

О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИЗА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ГОПКАЛИТА

1. ОТРАВЛЕНИЕ ГОПКАЛИТА ПАРАМИ ВОДЫ

Н. Шурмовская и Б. Брунс

Изучение зависимости между количеством отравителя, находящегося на поверхности катализатора, и активностью последнего дает ценные сведения о строении поверхности. Вводя последовательно все возрастающие количества отравителя (прогрессивное отравление) и определяя активность катализатора, мы можем ответить на вопрос, какая часть поверхности является каталитически активной и однородна ли в каталитическом отношении эта часть поверхности. Чтобы сделать подобные заключения о строении поверхности катализатора на основании данных по прогрессивному отравлению, мы должны предположить, что существует зависимость между адсорбционными потенциалами отдельных участков поверхности по отношению к отравителю и их каталитической активностью. Последнее предположение опирается на ряд наблюдений, показавших, что часто очень незначительных количеств отравителя, значительно меньших, чем нужно для полного покрытия поверхности, достаточно, чтобы совершенно уничтожить активность катализатора. Следовательно, отравитель адсорбируется в первую очередь на каталитически активных участках *.

Если еще допустить симбатность между каталитической активностью различных участков и их адсорбционной способностью, то первые порции отравителя должны сильно снижать активность, а последующие—все меньше и меньше по мере заполнения поверхности. Если на поверхности существует большое разнообразие активных участков с непрерывным или почти непрерывным переходом от более активных к менее активным, то зависимость каталитической активности от заполнения поверхности выразится плавной кривой. К подобной картине отравления приводит теория активных участков Тейлора¹, допускающая большое разнообразие их типов. Такую зависимость наблюдал Пиз² при изучении гидрирования этилена на металли-

* Если бы существовала на катализаторе поверхность, которая не удовлетворяла бы приведенному условию и на которой бы отсутствовала всякая связь между каталитической активностью и адсорбционным потенциалом, то на нем мы получали бы всегда линейную зависимость между каталитической активностью и количеством отравителя на поверхности, так как покрытие каталитически активного участка являлось бы делом случая. Окончательное же отравление могло бы наступить только при полном покрытии всей поверхности отравителем.

ческой меди, отравленной различными количествами окиси углерода. Отсюда Пиз делает вывод, что на поверхности меди имеются разнообразные активные участки с непрерывным или почти непрерывным переходом от менее активных к более активным. Однако в опытах Пиза нет достаточно точного учета количества окиси углерода, адсорбированной на поверхности меди во время процесса гидрирования. Пиз определяет адсорбцию окиси углерода медью в отсутствии других газов и считает, что она не меняется после того, как на катализатор действует смесь этилена и водорода. Хотя окись углерода адсорбируется значительно сильнее, чем водород и этилен, но рассчитывать на полное сохранение адсорбированной окиси углерода после впуска реагирующей смеси рискованно. Поэтому мы считаем, что полученная Пизом зависимость и сделанный им вывод о наличии на поверхности меди очень большого числа участков различной активности ненадежны.

Наиболее полными работами в области отравления являются исследования Макстедта³, изучавшего отравление платиновой черни как катализатора в реакциях гидрирования двойной связи и распада перекиси водорода. Во всех изученных им случаях была найдена линейная зависимость между количеством адсорбированного отравителя и активностью катализатора. Линейная зависимость наблюдалась при отравлении черни различными соединениями: HgCl_2 , CS_2 , As_2O_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и др., причем полное отравление всегда наступало, независимо от температуры, при одном и том же количестве адсорбированного вещества.

На основании проведенных работ Макстедт делает выводы, что на платине не существует участков различной активности, т. е. что ее поверхность однородна в каталитическом отношении. Существенным недостатком его исследований является то, что им не учитывалось возможное изменение в покрытии поверхности отравителем в процессе реакций, которое могло произойти, как и у Пиза, под влиянием реагирующих веществ.

В работах Альмквиста⁴ и Эммета⁵ изучено отравление железных катализаторов кислородом при синтезе аммиака. При введении кислорода или паров воды в смесь $\text{N}_2 + \text{H}_2$ устанавливалось равновесие между количеством кислорода, находящегося на поверхности катализатора, и присутствующего в газовой среде. Следовательно, в данном случае отравление является вполне обратимым процессом, что и было показано автором экспериментально. Катализатор приобретает свою первоначальную активность немедленно после удаления кислорода из газовой фазы. Сказать что-либо определенное на основании приведенных в работе данных о зависимости между количеством отравителя на железе и его активностью весьма трудно, так как не достигнуто полного отравления катализатора.

В недавно появившейся работе Русселя⁶ по отравлению кислородом меди при реакции гидрирования этилена найдены в зависимости от условий, при которых фиксировался кислород на катализаторе, как линейная, так и нелинейная зависимости.

В своей статье автор различает „прямое“ и „непрямое“ отравления. „Прямым отравлением“ он называет результат непосредственного действия кислорода на медь. Получаемая при этом зависимость активности от количества сорбированного кислорода выражается прямой линией. Руссель считает, что при „прямом“ отравлении мы не получаем правильного представления об активности отдельных

участков поверхности, так как отравление в данном случае неспецифично. Под неспецифичностью отравления он понимает такое отравление, когда отсутствует зависимость между каталитической активностью участков поверхности и последовательностью их выключения по мере адсорбции отравителя. Причина последнего явления лежит, по мнению Русселя, в том, что молекулы кислорода фиксируются на тех участках, о которые они ударяются, и дальнейшее их перераспределение происходит с очень большой теплотой активации. С этим соображением Русселя нельзя не согласиться и к такому выводу мы неизбежно приходим при разборе всякого процесса отравления, в котором отравитель необратимо адсорбируется катализатором.

Второй, „непрямой“ способ отравления Русселя, основанный на постепенном снятии водородом кислорода, предварительно в избытке адсорбированного медью, не дает линейной зависимости между количеством кислорода на поверхности и ее каталитической активностью. Руссель считает, что в данном случае им найден способ отравления поверхности, позволяющий обнаруживать участки различной активности. Однако „непрямой“ способ отравления кажется нам мало убедительным. При полном восстановлении поверхности меди автор получает активность, превосходящую в несколько раз активность исходного катализатора. Это указывает на то, что в данном случае образуются новые участки поверхности, отличающиеся по своим свойствам от первоначальных. О данном методе можно было бы высказать еще ряд соображений, но такой способ изучения явлений отравления мало показателен и не заслуживает серьезного разбора.

Бурштейн и Каштанов⁷ исследовали отравление угля активированно-адсорбированным водородом при реакции пара-ортопревращения водорода. Зависимость активности от количества отравителя на поверхности катализатора у названных авторов выражается ломаной линией, состоящей из двух частей. Первая часть соответствует быстрому падению активности по мере накопления отравляющего вещества на поверхности и вторая — более медленному. В данном случае в обеих частях наблюдается ясная линейная зависимость, с очевидностью указывающая на отсутствие непрерывного перехода между участками большой и малой активности.

Из приведенных примеров видно, что в настоящее время трудно сказать определенно — непрерывно или прерывно меняется характер активных участков на поверхности катализатора.

Нам представлялось интересным изучить случай отравления катализатора веществом, обратимо адсорбирующимся на его поверхности, что вполне гарантировало бы распределение отравителя согласно адсорбционному потенциалу поверхности.

В качестве такого примера была взята реакция окисления окиси углерода на гопкалите, сильно замедляющаяся в присутствии паров воды.

Как известно, гопкалит, представляющий собой смесь двуокиси марганца и окиси меди, является сильным окислительным катализатором, способным превращать окись углерода в углекислоту при температурах до — 20°C.

Методика измерений

Применявшийся нами гопкалит состоял из 70% MnO_2 и 30% CuO и был приготовлен по способу Уайтселла и Фрезера⁸. Окись

углерода получалась действием серной кислоты на муравьиную и очищалась от CO_2 пропусканием через 10% раствор щелочи.

Опыты велись в динамических условиях на установке, изображенной на рис. 1. Назначение частей установки ясно из последующего описания. Окись углерода, скорость которой контролировалась правым реометром *a*, поступала в систему из газометра *b*. Через ко-

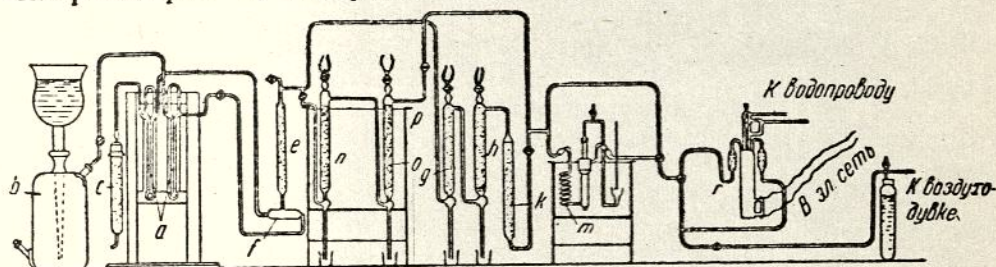


Рис. 1.

лонку *c*, наполненную силикагелем, засасывался воздух, скорость которого измерялась при помощи левого реометра *a*. Оба газа смешивались в смесителе *f* и проходили через трубку *e*, наполненную натронной известью.

Если требовалась сухая смесь, то газ поступал в две последовательно соединенные колонки *g* и *h*, наполненные стеклянными бусами, непрерывно смачиваемыми крепкой серной кислотой.

Так как концентрированная серная кислота выделяет незначительные количества кислых паров, то последние удалялись в трубке *k*, наполненной железными стружками, покрытыми плавленным едким кали⁹. Из трубки *k* газ поступал в реакционную трубку *m*, более детально изображенную на рис. 2.

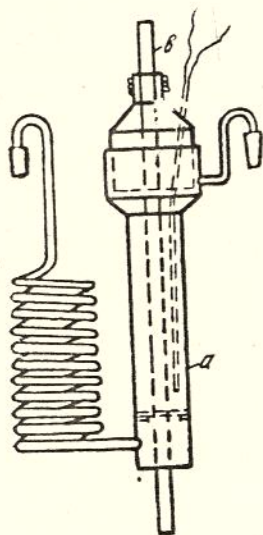


Рис. 2.

Если требовалась влажная смесь, то воздух проходил через колонки *n* или *o*, помещенные в термостат *p* (рис. 1) и наполненные бусами, орошаемыми раствором серной кислоты определенной концентрации. Это давало возможность поддерживать желаемую влажность газовой смеси с достаточным постоянством.

Количество непрореагировавшей в слое катализатора окиси углерода определялось при помощи термоанализатора *г*, предложенного Катцем¹⁰. Принцип работы термоанализатора заключается в том, что окись углерода сгорает в слое гопкалита, помещенном в трубку, обогреваемой парами кипящей воды. Разница температур гопкалита и окружающей среды регистрируется термопарой, присоединенной к гальванометру чувствительности. Такой прибор позволяет непрерывно следить за ходом реакции в трубке *k*.

Реакционная трубка была сделана из красной меди для лучшего отвода тепла, выделяемого при сгорании CO на катализаторе. Она состояла из двух трубок *a* и *b* различного диаметра, помещенных одна в другую (рис. 2). Расстояние между стенками кольцевого

пространства, в которое помещался гопкалит, равнялось 5 мм, что обеспечивало хорошее охлаждение катализатора в период реакции. Реакционная трубка помещалась в водный термостат, снабженный небольшим центробежным насосом, позволяющим непрерывно перекачивать воду через внутренний охлаждающий канал. Контроль температуры, осуществленный термопарой, показал, что температура внутри слоя катализатора не превышала более, чем на 0,3° температуру окружающей среды.

Применявшиеся в опытах образцы гопкалита предварительно просушивались в сушильном шкафу при 180°С в течение 4 час., и если они предназначались для испытания в токе сухой газовой смеси, хранились в эксикаторах над концентрированной серной кислотой. Для испытания же во влажной смеси гопкалит предварительно увлажнялся до равновесного состояния с упругостью водяных паров в реагирующей газовой смеси. Увлажнение гопкалита производилось в эксикаторах над растворами серной кислоты определенной концентрации.

Для каждого определения бралась новая навеска катализатора, которая выдерживалась в эксикаторе до установления постоянного веса.

Адсорбция паров воды

Определение адсорбции паров воды производилось на установке, изображенной на рис. 1, с тем только изменением, что вместо медной трубки применялась маленькая стеклянная трубочка. Пропускание влажного воздуха велось до установления постоянного веса гопкалита. Как показали наши измерения, вода адсорбируется гопкалитом вполне обратимо без заметного гистерезиса.

Полученные данные для изотермы сорбции паров воды при 30, 40 и 50°С сведены в табл. 1 и представлены графически на рис. 3.

ТАБЛИЦА 1

№ п/п	Упругость пара в мм	$t = 30^\circ \text{C}$	$t = 40^\circ \text{C}$	$t = 50^\circ \text{C}$
		a мг/г	a мг/г	a мг/г
1	0,26	12,4	10,5	—
2	0,99	16,4	13,8	—
3	1,96	20,0	18,3	14,0
4	5,44	27,1	23,8	—
5	10,88	34,5	29,8	22,5

На рис. 4 дана зависимость адсорбционного потенциала, вычисленного по формуле

$$A = RT \ln \frac{p_s}{p},$$

от количества сорбированного вещества, выраженного в кубических сантиметрах на грамм.

Полученные характеристические кривые служили в дальнейшем для определения упругости водяных паров, которую необходимо

создавать в катализируемой газовой смеси, чтобы не происходило изменения в количестве адсорбированной катализатором влаги.

Чтобы быть уверенным в постоянстве количества адсорбированной влаги катализатором во время реакции мы производили перио-

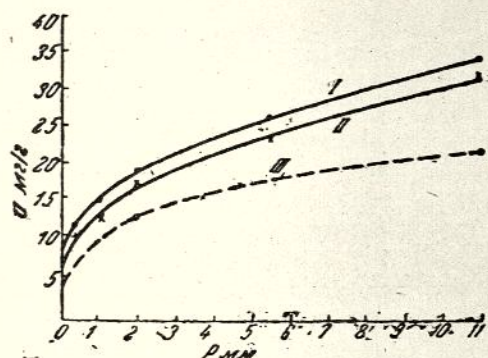


Рис. 3. Адсорбция паров H_2O при
I. 30° C; II. 40° C; III. 50° C

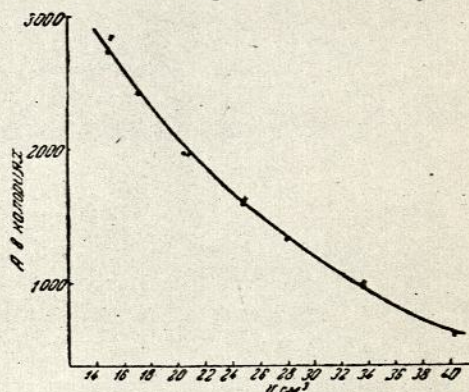


Рис. 4. Адсорбция паров воды при
● — 30° C; × — 40° C; ○ — 50° C

дические взвешивания реакционной трубки. Вместо медной трубки мы применяли в данном случае тонкую стеклянную и нашли, что количество адсорбированной катализатором влаги до начала реакции практически сохраняется и во время реакции.

Активность катализатора

Во всех опытах применялась смесь воздух—окись углерода с содержанием 0,5% CO . (Эта концентрация являлась оптимальной при работе по принятому нами методу. Большие концентрации ведут к заметному разогреванию катализатора, а получение смесей с малым процентным содержанием CO представляет значительные трудности в отношении точности дозировки окиси углерода.)

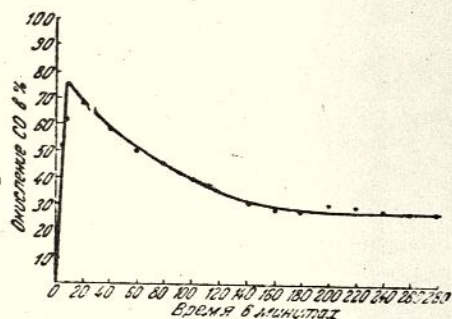


Рис. 5.

Перед началом опыта газовая смесь направлялась помимо катализатора в анализатор для проверки исходной концентрации CO . Затем включался катализатор и производились отсчеты на гальванометре через каждые 5 мин. На рис. 5 представлена в качестве примера одна из получаемых при этом кривых.

Как видно из графика, в первый период после пуска окиси углерода наблюдается более эффективная работа гопкалита, чем при наступлении стационарного состояния реакции. Подобные кривые мы получали всякий раз независимо от того, протекала ли реакция во влажном или сухом воздухе. Аналогичный ход процесса описан в работе Матье-Леви¹.

Не вдаваясь в разбор этого явления, мы отметим только, что падение активности в первый период реакции вызвано частичным

разрушением катализатора, происходящим вследствие восстановления части MnO_2 окисью углерода. Повидимому, катализатор содержит участки двух типов, из которых одни легко разрушаются в процессе реакции с CO , другие же — более медленно. Последний и обуславливает стационарное состояние катализатора, ясно видимое на рис. 5. Сказать что-либо вполне определенное о падении активности в первый период реакции сейчас трудно, так как сам механизм катализа окисления с CO перекисью марганца далеко не ясен. Рогинский и Зельдович¹² применили к этому процессу схему, выдвинутую нами для объяснения одного явления, обнаруженного при гидрировании этилена на металлической платине. Нами было найдено, что водород, адсорбированный платиновой чернью, теряет способность реагировать с этиленом. Чтобы объяснить это явление, мы предположили, что водород адсорбируется на платине в две стадии. В первую стадию происходит образование нестабильного, реакцеспособного комплекса, который может либо соединиться с этиленом, либо перейти в стабильный продукт, уже не способный к реакции гидрирования. Применение этой схемы к случаю окисления CO на MnO_2 нам кажется мало оправданным, так как оно не опирается на какие-либо экспериментальные данные.

Во всех случаях, когда речь идет об активности катализатора, мы приводим данные стационарного состояния процесса.

Порядок реакции

Применяемый нами термический способ определения количества непрореагировавшей окиси углерода не позволял менять ее концентрацию в значительных пределах. Поэтому для определения порядка реакции нами был проведен ряд опытов со слоями гопкалита различной высоты.

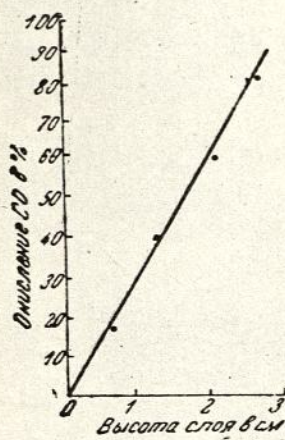


Рис. 6. Гопкалит, приготовленный в лаборатории

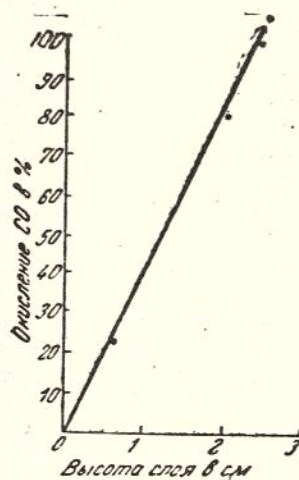


Рис. 7. Американский гопкалит MSA

При постоянной скорости газовой смеси время соприкосновения газа с катализатором пропорционально высоте слоя. Таким образом, найдя зависимость количества окисленной CO от высоты слоя, мы тем самым определяем зависимость от времени, в течение которого

шел процесс. Как видно из рис. 6 и 7, зависимость между количеством прореагировавшей СО и временем взаимодействия линейна, что говорит о том, что данная реакция протекает согласно нулевому порядку. Исходя из сказанного, мы принимали за меру активности процент прореагировавшей СО, который при нулевом порядке реакции пропорционален константе скорости.

Нулевой порядок был найден для обоих изученных нами образцов гопкалита: 1) двухкомпонентного катализатора состава 70% MnO_2 и 30% CuO и 2) американского гопкалита фирмы MSA.

Теплота активации

Для определения температурного коэффициента были проведены опыты при 30, 20, 0 и -10°C и высоте слоя в 1,1 см. При сравнении констант скорости реакции для различных температур необходимо учесть, что с повышением температуры в реакционной трубке увеличивается и линейная скорость газа и, следовательно, сокращается время его соприкосновения с катализатором.

Время соприкосновения газа с катализатором определяется из формулы

$$t = \frac{lS\alpha}{v},$$

где l — высота слоя катализатора, S — сечение реакционной трубки в квадратных сантиметрах, α — часть объема, не заполненная катализатором, и v — скорость тока газа в кубических сантиметрах в 1 минуту. Зависимость v от температуры выражается следующим образом:

$$v = v_0 \frac{T}{293},$$

так как реометр, которым контролировалась скорость газовой смеси, был прокалиброван при 293°K .

Следовательно, время пребывания газа над катализатором равно

$$t = \frac{l \cdot S \cdot \alpha \cdot 293}{Tv_0}. \quad (1)$$

Для слоя в 1 см и температуры опыта в 293°K , принимая $\alpha = 0,5$, мы получим в нашем случае $t = 0,001'$.

Константа скорости реакции нулевого порядка выразится следующим равенством:

$$k = \frac{v_0 \cdot x \cdot T}{l\alpha S \cdot 293A}, \quad (2)$$

откуда теплота активации может быть определена по формуле

$$E = \frac{\ln \frac{x_1 T_1}{x_2 T_2}}{\frac{1}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}, \quad (3)$$

где через x_1 и x_2 обозначены соответственно каталитические эффективности при температурах опыта T_1 и T_2 , выраженных в $^{\circ}\text{K}$.

ТАБЛИЦА 2

Название образца гопкалита	Температура опыта в $^{\circ}\text{K}$	$\frac{1}{T} 10^4$	k	E Среднее значение
1. Двухкомпонентный гопкалит 70% $\text{MnO}_2 + 30\%$ CuO	303	33,0	114,4	5210 кал
	293	34,1	100,0	
	273	36,6	51,68	
	263	38,0	36,11	
2. Гопкалит MSA	303	33,0	236,4	6320 кал
	293	34,1	159,3	
	273	36,6	78,87	

В табл. 2 и на рис. 8 даны зависимости k от температуры.

Как видно из таблицы, для исследованного двухкомпонентного гопкалита, полученного по методу Фрезера, E равно 5210 кал, а для

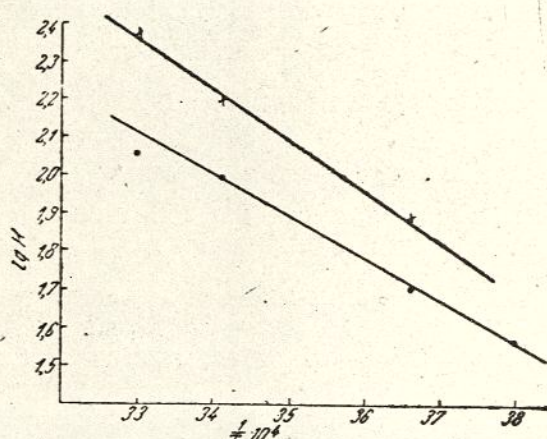


Рис. 8. ● — лабораторный препарат;
× Американский образец MSA

образца MSA — 6320 кал. Рогинский и Зельдович, пользуясь данными Лемба и Вейля⁹, работавшими также с гопкалитом фирмы MSA, нашли значение $E = 6700$ кал, что близко совпадает с полученными нами результатами.

Повидимому, для различных образцов гопкалита значение колеблется в некоторых пределах. Аналогичные колебания в теплотах активации наблюдал Эккель¹⁴ для реакции окисления CO на различных препаратах окиси железа.

Отравление гопкалита парами воды

Отравление двухкомпонентного гопкалита парами воды было детально изучено Лембом и Вейлем⁹, проводившими исследование также в динамических условиях.

Лемб и Вейль показали, что полное отравление гопкалита наступает, независимо от температуры опыта, при содержании на его поверхности 12% адсорбированной влаги. Из полученных ими результатов следует, что при всех изученных температурах реакцию окисления СО катализирует только вполне определенная и постоянная часть поверхности, так как повышение температуры не вызывает появления новых дополнительных активных участков.

Главным недостатком работы этих авторов является то, что применяемое ими количество катализатора давало не только в отсутствии, но даже при довольно значительных количествах поглощенной влаги 100% окисления СО. Следовательно, сравнение активностей можно было произвести только при почти полном отравлении каталитически активной поверхности. В наших опытах по отравлению всегда брались такие количества катализатора, которые при самой высокой из применяемых нами температур и в токе сухой газовой смеси давали бы неполное окисление СО. Такое ведение опыта позволяло нам производить сравнение активности образцов при любых температурах заполнения поверхности влагой. Определение каталитической эффективности гопкалита, особенно отравленного влагой, дает не всегда точно воспроизводимые результаты, что вызвано, вероятно, неполной однородностью препаратов. Поэтому при установлении какой-либо закономерности мы проводили всегда по несколько опытов и для каждой точки было взято их среднее значение.

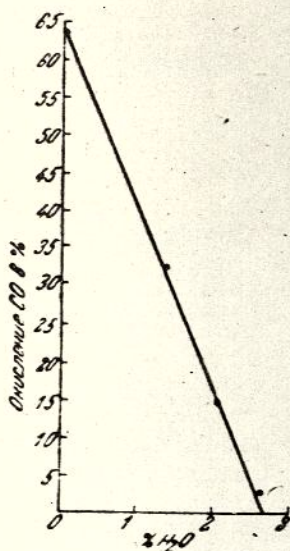


Рис. 9.

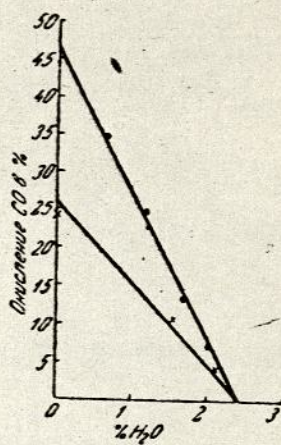


Рис. 10. ● — окисление при 30° С; × — окисление при 20° С

На рис. 9 представлена зависимость между количеством адсорбированной влаги на поверхности гопкалита и его каталитической эффективностью, которая, как видно, линейно падает с увеличением

процентного содержания поглощенной H_2O в образце. На рис. 10 даны подобные же результаты, полученные на двухкомпонентном гопкалите, при двух температурах. Из рис. 10 следует, что падение активности по мере заполнения поверхности сохраняет свой линейный характер независимо от температуры, причем полное отравление катализатора наступает для различных температур при одном и том же количестве сорбированной влаги. Далее следует, что энергия активации не меняется по мере увеличения количества H_2O на поверхности гопкалита, так как из подобия фигур следует (рис. 10), что $\frac{k_{30}}{k_{20}}$ сохраняет свое постоянное значение до наступления момента полного отравления.

В изученном нами случае отпадают возражения, сделанные в первой части этой статьи в отношении работы Русселя, так как отравление влагой является вполне обратимым процессом, и распределение H_2O на поверхности катализатора должно идти согласно адсорбционной активности отдельных участков. Следовательно, если предположение о симбатности между каталитической активностью и адсорбционной способностью отдельных участков поверхности верно, то на основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что поверхность гопкалита, обеспечивающая стационарное состояние реакции, является однородной в каталитическом отношении.

Несколько другую картину дает отравление американского образца гопкалита MSA. Зависимость активности от количества адсорбированной воды выражается в данном случае ломаной линией, состоящей из двух прямых, аналогично тому, как это имеет место при отравлении угля в реакции паро-ортопревращения водорода. Следовательно, гопкалит MSA содержит два рода активных участков.

Повидимому, катализатор может иметь на своей поверхности очень ограниченное число конфигураций атомов или молекул, обладающих каталитической активностью. Относится ли это заключение только к ограниченному числу катализаторов или ко всем катализаторам вообще, сказать в настоящее время нельзя из-за недостатка данных.

Интересно отметить, что поверхность гопкалита обладает очень ограниченным числом типов участков не только с каталитической, но и с адсорбционной точки зрения.

Мы измерили дифференциальные теплоты смачивания водой одного образца гопкалита и нашли два рода участков. Измерения велись путем определения теплот смачивания образцов гопкалита, предварительно оводненных до определенного процента влажности. На рис. 11 дана зависимость теплоты смачивания гопкалита от количества адсорбированной им воды.

Найденные дифференциальные теплоты смачивания соответствуют 7200 и 500 кал/моль H_2O . Промежуточные значения, как ясно видно из рис. 11, отсутствуют.

К сожалению, теплота смачивания была определена не на том же

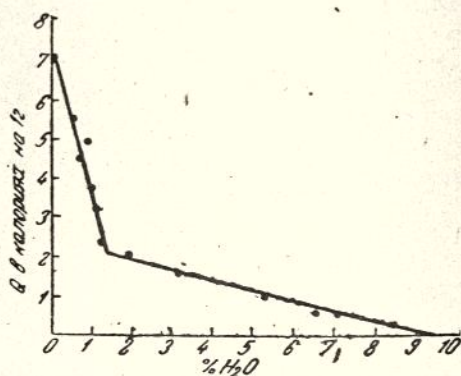


Рис. 11.

самом образце гопкалита, на котором изучалось отравление. Это не дает возможности проводить количественного сравнения обоих результатов. В данном случае можно с определенностью констатировать наличие на поверхности гопкалита только двух типов участков с сильно различными тепловыми эффектами смачивания.

Выводы

1. Реакция окисления СО на поверхности гопкалита является реакцией нулевого порядка по отношению к окиси углерода.

2. Процесс окисления СО на поверхности гопкалита делится на два периода.

В первый период наблюдается повышенная активность, обусловленная, повидимому, окислением СО за счет кислорода MnO_2 и необратимого разрушения последнего. Во второй же период идет нормальный процесс окисления окиси углерода молекулярным кислородом.

3. Теплота активации для каталитического процесса окисления СО колеблется для различных образцов гопкалита в пределах от 5000 до 7000 кал.

4. Увеличение количества адсорбированной влаги на поверхности гопкалита влечет за собой линейное падение его активности, причем полное отравление катализатора наступает независимо от температуры, при поглощении им 2,7% H_2O .

5. Определение теплот смачивания гопкалита показывает, что его поверхность распадается на два рода участков с постоянными значениями дифференциальных теплот смачивания, равными соответственно 7200 и 500 кал/моль H_2O .

Москва
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова,
Лаборатория адсорбционного
катализа

Поступило в редакцию
8 декабря 1936 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. Taylor, Proc. Roy. Soc. (A) 108, 105, 1925.
2. Rease a. Stewart, J. Am. Chem. Soc., 48, 1235, 1925.
3. E. Maxted, J. Chem. Soc., 117, 1501, 1920; 121, 1760, 1922; 127, 73, 1925.
4. J. A. Almquist a. S. A. Black, J. Am. Chem. Soc., 48, 2318, 1926.
5. P. S. Emmett and S. Brunauer, J. Am. Chem. Soc., 52, 2682, 1930.
6. W. Russel a. L. Ghering, J. Am. Chem. Soc., 57, 2544, 1935.
7. R. Burstein u. Kaschtanow, Acta physicochimica URSS, 1, 465, 1934.
8. W. A. Whithsell a. J. C. W. Frazer, J. Am. Chem. Soc., 45, 2741, 1923.
9. A. Lamb a. W. Veil, J. Am. Chem. Soc., 47, 123, 1925.
10. S. H. Katz, D. A. Reynolds, A. W. Frevert a. J. A. Bloomfield, "A Carbon Monoxide Recorder and Alarm", Trch. Pap. Bureau of Mines N 335, 35, 1926.
11. L. S. Mathien-Levy et M. Gemoso, Bull. Soc. Chim. de France [4]—53, 1039, 1933.
12. S. Roginsky u. Zeldowitsch, Acta Physicochimica URSS, 1, 1600, 1934.
13. B. Bruns u. R. Ablesowa, Acta Physicochimica URSS, 1, 80, 1934.
14. J. Eckell, Z. Elektrochem., 38, 918, 1932.
15. Ray a. Ganguly, Trans. Faraday Soc., 30, 993, 1934.