис. 8

бидов. Эти частицы имеют постоянную ширину по всей длине, причем последняя достигает нескольких микрон. Такие частицы отличаются двумя особенностями: наличием светлой полосы, проходящей обычно по всей длине частицы и напоминающей тонкий канал, и своеобразными углублениями на концах, о чем уже говорилось выше.

Детальное описание формы различных частиц полученной нами сажи из окиси углерода не представляло бы практически никакого интереса, если бы мы не пытались связать наблюдаемые формы с их происхождением. Ясно, что сложная форма частиц не могла появиться в результате препарирования или за счет воздействия электронов и вакуума на сажу, так как простейшие наблюдения показывают на отсутствие изменения объекта с изменением метода препарирования и при воздействии электронных лучей. Естественно допустить, что сложная форма частиц является отражением сложности процесса образования и роста их в реакционном пространстве, когда происходила реакция разложения окиси углерода на железном контакте.

Это допущение и было нами положено в основу дальнейшего изучения структуры сажи из СО; в конкретном виде наша гипотеза может быть выражена в следующих двух положениях:

1) Сложная форма частиц связана с пространственно-временным механизмом образования и роста частиц. Разнообразие структуры вызывается тем, что в разных местах реакционного пространства процесс протекает по-разному во времени.

2) Появление сложных форм частиц обусловлено действием совместно протекающих процессов образования зародышей, их роста и взаимодействия растущих частиц в процессе, близком к процессу коагуляции. Частица не вырастает в результате единичного процесса образования, а является продуктом вторичных процессов, имеющих сложный и различный механизм.

На основе этих представлений и опытных данных можно дать пока в общих чертах описание всего процесса образования и роста частиц сажи из СО.

В начальной стадии протекает химическая реакция взаимодействия СО с железом, идущая на активных местах контакта и характеризующаяся некоторой энергией активации. В результате этой топохимической реакции образуются соединения типа карбидов железа, хотя не исключено, что реакция сопровождается также выделением карбонила железа. Продуктом реакции, детали которой пока неизвестны, является тонкий нитевидный или игльчатый кристалл, своим основанием расположенный на крупинке железа, из которой он вырос, и имеющий на конце избыток железа, перенесенного вперед в процессе роста. На свежесформированной поверхности зародыща протекает каталитическая реакция разложения СО, приводящая к образованию кристаллов графита на поверхности начального зародыша. Повидимому, вся поверхность зародыща является активной для образования кристаллов углерода, в том числе и конец его, содержащий часть железа. С течением времени весь начальный кристалл как бы зарастает графитом. Скорость начальных процессов определяется скоростью собственно химической реакции — это область молекулярной кинетики.

Растущая поликристаллическая частица, находящаяся в потоке газа и при высокой температуре, подвергается сложным механическим деформациям, обусловленным интенсивным тепловым движением частицы и давлением текущего мимо газа, а также благодаря механическому взаимодействию с другими частицами.

Эти факторы имеют большое значение, так как частица закреплена одним концом и имеет ничтожные размеры. Механические деформации сводятся главным образом к изгибанию частицы, причем, так как частицы обладают, повидимому, некоторой пластичностью, они остаются изогнутыми. При изгибах отдельные части кристалла приходят в соприкоснове-

ние между собой, и вследствие значительных сил сцепления в точках контакта длинная частица может принять форму клубка. Значительную роль в деформации играет течение газа по реакционной трубе. В областях пониженной скорости газового потока деформация частиц меньше, и они остаются мало изогнутыми. Если два первичных зародыша образовались на отдельных, весьма близко расположенных активных центрах катализатора, то при деформациях оба зародыша могут взаимно закручиваться. Рост частицы происходит одновременно с ее деформацией, вследствие чего окончательно выросшая частица имеет мало сходства с первичным кристаллом. Таким путем можно подойти к объяснению происхождения закрученных частиц, показанных на рис. 6.

Гипотетический механизм образования и роста частиц сажи из окиси углерода, описанный выше, не является, конечно, точным во всех деталях и может в частностях оказаться даже не вполне верным, далеко не исчерпывающим всех подробностей процесса. Однако необходимо заметить, что мы пришли к нашим выводам о ходе процесса на основании совокупности многочисленных наблюдений частиц в электронном микроскопе. Вариация условий опыта и дополнительные исследования в основных чертах подтверждают изложенные здесь представления, и последние могут поэтому иметь известный интерес для изучения вопросов образования новой фазы.

Для более детального изучения процесса нами были сделаны попытки выращивания частиц на отдельных крупинках железа на объектодержателе (бленде) электронного микроскопа. При этом на края бленды наносились мельчайшие частицы порошкообразного железа, после чего бленда помещалась в печь, и при температуре  $600^{\circ}\text{C}$  пропускаться ток окиси углерода. Спустя некоторое время бленда вынималась и рассматривалась в электронном микроскопе. В ряде случаев на краях образовывалось большое число нитевидных частиц, сидящих на крупинках железа. Эти частицы были весьма разнообразны по длине и отличались по толщине, но обладали явным сходством друг с другом, состоящим в том, что на концах всех частиц имеются правильные по форме темные включения и сами частицы почти прозрачны для электронов, хотя и не вполне однородны по строению (на многих частицах видны мелкие точки). Создается впечатление, что внутри частицы проходит канал и что сама частица является пустотелой. Вполне возможно, что электронно-оптические эффекты играют здесь существенную роль, искажая вид частицы. Все же кажется естественным принять выращенные на бленде кристаллы за первичные частицы, о которых говорилось выше. На рис. 7 показаны образцы снимков подобного рода.

Однако необходимо подчеркнуть, что в большинстве случаев мы обнаруживали на бленде нормальные сажевые частицы, как показано на рис. 11. Повидимому, первичные нитевидные частицы развивались и сохранялись в тех случаях, когда присутствовавшие в газовой фазе в неконтролируемых количествах загрязнения (возможное, сернистые соединения) отравляли вторичный процесс выделения углерода и роста кристаллов графита.

Было весьма заманчиво проследить за дальнейшим ростом частиц. С этой целью объектодержатель с выращенными частицами после фотографирования вновь помещался в печь и выдерживался в течение  $\frac{1}{2}$  — 1 часа в атмосфере  $\text{CO}$  при  $600^{\circ}\text{C}$ , после чего препарат снова просматривался в электронном микроскопе. Однако обнаружить дальнейший рост таким образом не удалось, т. е. каких-либо изменений выросшей частицы не было замечено. Этот результат, вероятно, связан с отравлением активной поверхности зародышевой частицы в электронном микроскопе за счет крекинга остаточных паров в вакууме (например, паров смазки и т. п.).

По условиям эксперимента не представлялось возможным исследовать химический состав первичных агрегатов, выросших на бленде. Мы вынуждены были ограничиться качественными наблюдениями за изменением строения частиц при действии высокой температуры в окислительной среде. Первичные частицы должны полностью сгореть в таких условиях, если эти



частицы состоят из кристаллов углерода, и должны сохраняться и лишь менять свою форму, если они представляют собой какие-либо стойкие соединения железа. Для решения вопроса мы прокаливали бленды с первичными частицами в токе воздуха при  $800^{\circ}\text{C}$  в течение одного часа. При последующем просмотре выяснилось, что частицы сохранились на бленде, но весьма существенно изменили свою форму. Этим доказано, что первичные частицы не представляют собой углерода, а действительно являются частицами соединений железа. На рис. 8 показан вид частиц после прокаливания. Здесь заметны правильные кристаллы, на которые распались первичные частицы в процессе рекристаллизации при действии высокой температуры. Аналогичные результаты были нами получены при продолжительном облучении электронами первичных частиц, выросших на объектодержателе.

Вторичные червеобразные частицы содержат большое количество графита, как было показано рядом авторов, упомянутых ранее. Анализ состава и строения этих частиц также привел нас к выводу о правильности сделанных нами допущений о ходе процесса образования сажи. Рентгенографические исследования Г. В. Сухова, проведенные им по нашей просьбе, показали, что сажа из СО, полученная нами при  $600^{\circ}\text{C}$ , состоит из кристаллов графита размером около  $100 \text{ \AA}$ . Этот результат находится в хорошем согласии с данными других исследований. Геометрические размеры червеобразных частиц сажи по наблюдениям в электронном микроскопе значительно превосходят размеры кристаллов, найденные рентгеновским методом. Поперечные размеры частицы примерно на порядок больше ширины кристаллов графита. Следовательно, каждая частица состоит из многих графитовых кристаллов. Ориентация последних в частице может быть изучена путем диспергирования отдельных частиц сажи химическими методами.

При действии на графитовые тела сильных окислителей в жидкой среде происходит проникание атомов кислорода между слоями графитовой решетки, раздвигание их и образование так называемой окиси графита [4]. При известных условиях можно добиться разделения кристаллов графита на отдельные слои. Для получения этого эффекта мы обрабатывали сажу смесью серной и азотной кислот при постепенном добавлении  $\text{KClO}_3$ . Через несколько часов полученная масса переводилась в сосуд с водой и тщательно отмывалась от солей. Таким способом получались суспензии, содержавшие в известной степени разрушенные частицы сажи. Препараты готовились нанесением капли суспензии на пленку бленды. Окисление проводилось в две стадии. После первой обработки смесью серной и азотной кислот при добавлении  $\text{KClO}_3$  сажа отмывалась от солей, высушивалась в эксикаторе над пятиокисью фосфора и вторично подвергалась такому же окислению. В результате высокого диспергирования после второго окисления получалась система, близкая к коллоидному раствору, поэтому отмывание окисленной сажи от примесей производилось путем диализа.

На рис. 9 показан вид частиц сажи после первого окисления, и даже при беглом просмотре можно легко обнаружить распадение червеобразных частиц на отдельные членики, часто правильной прямоугольной формы. Эти звенья состоят, в свою очередь, из более мелких кристаллов графита. Среди отдельных кусочков иногда видны полупрозрачные, пovidимому, более тонкие пластинки, очевидно тонкие кристаллы графита. Разделение длинной частицы происходит в поперечном направлении, как можно видеть на подобных снимках. В некоторых местах заметны как бы тонкие нити, соединяющие графитовые кристаллы. Результат вторичного окисления представлен на рис. 10. Здесь диспергирование столь значительно, что уже не удается рассмотреть отдельных кристаллов графита, так как их размеры лежат на пределе разрешающей силы микроскопа. На рис. 10 одно из таких мест выделено рамкой. В этих условиях достигается почти полное



разделение червеобразных частиц на элементы структуры, т. е. мельчайшие кристаллы графита. Следует добавить, что в процессе окисления сажи часть углерода окисляется до  $\text{CO}_2$ , в связи с чем кристаллы графита могут несколько уменьшаться в размерах.

Опыты по термическому воздействию на первичные частицы и по окислению вторичных частиц в основном подтверждают набросанную выше схему образования и роста частиц сажи из  $\text{CO}$ . Тем не менее в ходе этих процессов остается еще много неясного, и мы ограничиваемся пока описанием полученных результатов.

Наиболее трудным представляется объяснение деталей строения выросших червеобразных частиц, а также истолкование происхождения переплетенных двойных частиц, показанных на рис. 6. Строение отдельной червеобразной частицы, как можно видеть на электронно-микроскопических снимках, является достаточно определенным и не случайным и тем не менее их структура вызывает недоумение. Червеобразная частица имеет окончание или головку. Характер этих окончаний у разных частиц несколько различен. Повидимому, частицы, подобные показанным на рис. 11, встречаются наиболее часто. На концах этих частиц заметно включение плотной массы правильной формы. После отмывки соляной кислотой на месте этого включения остается воронкообразное углубление, как было показано на рис. 4. Большинство таких частиц имеет тонкий светлый канал, проходящий вдоль всей частицы. Более широкие частицы снабжены клешнеобразными окончаниями, причем между двумя «отростками» клешней темные включения отсутствуют, как можно видеть на снимках не отмытых кислотой частиц (рис. 12). Заметим, что и первичные частицы также имеют темные окончания правильной формы. Возможно, что разные частицы представляют собой последовательные этапы развития окончательной структуры. Если ввести это предположение, то ход роста частиц может быть изображен следующей схемой. На первичных частицах, как было показано ранее, растут кристаллы графита, причем карбидные окончания видоизменяются, часть карбида расходуется на образование графита. Частицы с темными карбидными концами являются промежуточными. Они перерастают в более широкие частицы, в которых израсходован весь карбид и на конце появляются клешнеобразные отростки. На этом заканчивается полная цепь превращений. Впрочем, не исключено, что данная схема не является единственной и наряду с процессом, подобным описанному, в реакционной трубке протекают и другие, детали которых нам пока неизвестны.

Что касается переплетенных частиц, то их вид говорит прежде всего о регулярности хода образования. Исключительное постоянство и правильность чередования сплетений указывают на ведущую роль периодических процессов в росте подобных двойных агрегатов. Обращает на себя внимание большое число звеньев в каждой цепочке и постоянство ширины каждого партнера в агрегате. Отсутствие канала вдоль каждой частицы двойника указывает на особый механизм образования переплетенных агрегатов.

В заключение следует остановиться на удельной поверхности сажи из окиси углерода. Общая удельная поверхность, определенная адсорбционным методом по парам бензола Д. П. Тимофеевым, составляет около  $100 \text{ м}^2$  на грамм. Геометрическая удельная поверхность по электронно-микроскопическим снимкам для частиц, форма которых близка к цилиндрической, равна примерно  $5 \text{ м}^2$  на грамм, т. е. значительно меньше общей поверхности, определенной по адсорбции. Это расхождение можно приписать наличию большой внутренней поверхности, доступной для молекул пара. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и Л. В. Радужкевич [5], изучая адсорбционные свойства препаратов сажи из  $\text{CO}$ , установили, что в ней не имеется пор с радиусами порядка  $10^{-7}$  см. Поэтому можно полагать, что внутренняя поверхность частиц сажи из  $\text{CO}$  обусловлена неплотной упаковкой графита.

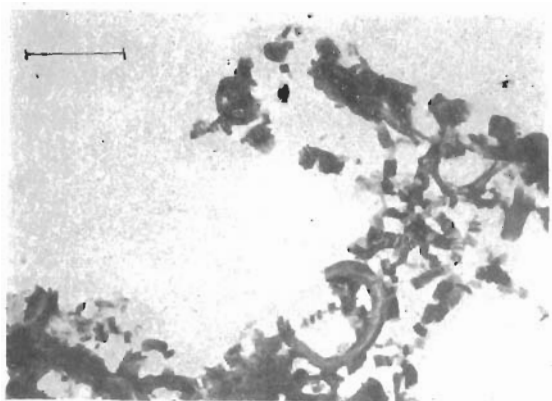


Рис. 9

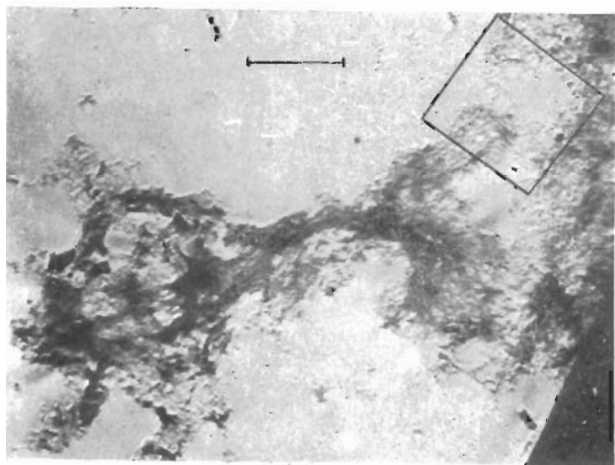


Рис. 10



Рис. 11  
 $\times 20,000$

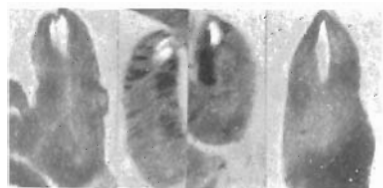


Рис. 12  
 $\times 20,000$

овых кристаллов и наличием между ними промежутков с размерами того же порядка, что и сами кристаллы, т. е.  $10^{-6}$  см.

### Выводы

1. При исследовании структуры сажи из окиси углерода при помощи электронного микроскопа было обнаружено, что сажа состоит из частиц сложного строения. Большинство частиц имеет вытянутую червеобразную форму с характерными окончаниями, свидетельствующими о направленности роста.

2. Частицы, выращенные в некоторых случаях на отдельных крупинках железа в атмосфере СО, имеют правильную нитевидную форму с плотными окончаниями. Эти частицы состоят из соединений железа, повидимому, из карбидов.

3. Авторы считают возможным, что процесс роста частиц распадается на две стадии. В первой стадии образуются нитевидные зародыши в результате химической реакции взаимодействия СО с железом. Во второй стадии протекает поперечный рост частиц за счет образования на ней кристаллов графита. Окончательно выросшие частицы представляют собой продукт роста и деформации первичных частиц.

4. Обнаружены необычные формы сдвоенных частиц, переплетенных между собой. Образование этих агрегатов протекает по особому механизму, детали которого ждут своего объяснения.

Академия Наук СССР  
Институт физической химии  
Москва

Поступила  
5.I.1951

### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Радужкевич и В. М. Лукьянович, Журн. физ. химии, 24, 21, 1950.
2. F. Fischer u. Dilthey, Brennstoff-Chem., 9, 24, 1928.
3. U. Hofmann, Zs. angew. Chem., 44, 841, 1931.
4. А. Б. Шехтер, А. И. Ечеистова и И. И. Третьяков, ДАН, 68, 1069, 1949.
5. U. Hofmann, Kolloid-Z., 61, 297, 1932.
6. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и Л. В. Радужкевич, Журн. физ. химии, 21, 1351, 1947.