

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ*

Д. В. СОКОЛЬСКИЙ

Казахский Государственный Университет им. Кирова, Алма-Ата

За последние годы очень возросло применение электрохимических методов исследования гетерогенных и гомогенных каталитических реакций в растворах.

Систематические исследования в этой области были начаты А. Н. Фрумкиным и А. И. Шлыгиным на массивных электродах-катализаторах и затем перенесены [1] на порошкообразные металлические катализаторы. Снятие кривых заряжения порошков создало условия для применения их в топливных элементах. В настоящее время электрохимические методы исследования катализаторов применяются в ряде стран (СССР, ФРГ, Венгерской Народной Республике, Франции, США, ГДР).

При помощи этих методов удастся определить поверхность металлического катализатора, количество адсорбированного на нем водорода, соотношение концентраций реагирующих веществ на поверхности катализатора при гидрировании, скорость формирования активной поверхности и селективность реакции. В ряде случаев удалось перенести эти методы на реакции в диэлектриках и газовой фазе. Особое внимание заслуживают сейчас работы по обнаружению глубоко идущего распада органических соединений на поверхности металлических катализаторов в растворах при низкой температуре. Первым признаком такого распада является несовпадение конечного потенциала при введении непердельного соединения в раствор в случае, когда электрод-катализатор предварительно анодно отполяризован до потенциала $+0,5$ в и когда он насыщен водородом и происходит предварительно гидрирование в адсорбционном слое и последующая адсорбция непердельного на свободной от водорода поверхности. На рис. 1 представлены соответствующие кривые изменения потенциала во времени для ацетилена на платинированном платиновом электроде в $0,1$ н. H_2SO_4 при 30° , полученные Белослюдовой.

* Лекция, читанная в июне 1963 г. на Технологической Кафедре Органической Химии, Будапештского Технического Университета.

Как видно из рисунка 1, ацетилен, введенный на дегазированную поверхность платины при потенциале $+0,6$ в смещает потенциал катализатора в катодную сторону до $+0,357$ в (кривая 1). Следовательно в данном случае он является донором электронов или отдает один из своих водородов.

При введении ацетилена на поверхность, насыщенную водородом (водород из газовой фазы вытесняется аргонем) потенциал катализатора смещается в анодную сторону до $+0,270$ в, что указывает на способность ацетилена снимать с поверхности платины большую часть адсорбированного водорода (кривая 2).

Однако кривые 1 и 2 не сходятся, что может указывать на наличие на поверхности во втором случае крепко связанного водорода. Анодная поляризация, проведенная после установления стационарного состояния, показала, что водорода на поверхности почти нет.

Хроматографический анализ газа после адсорбции показал наличие этилена, что указывает на образование на поверхности катализатора продуктов более бедных водородом, чем ацетилен. С повышением температуры в пределах от 20 до 70°C конечные потенциалы адсорбции и гидрирования в монослое смещаются в катодную сторону, причем расхождение значений непрерывно растет. Все это свидетельствует об увеличении степени дегидрирования ацетилена с ростом температуры. При пропускании ацетилена в смеси с водородом над палладием можно получить до 40% полимера [2].

Манжелей и Шолин [3] при электровосстановлении аллилового спирта обнаружили в газообразных продуктах реакции значительные количества пропилена и пропана, а так же метан, этилен и этан. Фрумкин и Подловченко [4] установили дегидрирование этанола на поверхности платины в области потенциалов $+0,3-0,6$ в, а Сокольский и Белослюдова [5] глубокий распад винилбутилового эфира на поверхности платины.

Все это ставит перед исследователями задачи более глубокого изучения состава продуктов реакции на поверхности в зависимости от потенциала катализатора.

Детальное исследование формы обычной кривой заряжения при различных температурах ($20-60^\circ$) и плотностях тока [6] показало, что с увеличением температуры содержание водорода на платине растет, а энергия связи его с поверхностью уменьшается (рис. 2).

Так называемая «водородная задержка» при этом смещается в катодную сторону. Аналогичное явление наблюдается при уменьшении плотности поляризующего тока. При 60° она сливается с основной водородной областью. Все это говорит о наличии значительных количеств абсорбированного водорода на платине. Таким образом платина с ростом температуры начинает проявлять сходство с палладием. Палладий в свою очередь, в большом разбавлении на носителях, ведет себя как платина. Эти тонкости

в поведении катализаторов и их сплавов в различных условиях могут быть выявлены при помощи электрохимических методов. Особенно важно, что метод дает возможность определить поверхность активной металлической фазы на инертных носителях типа Al_2O_3 , SiO_2 и др. Так, например, поверхность палладия нанесенного на SiO_2 (5% Pd) составила $4,5 \text{ м}^2/\text{г}$, при общей поверхности $370 \text{ м}^2/\text{г}$. [9].

Применение электрохимических методов позволяет также решать еще более сложные вопросы. Так, А. М. Табером при снятии кривых заряжения на катализаторах Pt—В, Pd—В и RhВ, содержащих небольшие количе-

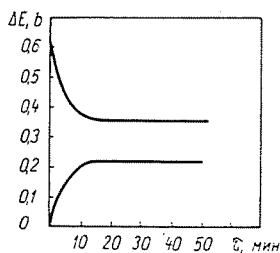


Рис. 1. Изменение потенциала платинированной платины в 0,1 н. H_2SO_4 при 30° при введении ацетилена. 1 — электрод предварительно поляризован до $+0,6$ в. (дегазированная поверхность), 2 — электрод насыщен водородом до обратимого водородного потенциала

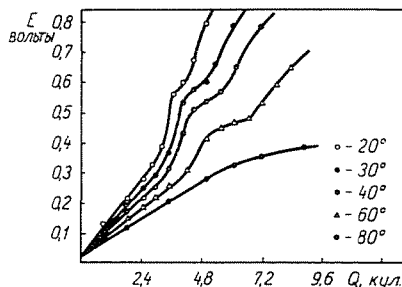


Рис. 2. Кривые заряжения платинированной платины ($S = 47000 \text{ см}^2$) в 0,5 н. H_2SO_4 , снятые при разных температурах ($J = 2 \text{ ма}$), а — водородная область; б — область двойного слоя; г — водородная задержка

ства бора, был найден однотипный ход кривых, характерный для низкотемпературных катализаторов на носителях. В этих случаях активная фаза часто теряет свойства простого вещества и, в частности для Pd почти не обнаруживается ветвь кривой заряжения, параллельная оси абсцисс. Как оказалось, состав поверхностной фазы был значительно обогащен бором.

Следует остановиться еще на одной возможности открывающейся с применением электрохимических методов в исследовании каталитических процессов. Дело в том, что свойства всякого катализатора является функцией его химического состава и заряда поверхности. Когда речь идет о катализаторах гидрирования, то содержание водорода на поверхности или внутри катализатора оказывает влияние на концентрацию электронов, на параметры решетки катализатора (особенно в случае палладия и никеля), а следовательно на химический состав катализатора и его активность. В связи с этим вычисление энергии активации реакции гидрирования из кинетических данных наиболее надежно, когда потенциал гидрирования не меняется с температурой. В противном случае его необходимо поддерживать на определенном уровне искусственно. В некоторых случаях энер-

гия активации может быть вычислена на основании величины смещения потенциала при гидрировании, $A = \Delta E \cdot 23 + B$, где B является функцией природы катализатора. В такой же степени это относится к изучению влияния строения непредельных соединений на скорость их гидрирования. Между скоростью гидрирования и электродным потенциалом катализатора существует определенная функциональная зависимость, наиболее наглядно показанная в последнее время Надем [7] для случая электрогидрирования на платинированной платине. Зависимость эта имеет следующий вид:

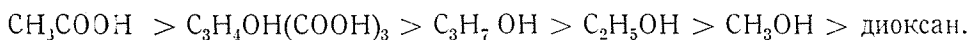
$$\log J = \log J_0 - b E$$

где J — скорость гидрирования, E — электродный потенциал катализатора, J_0 и b — константы.

Константа b лишь в малой степени зависит от природы гидрируемого вещества и состояния катализатора. J_0 — может служить в качестве показателя гидрируемости (реакционноспособности) гидрируемого вещества. Эта величина является также функцией концентрации гидрируемого вещества. Значение констант J_0 и b несомненно должна зависеть и от природы катализатора.

Особенно большие возможности электрохимические методы дают для исследования механизма влияния растворителя на ход реакции.

При снятии кривых заряжения в присутствии различных органических веществ обнаруживается, что последние влияют как на количество десорбированного с поверхности водорода, так и на среднюю энергию связи водорода с поверхностью. Энергия связи водорода с поверхностью платинового катализатора по данным К. Комбарова уменьшается в ряду (рис. 3)



Органические кислоты практически не вытесняют водород с поверхности катализатора, оксикислоты уже заметно уменьшают количество водорода на поверхности, метиловый и этиловый спирты и особенно диоксан вытесняют большую часть водорода с поверхности. В спиртах поэтому особое значение приобретает коэффициент распределения гидрируемого вещества между раствором и поверхностью катализатора. Вполне естественно, что природа растворителя оказывает влияние и на потенциал, при котором проходит гидрирование, а следовательно и на энергию активации реакции и селективность процесса.

Отличительной особенностью реакций в растворах является участие в них заряженных форм молекул. Это находит свое отражение в различ-

ных формах зависимости скорости гидрирования непредельных соединений от рН раствора. По данным А. М. Сокольской [8] и др. найдены следующие типы кривых (рис. 4):

Систематическое падение скорости с ростом рН, рост скорости, прохождение скорости через максимум при рН 11—12, постоянство скорости вплоть до нейтральных растворов и падение в щелочных и, наконец, независимость скорости от рН роста. Анализируя различные возможности мы приходим к выводу о наличии двух основных механизмов гидрирования: радикаль-

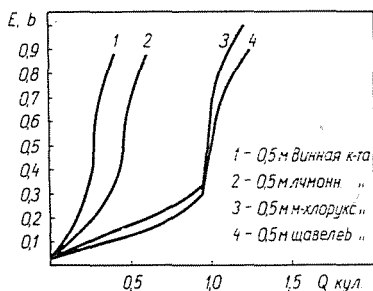


Рис. 3. Кривые заряжения платинированной платины в 0,5 м растворах органических кислот и оксикислот. 1, 2 — винная и лимонная кислоты $S = 4400 \text{ см}^2$, $J = 0,24 \text{ ма}$ 3, 4 — монохлоруксусная и щавелевая кислоты, $S = 15\ 000 \text{ см}^2$, $J = 1 \text{ ма}$

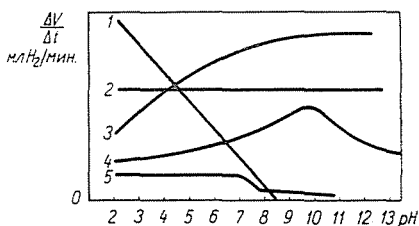
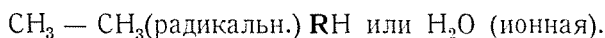
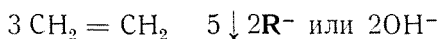
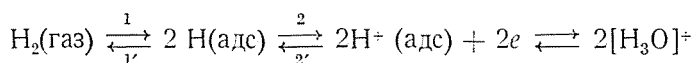
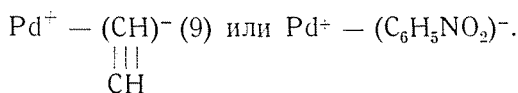


Рис. 4. Виды зависимости скорости гидрирования непредельных соединений в буферных растворах от рН среды

ного и ионного. Первый имеет место при наличии равновесия между различными формами водорода на поверхности, второй в случае протекания реакции вне потенциалов водородной области. Детальнее это представлено на схеме I



Равновесие 2,2¹ устанавливается медленно и положение его зависит от рН среды. Если смещение потенциала катализатора во время реакции в анодную сторону превышает 0,4 в, то возможно образование на поверхности заряженных форм органических соединений, например:



Возможность возникновения аниона-радикала в результате присоединения одного электрона при электровосстановлении нитробензола, показана Кастиенигом [10]. Следует указать так же, что специфическая адсорбция анионов или катионов, детально исследованная А. Н. Фрумкиным с сотрудниками [11], оказывает влияние на концентрацию и энергию связи водорода с поверхностью. Адсорбция катионов, увеличивающая энергию связи водорода с поверхностью, повышает скорость гидрирования при одних катализаторах и уменьшает при других. [12]

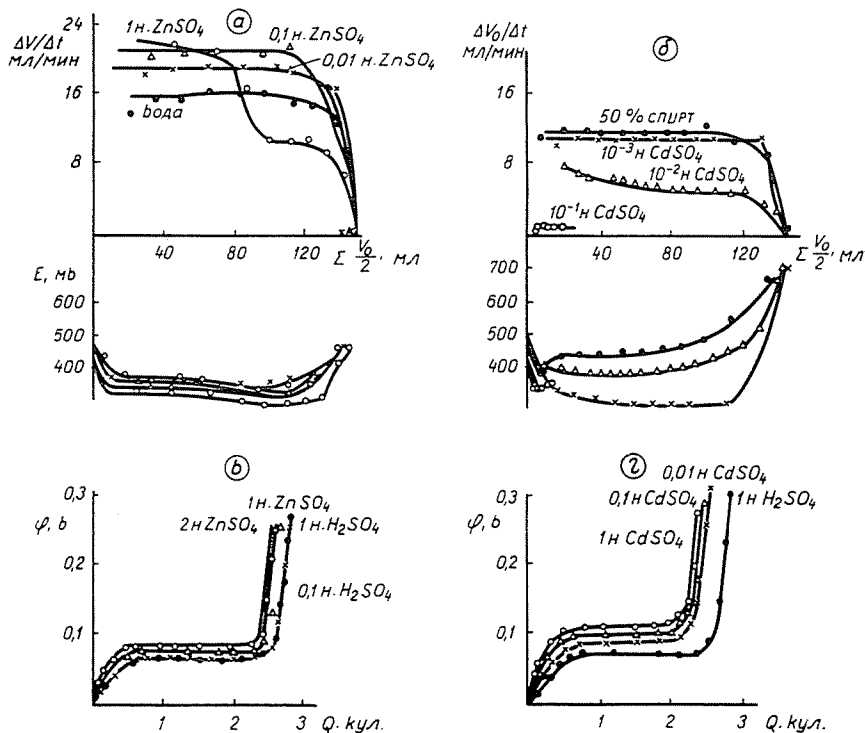


Рис. 5. Влияние сернокислого цинка и кадмия на адсорбционные и каталитические свойства палладия. а) Гидрирование диметилэтилкарбинола в присутствии $ZnSO_4$ б) Гидрирование паронитрофенола в присутствии $CdSO_4$. в) Кривые заряжения Pd-электрода в 1 н. H_2SO_4 — $ZnSO_4$. г) Кривые заряжения Pd-электрода в 1 н. H_2SO_4 — $CdSO_4$

Наглядным примером может быть гидрирование диметилэтилкарбинола и п-нитрофенола на Pd-черни в присутствии сернокислого цинка и кадмия. Было найдено, что в 0,01—0,1 н. растворах сернокислого цинка скорость гидрирования карбинола на Pd-черни возрастает с 15 (H_2O) до 21 мл/мин. (рис. 5а). При дальнейшем повышении концентрации ионов цинка скорость гидрирования тройной связи карбинола не изменяется, а двойной резко падает почти в два раза (11 мл/мин.). При этом селективность процесса растет с 99,3 в воде до 100% в 1 н. $ZnSO_4$.

В присутствии сернокислого кадмия (рис. 5, б) скорость гидрирования *n*-нитрофенола уменьшается с повышением концентрации соли, и в 0,1 н. CdSO_4 реакция полностью подавляется.

Для выяснения причины такого влияния солей на каталитическую активность методом кривых заряжения была изучена зависимость количества сорбированного палладием водорода и энергии связи $\text{Pd}-\text{H}$ в растворах сернокислого цинка и кадмия.

Оказалось, что кривые заряжения (рис. 5, в) в 0,01 н.—0,1 н. сернокислом цинке практически сливаются с кривой в 1 н. H_2SO_4 , а в 1—2 н. ZnSO_4 водородная область на кривой заряжения укорачивается и $\alpha-\beta$ переход системы $\text{Pd}-\text{H}$ происходит при более положительных потенциалах, чем в 1 н. серной кислоте.

В присутствии кадмия (рис. 5, г.) наблюдается еще более резкое уменьшение количества сорбированного водорода с 0,74 мл. в 1 н. H_2SO_4 до 0,62 мл в 1 н. CdSO_4 . Если $\alpha-\beta$ переход в 1 н. H_2SO_4 идет при потенциале 75 мв, то в 0,01 н. CdSO_4 при 85 мв, в 0,1 н. CdSO_4 — 125 мв.

Такой ход кривых заряжения связан с адсорбцией катионов Zn^{++} и Cd^{++} на поверхности палладия, что ведет к укреплению энергии связи $\text{Pd}-\text{H}$ и затрудняет фазовый $\alpha-\beta$ -переход.

Специфическая адсорбция катионов возрастает при переходе от Zn^{++} к Cd^{++} и сопровождается ионизацией адсорбированного водорода.

Чрезвычайно важно сейчас сравнительное изучение реакций обычного гидрирования и электрогидрирования.

И. П. Твердовский с сотрудниками [13] показали, что константы скорости гидрирования малеиновой кислоты или диметилэтинилкарбинола могут быть получены экстраполяцией зависимости константы скорости электрохимического восстановления от силы тока на нулевую плотность тока. Это подтверждает общность механизмов гидрирования и электрогидрирования.

А. И. Шлыгиным [14] было показано, что если электровосстановление протекает за счет адсорбированных атомов водорода, то имеет место известная аналогия в действии ртути, мышьяка и иона-циана на восстановление и электровосстановление. В этом случае реакция протекает, в основном, на поверхности между адсорбированными атомами водорода и молекулами непредельных соединений и отравляющее действие обусловлено изменением адсорбционного потенциала и поверхностной концентрации реагирующих веществ. Ранее было показано, что ртуть вытесняет значительные количества водорода с поверхности и даже лишает электрод и катализатор способности адсорбировать водород, мышьяк, мало изменяет адсорбционную способность по водороду, увеличивая энергию связи его с поверхностью а-ионы CN^- частично десорбируют водород, одновременно понижая энергию связи оставшегося водорода [15]. Как оказалось, при электрогидри-

ровании производных этилена наиболее активными являются центры с относительно малым адсорбционным потенциалом водорода. В связи с этим ртуть должна сильно отравлять процесс электровосстановления, мышьяк несколько снижает скорость процесса, а действие ионов CN^- не должно быть заметным, т. к. десорбция им части водорода компенсируется увеличением активности оставшихся атомов. Вместе с тем при восстановлении нитробензола в щелочной среде наличие ртути не приводит к замедлению процесса. Это свидетельствует о том, что реакция здесь протекает по иному механизму, в основном за счет электронного обмена. В этом случае ионы

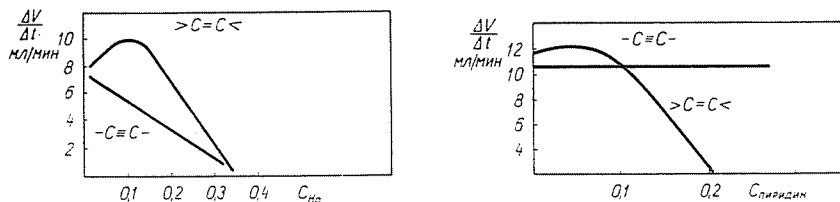
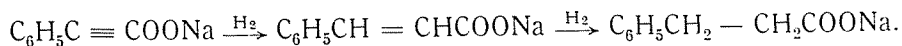


Рис. 6. Зависимость скорости гидрирования фенолпропиоловокислого и коричновокислого натрия на скелетном никелевом катализаторе (0,34 г) от количества внесенной в раствор ртути (а) и пиридина (б)

циан заметно замедляют процесс. Таким образом, если ртуть замедляет процесс электровосстановления, то реакция идет, в основном, за счет адсорбционных атомов водорода.

Отравление поверхности катализатора может в различной степени сказаться на гидрировании тройной и двойной связи непредельных соединений [9].

На рис. 6 а, б представлены зависимости скорости гидрирования тройной связи фенолпропиоловокислого натрия и двойной связи коричновокислого натрия в щелочных водных растворах на скелетном никелевом катализаторе (0,34 г.) от количества внесенной в раствор металлической ртути и пиридина (д) $\Delta V/\Delta t$ мл/мин.



Как видно из рисунка ба при внесении ртути скорость гидрирования фенолпропиоловокислого натрия непрерывно снижается, тогда как пиридин практически не влияет на скорость. Ртуть вытесняет водород с поверхности и уменьшает скорость его воспроизводства, что и приводит к снижению скорости. Пиридин просто вытесняется с поверхности катализатора.

Совсем иная картина наблюдается при гидрировании коричновокислого натрия. При небольших количествах ртути скорость гидрирования возрастает, пиридин же вызывает снижение скорости гидрирования. Вероятно

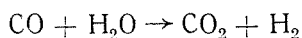
ртуть не уменьшает адсорбции коричнеокислого натрия и способствует, при определенной концентрации, созданию оптимальных концентраций реагирующих веществ на поверхности. Пиридин же вытесняет коричнеокислый натрий с поверхности.

Измерение потенциалов катализаторов при гидрировании на отравленных катализаторах показывает, что ртуть не меняет энергии связи водорода с поверхностью, а пиридин увеличивает ее. При замене пиридина более тяжелой молекулой хинолина наблюдается отравление поверхности и при гидрировании тройной связи. Аналогичные результаты получены при гидрировании диметилэтинилкарбинола. Таким образом применение модифицирующих ядов (Hg, As) и адсорбционного отравления поверхности (пиридин) позволяет глубже проникнуть в механизм реакции гидрирования.

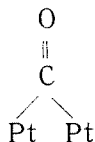
Очень интересные результаты получены при распространении электрохимических методов исследования на процесс адсорбции окиси углерода. Это сделано А. Б. Фасманом и Г. Л. Падюковой. [16] На рис. 7 представлены кривые изменения потенциала платинированной платины анодно поляризованной до 0,5 в. в 1,0 н. H_2SO_4 со временем при насыщении раствора окисью углерода при 15, 30 и 50°.

Как видно из рисунка 7 при 15° конечный потенциал адсорбции окиси углерода приблизительно на 180 мв. аноднее обратимого водородного. (Кривая 1).

Можно предположить, что при 15° имеет место односточечная (слабая) адсорбция СО. При 30° потенциал почти доходит до обратимого водородного, что связано с протеканием реакции конверсии окиси углерода. (Кривая 3).



При 50° вначале идет конверсия, а затем начинается прочная хемосорбция СО (мостиковая связь) и образующийся вначале водород вытесняется с поверхности электрода



Дальнейшее подтверждение этой точки зрения мы находим при снятии анодных кривых заряжения платинированной платины, насыщенной окисью углерода в 1,0 н. H_2SO_4 при 30°. Как видно из рис. 8 водородные и окисноуглеродные кривые заряжения довольно близки по форме и протяженности характерных участков, благодаря протеканию реакции конверсии. Однако степень заполнения поверхности водородом все же меньше, чем при насы-

щении молекулярным водородом из газовой фазы. Таким образом и при 30° часть поверхности покрыта прочно связанными молекулами окиси углерода.

Измерение потенциала катализатора при гидрировании в безводных средах и особенно в растворах диэлектриков принципиально возможно, но недостаточно изучено [17]. В связи с этим сделана попытка сопоставления потенциометрического и кондуктометрического методов исследования в очень слабо проводящих средах.

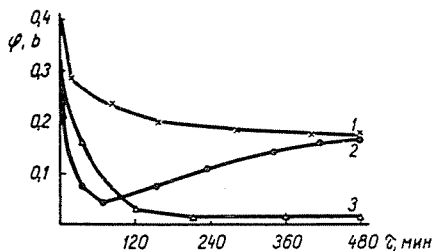


Рис. 7. Изменение потенциала Pt-электрода при адсорбции СО. Растворитель — 1 н. H_2SO_4 ; I — 15° ; II — 50° ; III — 30°

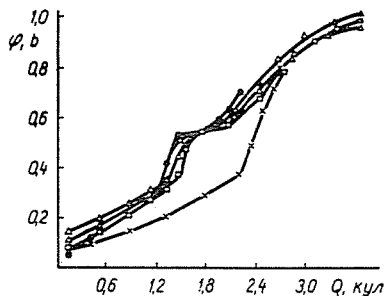


Рис. 8. Окисноуглеродные кривые зарядения. Растворитель — 1 н. H_2SO_4 ; температура — 30° ; время насыщения электрода: 1 — 1 час; 2 — 2 часа; 3 — 3 часа; 4 — 8 часов

Ранее было показано, что при оседании порошка никеля, насыщенного водородом в растворе *n*-гексана, сопротивление его уменьшается и быстро достигает величины, составляющей единицы ом, т. е. величины, характерной для металлов. При удалении водорода с поверхности порошка сопротивление непрерывно растет и достигает при полном обезводороживании миллионов ом. Очевидно, атомы и молекулы водорода заменяются постепенно молекулами гексана или другого растворителя и механизм проводимости меняется. Если измерить скорость установления постоянного сопротивления порошка при снятии части водорода, то можно составить мнение о скорости диффузии водорода по поверхности катализатора. На рис. 9 представлено изменение сопротивления порошка скелетного никеля при последовательном снятии водорода циклогексаном в растворе абсолютного этилового спирта. Как видно из кривой (нижняя кривая) после извлечения 500 мл H_2 из 6 грамм скелетного никеля сопротивление резко возрастает (80 мл H_2 на 1 грамм никеля), и затем достигает предела. Кривая по форме напоминает кривую зарядения и полностью обратима. Подобные кривые получены в растворе циклогексана, бензола и др. диэлектриков, при снятии водорода циклогексаном, фенилацетиленом и др. углеводородами. Можно измерять электропроводность катализатора в процессе обычного

гидрирования и тогда кривая электропроводности повторяет по форме ΔE , t -кривую. При замене водорода на поверхности катализатора растворителем сопротивление зависит и от природы растворителя.

В бензоле сопротивление меньше, чем в толуоле, а в толуоле меньше, чем в ксилоле.

Верхняя кривая на рис. 9 показывает изменение сопротивления взвешенной суспензии того же порошка в абсолютном спирте при извлечении водорода. Как ни странно, частицы, разделенные значительным слоем растворителя, увеличивают сопротивление при снятии водорода. Подобное явление может быть следствием уменьшения концентрации суспензии за счет укрупнения частиц при их обезводороживании. Как видно, возможности метода велики и далеко еще не исчерпаны.

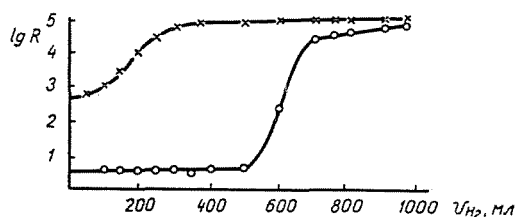
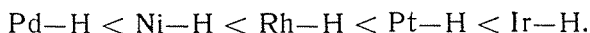


Рис. 9. Зависимость сопротивления порошка скелетного никеля (6 г. Ni) и его суспензии в абсолютном этиловом спирте от степени обезводороживания катализатора циклогексаном

В некоторых случаях гидрирование органических соединений протекает практически при обратимом водородном потенциале или при небольшом смещении потенциала в анодную сторону. Это свидетельствует о необходимости уменьшения энергии связи водорода с поверхностью. Достигнуть такого уменьшения можно подкислением раствора, добавлением спирта или изменением химического состава катализатора (добавление Pd или Cu).

Энергия связи водорода с поверхностью катализатора, как известно, растет в последовательности:



Таким образом измерение потенциала катализатора во время реакции облегчает обнаружение лимитирующей стадии процесса, позволяет быстрее подобрать катализатор и создает основы для автоматизации процесса.

Следует сказать еще, что одной из важных задач электрохимии в настоящее время является разработка методов сохранения активности катализаторов на определенном уровне за счет воздействия на него.

Резюме

За последние годы очень возросло применение электрохимических методов исследования гетерогенных и гомогенных каталитических реакций в растворах. При помощи этих методов удастся определить поверхность металлического катализатора, количество адсорбированного на нем водорода соотношение концентраций реагирующих веществ, на поверхности катализатора при гидрировании, скорость формирования активной поверхности, селективность реакции, механизм влияния растворителя на ход реакции, влияние солей на каталитическую активность и отравление поверхности.

Литература

1. Сокольский, Д. В. и Друзь, В. А.: Докл. АН СССР, **73**, 5, 949 (1950). Скопин, Ю. А., Сокольский, Д. В.: Вестник АН Каз. ССР, **6**, 89 (1956). Фасман, А. Б., Сокольский, Д. В., Шуров, К. А.: Докл. АН СССР, **153**, № 3, 653 (1963).
2. Карсыбеков, М. А., Сокольский, Д. В.: Тр. ИХН АН Каз. ССР, **2**, 116, 134 (1958).
3. Манжелей, М. Е., Шолин, А. Ф.: Докл. АН СССР, **141**, 4, 897 (1961).
4. Фрумкин, А. Н., Подловченко, Б. И.: Докл. АН СССР, т. 150, 2, 349 (1963). Подловченко, Б. И., Петрий, О. А., Фрумкин, А. Н.: Докл. АН СССР, т. 153, № 2, 379 (1963).
5. Сокольский, Д. В., Белослодова, Т. М.: Докл. АН СССР, **145**, № 4, 834 (1962).
6. Комбаров, К. Н., Сокольский, Д. В.: Вестн. АН Каз. ССР, **8**, (1962).
7. Nagy, F., Telecs, I., Horányi, Gy.: Acta chimica, **37**, 299—311 (1963).
8. Сокольская, А. М., Решетников, С. М. и др.: Докл. АН СССР, т. 152, № 6, 1369, 1963.
9. Сокольский, Д. В.: Гидрирование в растворах, И-во АН Каз. ССР 282—294; 313—317.
10. Kastening, V.: Рефераты докладов 14-го совещания ЦИТЦС Москва, 1963 г.; Доклад на совещании.
11. Фрумкин, А. Н.: Докл. АН СССР, **80**, 907 (1951); Изв. АН СССР, ОХН, **3**, 223 (1945).
12. Сокольский, Д. В., Закарина, И. А., Закумбаева, Г. Д.: Докл. АН СССР, **148**, 3 (1963). Закумбаева, Г. Д., Сокольский, Д. В.: Труды ин-та хим. наук, т. 8, стр. 73 (1962).
13. Твердовский, И. П., Карпова, Р. А., Мосевич, И. А., Верт, Ж. Л.: Сб. трудов ГИПХа по физической химии, **46**, 245 (1960). Госхимиздат.
14. Шлыгин, А. И.: О проблеме отравления в электрохимии. Доклад на 14-ом совещании „СИТСЕ” — 1963 г.
15. Шлыгин, А. И., Разумовская, Э. Н., Розенталь, К. В.: Журн. физ. химии, **13**, 1079 (1939).
16. Фасман, А. Б., Падюков, Г. Л., Сокольский, Д. К.: Докл. АН СССР, т. 150, NY, с 856 (1963).
17. Тойбаев, И. К., Сокольский, Д. В.: Сб. «Каталитические реакции в жидкой фазе». И-во АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1963 г.

Проф. Д. В. Сокольский, Казахский Государственный Университет им. Кирова Алма-Ата.