



Title	
Author(s)	
Citation	JOURNAL OF THE RESEARCH INSTITUTE FOR CATALYSIS HOKKAIDO UNIVERSITY, 13(3), 196-208
Issue Date	1966-02
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/24802
Type	bulletin (article)
File Information	13(3)_P196-208.pdf



[Instructions for use](#)

АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА, ОКИСИ УГЛЕРОДА, ЭТИЛЕНА И АЗОТА НА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ И ПРИРОДА ОБРАЗУЮЩИХСЯ АДСОРБЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ

Н. Н. Кавтарадзе^{*}

(Received August 21, 1965)^{**}

Изучение взаимодействия газов с металлами на границе раздела фаз необходимо для установления природы ряда поверхностных явлений и процессов¹⁻³, которые могут быть вызваны различными причинами³⁻¹¹.

Молекулы газов, сближаясь с поверхностью тел, в частности металлов, на расстоянии 10^{-6} – 10^{-7} см испытывают те же воздействия, возбуждения и изменения, которые наблюдаются и при взаимодействии молекул между собой вследствие электростатической индукции и дисперсионного эффекта. В результате подобного взаимодействия они не отражаются упруго от поверхности, а остаются на ней некоторое время, прежде чем вернуться в объем⁸⁻¹². Это приводит к превышению концентрации газа на поверхности по сравнению с газовой фазой, т.е. к адсорбции.

Физическая адсорбция молекул несложных веществ на гладкой поверхности тел в широкой области температур и давлений практически мгновенна, и ее равновесное состояние, с точностью до 0,1% при давлениях 10^{-2} –1 мм рт. ст., устанавливается за 10^{-5} – 10^{-8} сек^{12,13}. Энергия адсорбции, особенно если она обусловлена дисперсионными силами, близка к теплоте испарения или сублимации адсорбата.

Молекулы газов, претерпев в процессе физического взаимодействия с поверхностными атомами, ионами или радикалами, образующими границу раздела фаз, большее или меньшее возмущение и сблизившись с ними на расстоянии $\sim(1-2) \cdot 10^{-8}$ см, оказываются в области проявления близкодействующих химических сил. Здесь возможно изменение и перераспределение плотности заряда внешних электронных оболочек частиц¹⁴, перекрытие оболочек и, наконец, образование разнообразных химических связей путем обобществления валентных электронов взаимодействующих тел. Протекание этого последовательного ряда превращений адсор-

^{*}) Институт Физической химии АН СССР.

^{**}) В статье излагается содержание докладов, сделанных автором в Университетах Хоккайдо (Саппоро), Киото, Токио и Токийском Технологическом Институте.

Адсорбция Водорода Окиси Углерода Этилена и Азота на Переходных Металлах

бирова́нной молекулы—от возникновения адсорбционных комплексов, подобных молекулярным соединениям, до образования более или менее прочных поверхностных соединений,—зависит от индивидуальных свойств взаимодействующих веществ. Поэтому поглощение газа, обязанное такому роду взаимодействия, называют специфической или химической адсорбцией.

Хемосорбция и поверхностные соединения, в частности на металлах, открыты давно¹⁶⁻¹⁸, но долгое время они оставались малоизученными¹⁹; Их систематическое исследование началось лишь последние 15 лет. В этом посильное участие приняли и мы. Полученные экспериментальные результаты и некоторые суждения, высказанные на их основании²⁰⁻²⁶, излагаются в нашем сообщении.

Нами была изучена адсорбция H_2 , C_2H_4 , CO , O_2 , N_2 , Kr , и Xe на Cr , Fe , Co , Ni , Ru , Rh , Pd , Pt , Cu , Ag , Au , Zn , Cd и In , а также реакционная способность некоторых поверхностных соединений при температурах от -196 до $200^\circ C$. Адсорбция газов обычно исследовалась на слоях металлов, конденсированных при $(1-2) \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст., при давлениях от 10^{-6} до $4 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., а инфракрасные спектры поглощения—на металлах, нанесенных на SiO_2 или тонкодисперсную Al_2O_3 при давлениях от 10^{-6} до 10 мм рт. ст.²⁴). Аппаратура, методы приготовления образцов и результаты изучения их структуры и свойств, а также порядок проведения эксперимента описаны нами в статьях^{25,26}).

Мы нашли, что взаимодействие молекул газов с поверхностными атомами металлов протекает либо практически мгновенно, подобно физической адсорбции, либо крайне быстро, и что оно может проявляться в двух качественно различных видах химической адсорбции³⁴⁻³⁷). Их особенности можно охарактеризовать на примере адсорбции водорода или окиси углерода.

1. Адсорбция газов на металлах в изученной области температур и давлений может быть качественно однородной и полностью обратимой; ее суммарная величина при давлении $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. и $200^\circ C$ достаточна для заполнения лишь нескольких процентов поверхности. В отличие от чисто физической адсорбции она наблюдается и выше критической температуры конденсации газа. Так адсорбируются H_2 , N_2 , C_2H_4 и другие изученные олефины на металлах 11-14-го рядов развернутой формы периодической системы Д. И. Менделеева³⁹), а также CO на металлах 12-14-го рядов⁴⁰). Учитывая, что адсорбция наблюдается выше критических температур H_2 , N_2 , C_2H_4 и CO , соответственно равных $-252,8$; $-147,1$; $9,5$ и $-118,8^\circ C$, и в области очень низких давлений, ее нельзя

Н. Н. Кавтарадзе

отнести к вандерваальсовой адсорбции. Но она не имеет и типичных признаков хемосорбции: химического превращения адсорбируемых газов (исключая орто-пара-конверсию H_2) и образования более или менее прочных поверхностных соединений. Вероятно, в этом случае наблюдается некоторая переходная форма адсорбции, которая, однако, в силу своей специфичности и близости к обратимой химической адсорбции H_2 и CO на металлах 1-10-го (а для CO и 11-го) рядов имеет также в общем химическую природу. Такую адсорбцию можно назвать хемосорбцией первого рода.

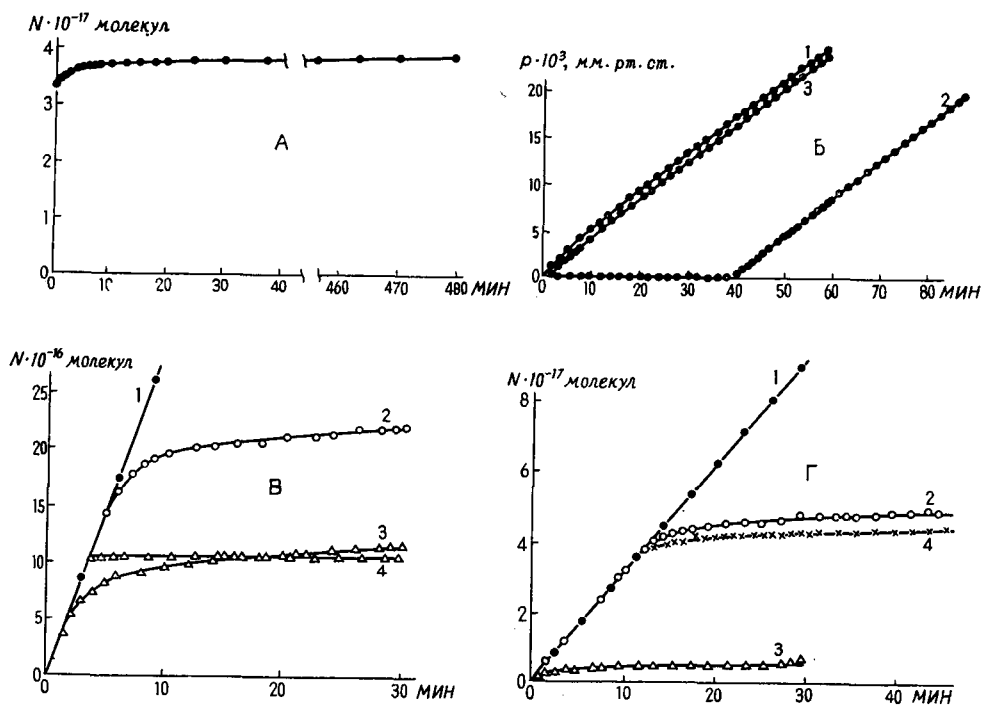


Рис. 1. Адсорбция газов: а) Кинетика адсорбции H_2 при -196° на слое Ni (толщиной 1460 \AA), конденсированном при $0^\circ C$; б) Кинетика адсорбции H_2 при -190° на слое Ni (толщиной 440 \AA):

1-натекание в пустой реактор; 2-в реактор; со слоем 3-повторное натекание после откачки;

в) Кинетика адсорбции CO при -196° на слое Pd (толщиной 1160 \AA) 1-натекание в пустой реактор; 2-суммарная адсорбция; 3-обратимая адсорбция и 4-прочная адсорбция;

г) Кинетика адсорбции CO при -78° на слое Pd толщииной 2640 \AA : 1-натекание в пустой реактор, 2-суммарная, 3-обратимая и 4-прочная адсорбция.

Адсорбция Водорода Окиси Углерода Этилена и Азота на Переходных Металлах

2. К хемосорбции второго рода можно отнести частично или полностью необратимую адсорбцию, суммарная величина которой при низких или умеренно повышенных температурах и малых давлениях настолько велика, что достаточна для полного или значительного заполнения поверхности металла моноатомарным или молекулярным. слоем. Адсорбционный слой во многих случаях неоднороден и состоит из прочной и слабой обратимых частей.

Суммарная адсорбция газов и ее прочная часть протекают крайне быстро даже при -196°C (рис. 1): ее обратимая часть наблюдается при всех изученных температурах после завершения прочной адсорбции и протекает практически мгновенно (рис. 2). Ее величина в случае всех изученных газов при давлении, равном 10^{-6} мм рт. ст. с ростом температуры уменьшается, а при давлении 10^{-2} – 10^{-1} мм рт. ст. в случае H_2 (возможно, и в случае CO) может проходить через максимум^{41,42}). Суммарное поглощение CO и N_2 на всех изученных металлах не зависит от последовательности изменения температуры, поскольку кривые адсорбции, следуя от низких (-196°C) к высоким температурам и снова к низким, хорошо воспроизводятся; это свидетельствует о равновесном характере адсорбции. В случае H_2 хемосорбция также равновесна, но осложнена вероятно растворением газа в металлах: Ni , Fe и т. п.^{38,43}). Поэтому кривые

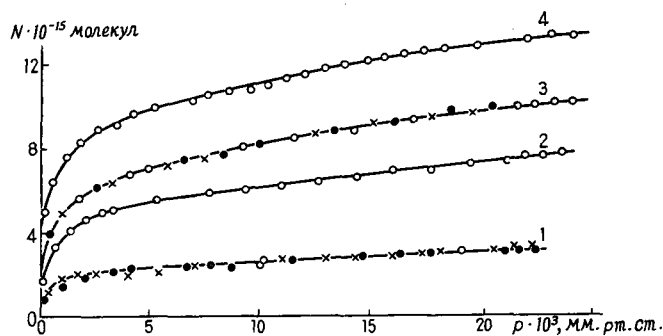


Рис. 2. Обратимая адсорбция CO на слое Pd (толщиной 1160 \AA) при 1–1 (-78°), 2– 0° , 3– 50° и 4– 100° .

суммарного поглощения водорода у них совпадают при последовательном изменении температуры от $+100^{\circ}\text{C}$ до -196°C и в обратном порядке, но не совпадают при изменении температуры от -196° до $+100^{\circ}\text{C}$ и обратно (рис. 3.)

Прочная адсорбция максимальна при -196°C и, очевидно, при более низких температурах; она достаточна для полного или значительного

Н. Н. Кавтарадзе

заполнения поверхности моноатомарным или молекулярным слоем газа. Ее доля в суммарном поглощении газа и абсолютная величина уменьшаются с ростом температуры. Зависимость ее от давления, в изученной намп области, практически не наблюдается.

Количество слабо и обратимо адсорбированных молекул резко зависит от давления и температуры, и этот вид адсорбции обнаруживается уже при давлениях $\leq 10^{-6}$ мм рт. ст. При давлении $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. это количество очень мало при любых температурах, но при давлениях 10^{-1} – 10 мм рт. ст. оно увеличивается с ростом температуры; величина предела насыщения^{37,38)} повышается (рис. 2). Приведенные изотермы обратимой хемосорбции, так же как и изотермы физической адсорбции, с ростом температуры снижаются³⁸⁾.

Полученные данные и литературные сведения позволяют заключить, что к рассматриваемому виду хемосорбции относится адсорбция H_2 , CO , N_2 , C_2H_4 и олефинов на всех металлах 1–10-го рядов периодической системы, исключая адсорбцию N_2 на платиновых металлах. По отношению к адсорбции CO в эту группу входят также Cu , Ag , Au , а по отношению O -все элементы 1–14-го рядов. Адсорбционный слой C_2H_4 при $-196^\circ C$ также состоит из прочно и обратимо адсорбированных частей, однако обратимая адсорбция при этой температуре в основном обязана проявлению вандерваальсовых сил и ее величина резко уменьшается с повышением температуры до -78 и $0^\circ C$. Величина прочной адсорбции при этом остается неизменной. Выше $0^\circ C$ поверхностные соединения этилена разрушаются: состав возникающих продуктов зависит от природы металла.

Расчеты показали, что начальная часть изотерм обратимой адсорбции H_2 и CO на металлах 8-й группы и хrome, а также O_2 на Ag находится в логарифмической зависимости от давления: $N = k \lg P$ ³⁸⁾, а вторая часть следует уравнению Ленгмюра. На этом основании были рассчитаны приведенные изотермы и вычислены теплоты обратимой адсорбции H_2 и CO ^{43,44)}. Теплоты обратимой адсорбции H_2 на Ni достигают при -78 и $0^\circ C$ соответственно 5 и 9 ккал/моль, а CO на Pd при 0 и $50^\circ C$: 8–10 ккал/моль. Большие величины теплот, соответствующие теплотам образования химических соединений, явно говорят о химической природе обратимой адсорбции H_2 , CO и O_2 на исследованных металлах.

Сопоставляя минимальные значения теплот обратимой адсорбции H_2 и CO на Ni , Pd и подобных им металлах, достигающие, по нашим расчетам, 2–4 ккал/моль при завершении заполнения поверхности, с наличием обратимой адсорбции этих газов выше их критической температуры

Адсорбция Водорода Окиси Углерода Этилена и Азота на Переходных Металлах

на металлах подгрупп Cu, Zn, In, можно заметить переход от явно к менее заметно выраженному химическому характеру обратимой адсорбции, это обстоятельство мы также принимали во внимание при обсуждении природы хемосорбции первого рода.

На основе наших и литературных данных^{30,31)}, а также данных о

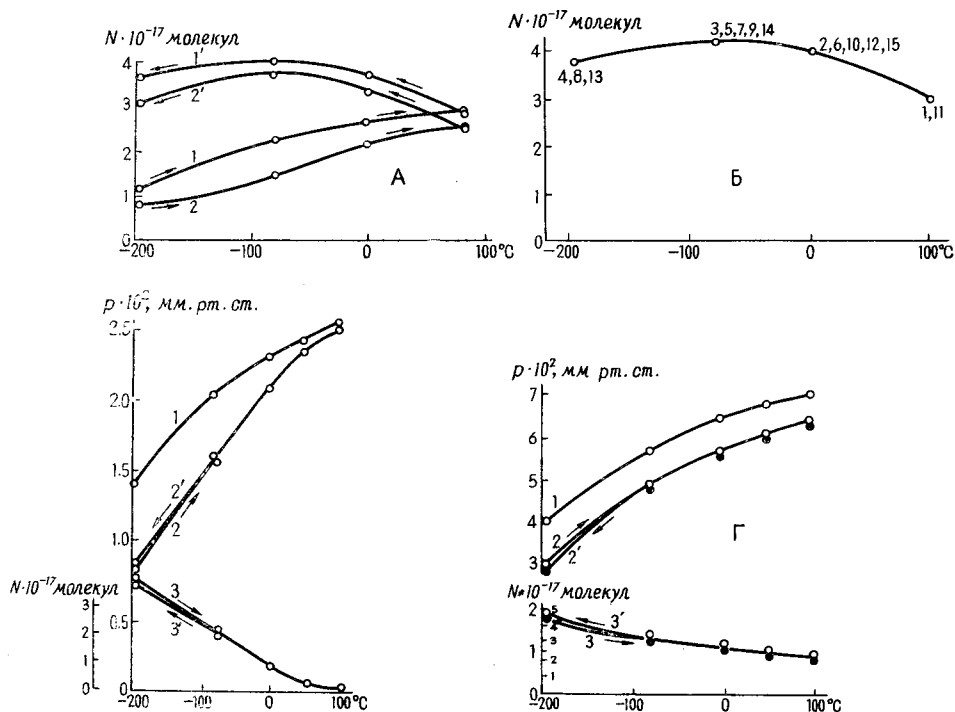


Рис. 3. Зависимость поглощения газов от последовательности изменения температуры: а-сорбция H_2 (при постоянном количестве его в системе) слоем Ni (толщиной 1670 Å) при изменении температуры от -100° до 80° и обратно. 1 и 1'-сорбция Ni прогревом при 150° в вакууме $2 \cdot 10^{-7}$ мм. рт. ст.: 2 и 2'-сорбция тем же слоем, но прогревом в H_2 ($P=2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) и откаченном при 150° до $2 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст.: б-сорбция H_2 слоем Ni (толщиной 2310 Å, прогревом при 150° и откаченном до $2 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст.) при изменении температуры от 100° до -196° и обратно. в-адсорбция CO (при постоянном количестве ее в системе) на слое Cu (толщиной 1930 Å), прогревом при 150° : 1-калибровочная кривая изменения давления CO; 2 и 2'-изменение давления CO в присутствии слоя Cu; 3 и 3'-адсорбция CO на Cu; г-адсорбция CO (при постоянном ее количестве в системе) слоем Pd (толщиной 510 Å): 1-калибровочная кривая изменения давления CO; 1 и 2'-изменение давления CO в присутствии Pd; 3 и 3'-адсорбция CO на Pd.

Н. Н. Кавтарадзе

величине поверхности Ni, измеренной по адсорбции Kr, и количестве H₂, адсорбируемого на ней при -196°C³⁴⁻³⁷), можно заключить, что прочно и слабо адсорбированные части слоя состоят соответственно из атомарной

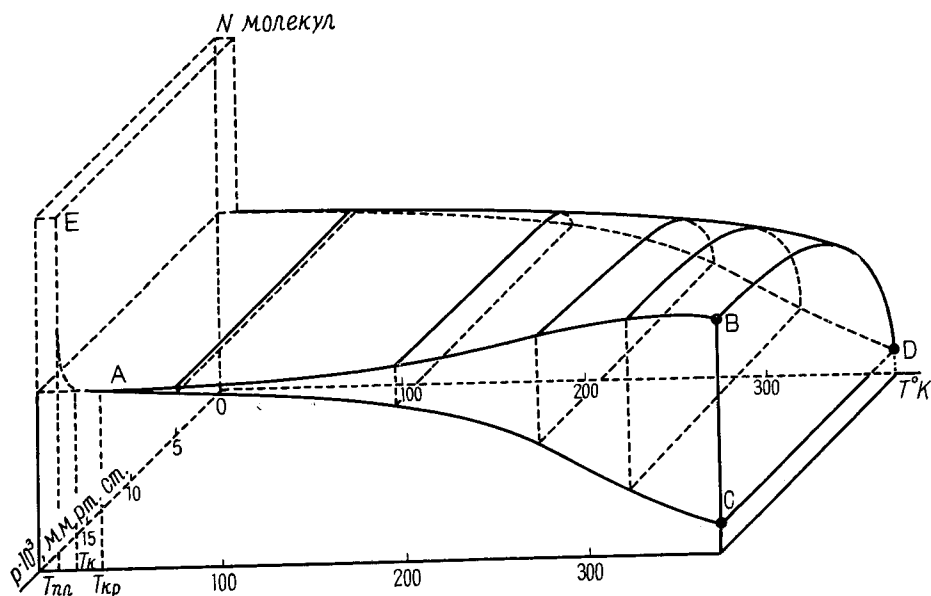
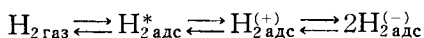


Рис. 4. Схема адсорбции H₂ на Ni: АВ- суммарная адсорбция ($N_{\Sigma} = N_a + N_m$); АС- атомарная (прочная) адсорбция (N_a); ВД- изотерма молекулярной (обратимой) хемосорбции N_m ; АЕ- ван-дер-ваальсова адсорбция; Т- температура плавления H₂ = -262°, Т_к = температура кипения H₂ = 252,8°, Т_{кр} = критическая температура H₂ = 239,9.



и молекулярной форм хемосорбированного водорода (рис. 4) и что процесс адсорбции складывается из следующих стадий³⁸⁻⁴³:

Рассматривая адсорбцию H₂ как частный случай хемосорбции газов на металлах⁴⁵ можно было предположить, что закономерности хемосорбции H₂, установленные экспериментально и обоснованные термодинамически, свойственны и другим газам^{41,44-46}. К этому же выводу приводят некоторые теоретические положения (например, принцип Франка-Кондона^{47,48}), экспериментальные результаты ряда исследователей^{30-33,37-54}, а также и наши данные, полученные при изучении адсорбции окиси углерода на металлах⁵⁵⁻⁵⁹. Согласно принципу Франка-Кондона, возбуждение электрона является очень быстрым процессом по сравнению с часто-

Адсорбция Водорода Окиси Углерода Этилена и Азота на Переходных Металлах

той колебания ядер, а потому кратковременный переход в молекуле непосредственно не влияет ни на положение, ни на момент ядер. Отсюда следует, что в начале химического взаимодействия может быть кратковременная оттяжка электронов молекулярных орбит в сторону поверхностных атомов металла вплоть до перекрытия с их валентными электронными орбитами и образования слабой одноэлектронной связи. Так как при такого рода кратковременном квантово-механическом взаимодействии, проявляющемся в виде слабой обратимой хемосорбции, положение ядер не успевает измениться, то молекулы газа в образовавшемся двойном электрическом слое являются положительным концом диполя (условно $M^{(-)} \dots G_2^{(+)}$). Разумность этого заключения подтверждается результатами изучения влияния адсорбции газов на контактную разность потенциалов; они показывают, что во всех случаях молекулы обратимо хемосорбированных газов, в том числе и атомы инертных газов, являются положительным концом диполя "металл-газ"²⁹⁻³³.

Исходя из предложенного механизма хемосорбции H_2 , мы смогли найти зависимость заполнения поверхности атомарно хемосорбированным водородом от температуры⁴³⁻⁴⁵, рассчитать теплоты прочной хемосорбции, установить их зависимость от доли заполнения поверхности (θ_a). При $\theta_a = 1/2$ для Pt, Ni, Fe и Cr они соответственно равны: 25,5; 27,0; 36,6; 39,8 ккал/моль (рис. 5). Теплоты прочной хемосорбции CO на металлах

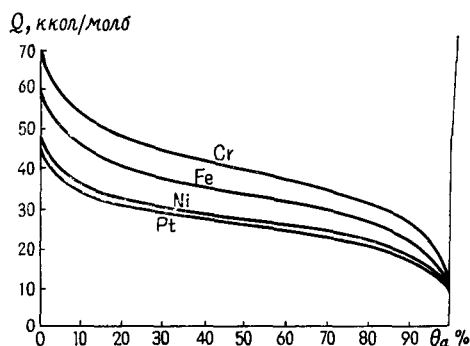


Рис. 5. Дифференциальные теплоты атомарной (прочной) адсорбции H_2 на Cr, Fe, Ni, и Pt.

пока трудно рассчитать, так как она, с учетом всех мыслимых вариантов, выдвигаемых исследователями, может быть обусловлена примерно шестью формами поверхностных соединений⁶⁹.

Имеющиеся в литературе данные о спектрах CO, прочно хемосорбированной на Fe, Rh и других металлах^{27,28}, а также результаты нашего

Н. Н. Кавтарадзе

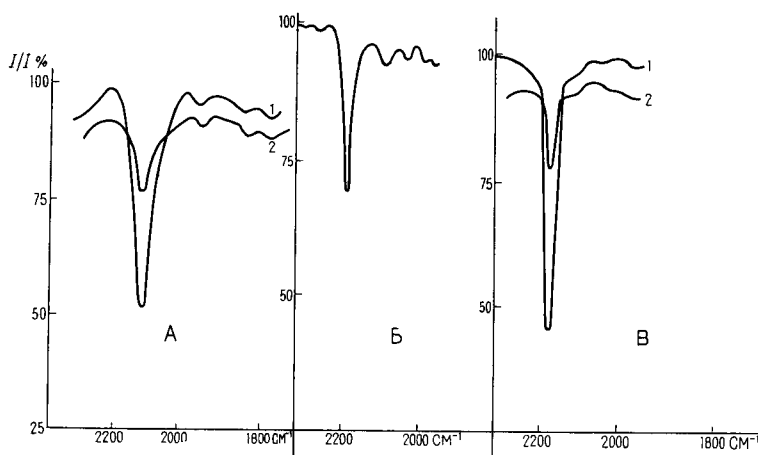


Рис. 6. ИК-спектры CO, адсорбированной при -150° на металлах подгруппы меди;

а) на Cu (1- $P_{CO}=1,3$ и 2- $P_{CO}=10^{-5}$ мм рт. ст.);

б) на Ag ($P_{CO}=1,3$ мм рт. ст.); в) на Au (1- $P_{CO}=1,3$ и 2- $P_{CO}=10^{-5}$ мм рт. ст.).

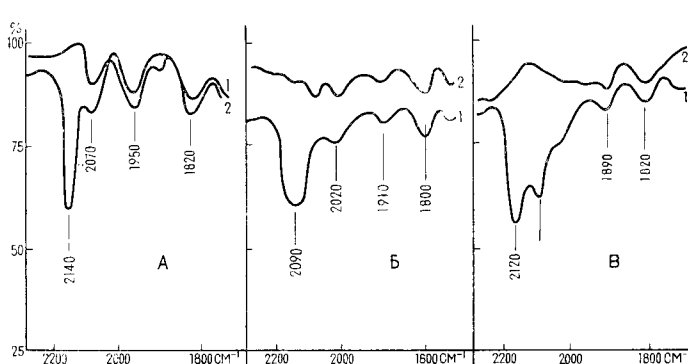


Рис. 7. ИК-спектры CO, адсорбированной на одном и том же образце кобальта, нанесенном на Al_2O_3 :

а) $T=-150^{\circ}$; б) $T=-60^{\circ}$; в) $T=30^{\circ}$; 1- $P_{CO}=1,3$ и 2- $P_{CO}=10^{-5}$ мм рт. ст.

изучения спектров CO, адсорбированной на Ru, Rh, Pd Co^{24,55-57}) (рис. 6-8) выявляют полосы поглощения, которые можно приписать “линейной” и “мостиковой” структурам⁵⁰⁻⁵⁴). Учитывая, что при адсорбции CO на Ru, Rh, Pd, Pt, Fe, Co, Ni, Cu, Ag и Au наряду с прочной адсорбцией имеет место и обратимая хемосорбция, мы заключили, что в спектрах хемосорбированной окиси углерода должна быть еще одна полоса, характерная

Адсорбция Водорода Окиси Углерода Этилена и Азота на Переходных Металлах

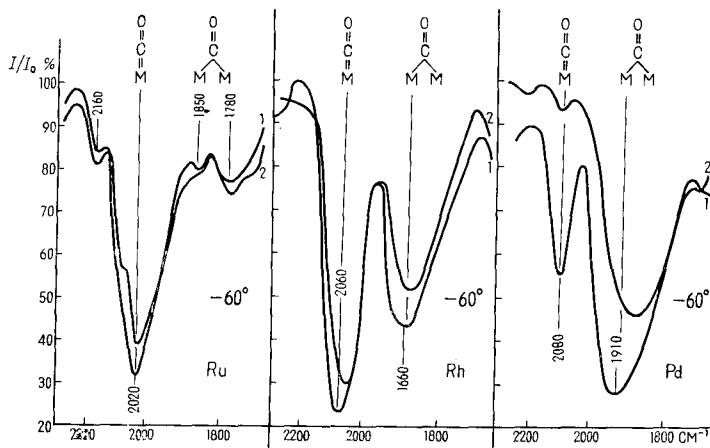
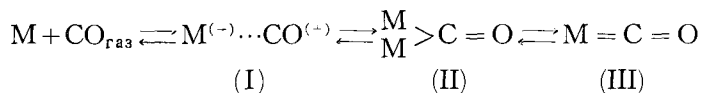


Рис. 8. ИК-спектры CO, адсорбированной на рутении, родии и палладии при -60° : 1- $P_{CO}=1$ и 2- $P_{CO}=10^{-5}$ мм рт. ст. (По осям ординат отложено пропускание в %).

сорбции CO эта полоса должна появляться и усиливаться с ростом давления газа. Изучение спектров CO, адсорбированной на Cu, Ag, Au и Co, подтвердило этот вывод⁽⁵⁷⁻⁵⁹⁾ (рис. 6). Результаты изучения НК спектров^(23-5, 55-59) привели нас к следующему механизму адсорбции CO на металлах:



для нее и связанная с образованием слабой (условно одноэлектронной) связи: $M^{(-)} \dots CO^{(+)}$ ⁽³⁹⁾. В соответствии с особенностями обратимой хемо-

Учитывая наличие в спектре CO, прочно хемосорбированной на Cu, Ag и Au, одной лишь полосы, притом характерной для линейной (III) структуры^(58, 59), можно полагать, что форма II в предложенном механизме в некоторых случаях крайне неустойчива или практически отсутствует. Опираясь на изложенные результаты и известные литературные сведения, мы считаем возможным предложить общую схему механизма ряда адсорбционных процессов, протекающих на металлах, которая выявляет некоторые общие для всех них этапы. Эта схема, конечно, приближительна, несовершенна и требует дальнейшего уточнения и проверки, но, на наш взгляд, она дает наглядное представление о некоторых общих или сходных этапах тонкого и сложного механизма последовательных превращений

Н. Н. Кавтарадзе

ТАБЛИЦА Схема механизма адсорбции газов на металлах

Газовая фаза	Физическая адсорбция	Химическая адсорбция	
		I. Обратимая	II. Прочная
Γ (He, Ne, Ar) Kr, Xe, Rn	$\rightleftharpoons \Gamma^* \rightleftharpoons M^{(-)} \dots \Gamma^{(+)}$	$\rightleftharpoons M^{(-)} + \Gamma^{(+)}$	
H_2 F ₂ , Cl ₂ , Br ₂ , I ₂	$\rightleftharpoons H_2^* \rightleftharpoons M^{(-)} \dots H_2^{(+)}$	$\rightleftharpoons M^{(+)} - H^{(-)}$	
CO	$\rightleftharpoons CO^* \rightleftharpoons M^{(-)} \dots CO^{(+)}$	$\rightleftharpoons \begin{matrix} M^{(+)} \\ \diagup \\ C-O(\pm) \\ \diagdown \\ M \end{matrix} \rightleftharpoons M^{(\pm)} - C-O(\pm)$	$\left\{ \begin{matrix} (Fe, Co, Ni)^{(+)} - CO^{(-)} \\ (Cu, Ag, Au)^{(-)} - CO^{(+)} \end{matrix} \right.$
O ₂	$\rightleftharpoons O_2^* \rightleftharpoons M^{(-)} \dots O_2^{(+)}$	$\rightleftharpoons \begin{matrix} M^{(+)} - O^{(-)} \\ \\ M \end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix} M^{(+)} \\ \diagup \\ O^{(-)} \\ \diagdown \\ M \end{matrix} \rightleftharpoons M^{(+)} - O^{(-)}$	
N ₂	$\rightleftharpoons N_2^* \rightleftharpoons M^{(-)} \dots N_2^{(+)}$	$\rightleftharpoons \begin{matrix} M^{(+)} - N^{(-)} \\ \\ M \end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix} M^{(+)} = N^{(-)} \\ \\ M \end{matrix} \rightleftharpoons M^{(+)} \equiv N^{(-)}$	$\begin{matrix} M^{(+)} \\ \diagdown \\ N^{(-)} \\ \diagup \\ M \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ M \end{matrix}$
C ₂ H ₃	$\rightleftharpoons C_2H_3^* \rightleftharpoons M^{(-)} \dots C_2H_2^{(+)}$	$\rightarrow \begin{matrix} M^{(-)} - CH^{(+)} \\ \\ M - CH \end{matrix}$	
C ₂ H [*]	$\rightleftharpoons C_2H_4 \rightleftharpoons M^{(-)} \dots C_2H_4^{(+)}$	$\rightarrow \begin{matrix} M^{(-)} CH_2^{(+)} \\ \\ M - CH \end{matrix}$	

различных газов при их адсорбции на металлах (таблица).

В заключение отметим, что периодическая зависимость адсорбционных свойств металлов, ранее установленная нами по отношению к водороду,^{34,36,4)} справедлива по отношению к C₂H₄ (олефинам), CO, N₂^{*}) и по отношению к C₂H₂ и его гомологическому ряду. Получено также подтверждение вывода о периодической зависимости строения некоторых поверхностных соединений³⁹⁾. Вместе с Н. П. Соколовой мы нашли, что у всех металлов подгруппы меди прочная адсорбция связана с образованием лишь линейной формы поверхностного карбонила (Cu=C=O; Ag=C=O; Au=C=O), а у платиновых металлов (Ru, Rh, Pd, Pt, Ir) и у металлов подгруппы железа — с образованием двух форм: мостиковой

*) Граница резкого изменения хемосорбционных металлов по отношению к азоту проходит между никелем и медью (по вертикали), между железом, кобальтом, никелем и палладием, родием, а также, мы полагаем, рутением (по горизонтали) и между технецием, рением и осмием, рутением (по вертикали).

Адсорбция Водородаб Окиси Углеродаб Этилена и Азота на Переходных Металлах и линейной⁵⁷⁻⁵⁹⁾.

Дальнейшее изучение адсорбции паров и газов на металлах несомненно позволит глубже выяснить природу механизма возникновения и превращений поверхностных соединений, их зависимость от положения элемента в периодической системе Д. И. Менделеева, т. е. от электронной структуры адсорбента и адсорбата.

Литература

- 1) Состояние теории химического строения в органической химии. Доклад комиссии ОХН АН СССР, М., Изд. Академии наук СССР, М. 1954 г.
- 2) Г. К. Боресков—Гетерогенный катализ в химической промышленности. Материалы Всесоюзного совещания 1953 г., М., ГНТИХЛ, 1955, стр. 5.
- 3) Б. В. Ильин—Природа адсорбционных сил. М., ГИТТЛ, 1952.
- 4) F. London, Z. Physik, **60**, 491 (1930).
- 5) Е. М. Лифшиц. ЖЭТФ, **29**, 94 (1955).
- 6) И. Е. Дзялошинский, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, УФН, **73**, вып. 3, 381
Э. А. Мелвин—Хьюз, Физическая химия, М., 1, Изд. Ин. лит., 1962, стр. 278.
- 8) Я. И. Френкель, ЖРФХО, **56**, 148 (1924).
- 9) Я. И. Френкель, УФН, **20**, 85 (1938).
- 10) Н. Н. Семёнов, Ю. Б. Харитон, ЖРФХО, **56**, 143 (1924).
- 11) Н. Н. Семёнов, ЖРФХО, **62**, 33 (1930).
- 12) С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. Академиздат М. Л., 1948, стр. 118.
- 13) Д. П. Тимофеев—Кинетика адсорбции, М. Изд. АН СССР, 1912, стр. 19.
- 14) Н. В. Грум-Грижимайло—Химические связи в металлических сплавах. М., Изд. АН СССР, 1960 г.
- 15) А. Н. Теренин—Успехи химии, **24**, 121 (1955).
- 16) А. И. Ходнев—Журн. Мин. Нар. прос., **75**, 18, 75 (1952).
- 17) Д. П. Коновалов, ЖРФХО, **17**, 383, 459 (1885).
- 18) I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **34**, 1310 (1912); **37**, 417 (1915).
- 19) А. Н. Фрумкин—Дополнение к книге О. Блю и Н. Штарка Адсорбция: Госхимтехиздат, 1933 стр. 119.
- 20) Н. Н. Кавтарадзе, ДАН СССР, **123**, 498 (1958).
- 21) N. N. Kavtaradze, Proc. 10th Symp. Colston Research Soc. Colston Papers, Vol 10. London, Butterworths Scient. Public., 1958, p. 295.
- 22) Н. Н. Кавтарадзе, В. И. Лыгин, ЖФХ, **34**, 462 (1959).
- 23) В. И. Лыгин, Н. Н. Кавтарадзе, Е. Г. Борескова, ЖФХ, **35**, 932 (1961).
- 24) Н. Н. Кавтарадзе, В. И. Лыгин, ВХО им. Д. И. Менделеева, **6**, 472 (1961).
- 25) Н. Н. Кавтарадзе, В. И. Лукьянович, Н. П. Соколова, Э. И. Евко, Кинетика и Катализ, **5**, 1125 (1964).
- 26) Н. Н. Кавтарадзе, ДАН СССР, **117**, 822 (1957).
- 27) А. Н. Теренин, ЖФХ, **14**, 1362 (1940).

Н. Н. Кавтарадзе

- 28) A. N. Terenin, L. M. Roev, *Spectrochim. Acta*, 946 (1959).
- 29) J. Eisinger, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1206 (1957); **29**, 1154 (1958).
- 30) J. C. Mignolet, *Disc. Faraday Soc.*, **8**, 326 (1950).
- 31) J. C. Mignolet, *J. Chem. Phys.*, **20**, 341 (1952).
- 32) J. C. Mignolet, *Bull. Soc. Chim.*, **64**, 126 (1955); *Rec. Trav. Chim.*, **74**, 701 (1955); *J. Chim. Phys.*, **54**, 19 (1957).
- 33) G. J. H. Dorgelo, W. M. H. Sachtler, *Die Naturwissenschaften*, **20**, 576 (1959).
- 34) Н. Н. Кавтарадзе, Гетерогенный катализ в химической промышленности-Материалы Всесоюзного совещания 1953 г., М., ПНТИХЛ, 1955, стр. 150.
- 35) Н. Н. Кавтарадзе, Электронные явления в катализе и адсорбции, Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 235.
- 36) Н. Н. Кавтарадзе, Конференция по каталитическому гидрированию и окислению; Тезисы докладов. Алма-Ата, Изд-во АН Каз. ССР, 1954, стр. 24.
- 37) Н. Н. Кавтарадзе, *ДАН*, **114**, 822 (1967).
- 38) Н. Н. Кавтарадзе, *ЖФХ*, **32**, 909 (1958).
- 39) Н. Н. Кавтарадзе, *ЖФХ*, **36**, 628 (1962).
- 40) Б. Трепнел, Хемосорбция. М., ИЛ., 1958 г.
- 41) Н. Н. Кавтарадзе, *Известия АН СССР, ОХН*, 1958.
- 42) Т. Кван, Катализ. Исследование гетерогенных процессов. М., ИЛ., 1956, стр. 314.
- 43) N. N. Kavtaradze, *Z. physik. Chem., Neue Folge*, **28**, 376 (1961).
- 44) Н. Н. Кавтарадзе, *ЖФХ*, **32**, 1055 (1958).
- 45) Н. Н. Кавтарадзе, *ЖФХ*, **32**, 1214 (1958).
- 46) Н. Н. Кавтарадзе, Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции, Сб. трудов конференции по адсорбции, посвященной 200-летию МГУ. Изд-во МГУ 1955, стр. 73.
- 47) A. M. Becker, E. K. Rideal, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1957 (1955).
- 48) J. Frank, *Trans. Faraday Soc.*, **21**, 536 (1925).
- 49) E. U. Condon, *Phys. Rev.*, **28**, 11, 852 (1926); **32**, 858 (1928); **35**, 658 (1930).
- 50) R. P. Eischens, W. A. Pliskin, *Advances in Catalysis*, **10**, 1 (1958).
- 51) G. Bluholder, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2036 (1962).
- 52) C. Bluholder, L. Neft, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1464 (1962).
- 53) A. C. Jang, C. W. Garland, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1504 (1957).
- 54) H. L. Pickering, J. C. Eckstrom, *J. Phys. Chem.*, **63**, 512 (1959).
- 55) Н. Н. Кавтарадзе, В. И. Лыгин, *ДАН СССР*, **138**, 616 (1961).
- 56) Н. Н. Кавтарадзе, Е. Г. Борескова, В. И. Лыгин, *Кинетика и Катализ*, **2**, 378 (1961).
- 57) Н. Н. Кавтарадзе, Н. П. Соколова, *ЖФХ*, **37**, 1004 (1964).
- 58) Н. Н. Кавтарадзе, Н. П. Соколова, *ДАН СССР*, **146**, 1367 (1962).
- 59) Н. Н. Кавтарадзе, Н. П. Соколова, *ЖФХ*, **36**, 2804 (1962).