# О ТЕПЛОТАХ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА НА ПЛАТИНЕ. I

*Л. Майдановская* и *Б. Брунс*

На неоднородность поверхности катализатора указывает целый ряд работ как по газовой адсорбции на твердых поверхностях, так и по химическим реакциям на них.

Еще Лэнгмюр[1] выдвинул представление о неоднородности каталитической поверхности. Затем это представление было развито Тэйлором[2,3], указавшим на то, что атомы на поверхности металла обладают валентными связями, которые не полностью насыщены рядом лежащими атомами.

Одним из основных факторов, приведших исследователей к представлению о неоднородной поверхности, является действие ядов на каталитические реакции. Так, Тэйлор и другие исследователи обратили внимание на то, что даже незначительные количества каталитических ядов, значительно меньшие, чем это нужно для покрытия всей поверхности катализатора мономолекулярным слоем, могут совершенно подавить активность катализатора. Можно предположить, что адсорбция яда протекает таким образом, что в первую очередь насыщаются наиболее ненасыщенные и поэтому особенно активные атомы. Этим, обычно, и объясняется резкое уменьшение каталитической активности, вызываемое иногда очень незначительным количеством яда, причем последующие количества яда, введенные в катализатор, снижают активность значительно меньше, чем первые порции.

Пиз и Стюарт[4] установили, что при прибавлении 0,03 *см*$^3$ окиси углерода к медному катализатору, способному адсорбировать 1 *см*$^3$ водорода, его каталитическая активность для восстановления окиси углерода до метана падает до 10% нормальной величины. Из этого опыта можно вывести заключение о том, что не каждый участок поверхности, способный адсорбировать водород, способен также вызывать и гидрогенизацию.

Работы, посвященные изучению зависимости между количеством отравителя, находящегося на поверхности катализатора, и его активностью, можно разбить на две группы.

К первой относятся те работы, которые приводят к выводу о неоднородности катализирующей поверхности, как, например, работа Пиза[5], изучавшего отравление меди окисью углерода при реакции гидрирования этилена.

Ко второй группе следует отнести работы, в которых авторы нашли линейную зависимость между количеством отравителя на поверхности катализатора и его активностью. Примерами таких исследований могут служить работы Макстедта[7], Бурштейна[8, 9] и Шурмовской[6], обнаружившие на катализирующей поверхности не более одного-двух типов каталитически активных участков.

Интересные данные, указывающие на неоднородность поверхности платиновой черни, дает работа Эршлера[10], который исследовал влияние отравителя $As_2O_3$ на адсорбционную способность платинированного платинового электрода. Маленькие дозы $As_2O_3$, безусловно, не покрывшие электрод мономолекулярным слоем, сильно отравляли поверхность. При отравлении гладкого платинового элек-

Scanned by TapScanner

трода мышьяком емкость его в области водородной адсорбции резко уменьшалась, и окисление электрода начиналось при более катодных потенциалах. Поляризационная кривая начинала менять форму при адсорбции менее $4 \cdot 10^{-9}$ *г* As на 1 *см*$^2$ поверхности платины, что составляет примерно 1/30 моноатомного слоя.

Другим доказательством неоднородности поверхности катализаторов являлось изменение теплот адсорбции при увеличивающемся количестве адсорбированного вещества. В этой области, так же как и при прогрессивном отравлении катализаторов, данные, полученные различными исследователями, сильно отличаются друг от друга.

Над определением теплот адсорбции работало много исследователей, как, например, Тэйлор, Фрилинг, Уорд, Кистяковский, Шваб, Биб и др. Биб[11] при изучении теплоты адсорбции водорода и окиси углерода на меди нашел, что теплота адсорбции не зависит от количества газа, адсорбированного поверхностью. Найденные им значения теплот адсорбции водорода на меди равны 12—13 000 *кал*. Россель[12] тоже не нашел значительного изменения теплоты адсорбции с увеличением адсорбции кислорода на никеле.

Уорд[13] при определении теплоты адсорбции водорода на меди пришел к таким же выводам. Он нашел для определенного образца металла значение этого теплового эффекта равным 33 000 *кал*. на 1 *моль* адсорбированного водорода. При этом можно было повторять адсорбцию и десорбцию в течение продолжительного времени, и эта величина не снижалась. Однако, если металл подвергался обработке при 150°, то в новой серии опытов наблюдалось уменьшение теплоты адсорбции, повидимому, вследствие спекания адсорбента. После ряда последовательных обработок молекулярная теплота адсорбции падала до 12 750, 11 900, 9 800 и 8 600 *кал*. Однако при каждом изменении поверхности адсорбента все же получалась линейная зависимость теплот адсорбции от полного количества адсорбированного вещества.

Аналогичные результаты были получены Макстедом и Хасид[14] и Макстедом и Мун[15] для водорода на платине. Адсорбция проводилась в обоих случаях при комнатной температуре, с 12 *г* в первом случае и с 16,57 *г* во втором случае платиновой черни, которая предварительно обезгаживалась при 100° в течение 12 час. В обоих случаях были получены постоянные значения теплот адсорбции, т. е. 17 000 — 18 000 *кал* на 1 *г/моль* водорода, независимо от количества предварительно адсорбированного газа.

Однако в то время, как эти авторы наблюдали постоянство теплот адсорбции при увеличении адсорбированного количества газа, другие работы указывают на изменение теплот адсорбции с изменением адсорбированного газа. Кроме того, ряд авторов наблюдал рост теплот адсорбции при первых количествах адсорбированного газа, а затем падение их по мере дальнейшего увеличения концентрации газа на поверхности, т. е. наличие максимума на кривой: теплота адсорбции — количество адсорбированного газа. Так, Фрилинг[16] нашел, что дифференциальный тепловой эффект адсорбции водорода на никеле растет от низших значений до максимума в 30 000 *кал* на 1 *моль* адсорбированного водорода по мере увеличения содержания водорода на металле. При дальнейшем увеличении количества адсорбированного водорода эта величина начинает падать.

Такую же форму кривой для зависимости дифференциального теплового эффекта адсорбции от количества адсорбированного газа, именно — наличие максимума, получили Тэйлор и Кистяковский[17] для водорода на меди. Максимальный тепловой эффект адсорбции оказался равным около 18 000 *кал* на 1 *моль*.

Scanned by TapScanner

В последующей своей работе Тэйлор, Кистяковский и Перри[18] высказали ряд соображений по поводу возможных ошибок при работе с калориметром.

Позднее Швабом и Бреннеке[19] была дана подробная критика экспериментальных работ, в которых при измерениях дифференциальных теплот адсорбции были получены кривые с максимумом. Ими было показано, что такие кривые могли получаться в результате ошибок эксперимента.

Флосдорф и Кистяковский[20], изучавшие теплоты адсорбции $H_2$, $O_2$ и паров воды на платиновой черни, приготовленной различным образом, и на цинк-хромовом катализаторе, показали, что теплоты адсорбции зависят от адсорбционной способности приготовленного окисла. Теплоты адсорбции для платиновой черни изменяются с 33 000 *кал* до 3 000 — 4 000 *кал*. Тепловая обработка катализатора, как и способ его приготовления, изменяют его теплоту адсорбции.

Гарнер и Кингман[21] показали, что теплоты адсорбции не дают максимума, но дифференциальная теплота адсорбции постепенно падает с увеличением концентрации газа на поверхности. Гарнер и Кингман производили измерения для водорода на катализаторах окисного типа.

Из приведенного краткого обзора работ по дифференциальным теплотам адсорбции газов на металлах видно, что, даже работая с одними и теми же объектами, разные авторы находили совершенно различные зависимости теплот адсорбции от заполнения поверхности. Так, для системы водород — медь Уорд[13] нашел постоянные значения теплот адсорбции в то время, как Тэйлор и Кистяковский получили очень сложную зависимость дифференциальных теплот от заполнения поверхности.

Существенным недостатком многих работ является то, что при работе калориметрическим методом нельзя выдерживать продолжительное время газ в соприкосновении с поверхностью. Многие авторы производили измерения в течение 5 — 15 мин. За такой короткий промежуток времени нельзя достичь равновесного распределения адсорбированного газа по участкам различной активности. Если допустить, что перераспределение адсорбированных молекул между участками различной активности идет медленно, то весьма вероятно, что в первый момент адсорбции мы получаем тепловой эффект, представляющий собой некоторое среднее значение для участков различной активности. На такое объяснение наводят описанные выше данные Уорда[13]. Допустим, что Уорд на образцах меди, подвергнутых инактивации путем прогревания, действительно измерял истинные значения теплот адсорбции, и, следовательно, каждый образец имел однородную поверхность. В таком случае мы придем к выводу, что при нагревании меди исчезают более активные участки и на их место появляются менее активные, причем такой переход происходит каждый раз полностью. Такое объяснение кажется нам очень мало правдоподобным, и к нему нет надобности прибегать, если допустить, что при прямом (калориметрическом) определении теплот адсорбции мы получаем только среднее значение для разных типов участков.

Кроме того, при измерении теплот адсорбции калориметрическим способом (кроме бунзеновского калориметра) обычно опускают в катализатор термометр или термопару, которые вследствие закрепления в одной точке не регистрируют всего выделяющегося тепла из-за плохой теплопроводности металлических порошков.

Ввиду сказанного нам представлялось интересным произвести измерение теплот адсорбции методом, который устранял бы недо-

Scanned by TapScanner

статки прямых калориметрических определений. Таким методом является расчет теплот адсорбции из изотерм адсорбции, снятых при разных температурах. В последнем случае мы имеем возможность каждый раз выжидать установления равновесия между газом и адсорбентом. Естественно, что определения изотерм адсобрции должны производиться при температурах, соответствующих нисходящей ветви изобары активированной адсорбции.

## Экспериментальная часть

Для изучения дифференциальных теплот адсорбции указанным методом мы взяли систему водород — платина. Согласно данным Зивертса и Брунинга[22] максимум активированной адсорбции водорода на платине лежит около + 60°, и, следовательно, выше этой температуры мы можем считать адсорбцию обратимой.

Водород, полученный электролитически по способу, описанному в работе Б. Брунса и А. Н. Фрумкина[23], после очистки пропускался через ловушку с жидким воздухом и собирался в хорошо откачанный приемник, откуда по мере надобности переводился в прибор для опытов.

Для создания бо́льшей поверхности платины и придания ей стабильности при нагревании, ее нужно было нанести на подкладку, которая была бы инертна по отношению к водороду при температурах опыта. Предварительные исследования для этой цели асбеста и окиси циркония на адсорбционную способность их к водороду показали, что они способны адсорбировать водород, причем с 200 | 250° начиналась заметная активированная адсорбция. Тогда нам пришлось остановиться на более детально изученном ранее Майдановской[24] силикагеле. Силикагель обнаруживал ван-дер-Ваальсову адсорбцию с — 132° до комнатной температуры, а с 200° на нем начиналась активированная адсорбция водорода. Следовательно, в области температур от + 20 до 200° практически на силикагеле не было никакой адсорбции водорода.

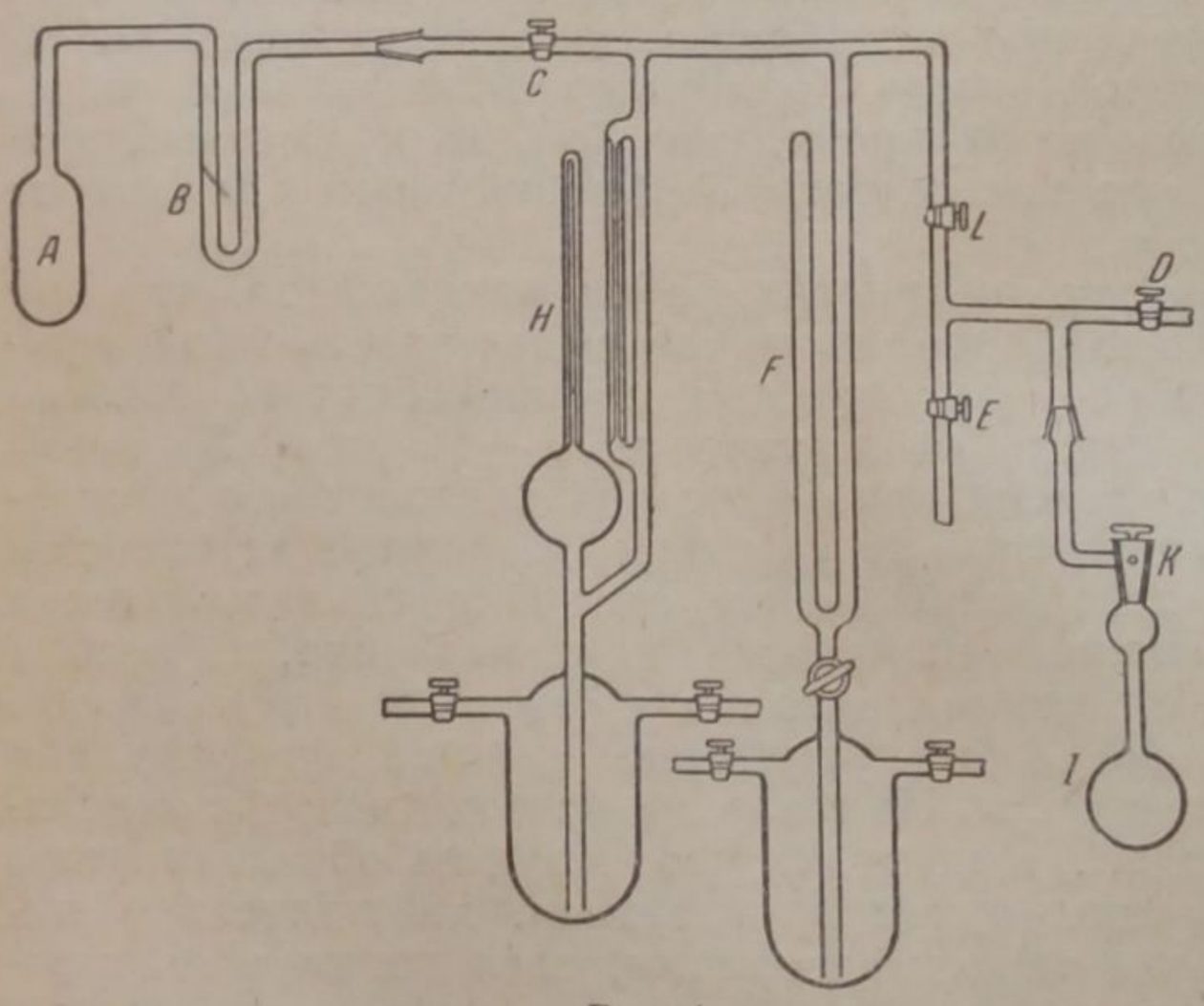


Рис. 1

Платинирование силикагеля производилось следующим образом: силикагель пропитывался четыреххлористой платиной с таким расчетом, чтобы после восстановления он содержал 10% платины, высушивался вначале в сушильном шкафу при температуре 105°, а затем прокаливался при температуре 400° и далее восстанавливался в токе водорода в течение 10 дней.

Так как силикагель чрезвычайно трудно отдает поглощенный HCl, то после такого предварительного восстановления он еще промывался декантацией водой до полного удаления ионов хлора, снова высушивался и, наконец, опять обрабатывался в токе водорода при температуре 600°. В последнем случае выделение HCl уже не наблюдалось. Вес адсорбента был равен 26,42 *г*.

Опыты велись в приборе, изображенном на рис. 1. В кварцевую колбу *A* помещался адсорбент, который откачивался при 600° в течение 12 час. Для защиты адсорбента от паров смазки и ртути на пути от реакционной колбы имелась U-образная трубка *B*, которая во время опыта всегда была погружена в жидкий воздух. По окончании откачки краны *C* и *D* закрывались, реакционная колба охлаждалась, через кран *E* в систему пускался водород, давление которого определялось обычным манометром *F* или манометром Мак-Леода *H*. Затем кран *E* закрывался, открывался кран *C*, и газ приходил в соприкосновение с адсорбентом. Количество водорода бралось с таким расчетом, чтобы после соприкосновения газа с адсорбентом при 60° конечные давления водорода практически равнялись нулю. Однако при впуске водорода в прибор некоторое количество газа оставалось не поглощенным платиной. Чтобы быть уверенным, что мы имеем дело с чистым водородом без примесей

Scanned by TapScanner

(например азота), оставшийся газ удалялся поглощением его активированным углем, находящимся в колбочке $J$, погруженной в жидкий воздух. Уголь в колбочке предварительно откачивался при 360°, после чего кран $K$ закрывался. Затем закрывался кран $C$, колбочка $J$ нагревалась до комнатной температуры, десорбированный газ измерялся манометром Мак-Леода, и прибор опять откачивался до высокого вакуума. Количество поглощенного углем газа вычиталось от газа, взятого для опыта вначале. После этого кран $L$ закрывался, открывался кран $C$, колба помещалась в баню с фосфорной кислотой [25], температура которой поддерживалась в пределах одного градуса терморегулятором. При нагревании адсорбента начиналась десорбция газа, причем прибор выдерживался при каждой температуре до установления равновесия. Начальные количества водорода были взяты в пределах от 16,64 до 8,28 $см^3$.

В табл. 1 даны результаты одного из опытов.

Так как в данном интервале температур активированная адсорбция обратима, то каждую точку изменения давления при данной температуре можно было проверить как при нагревании адсорбента, так и при его охлаждении. Проверка равновесного давления при понижении температуры адсорбента дала точно совпадающие результаты с давлением, получаемым при нагревании адсорбента. Это показывает, что адсорбции водорода на силикагеле не происходило, так как силикагель при этих температурах должен адсорбировать необратимо, поскольку максимум адсорбции водорода лежит [24] выше 500°.

Таблица 1

| Начальное давление 11,89 *мм* | |
|---|---|
| Температура в °С | Конечное давление $H_2$ в *мм* Hg |
| 108 | 0,00109 |
| 125 | 0,00316 |
| 152,5 | 0,0127 |
| 172,5 | 0,0306 |
| 191 | 0,0564 |
| 201 | 0,102 |

При нанесении на график изменения давления с температурой получались кривые, при помощи которых можно было произвести подсчет адсорбированного газа при разных температурах. Результаты подсчетов даны в табл. 2.

Таблица 2

| Температура в °С | 100 | | 120 | | 140 | | 160 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Количество газа, пущенного вначале, в миллимолях | *P* конечное давление в *мм* Hg | *A* количество адсорбированного газа в миллимолях | *P* | *A* | *P* | *A* | *P* | *A* |
| 0,373 | 0,340 | 0,365 | 0,700 | 0,357 | 1,26 | 0,344 | 2,03 | 0,326 |
| 0,299 | 0,0383 | 0,299 | 0,108 | 0,296 | 0,260 | 0,293 | 0,54 | 0,286 |
| 0,240 | 0,00568 | 0,239 | 0,0169 | 0,239 | 0,0524 | 0,238 | 0,15 | 0,236 |
| 0,217 | 0,00202 | 0,217 | 0,00598 | 0,217 | 0,0176 | 0,217 | 0,052 | 0,216 |
| 0,216 | 0,00182 | 0,216 | 0,00548 | 0,216 | 0,0154 | 0,215 | 0,040 | 0,215 |
| 0,186 | 0,00091 | 0,186 | 0,00232 | 0,186 | 0,0066 | 0,186 | 0,0138 | 0,185 |

Данные при 180 и 200° нами не были использованы, так как они не внушали доверия из-за возможной активированной адсорбции водорода на подкладке.

При нанесении на рис. 2 изменения логарифма давления с изменением логарифма количества адсорбированного газа при разных температурах мы получали ряд прямых, слегка расходящихся по мере уменьшения количеств адсорбированного газа.

Пользуясь уравнением Клаузиуса — Клапейрона

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{q}{RT^2},$$

Scanned by TapScanner

были вычислены теплоты адсорбции для ряда количеств адсорбированного газа на поверхности в интервалах температур между 100—120°, 120—140° и 140—160°. Результаты подсчетов представлены в табл. 3.

Таблица 3

| $A$ в миллимолях | Температура в °С | | | Среднее $q$ |
|---|---|---|---|---|
| | 100—120 | 120—140 | 140—160 | |
| 0,179 | 16,94 | 17,82 | 19,72 | 18,16 |
| 0,224 | 16,00 | 16,47 | 19,12 | 17,19 |
| 0,282 | 14,76 | 15,88 | 17,65 | 16,09 |
| 0,355 | 13,83 | 14,34 | 16,76 | 14,97 |

Как видно из табл. 3, теплота адсорбции водорода на платине равна 18 000—15 000 *кал* (при 120°), она слегка падает с увеличением количества адсорбированного газа приблизительно на 20%, в то время как количество адсорбированного газа возрастает вдвое.

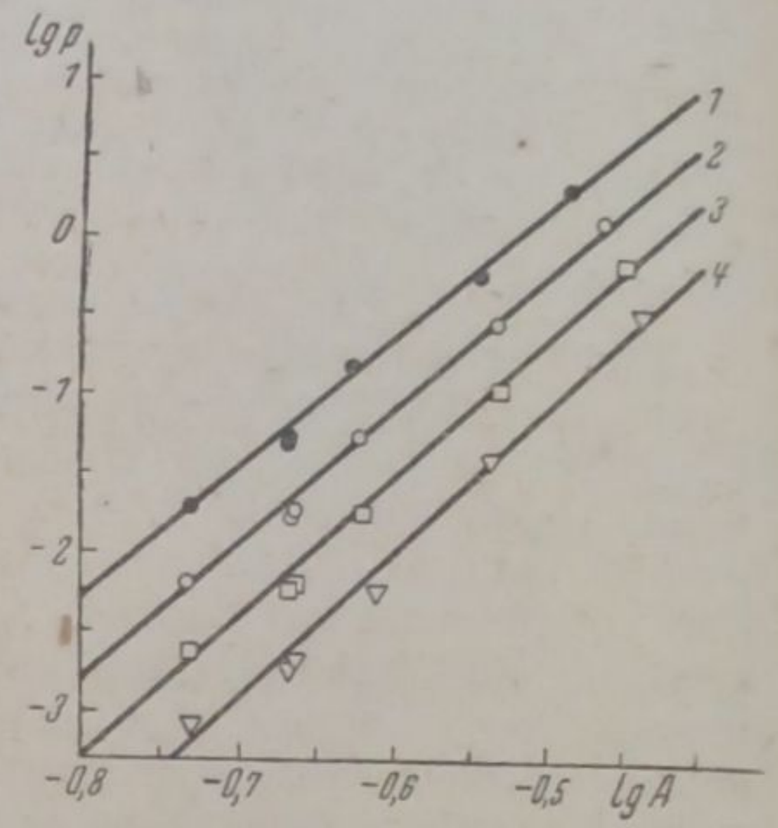


Рис. 2. Изотермы адсорбции водорода на платинированном силикагеле. *1* — при 160°; *2* — при 140°; *3* — при 120°; *4* — при 100°

В ряде работ Фрумкина и Шлыгина [26, 28] дана картина состояния поверхности платинового электрода в водных растворах. В этих работах был установлен характер зависимости между потенциалом платинированного платинового электрода и количеством сидящего на нем водорода, в различных электролитах (кривые заряжения). Оказалось, что прочность связи водорода меняется с природой электролитов. В подкисленных растворах существует интервал потенциалов, в котором поверхность электрода практически свободна от адсорбированных газов и несет только ионный двойной слой, заряд которого в этом случае полностью определяет величину скачка потенциала. Таким образом в кривой заряжения первая поднимающаяся часть кривой дает прямую связь между изменением потенциала и количеством адсорбированного газа на электроде.

Установлено, что прочность связи водорода с электродом сильно меняется при тепловой обработке электрода. Полученные кривые заряжения электрода, обработанного двухчасовым прогреванием при 40, 60, 80, 200 и 300° в атмосфере водорода, указывают на то, что спекание электрода вызывает уменьшение его общей поверхности, а при допущении неоднородности поверхности, согласно данным опытов, можно предположить, что при тепловой обработке поверхности количество участков уменьшается, но распределение их остается то же самое.

Нам представлялось интересным вычислить потенциал в зависимости от количества адсорбированного газа на платине, чтобы сравнить его с данными Фрумкина и Шлыгина, причем если бы эта зависимость оказалась одинаковой с полученной Фрумкиным и Шлыгиным, то можно было бы говорить о тождественности поверхности нашей платиновой черни с электродом указанных авторов.

С помощью уравнения

$$\varphi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_0}{p_1}$$

Scanned by TapScanner

был вычислен потенциал электрода $\varphi$ по отношению к обратимому водородному электроду при 760 *мм* давления $p_0$; $p_1$ равно равновесному давлению в системе газ — платина при температуре 20°, полученному путем экстраполяции по уравнению Клапейрона — Клаузиуса из данных табл. 3. Кроме того, мы наши значения количеств адсорбированного газа пересчитали на кулоны. Результаты подсчетов даны в табл. 4.

Таблица 4

| Миллимолей $H_2$ на 1 г адсорбента | Количество $H_2$ (эквивалент в кулонах) | $\varphi$ в $V$ |
|---|---|---|
| 0,178 | 34,35 | 0,2698 |
| 0,224 | 43,23 | 0,2390 |
| 0,282 | 54,42 | 0,2078 |
| 0,355 | 68,51 | 0,1761 |

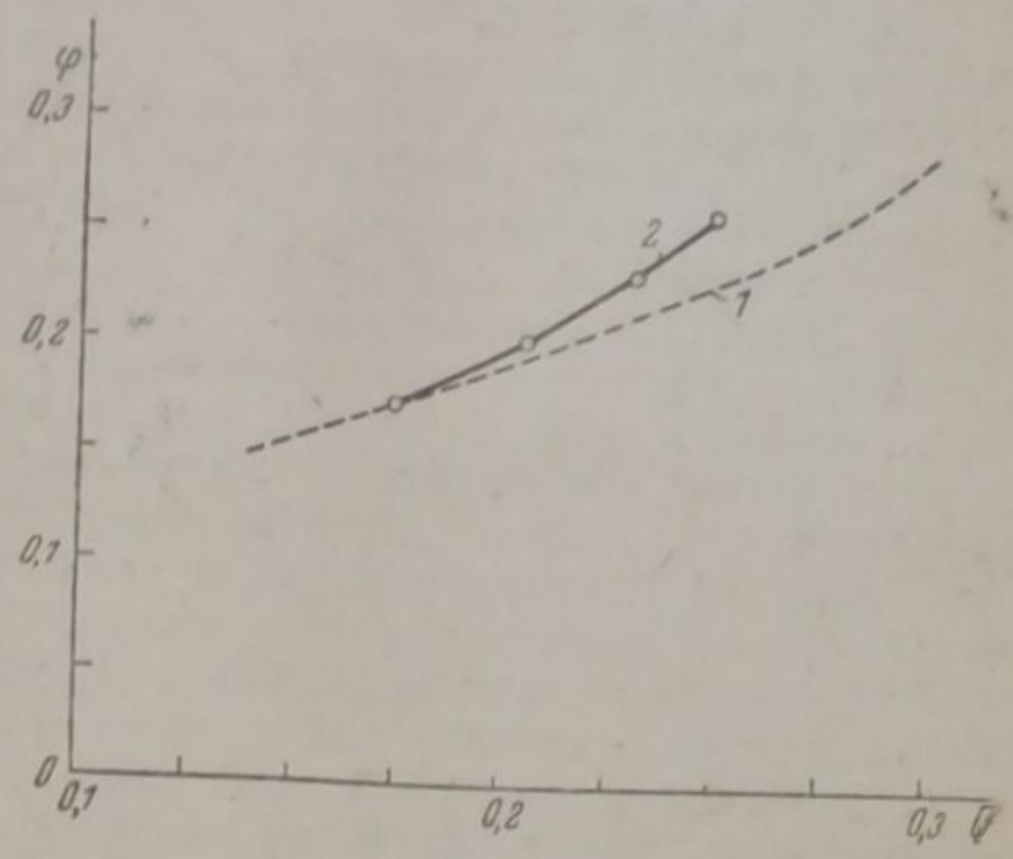


Рис. 3. Зависимость потенциала водорода от его количества на платине. *1* — данные Фрумкина и Шлыгина, *2* — данные, полученные путем пересчета из результатовнаших измерений

Чтобы сравнить наши данные с результатами Фрумкина и Шлыгина, мы заранее делаем допущение, что характер поверхности платины, изученный нами и указанными авторами, одинаков. Иначе говоря, мы предполагаем, что при одинаковом процентном заполнении поверхности в обоих случаях адсорбированный водород имеет одинаковый потенциал, и наоборот: равные потенциалы соответствуют равным долям заполнения поверхности водородом.

Общее количество водорода, находящегося на поверхности платинового электрода у Фрумкина и Шлыгина, можно считать эквивалентным количеству кулонов, затрачиваемых при анодной поляризации насыщенного водородом электрода до момента перехода кривой к кислородному потенциалу. Этот переход настолько резок, что мы не делаем здесь большой ошибки. Далее, мы берем потенциал, вычисленный нами для максимального количества адсорбированного водорода в табл. 3, и находим соответствующий потенциал на кривых Фрумкина и Шлыгина. Считая, что в данном случае мы для обеих поверхностей имеем равный процент заполнения, мы можем нанести остальные точки табл. 3 путем приведения к одной и той же шкале по оси абсцисс. На рис. 3 видно, что полученная нами зависимость между $\varphi$ и $Q$ (кулоны) не очень разнится от данных Фрумкина и Шлыгина. Если еще принять во внимание, что поляризационные кривые у названных авторов довольно сильно меняются в зависимости от состава электролита, то полученное совпадение в ходе обеих кривых можно считать удовлетворительным.

В заключение можно сделать следующие замечания.

Если вести изучение теплот адсорбции обратимым путем, когда отпадает вопрос о неравновесном распределении количеств адсорбированного газа, то для случая водород — платина получается переменная теплота адсорбции в зависимости от заполнения поверхности. Такой же метод использовали в своих работах Райдил и Баррер [29, 30]. Их данные по теплотам адсорбции водорода на угле в области ван-дер-ваальсовой адсорбции ($T = 70$ и 195° К) хорошо согласуются (1650 *кал/г моль*) с данными, полученными Дьюаром

(1600), работавшим калориметрическим способом, Титовым[32], вычислявшим теплоты адсорбции из линейных изотерм между 195 и 273° К (1700 *кал/г моль*), и Лэнгмюром[33] (получившим $q$, равное 1650 *кал/г моль*).

Для активированной адсорбции водорода на угле Баррер также получил постоянные значения теплот адсорбции (50 000 ± ±5000 *кал/г моль*) в интервале насыщения водородом поверхности от 1,1 до 3,16 $см^3$ на 5,9 *г* угля. Так как он измерял в обратимой части кривой активированной адсорбции, то имелась полная гарантия последовательного занятия участков поверхности согласно их адсорбционной способности. Таким образом Райдил и Баррер, исходя из постоянных значений теплот адсорбции, показали наличие однородной поверхности в случае адсорбции водорода на угле. Данные Гофмана[34] и Брунса и Зарубиной[35] по каталитической активности угля при проведении реакции соединения $H_2$ с $Br_2$ показали, что теплота активации не зависит от формы взятого углерода и не меняется от высокоактивного угля до цейлонского графита.

Изменение теплоты адсорбции со степенью покрытия поверхности газов еще не является доказательством неоднородности поверхности. Возможен механизм адсорбции, при котором и однородная поверхность будет давать не одинаковые теплоты адсорбции в зависимости от предварительно адсорбированного газа на поверхности.

В работах Босворта и Райдиля[33, 37] по изучению контактного потенциала при конденсации и испарении атомов калия и натрия на вольфраме было показано, что образующиеся соединения атомов калия и натрия с вольфрамом обладают значительным дипольным моментом. При большом покрытии поверхности атомами калия в результате взаимодействия диполей поверхности ослабляется связь атомов калия с поверхностью вольфрама. Если мы допустим аналогичную структуру в случае системы водород — платина, то снижение теплоты адсорбции при увеличении количества адсорбированного газа может быть объяснено также и взаимодействием дипольных групп.

## Выводы

1. Определена адсорбция водорода на платиновой черни, нанесенной на силикагель, в интервале температур от 100 до 200° при начальной концентрации газа на поверхности от 0,178 до 0,355 *мМ* $H_2$ на 1 *г* адсорбента.

2. На основании полученных данных вычислены теплоты адсорбции в зависимости от количества адсорбированного газа на платиновой черни. Теплоты адсорбции водорода изменяются от 18 000 до 15 000 *кал* при изменении количества адсорбированного водорода на данном образце платиновой черни от 0,178 до 0,355 *мМ* $H_2$.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Отдел поверхностных явлений

Поступило в редакцию
27 мая 1938 г.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., **40**, 1361, 1918.
2. H. Taylor, Proc. Roy. Soc., **A 108**, 105, 1925.
3. H. Taylor, Z. Elektrochem., **35**, 542, 1929.
4. Pease a. Stewart, J. Am. Chem. Soc., **47**, 1235, 1925.
5. Pease, J. Am. Chem. Soc., **45**, 1935, 1925.
6. Шурмовская и Брунс, Журнал физич. химии, **9**, 301, 1937.
7. Maxted, J. Chem. Soc., **117**, 1501, 1920; **121**, 1760, 1922.
8. Р. Бурштейн, Журнал физич. химии, **6**, 243, 1935.

Scanned by TapScanner

9. R. Burstein, Acta Physicochimica URSS, **1**, 465, 1934.
10. Б. Эршлер (в печати).
11. Beeb, Trans. Farad. Soc., **28**, 761, 1932.
12. Russel, J. Am. Chem. Soc., **54**, 54, 1932.
13. Word, Proc. Roy. Soc., A **133**, 506, 1931.
14. Maxted a. Hassid, J. Chem. Soc., London, **1931**, 3313.
15. Maxted a. Moon, Trans. Farad. Soc., **32**, 1375, 1936.
16. Fryling, J. Phys. Chem., **30**, 818, 1926.
17. Taylor a. Kistiakowsky, Z. physik. Chem., **125**, 341, 1927.
18. Taylor, Kistiakowsky a. Perry, J. Phys. Chem., **34**, 799, 1930.
19. Schwab u. Brenneke, Z. physik. Chem., A **16**, 19, 1932.
20. Flosdorf a. Kistiakowsky, J. Phys. Chem., **34**, 1907, 1930.
21. Garner a. Kingman, Trans. Farad. Soc., **27**, 322, 1931.
22. Sieverts u. Brunning, Z. anorg. Chem., **201**, 122, 1931.
23. B. Bruns u. A. Frumkin, Z. physik. Chem., **141**, 146, 1929.
24. Майдановская, Журнал физич. химии, **6**, 1111, 1935.
25. Christiansen a. Kung, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **28**, 194, 1936.
26. Šlygin u. A. Frumkin, Acta Physicochimica URSS, **3**, 791, 1935.
27. Šlygin u. A. Frumkin, Acta Physicochimica URSS, **4**, 911, 1936.
28. A. Frumkin u. Šlygin, Acta Physicochimica URSS, **5**, 819, 1936.
29. Barrer a. Rideal, Proc. Roy. Soc., **149**, 231, 1935.
30. Barrer, Proc. Roy. Soc., **149**, 253, 1935.
31. Dewar, Proc. Roy. Soc., **74**, 122, 1904.
32. Titov, Z. physik. Chem., **74**, 651, 1910.
33. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., **54**, 1798, 1932.
34. Hofman u. Lemke, Z. anorg. Chem., **208**, 194, 1932.
35. B. Bruns a. Zarubina, Acta Physicochimica URSS (в печати).
36. Bosworth a. Rideal, Proc. Roy. Soc., **162**, 1, 1937.
37. Bosworth, Proc. Roy. Soc., **162**, 22, 1937.



Scanned by TapScanner