ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտություններ XVI, № 4, 1963 Химические науки

А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян и А. М. Айказян

Исследование смешанных адсорбционных катализаторов дегидрирования

Сообщение II. Pd—Ag/SiO_2 как катализатор дегидрирования циклогексана

Накопление экспериментальных данных, способствующих выяснению возможной связи между магнитными и каталитическими свойствами катализаторов, представляет большой теоретический и практический интерес. Изменение магнитных свойств легко осуществляется введением в систему подходящих добавок, и поэтому для исследования вышеуказанной связи особенно пригодны смешанные катализаторы. Исследование каталитических свойств таких сложных систем нами проведено, в частности, для металлического Pd—Ag-[1, 2] и адсорбционного Pd—Ag/SiO_2-[1, 3, 4] катализаторов на примере гидрирования бензола. Как в первом случае, так и при относительно большой концентрации палладия (1,0 вес. %) на поверхности SiO_2, во втором, серебро практически только снижает каталитическую активность основного вещества, что находится в полном соответствии с уменьшением магнитной восприимчивости при введении серебра в палладий [5, 6]. Однако в случае разбавленных слоев (0,1 и 0,2% палладия от веса SiO_2) по мере увеличения содержания серебра активность катализатора резко возрастает, при 20,0 ат. % серебра достигает максимума и затем уменьшается. Отсутствие достаточных данных о магнитной восприимчивости указанных адсорбционных катализаторов не дает пока возможности сделать какие-либо определенные выводы. Имеющиеся в литературе данные не вносят ясности в этот вопрос.

Первые исследования каталитических систем Pd—Ag относятся к тридцатым годам, когда Гинзбург и Иванов проводили гидрирование бензоилэугенола на палладии, нанесенном на мелкораздробленное серебро. В присутствии этого катализатора указанная реакция протекала значительно труднее, чем в случае, когда в качестве носителя применялся никель [7]. В том же году Тамман изучал действие сплавов Pd—Ag на гремучий газ. На чистом палладии реакция начиналась при 150°; охлаждение вызывало замедление процесса, и реакция прекращалась при 35—50°. У сплавов с малым содержанием серебра обе температуры незначительно возрастали, однако при содержании 80% серебра наблюдался резкий скачок до 370—380° для начала реакции и 270—275° для прекращения ее [8]. Эммет и Скау [9] исследовали гидрирование бензола на Pd, Ag и сплавах Pd—Ag, содержащих 20 и 55% серебра. Авторы обнаружили, что каталитическая активность этих сплавов резко уменьшается с увеличением содержания серебра.

Шваб и Хольц [10] установили, что каталитическая активность палладия при разложении паров муравьиной кислоты уменьшается с увеличением содержания серебра в нем. Однако значение энергии активации E реакции на сплаве, содержащем до 50% серебра, мало отличается от E на чистом палладии. Энергия активации на сплаве с 90% серебра имеет значение, промежуточное между E_{Pd} и E_{Ag}. Аналогичные результаты получены Швабом. В работе [11] показано, что сплавы серебра с палладием обладают заметно большей активностью при дегидрировании муравьиной кислоты, чем чистое серебро. Кинетика гидрирования этилена на палладии и Pd—Ag-сплавах изучена Ковака [12]. Им показано, что по мере увеличения содержания серебра в сплаве константа скорости реакции сначала уменьшается, затем растет, проходит через максимум при 35 ат. % серебра и затем падает до нуля при содержании $\geqslant$65 ат. % серебра. Энергия активации реакции не меняется с изменением состава сплавов до 60% серебра, затем резко возрастает. Аналогичные закономерности получены для скорости и энергии активации поглощения водорода на этих сплавах. Каталитическая активность сплавов как в предыдущих, так и в этом случае связывается с наличием в них незаполненных d-оболочек. Этот же автор [13] изучил кинетику окисления водорода на Pd, Ag и Pd—Ag-сплавах. Энергия активации реакций постоянна для сплавов, содержащих 10—60 ат. % серебра, а затем повышается. Гидрогенизацию ацетилена на палладиевом катализаторе, нанесенном на Al_2O_3 (5 мол. %), и таких же палладиевых катализаторах, содержащих до 30% серебра (по отношению к палладию), исследовали Бонд, Доуден и Маккензи [14]. Ими показано, что активности палладиевых катализаторов, содержащих 0; 10; 20 и 30% серебра, относятся как 10 : 1 : 15 : 5. Действие примесей серебра авторы приписывают уменьшению вакантных мест в d-электронной полосе палладия. На серебре, палладии и их сплаве с содержанием 95% серебра Швабом и Госнером [15] определены энергии активации E и кинетика реакции окисления CO. На серебре E равна 13,9 *ккал*/моль, на палладии—22,2 *ккал*/моль, а на сплаве Pd—Ag 11,6 *ккал*/моль. По мнению авторов, в этой реакции активирование молекул происходит в результате электронных переходов между ними и катализатором. Прочность ковалентных связей, образованных при хемосорбции CO на изученных системах, особенно велика для палладия в связи с наличием в его d-зоне дырок, число которых уменьшается при добавлении серебра. Твердовский и Верт показали, что константа скорости реакции и энергия активации E не зависят от состава Pd—Ag-сплава в пределах содержания серебра от 0 до ~55% в случае гидрирования и электрохимического восстановления малеиновой кислоты [16, 17] и до 72% серебра при восстановлении цитраконовой кислоты и паранитрофенола [16]. В области составов более близких к Ag, т. е. при переходе к сплавам с заполненной d-полосой, E меняется, возрастая для реакции гидрирования малеиновой и цитраконовой кислот и уменьшаясь в случае восстановления паранитро-

фенола. Авторы приходят к выводу, что каталитическая активность сплавов не зависит от абсолютного числа d-вакансий, которое во всех случаях намного превышает количество одновременно адсорбирующихся молекул гидрируемого вещества. Поэтому все сплавы системы Pd—Ag с незаполненной d-полосой обладают одинаковыми каталитическими свойствами по отношению к гидрированию малеиновой кислоты [17]. Примерно те же результаты получены при исследовании каталитической активности дисперсных сплавов Pd—Ag, высаженных на активированном угле, по отношению к реакции распада муравьиной кислоты в жидкой фазе [33]. Скорость разложения гипофосфита натрия на Pd—Ag при введении серебра в палладий вначале незначительно увеличивается, в пределах 30—75% серебра остается постоянной, а затем возрастает. Энергия активации распада гипофосфита натрия на палладии и всех сплавах Pd—Ag приблизительно одинакова [18]. Серия работ по изучению нанесенных на сульфатах и карбонатах щелочноземельных металлов Pd—Ag-катализаторов выполнена Зубовичем. В случае разложения перекиси водорода по мере введения серебра в Pd/$BaSO_4$-катализаторы активность последних резко снижается (минимум отвечает отношению Pd:Ag=1:1), а затем возрастает за счет активного для данной реакции серебра [19]. Введение серебра в Pd/$BaCO_3$ такого явного токсического действия не оказывает [20]. При восстановлении м-нитрофенола первые малые порции серебра также резко снижают активность палладия, нанесенного на сульфат бария, однако при дальнейшем увеличении концентрации серебра активность Pd—Ag уменьшается, так как само серебро не катализирует данной реакции [21]. В случае применения в качестве носителя $BaCO_3$ наблюдается лишь увеличение общей активности катализаторов и уменьшение токсического действия серебра на палладий [22]. Этим же автором показана симбатность изменения каталитической активности и магнитной восприимчивости Pd—Ag адсорбционных катализаторов, нанесенных на полиморфные модификации TiO_2, при разложении перекиси водорода. Им установлено, что минимум каталитической активности и парамагнетизма Pd—Ag-катализаторов на анатазе и рутиле совпадает с простейшими стехиометрическими отношениями атомов палладия и серебра [23]. Близкий параллелизм между парамагнетизмом и каталитической активностью Pd—Ag/C-системы отмечается в работе [24]. Сокольский [25, 26] указывает, что сплавы Pd—Ag могут явиться активными и устойчивыми катализаторами гидрирования производных ацетилена и нитросоединений. Им изучена кинетика гидрирования диметилацетиленилкарбинола и аллилового спирта на сплавах Pd—Ag [27]. В технике сплавы Pd—Ag, наряду с палладием, были использованы в качестве катализаторов гидрирования ацетилена в этилен [28].

Имея в виду, что адсорбционные Pd—Ag/SiO_2-катализаторы по своему поведению в случае гидрирования бензола качественно отличаются от Pd—Ag металлических контактов, целесообразно было ис-

следовать их каталитическую активность и при дегидрировании циклогексана.

Методика экспериментов и опытные данные

Метод изучения активности Pd—Ag/SiO_2 адсорбционных катализаторов дегидрирования, применявшаяся аппаратура и исходные вещества описаны в предыдущей статье [29]. Носитель и метод приготовления катализаторов совместным и последовательным нанесением палладия и серебра на SiO_2 аналогичны приведенным ранее [3, 4]. Применялись растворы аммиакатов палладия и серебра с титром T_{Pd} 0,00296 *г/мл* и T_{Ag} 0,00986 *г/мл*. Активность палладиевых и Pd—Ag/SiO_2 адсорбционных катализаторов изучалась при одинаковых условиях дегидрирования циклогексана: 320° и скорости подачи циклогексана 0,2 *мл*/мин.

Все испытанные в данной работе катализаторы составляют четыре серии, отличающиеся количеством постоянного для данной серии компонента—палладия и порядком адсорбции обоих компонентов на SiO_2.

Катализаторы первой серии (№№ 1—7) содержали 1,0% палладия от веса SiO_2 и переменные количества серебра. Они готовились совместной адсорбцией. Катализатор № 1 содержал только палладий. Катализаторы №№ 2—7 содержали соответственно 3,0; 20,0; 33,3; 50,0; 75,0 и 90,0 ат. % серебра от суммы палладия и серебра. Для изучения активности брались навески катализаторов в расчете на 1 *г* силикагеля. Характер изменения скорости дегидрирования по времени во всех случаях одинаков. Для примера на рисунке 1 приводятся данные только для катализаторов № 1 и 3. Кривая 1 выражает изменение активности катализатора № 1. Как видно из нее, с течением времени скорость дегидрирования непрерывно уменьшается и в конце-концов достигает нуля. Причина такого поведения катализатора разобрана в предыдущей статье [29]. Изменение активности катализатора № 3 выражено кривой 2 рисунка 1. Так как активность катализаторов всех серий в процессе дегидрирования падает, за меру активности принимались начальные проценты дегидрирования, как это делалось в работах [30—32].

Кривая изменения активности Pd—Ag/SiO_2 адсорбционных катализаторов по мере увеличения процентного содержания серебра в них представлена на рисунке 2. Как видно из нее, по мере увеличения содержания серебра активность катализаторов при дегидрировании циклогексана уменьшается примерно так же, как и в случае Pd—Ag/SiO_2-[3] и Pd—Ag-катализаторов без носителя [1] при гидрировании бензола. В данной серии катализаторов заполнение поверхности составляет 0,0087—0,0951.

Катализаторы второй серии (№№ 8—13) содержали 0,2% палладия по отношению к весу носителя и также готовились совместной

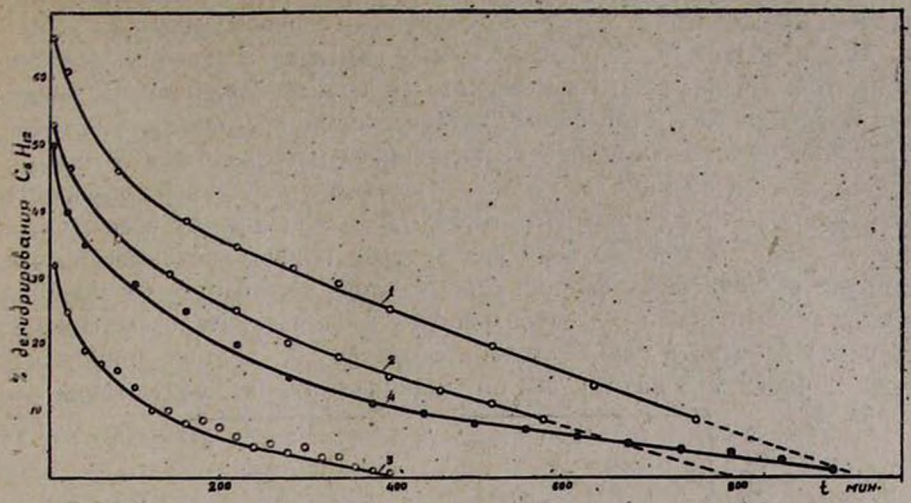

Рис. 1. Зависимость скорости дегидрирования от времени: *1*—катализатор № 1 (1,0% палладия от веса SiO_2); *2*—катализатор № 3 (1,0% палладия от веса SiO_2; Pd : Ag=4 : 1); *3*—катализатор № 8 (0,2% палладия от веса SiO_2); *4*—катализатор № 10 (0,2% палладия от веса SiO_2; Pd : Ag=4 : 1).

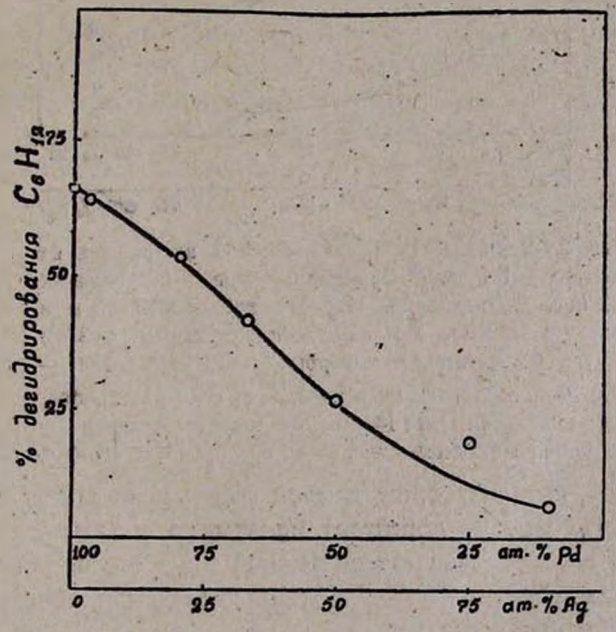

Рис. 2. Зависимость каталитической активности от состава Pd—Ag/SiO_2-катализаторов, содержащих 1,0 вес. % палладия (№№ 1—7). Навеска катализатора 1 г в расчете на SiO_2. Условия дегидрирования: t 320°; $V_{C_6H_{12}}$ = 0,2 *мл*/мин.

адсорбцией палладия и серебра. Катализатор № 8 содержал только палладий. Катализаторы №№ 9—13 содержали соответственно 8,0; 20,0; 33,3; 50,0 и 90,0 ат. % серебра от суммы палладия и серебра. Навески катализаторов равнялись 3 *г* в расчете на силикагель. Степень заполнения поверхности в этой серии катализаторов составляла 0,00174—0,01902. Результаты исследования активности катализаторов № 8 и 10 представлены на рисунке 1. Кривая 3 выражает изменение активности катализатора № 8, содержащего лишь 0,2% палладия от веса SiO_2, а кривая 4—катализатора № 10. Приведенные кривые показывают, что и в более разбавленных адсорбционных слоях активность катализаторов снижается и после 6,5 часов работы, в случае катализатора № 8, и 15 часов работы, в случае катализатора № 10, достигает нуля. Из кривой 1 рисунка 3 видно, что по мере увеличения содержания се-

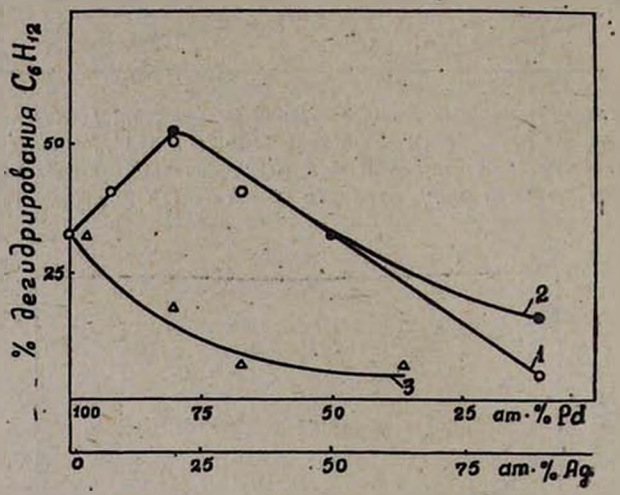

Рис. 3. Зависимость каталитической активности от состава Pd—Ag/SiO_2-катализаторов, содержащих 0,2 вес. % палладия. Навеска катализатора 3 *г* в расчете на SiO_2. Условия дегидрирования: t 320°; $V_{C_6H_{12}}$=0,2 *мл*/мин.; *1*—адсорбция совместная (№№ 8—13); *2*—последовательная адсорбция сначала серебра, затем палладия (№№ 14—16); *3*—последовательная адсорбция сначала палладия, затем серебра (№№ 18—21).

ребра активность катализаторов данной серии возрастает, при содержании 20,0 ат. % серебра достигает максимума и затем, уменьшаясь, при 90,0 ат. % серебра становится равной 5%. Активность наиболее активного катализатора в 1,6 раза больше активности чистого Pd/SiO_2-катализатора этой серии.

Катализаторы третьей серии (№№ 14—16) отличались от предыдущих только тем, что готовились последовательной адсорбцией серебра и палладия на носителе, причем после адсорбции серебра оно восстанавливалось обычным в этой работе способом. Затем на этом препарате адсорбировался и также восстанавливался палладий. Активность этих катализаторов, содержащих соответственно 20,0; 50,0 и

90,0 ат. % серебра, изменяется аналогично изменению активности совместно адсорбированных катализаторов (кривая 2, рис. 3).

Катализаторы четвертой серии были получены при последовательной адсорбции и восстановлении сначала соли палладия, а затем серебра. Были изучены один образец катализатора с соотношением Pd:Ag=4:1, содержащий 1,0% палладия от веса SiO_2 (№ 17) и серия катализаторов, содержащих 0,2% палладия от веса SiO_2 и с отношениями Pd:Ag=32:1; 4:1; 2:1 и 4:7 (№№ 18—21 соответственно). В серии катализаторов, содержащих 1,0% палладия от веса SiO_2, активность катализатора с отношением Pd:Ag=4:1 при совместной адсорбции палладия и серебра ниже, чем активность катализатора, не содержащего серебра, а катализатора, полученного адсорбцией и восстановлением сначала палладия, затем серебра, ниже активности катализатора, полученного совместной адсорбцией палладия и серебра, что видно из следующих данных:

Катализатор	№ 1	только палладий	активность 65,96%
„	№ 3	Pd и Ag совместно	„ 53,17%
„	№ 17	сначала Pd, затем Ag	„ 41,04%

Следует обратить внимание на то, что, согласно рентгенографическому изучению катализатора № 17, последний представляет собой двухфазную систему из свободного палладия и неидентифицированного твердого раствора. Этот последний, видимо, представляет твердый раствор серебра в палладии, так как рентгенографически свободное серебро не обнаружено, хотя оно наносилось раздельно, и притом на палладий.

Кривая изменения активности катализаторов №№ 18—21 с увеличением содержания серебра представлена на рисунке 3. И в этом случае, как видно из кривой 3, катализаторы менее активны, чем совместно адсорбированные катализаторы того же состава (ср. кривые 3 и 1 рис. 3), и катализаторы, полученные последовательной адсорбцией серебра и палладия (кривые 3 и 2 рис. 3).

Обсуждение результатов

Еще в работе [3] указывалось на своеобразное поведение Pd—Ag/SiO_2 адсорбционных катализаторов при гидрировании бензола. Такое же своеобразие обнаруживается и в случае дегидрирования циклогексана. Известно, что палладий каталитически активен в отношении этих реакций, а серебро—нет. При введении серебра как в металлический палладий (гидрирование бензола) [1, 2], так и в состав адсорбционного катализатора в случае относительно большого заполнения поверхности SiO_2 палладием (1,0% палладия от веса SiO_2 при гидрировании бензола [3] и дегидрировании циклогексана) наблюдается симбатное изменение каталитических и магнитных свойств этих катализаторов. Но в случае малых заполнений (0,2% палладия от веса SiO_2 и ниже) введение серебра резко увеличивает активность катализатора, которая для обеих реакций при соотношении атомов Pd:Ag=4:1 достигает

максимума и затем уменьшается. В случае разбавленных адсорбционных слоев пока нет возможности сопоставить активности и магнитные свойства катализаторов.

Обращает на себя внимание то, что при содержании 1,0% палладия в Pd/SiO_2-катализаторе при дегидрировании циклогексана серебро не так резко подавляет активность катализатора, как это имеет место при гидрировании бензола (ср. кривую рис. 2 настоящей работы с кривой 1 рис. 3 в работе [3]), в то же время не наблюдается столь резкого увеличения активности катализатора, содержащего 0,2% палладия, при введении серебра, что имело место при гидрировании бензола (ср. кривую 1 рис. 3 настоящей работы с кривой 2 рис. 3 в работе [3]).

Существенным для активности адсорбционных катализаторов является способ нанесения составных частей на поверхность носителя. Если при совместном нанесении палладия и серебра на SiO_2 и последовательном нанесении серебра и затем палладия действие возрастающих количеств серебра на активность катализатора качественно и количественно одинаково (кривые проходят через максимум; ср. кривые 1 и 2 рис. 3), то при последовательном нанесении палладия, а затем серебра активность катализатора постепенно уменьшается (кривая 3 рис. 3). Вероятно, и в случае дегидрирования циклогексана нужно предположить, как это сделано в [3, 4] в отношении гидрирования бензола, что при введении небольших количеств серебра при совместном осаждении палладия и серебра уменьшение активности катализатора вследствие электронного взаимодействия палладия и серебра перекрывается за счет увеличения активной поверхности палладия. При больших же количествах серебра уменьшение активности определяется резким количественным увеличением электронного взаимодействия палладия и серебра [2, 3]. Аналогичная картина наблюдается и при адсорбции сначала серебра и затем палладия. При адсорбции же в обратном порядке постепенное уменьшение активности, вероятно, можно объяснить тем, что при наличии одинакового количества палладия на поверхности SiO_2 по мере увеличения количества серебра, осажденного на палладий, степень электронного взаимодействия палладия и серебра непрерывно растет, поэтому активность катализатора все время уменьшается.

Изучение активности катализаторов, полученных предварительным нанесением палладия, а затем серебра на SiO_2, показало, что в этом случае при дегидрировании циклогексана активность катализатора подавляется в значительно меньшей степени, чем при гидрировании бензола [4].

Выводы

1. Исследованы свойства Pd—Ag адсорбционных катализаторов на поверхности SiO_2 в отношении дегидрирования циклогексана. Ка-

тализаторы содержали постоянное количество палладия: 1) 1,0% палладия от веса SiO_2 и переменное количество серебра; 2) 0,2% палладия от веса SiO_2 и переменное количество серебра. Отношение Pd:Ag в пределах от 32:1 до 1:9, при крайних степенях заполнения поверхности SiO_2 от 0,00174 до 0,0951.

2. Установлено, что при совместном нанесении палладия и серебра по мере увеличения содержания серебра на поверхности SiO_2, содержащего 1,0% палладия, активность катализатора непрерывно уменьшается, в случае же содержания 0,2% палладия—сначала возрастает, при соотношении Pd:Ag=4:1 достигает максимума, а затем снижается.

3. Активность катализатора зависит также от последовательности нанесения на SiO_2 палладия и серебра. В случае предварительного нанесения на SiO_2 серебра, а затем палладия активность меняется так же, как при совместном нанесении компонентов. В том случае, когда сначала на SiO_2 наносится палладий, затем серебро, активность катализатора по мере увеличения содержания серебра непрерывно уменьшается.

4. Сделано предположение, что наблюдаемая картина изменения активности является следствием двух факторов: электронного взаимодействия палладия и серебра и изменения активной поверхности катализатора по мере изменения соотношения Pd:Ag, что в свою очередь зависит от степени заполнения поверхности SiO_2 палладием.

5. Полученные данные сопоставлены с данными изучения таких же катализаторов в отношении гидрирования бензола.

Ереванский политехнический институт
им. К. Маркса
Кафедра общей и аналитической химии

Поступило 19 IV 1963.

Ս. Հ. Ալչուջյան, Մ. Հ. Մանասիկյան և Ա. Մ. Հայկազյան

ԴԵՀԻԴՐՄԱՆ ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ ԽԱՌԸ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հաղորդում II: Pd—Ag/SiO_2 որպես ցիկլոհեքսանի դեհիդրման կատալիզատոր

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Ուսումնասիրված է Pd—Ag/SiO_2 *ադսորբցիոն կատալիզատորների կատալիտիկ ակտիվությունը ցիկլոհեքսանի դեհիդրման պրոցեսում։ Տարբեր սերիաի կատալիզատորները պարունակել են* SiO_2-*ի կշռի 1,0 և 0,2%-ի չափով պալադիում և արծաթի փոփոխական քանակներ ու պատրաստվել են* SiO_2 *վրա, ինչպես համատեղ, այնպես էլ հաջորդաբար ադսորբցիայի ենթարկված պալադիումի և արծաթի աղերի վերականգնմամբ։ Պալադիումի և արծաթի ատոմական հարաբերությունը փոփոխվել է 32:1-ից մինչև 1:9, իսկ* SiO_2-*ի մակերեսի ծածկման աստիճանը՝ 0,00174-ից մինչև 0,0951։*

Ուսումնասիրությունները ցույց տվեցին, որ SiO_2-ի վրա պալադիումի և արծաթի համատեղ ադսորբցիայով պատրաստված և SiO_2-ի կշռի 1,0% չափով պալադիում պարունակող կատալիզատորներում, արծաթի քանակության աճման հետ զուգընթաց նվազում է նրանց ակտիվությունը, իսկ 0,2% չափով պալադիում պարունակող կատալիզատորների ակտիվությունը նախ աճում է, Pd : Ag = 4 : 1 դեպքում հասնում առավելագույնի, և ապա նորից նվազում, ինչպես այդ տեղի ունի բենզոլի հիդրման պրոցեսում։

SiO_2-ի վրա կոմպոնենտների հաջորդական ադսորբցիայով պատրաստված (սկզբում Ag, հետո Pd) և 0,2% Pd պարունակող կատալիզատորների ակտիվությունը փոփոխվում է համատեղ ադսորբցիայով պատրաստված կատալիզատորների նման, իսկ հակառակ հաջորդականության դեպքում (սկզբում Pd, հետո Ag)՝ արծաթի քանակության աճման զուգընթաց այն անընդհատ նվազում է։

Ենթադրվում է, որ ակտիվության փոփոխման նման պատկերը հետևանք է մի կողմից պալադիումի և արծաթի էլեկտրոնային փոխազդեցության, մյուս կողմից՝ Pd : Ag հարաբերության փոփոխության հետևանքով կատալիզատորի ակտիվ մակերևույթի փոփոխության, որը իր հերթին կախված է պալադիումով SiO_2-ի մակերևույթի ծածկման աստիճանից։

Ստացված արդյունքները համեմատված են բենզոլի հիդրման նիկելային նման կատալիզատորների ուսումնասիրության տվյալների հետ։

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. А. Алчуджан, Е. Т. Христостурян, М. А. Инджикян, М. А. Мантикян, Ю. П. Симанов*, Катализ в высшей школе, вып. I, часть вторая. МГУ, Москва, 1962, 128; Юбилейный сборник научных трудов ЕПИ им. К. Маркса, 1961, 251.
2. *А. А. Алчуджан, Е. Т. Христостурян*, Сборник научных трудов ЕПИ им. К. Маркса **16**, 137 (1957).
3. *А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян*, ЖФХ **33**, 780 (1959).
4. *А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян*, ЖФХ **33**, 1691 (1959).
5. *B. Svensson*, Ann. Phys. **14**, 699 (1932).
6. *E. Vogt, H. Krüger*, Ann. Phys. **18**, 755 (1933).
7. *А. С. Гинзбург, А. П. Иванов*, ЖРФХО **62**, 1991 (1930).
8. *G. Tammann*, Z. anorg. Chem. **188**, 396 (1930).
9. *P. H. Emmett, N. Skau*, J. Am. Chem. Soc. **65**, 1029 (1943).
10. *G.-M. Schwab, G. Holz*, Z. anorg. Chem. **252**, 205 (1944).
11. *G.-M. Schwab*, Trans. Faraday Soc. **42**, 689 (1946).
12. *M. Kowaka*, J. Japan Inst. Metals. **23**, 655 (1959).
13. *M. Kowaka*, J. Japan Inst. Metals. **23**, 659 (1959).
14. *G. C. Bond, D. A. Dowden, N. Mackenzie*, Trans. Farad. Soc. **54**, 1537 (1958).
15. *G.-M. Schwab, K. Gossner*, Z. phys. Chem. (BRD) **16**, 39 (1958).
16. *Ж. Л. Верт*, Кандидатская диссертация. ЛГУ, 1952.
17. *Ж. Л. Верт, И. П. Твердовский*, Труды ГИПХ **48**, 199 (1960).
18. *Ж. Л. Верт, И. П. Твердовский*, Труды ГИПХ **48**, 257 (1960).
19. *И. А. Зубович*, ЖФХ **29**, 917 (1955).
20. *И. А. Зубович*, ЖФХ **31**, 61 (1957).
21. *И. А. Зубович*, ЖФХ **29**, 1696 (1955).
22. *И. А. Зубович*, ЖФХ **31**, 589 (1957).
23. *И. А. Зубович, Н. А. Лебедева*, Уч. зап. Яросл. техн. ин-та. **5**, 19 (1960).

24. *Н. И. Кобозев, В. Б. Евдокимов, И. А. Зубович, И. В. Крылова, В. П. Лебедев, А. Н. Мальцев, Л. И. Некрасов, Т. А. Поспелова.* ЖФХ **33**. 2811 (1959).
25. *Д. В. Сокольский.* Гидрирование в растворах. АН Казахс. ССР, Алма-Ата. 1962, 453.
26. *Д. В. Сокольский,* Катализ в высшей школе, вып. I, часть первая. МГУ, Москва, 1962, 153.
27. *С. Р. Омарова, Д. В. Сокольский.* Уч. зап. Казахс. ГУ **44**, 40 (1958).
28. *I. Pirie.* Ind. Chemist. **24**, 231 (1948).
29. *А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, А. И. Айказян,* Изв. АН АрмССР, ХН 16, 303 (1963).
30. *А. В. Фрост, Ю. П. Лапин.* Вест. МГУ 1, 95 (1946).
31. *Н. А. Щеглова, М. Я. Каган,* ЖФХ **23**, 1083 (1949).
32. *М. Я. Каган, Н. А. Щеглова,* ЖФХ **23**, 1203 (1949).
33. *Ж. Л. Верт, И. А. Мосевич.* Труды ГИПХ **49**, 244 (1962).