



Title	ニッケルに対する水素の溶解及び吸着速度について
Author(s)	松田, 秋八
Citation	觸媒, 13, 17-28
Issue Date	1956-06
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/22505">http://hdl.handle.net/2115/22505</a>
Type	bulletin (article)
Note	原報; Original Papers
File Information	13_P17-28.pdf



[Instructions for use](#)

# ニッケルに対する水素の溶解 及び吸着速度について

松田 秋八

(北大触媒研究所)

(昭和31年3月受理)

## The Rates of Absorption and Adsorption of Hydrogen by Nickel

Akiya MATSUDA

### Abstract

The absorption rates of gaseous hydrogen into a nickel wire were measured with Pirani's gauge in a closed system by following the pressure decrease with time in the low pressure region under  $10^{-2}$  mmHg and the temperature range from  $810^{\circ}\text{C}$  down to the temperature of liquid oxygen.

In the case of true solution above  $200^{\circ}\text{C}$ , of which the equilibrium states have been investigated by Smittenberg, Sieverts and others, the rates of solution of hydrogen into nickel were experimentally well described over all reaction processes by the equation,

$$\dot{n} = k \left\{ P - \left( \frac{P_0 - P}{P_0 - P_e} \right)^2 P_e \right\},$$

where,  $\dot{n}$ —the rate of solution,  $P_0$  and  $P_e$ —the pressures at the initial and the equilibrium states, respectively,  $k$ —the rate constant.

The activation energy of the absorption rate which was derived from the temperature dependence of the rate constant  $k$ , was 7.8 Kcal/mole, a half of that of diffusion, in the temperature region from  $200^{\circ}\text{C}$  to  $480^{\circ}\text{C}$ , and zero above  $480^{\circ}\text{C}$ .

In the low temperature region from  $100^{\circ}\text{C}$  down to the temperature of liquid oxygen, the reaction kinetics of the sorption process differed from that in the high temperature region which was expressed by Zeldovich's equation of adsorption;

$$\dot{n} = \dot{n}_0 e^{-\beta q}$$

where,  $\dot{n}_0$ —the initial velocity,  $\beta$ —a constant independent of time,  $q$ —the adsorbed quantity at time  $t$ .

From the temperature dependence of  $\dot{n}_0$ , the activation energy of the adsorption of hydrogen on nickel was found to be zero within the experimental error ( $\pm 1$  Kcal), as had been suggested by Roberts and Beeck.

## 緒 言

金属粉体による気体の吸着においては、比表面積がきわめて大きいために固体内部への溶解を考慮しない例が多い。比較的詳しく溶解を吟味している管<sup>1)</sup>の各種粉体金属に対する水素の吸着研究においても Sieverts<sup>2)</sup>、及び Smittenberg<sup>3)</sup>の 200°C における溶解度の実測値を基礎にして圧倒的に吸着量が多いものとしている。然し温度の上昇と共に吸着量は急激に減少し溶解量は増大するから両者の割合は近すぎ、両者を同時に測りこんで吸着量のデータとしてゐる可能性があり、個々の場合に吟味する必要がある。特に高温において吸着熱が減少すること<sup>4)</sup>は吸熱溶解を考慮することなしには説明が困難である。

A. van Itterbeek<sup>5)</sup>が Ni 板による水素の活性化吸着の等圧線を実測し、キュリー温度附近でクニックを見出した事を報告しているがその反応熱及び吸着量の圧依存性を吟味すれば、彼の測定は吸着ではなく溶解である。

Beck<sup>6)</sup>はニッケル、鉄、タングステン等の蒸着膜による水素の吸着研究において、液体窒素の低温においても、瞬間的に完了する吸着の外に緩慢な溶解がある事を認め、此の低温溶解は 10 Kcal/mole の発熱反応であり、 $10^{-2}$  mmHg の低圧においてもニッケル対溶解水素原子数比は約 1000:1 となることを示し、この構造は close packed hexagonal であろうと推測している。

一方高温における溶解は 5.4 Kcal/mole の吸熱反応であり、その平衡量から換算すればニッケル対水素原子比は 300°C において約 10000:1 にすぎない。

かように水素はニッケルに対し広範な温度域にわたつて可逆的な溶解を示し、低温域と高温域では明かに異なつた溶解相を形成する。

又各種金属の水素電極反応において、水素を溶解する金属においては過電圧が小さく、溶解し難い金属では高い過電圧を示す事が知られている<sup>7)</sup>。

水素電極反応の過電圧機構に対し種々の見界がある現在電極における水素の溶解速度も無視できないものと考えられる<sup>8)</sup>。

各種金属に対する水素の内部拡散の現象は多く観測されているがその溶解速度に対する実測は少なく、その機構については内部拡散よりも表面過程が律速的であるとも考えられているが<sup>9), 10)</sup>まだ決定的な結論を得ていない。

以上の事情に基づいて著者はニッケルに対する水素の溶解速度を液体酸素の温度から 800°C に到る温度域において測定した結果について報告する。

## 實 験

低温において溶解と同時に吸着速度の測定の可能性をも考慮して、かなりの表面積をもたせるために多量のニッケル線を用い、水素と同封して気相圧の減少速度を測定した。低圧にお

いて数秒から数分以内に完了する圧の変化を測定するために極めて細いタングステン線を張つたピラニゲイチを使用した。資料のニッケルの熱処理を充分よく行うために並ガラス製の反応管の外に石英製の反応管を用いた。

実験資料を次に示す。

ニッケル： 直径 0.1 mm の市販のニッケル線

水素： 電解水素を脱水，脱酸素を充分よく行い，液体酸素のトラップを通したものを。

反応管： 並ガラス及び石英製

ピラニゲイチ： 直径 20  $\mu$  のタングステン線 40 cm を内径 1 cm，長さ 21 cm の並ガラス管に封じたもの。時間的遅れは 0.2 秒で数秒間に平衡に達する早い圧変化に充分追従できる。感度は  $10^{-5}$  mmHg/ $\mu$ A である。電流測定には電磁オシログラフの D 型振動子を用いた。

次に実験装置及び操作について述べる。

直径 0.1 mm，重さ 8.4 g，長さ 200 m，幾何学的表面積 0.06 m<sup>2</sup> のニッケル線を容積 110 cc の並ガラス製反応器に水素と同封し，気相圧の時間的变化を測定した。実験装置を第 1 図に示す。A は反応管，B はピラニゲイチ，B' は補償用のピラニゲイチ，U<sub>1</sub>，U<sub>2</sub> は反応管及びピラニ管にコックのグリースが来るのを防ぐために設けた液体酸素のトラップ，D は水素のガス溜め，C<sub>1</sub>，C<sub>2</sub>，C<sub>3</sub> はコック。

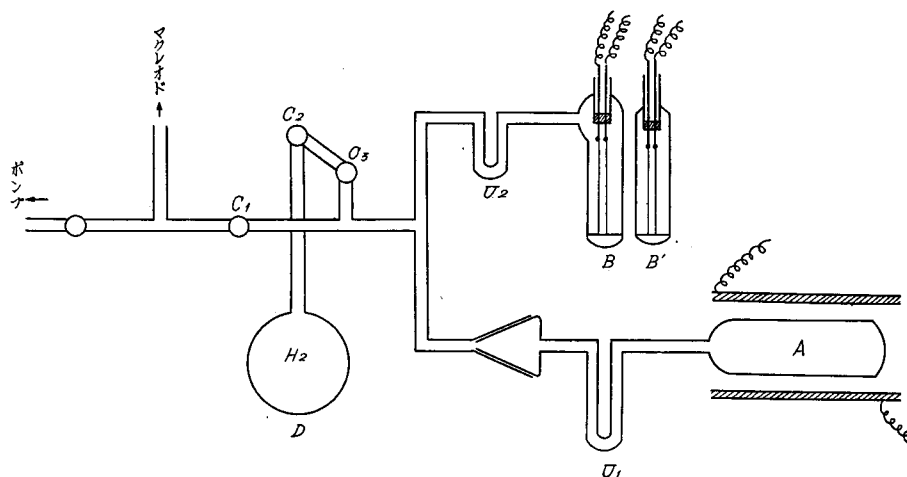


Fig. 1.

実験操作は先ず C<sub>1</sub> を開いて装置全体を  $10^{-7}$  mmHg の真空に引いたのち，反応管及びピラニ管を電気炉にて 300°C に保ち，その他の部分をガスバーナーで焙つて 5~6 時間充分ガス抜きをする。次に 30 cmHg 圧の水素でニッケル線の還元を 3 日間 300°C で行う。還元後再び 300°C でガス抜きを充分よくおこなつて反応にうつる。

反応操作を次に示す。

約 4 l の水素のガス溜  $D$  から一定圧の水素を約 20 cc の  $C_2$ ,  $C_3$  間に取り出し,  $C_1$ ,  $C_2$  を閉じ  $C_3$  を開いて反応装置に導入し, その後の圧を電磁オシロで記録する。

反応圧を  $10^{-3}$  mmHg 附近にえらんだから Knudsen 領域であり, 反応装置の温度不均一部分で圧の差異を生ずる。反応装置は, 反応温度部分の反応管 (110 cc), 液体酸素のトラップ (24 cc),  $0^\circ\text{C}$  のピラニ管をも含めた室温部分 (105 cc) よりなる。オシロの読みは  $0^\circ\text{C}$  のピラニ管の圧を示している。この読みから反応管の圧及び反応装置の気相のモル数を次のように算出した。

先ずピラニゲイジの読みと圧の関係を第 2 図に示す。  $P_1$  はマクレオドの示す圧,  $S$  はオシロの読み。此直線の傾きを  $a$  とすれば  $8 \times 10^{-3}$  mmHg 以下の低圧では直線関係を満足し次式で表わされる。

$$P_1 = aS \quad (1)$$

反応管の圧, 容積, 温度を夫々  $P$ ,  $V$ ,  $T$ , ピラニ管の夫を  $P_1$ ,  $V_1$ ,  $T_1$ , トラップを  $P_2$ ,  $V_2$ ,  $T_2$  とすれば Knudsen の式より

$$\frac{P}{\sqrt{T}} = \frac{P_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{P_2}{\sqrt{T_2}} \quad (2)$$

但し室温とピラニ管の温度  $0^\circ\text{C}$  に於ける圧の差異は無視することができるから反応装置は以上の 3 種の温度よりなるものとして扱う。(1), (2) 式より反応管の圧とオシロの読みとの関係は次の如くなる。

$$P = \sqrt{\frac{T}{T_1}} P_1 = a \sqrt{\frac{T}{T_1}} S \quad (3)$$

又ピラニの読みと反応装置内の気相のモル数  $n$  は次の関係を有する。

$$n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} + \frac{P_2 V_2}{RT_2} + \frac{PV}{RT} = \frac{1}{R} \left( \frac{V_1}{T_1} + \frac{V_2}{\sqrt{T_1 T_2}} + \frac{V}{\sqrt{T_1 T}} \right) aS \quad (4)$$

以上の関係を用いて反応管内の圧  $P$  及び反応モル数を算出する。

次に実験条件及び実験結果を示す。

### 実験 I.

$300^\circ\text{C}$  で約 1 週間水素還元を行い, 後 1 日間同温度で  $10^{-7}$  mmHg でガス抜きを行う。反

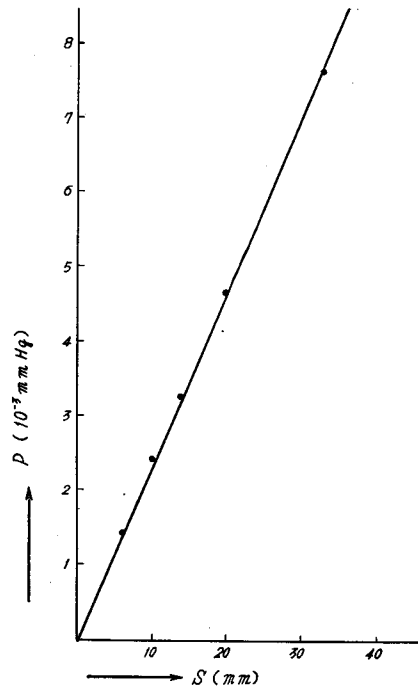


Fig. 2.

応温度域は 211~298°C, オッシロ図形はどの反応温度でも同様の傾向を有する故, 代表的な 298°C における  $P-t$  オッシロ図形を第 3 図に示す。↑の時刻に水素を導入すれば 0.4 秒位で最高圧に達し, その後 (a) 線に示す如く時間と共に直線的に圧は減少する。数分経過後も (b) 線に示す如く直線的に減少する。零線は反応の前と後とにとり

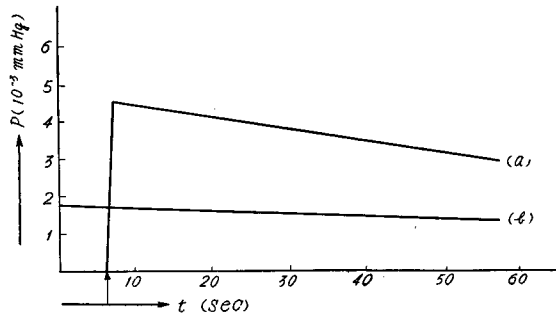


Fig. 3. 289°C

反応中に零線のずれのない事を確めた。尚ピラニの感度は毎回反応前に調べたが殆んど変わらなかつた。此図形から初速度を求め, 初期圧で割つた値を速度恒数として算出した結果を第 1 表に示す。

第 1 表

反応温度 (°C)	初期圧 (mmHg)	初速度 (mole/sec·cm <sup>2</sup> )	速度恒数 (mole/sec·cm <sup>2</sup> ·mmHg)
298	$4.37 \times 10^{-3}$	$5.91 \times 10^{-13}$	$13.52 \times 10^{-11}$
289	4.16	3.11	7.47
264	4.24	4.08	9.62
211	4.08	1.69	4.19
230	4.13	2.60	6.30
262	4.24	3.86	9.12
293	4.37	5.43	12.42

$\log k$  と  $1/T$  は第 9 図 (c) に示す如く直線関係を保ち, 活性化熱は 6.4 Kcal/mole となる。速度恒数は  $k = 3.5 \times 10^{-9} e^{-\frac{6400}{RT}}$  mole/sec·cm<sup>2</sup>·mmHg となる。

## 実験 II.

実験 I に引き続き 380°C で還元, ガス抜きを行つた後, I と同様な方法で実験を行つた。反応温度域は 329~380°C。  $P-t$  オッシロ図形の一例として 336°C のものを示す。

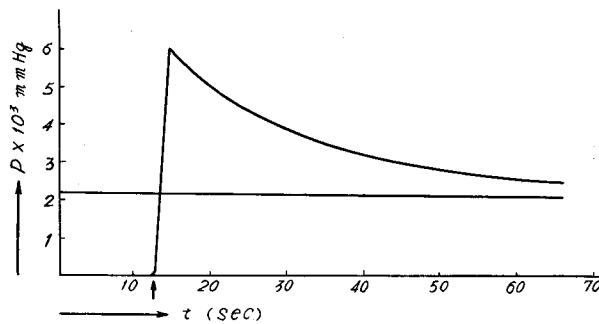


Fig. 4. 336°C

実験 I より速度は早くなり数分後にはほとんど平衡に達する。log  $k$  と  $1/T$  の関係を第 9 図 (b) に示す。活性化熱は 7.8 Kcal/mole, 速度恒数は  $k=3.2 \times 10^{-7} e^{-\frac{7800}{RT}}$  mole/sec · cm<sup>2</sup> · mmHg となる。

実験 III.

熱処理温度を 420°C に上げたときの結果を示す。その代表的  $P-t$  図形を第 5 図に示す。

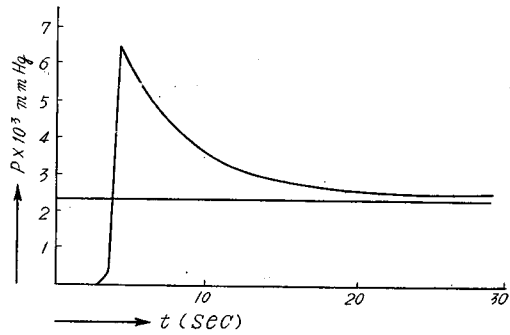


Fig. 5. 346°C

図から明かなように速度は著しく早くなり 2~3 分以内に平衡に達する。此平衡における溶解量は Smittenberg の値と同程度である。

$P-t$  曲線の切線の傾きから算出した  $\dot{n}$  と圧の関係は次の式に従う (第 6 図)。

$$\dot{n} = k \left\{ P - \left( \frac{P_0 - P}{P_0 - P_e} \right)^2 P_e \right\}$$

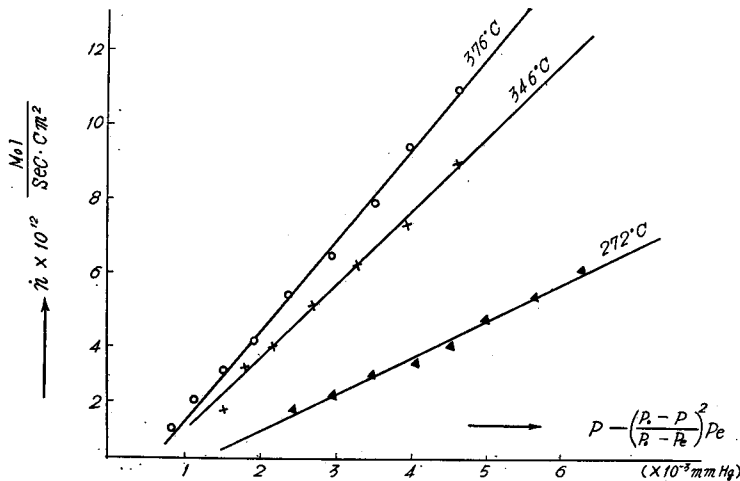


Fig. 6.

此の直線の傾きから求めた恒数  $k$  及び初期圧, 平衡圧を第 2 表に示す。

第 2 表

反応温度 (°C)	初期圧 (mmHg)	平衡圧 (mmHg)	速度恒数 (mole/sec · cm <sup>2</sup> · mmHg)	反応温度 (°C)	初期圧 (mmHg)	平衡圧 (mmHg)	速度恒数 (mole/sec · cm <sup>2</sup> · mmHg)
366	$6.04 \times 10^{-3}$	$2.23 \times 10^{-3}$	$25.2 \times 10^{-10}$	292	$5.63 \times 10^{-3}$	$2.55 \times 10^{-3}$	$13.8 \times 10^{-10}$
346	6.18	2.29	19.4	318	6.16	2.49	14.6
296	5.90	2.45	14.0	345	6.00	2.40	18.6
272	5.64	2.61	9.8	376	6.05	2.38	24.6

$\log k$  と  $1/T$  の関係は第9図の直線 (a) で示す。活性化熱は II と同じく 7.8 Kcal/mole であるが速度恒数は著しく大きくなっている。

$$k = 1 \times 10^{-6} e^{-\frac{7800}{RT}} \text{ mole/sec.cm}^2\text{-mmHg}$$

此のニッケル処理の段階で 105~12°C の低温域の反応を調べたがその結果については実験 V に記す。

以上の実験よりニッケルの熱処理温度を高めるにつれて、活性化熱は殆んど変わらないにかかわらず速度恒数が著しく飛躍的に増大する事がわかった。熱処理を徹底的に行うために並ガラス反応管を石英にかえて行つた実験を次に示す。

**実験 IV.**

熱処理及び水素還元を 950°C で行つた。此の温度ではニッケルが稍蒸発し電気炉の出口の部分の内径 1 cm の石英管の壁に長さ 1 cm のニッケルの鏡を作つたが面積、重量共に資料のニッケル線に比べて無視できる程度である。反応装置は第1図と同様である。容積は反応管液体酸素のトラップ 50 cc, 室温部 150 cc, 計 340 cc である。使用したニッケル線は前と同じく直径 0.1 mm, 重量 56 g, 幾何学的表面積 0.4 m<sup>2</sup>, ピラニゲイヂは前と同じ。反応温度は 352~816°C, 900°C 以上では石英管からガスが出るために反応温度は 816°C を上限とした。オッシュロ  $P-t$  図形の代表的例を第7図に示す。

速度はきわめて早く 500°C 以上では数秒間に平衡に達する。速度の実験式は III と同じく

$$\dot{n} = k \left\{ P - \left( \frac{P_0 - P}{P_0 - P_e} \right)^2 P_e \right\}$$

に従う (第8図)。

特に 480°C 附近を界にし低温部では速度恒数はアレニウス式に従うが 480°C 以上では一定となる。各温度における速度恒数, 初期圧, 平衡圧, 平衡溶解量, 平衡恒数を第3表に示す。

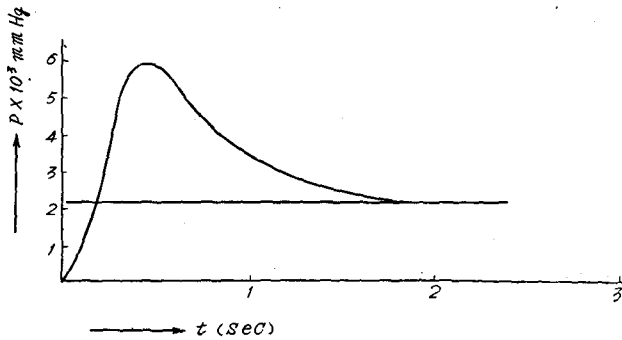


Fig. 7. 582°C

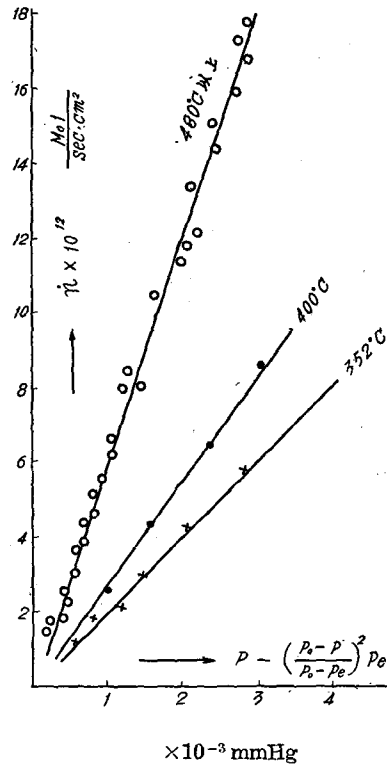


Fig. 8.



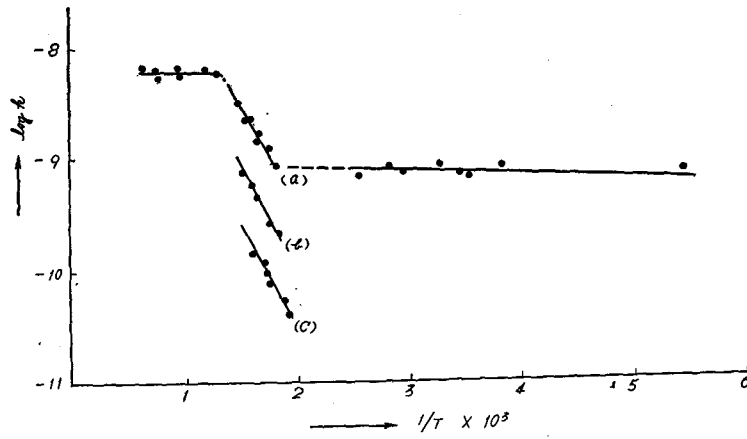


Fig. 9.

第 3 表

反応温度 (°C)	速度恒数 (mole/sec· cm <sup>2</sup> ·mmHg)	平衡溶解量 mole/56 g	平衡恒数 (mole/√mmHg)	初期圧 (mmHg)	平衡圧 (mmHg)
582	$3.8 \times 10^{-9}$	$4.04 \times 10^{-8}$	$8.92 \times 10^{-7}$	$5.95 \times 10^{-3}$	$2.16 \times 10^{-3}$
653	"	4.48	10.87	6.20	1.73
748	"	4.64	11.80	6.48	1.58
810	"	4.85	13.43	6.65	1.33
816	"	4.72	12.10	6.72	1.49
738	"	4.66	11.89	6.55	1.54
650	"	4.48	10.90	6.16	1.69
504	"	3.35	6.50	5.68	2.66
352	1.26	2.90	5.40	5.19	2.89
458	3.80	3.16	6.05	5.48	2.74
400	1.98	3.22	6.26	5.30	2.65

log  $k$  と  $1/T$  の関係を第9図(a)に示す。活性化熱を有する部分では実験 III の結果と一致するが  $480^\circ\text{C}$  以上では速度恒数は一定となる。夫々の温度域における速度恒数は次の如くなる。

$$480^\circ\text{C 以下} \quad k = 1 \times 10^{-9} e^{-\frac{7800}{RT}} \text{ mole/sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mmHg}$$

$$480^\circ\text{C 以下} \quad k = 6 \times 10^{-9} \text{ mole/sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mmHg}$$

次に第3表の溶解の平衡恒数 log  $K$  と  $1/T$  との関係を第10図に示す。

これより溶解熱は  $5.7 \text{ Kcal/mole}$  となり従来の実測結果と一致する。

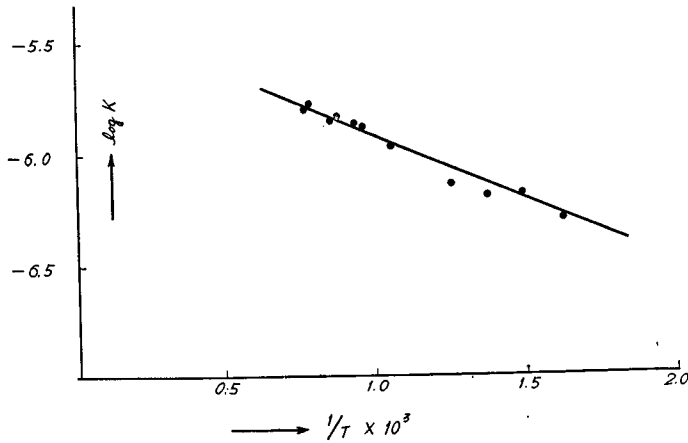


Fig. 10.

実験 V.

熱処理温度 420°C の並ガラス製反応管による実験 III に引きつづき同一資料を用いて行った 105~12°C における実験, 及び処理温度 950°C の石英反応管による実験 IV に引き続いて行った 0°C と -183°C における実験結果は同一様相を示す故ここに一括して述べる。その P-t オッシロ図形の代表例として 0°C におけるものを第 11 図に示す。

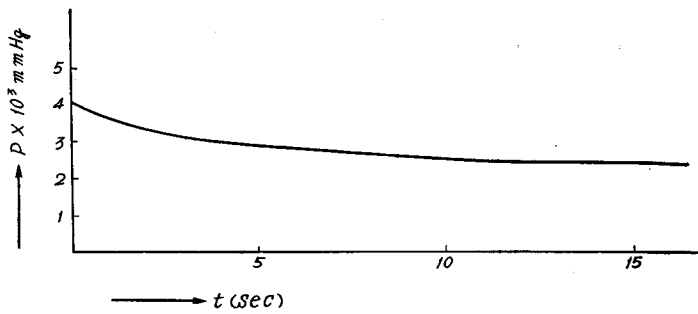


Fig. 11. 0°C

きわめて緩慢な変化で平衡点を知ることはできない。速度式は高温度域と異なつて Zeldovich の吸着速度の実験式に従う。

$$\dot{n} = \dot{n}_0 e^{-\beta q}$$

q は時刻 t における吸着量, β は時間に無関係な恒数である。上式の両辺の対数をとれば

$$\log \dot{n} = \log \dot{n}_0 - \beta q$$

$\dot{n}$ , q の実測値を用いて  $\log \dot{n} \sim q$  のグラフ図形を描けば第 12 図に示す如く直線関係を得る。

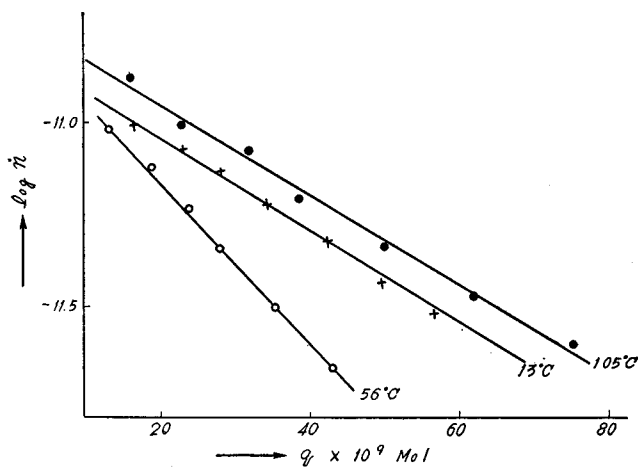


Fig. 12.

恒数  $\beta$  に関する規則性は得られなかつたが此のグラフから初速度を算出し、初期圧で割つた値を速度恒数とし第4表に示す。  $\log k$  と  $1/T$  の関係は第9図に示す如く平で此の領域における活性化熱は0である。速度恒数は

$$k = 1.4 \times 10^{-9} \text{ mole/sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mmHg}$$

となる。

第 4 表

反応温度 (°C)	初期圧 (mmHg)	初速度 (mole/sec)	速度恒数 (mole/sec·cm <sup>2</sup> ·mmHg)
13	$1.49 \times 10^{-2}$	$1.25 \times 10^{-11}$	$1.0 \times 10^{-9}$
28	1.52	2.00	1.2
56	1.60	1.95	1.1
105	1.81	1.60	0.9
63	1.63	2.00	1.1
12	1.49	1.25	1.1
0	$3.75 \times 10^{-3}$	0.50	1.3
-183	3.10	1.10	3.6

## 実験結果の討論

200°C 以上の高温域における溶解速度は実験式

$$\dot{n} = k \left\{ P - \left( \frac{P_0 - P}{P_0 - P_e} \right)^2 P_e \right\}$$

に従い、105°C 以下の領域では

$$\dot{n} = \dot{n}_0 e^{-\beta q}$$

に従う。先ず始めに高温域について論ずる。

気相の水素分子が直接表面のニッケル格子間から内部に飛びこみ解離溶解するとき、実測の速度はその正逆両反応の差とすれば上記の実験式は容易に導くことができる。今別の溶解機構として一度解離吸着を行つた表面の吸着水素原子が内部にとけこみ、而も吸着過程は平衡にありとすると速度式は次式で表わされる。

$$\dot{n} = kK \left\{ \sqrt{P} - \frac{P_0 - P}{P_0 - P_e} \sqrt{P_e} \right\}$$

$K$ は吸着の平衡恒数である。高温域では初期近傍ではピラニゲイヂの時間的おくれが或る程度影響するために  $P-t$  図形から速度を算出することができず、時間的おくれを無視できる程に速度がおそくなつた段階では此の式も又実験を記載する。何れの実験式が正しいかは初期圧を大幅にかえ、而もピラニの時間的おくれが問題にならない程に初速度のおそい  $200^\circ\text{C}$  近傍で初速度の圧依存性を実測により決める必要がある。

又内部拡散がおそく律速的である場合、拡散速度を測定している恐れはないかを調べる。

拡散速度式

$$D = \kappa \frac{1}{d} \sqrt{P} e^{-\frac{AE}{RT}}$$

を用い  $d=0.05 \text{ mm}$  とし従来実測されている  $\kappa$  の値を用い、実測の活性化熱  $7.8 \text{ Kcal/mole}$  を用いて算出すれば  $D$  の値は溶解速度の  $10\sim 100$  倍の値を得て拡散を律速的とすることはできない。拡散の実測の活性化熱は  $13\sim 15 \text{ Kcal/mole}$  で溶解の活性化熱  $7.8 \text{ Kcal/mole}$  と異なっている。従つて高温における溶解反応は表面過性が律速的であると考えられる。

尚  $480^\circ\text{C}$  附近におこる速度恒数の折れまがりについては今後の研究に待たなければならぬ。

次に  $105\sim 183^\circ\text{C}$  における Zeldovich 式に従う部分について論ずる。

Zeldovich の実験式についての理論的取扱いは二三試みられているが<sup>11)</sup> まだ決定的な解明がなされていないために恒数  $\beta$  の物理的意味も不明であり、機構を断定することはできないけれども正確な初速度  $\dot{n}_0$  の算出に利用することができる。低温度においては吸着量が増加するから初速度は吸着速度を表わすものと考えられる。此速度恒数は第9図に示す如く一定となり

$$k = 1.4 \times 10^{-9} \text{ mole/sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mmHg}$$

を与え、活性化熱は  $0$  となり、従来予想されていた結果と一致する。

低温部において容易に平衡に達しない事は吸収と吸着が同時におこつてゐることを推測させるものであるが、更に平衡量の等温線、等圧線を実験的に求める必要がある。

実験 I—IV に見られるように熱処理温度を高めるにつれて速度恒数は飛躍的に大きくなる。活性化熱は殆んど同じであるから活性化エントロピーが大きくなる事を意味し、表面の汚

染度が熱処理により減ずる事を示している。堀内の不均一系反応速度式

$$v = \kappa G \frac{kT}{h} \frac{q_{\sigma^*}^{\text{H}_2}}{p^{\text{H}_2}} \theta_{\sigma^*(0)}$$

を用い実測の活性化熱を用い振動項部分を1とおいて  $G$  を算出すれば実験 I で  $3 \times 10^{12}$ , 実験 III 及び IV で  $1 \times 10^{14}$  となる。 $G$  は  $10^{15}$  の大きさであるから石英管を用いた熱処理によつて尚表面は或る程度汚染されているものと考えられる。資料の汚染度が大きいときに溶解速度が著しく小さいことからして、吸着の平衡決定に困難な所謂吸着の第二次過程は粉体資料が汚染されているために生ずる緩慢な溶解と考えられる。従つて粉体を用いる場合は此の事に留意しなければならない。

此研究に当つて有益な御指導を賜つた触媒研究所長堀内教授に厚く感謝申上げる。

### 要 約

水素圧  $10^{-3}$  mmHg 附近におけるニッケルによる水素の溶解速度を  $816 \sim -183^\circ\text{C}$  において実測した結果次の事を見出した。

1.  $200^\circ\text{C}$  以上の高温域における溶解は表面過程が律速的である。
2.  $480^\circ\text{C}$  を界にして高温部では活性化熱は 0 であり低温部では  $7.8 \text{ Kcal/mole}$  を与える。
3.  $105^\circ\text{C}$  以下の低温部では Zeldovich の実験式に従う。
4. 吸着の活性化熱は 0 である。

### 文 献

- 1) 菅孝男・伊豆トキ, 触媒, 第4輯, 28, 1948.
- 2) Sieverts, Z. Phys. Chem. 77, 611, 1911.
- 3) Smittenberg, Rec. Trav. Phys. 53, 1065, 1934.
- 4) 菅孝男・伊豆トキ, 触媒, 第4輯, 28, 1948.
- 5) A. Itterbeek, Ann. vert de Phys. 18, 135, 1943.
- 6) Beeck, Advances in Catalysis Vol. II.
- 7) Smith, Hydrogen in Metals, p. 148.
- 8) Vert and Tverdovsky, J. Phys. Chem. (USSR), 28, 317, 1954.
- 9) Wagner, Z. Phys. Chem, 159, 459, 1932.
- 10) Rideal, Proc. Roy. Soc. 153A, 89, 1936.
- 11) H. A. Taylor and N. Thon, J. A. C. S. 74, 4169, 1952.