

33. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques XXXVI.

Contribution à l'étude de la décharge sous forme d'effluve; effluviation à différentes fréquences des gaz ou mélanges gazeux: A, H₂, CO₂, O₂, N₂, air, A-O₂, O₂-O₃, à la pression atmosphérique ou sous pression réduite

par B. Kovaliv et E. Briner.

(15 XII 52)

Dans un travail antérieur¹⁾, on a étudié l'effluviation de divers gaz: A, H₂, O₂, CO₂, O₂ + 1,3 % O₃, N₂, NH₃, O₂ + 7 % O₃ et Cl₂, sous la pression ordinaire et à la fréquence du courant de 50 périodes à la seconde (50 ∞), en utilisant un effluveur plan. D'autre part, dans le mémoire précédent²⁾, nous avons donné le résultat de nos recherches faites à l'aide des méthodes électrique, calorimétrique et oscillographique sur l'effluviation de l'oxygène et de l'air à la pression ordinaire et à quatre fréquences différentes du courant.

Dans le présent travail, nous avons soumis aux essais, en nous servant des mêmes méthodes, les gaz cités dans le titre, mais aussi sous pression réduite et dans un effluveur annulaire, ce qui nous a permis d'effectuer des déterminations calorimétriques du rendement de production d'ozone³⁾, dans le cas de mélanges contenant l'oxygène.

En ce qui concerne la diminution de la pression, nous avons reconnu, comme on pouvait d'ailleurs s'y attendre, qu'elle a pour effet d'abaisser considérablement la tension (seuil) à laquelle l'effluve commence à jaillir. Mais, ainsi qu'il a déjà été constaté pour l'oxygène et pour l'air²⁾ à la pression ordinaire, l'accroissement de la fréquence ne modifie que très peu la valeur du seuil, mesuré par la méthode oscillographique, et cela aux différentes pressions auxquelles on a opéré. Cependant, ainsi qu'on pouvait le prévoir aussi, les franges, qui sont une des caractéristiques de l'effluve, accusent un notable allongement du fait de la diminution de la pression.

Quant au rendement relatif aux gaz contenant de l'oxygène, il n'a subi en général qu'une faible diminution lorsque, aux deux fré-

¹⁾ V. Spreter & E. Briner, Helv. **32**, 2524 (1949).

²⁾ B. Kovaliv & E. Briner, Helv. **35**, 2283 (1952).

³⁾ Dans le mémoire précédent ²⁾, nous avons exposé les raisons pour lesquelles le rendement énergétique de production d'ozone, tel que nous le mesurons par une méthode calorimétrique, présente des garanties de précision meilleures que la méthode purement électrique, lorsqu'il s'agit de l'énergie consommée par l'effluveur. Dans la suite, les rendements donnés sans autre indication ont été déterminés par cette méthode calorimétrique; ils sont exprimés en g O₃ par kWh.

quences de 50 ∞ et 800 ∞ , la pression a été réduite de 730 à 500 mm Hg; toutefois, dans le cas de l'air, à la fréquence de 800 ∞ et dans les conditions du circuit électrique monté dans notre installation, la diminution du rendement est très nette. On trouve néanmoins avantage à opérer sous pression réduite, lorsqu'on travaille aux basses températures — ceci en vue d'améliorer le rendement de la production de l'ozone — ou si l'on veut accroître l'intensité de l'effluve pour une même tension appliquée — ce qui permet d'augmenter la productivité de l'effluveur.

En ce qui concerne l'effet d'une résistance additionnelle dans le circuit électrique, effet déjà étudié dans le mémoire précédent¹⁾, nous avons pu, en effluant le gaz sous pression réduite, compléter nos recherches et arriver à la conclusion que cette résistance agit sur le rendement calorimétrique surtout lorsque l'effluveur travaille à tension constante.

En comparant les résultats obtenus en effluant l'air ou un mélange d'oxygène et d'argon, nous avons pu mettre en évidence l'influence spécifique (qui varie selon les conditions expérimentales) du gaz additionné, bien qu'il ne soit pas sensiblement altéré par l'effluation.

Des séries d'essais effectués en alimentant l'effluveur annulaire avec de l'oxygène ou de l'air, chargés d'ozone par le passage dans un effluveur ordinaire, ont permis de faire différentes constatations pouvant être utilisées lorsque l'ozone est produit dans une batterie d'effluveurs parcourus, en série, par le courant gazeux; il convient, en effet, pour le réglage de la tension, de tenir compte de l'accroissement du seuil dû à l'augmentation de la concentration en ozone.

Partie expérimentale.

Les désignations et les définitions des différentes grandeurs utilisées sont celles qui ont été indiquées dans le mémoire précédent.

§ 1. Influence exercée par l'abaissement de la pression du gaz efflué. *a) Sur le seuil.* Il est bien connu que la tension nécessaire au passage d'une décharge électrique dans un gaz diminue avec la réduction de la pression, tout au moins jusqu'à un certain degré de vide; ainsi, on pouvait s'attendre à un abaissement du seuil en opérant en dépression. C'est bien ce que nous avons constaté, en relevant notamment que cet abaissement est très marqué, et cela à toutes les fréquences auxquelles nous avons opéré. Ainsi, pour l'oxygène, lorsque la pression est réduite de 730 à 300 mm Hg, le seuil passe de 8,9 à 4,2 kilovolts à la fréquence de 50 ∞ et de 9,2 à 4,5 kV à la fréquence de 1380 ∞ .

De plus, pour les deux fréquences citées, comme on peut le voir sur la fig. 1, la variation du seuil en fonction de la pression est linéaire; tandis que pour les deux fréquences intermédiaires, 460 ∞ et 800 ∞ , la courbe représentative est faiblement concave ou convexe. Nous avons remarqué, à ce sujet, que cette différence était en rapport avec l'allure de la courbe de base $i = f(t)$: à 50 et à 1380 ∞ , cette allure reste la même à toutes les tensions, ce qui n'est pas le cas pour les deux autres fréquences étudiées²⁾.

¹⁾ B. Kovaliv & E. Briner, l. c., p. 2298.

²⁾ Voir sur ce point la fig. 9, B. Kovaliv & E. Briner, l. c., p. 2299.

Nous donnons dans le tableau I les valeurs en kV obtenues pour le seuil des gaz: H₂, O₂, CO₂ et N₂, établies pour les pressions de 300, 500 et 730 mm Hg et les fréquences de 50, 460, 800 et 1380 ∞ par la méthode oscillographique — mesure de la tension d'apparition des franges — exposée dans le mémoire précédent¹⁾.

Tableau I.

Fréquence	50 ∞			460 ∞			800 ∞			1380 ∞			
	Pression	300	500	730	300	500	730	300	500	730	300	500	730
H ₂		2,5	4,2	6,6	2,2	3,5	5,1	2,3	4,8	6,0	2,7	4,3	5,9
O ₂		4,2	6,2	8,9	3,7	5,8	9,6	4,6	6,8	8,4	4,5	6,7	9,2
CO ₂		4,6	6,7	9,2	4,1	6,2	10,0	4,9	7,2	8,7	4,8	7,0	9,3
N ₂		4,5	6,8	9,7	4,3	7,6	11,3	5,5	7,7	9,4	4,8	8,1	10,7

On voit qu'aux erreurs d'expérience près, les seuils se présentent dans le même ordre que celui indiqué dans un mémoire antérieur²⁾. A la fréquence de 50 ∞ et sous la pression de 730 mm Hg, nous avons constaté que les courbes caractéristiques $I = f(E)$ sont semblables à celles qui figurent dans le mémoire déjà signalé²⁾. En ce qui concerne l'argon, quelques mesures comparatives, faites avec un effluveur plus petit, nous ont montré que son seuil est bien inférieur à celui des autres gaz, résultat déjà relevé et commenté précédemment²⁾.

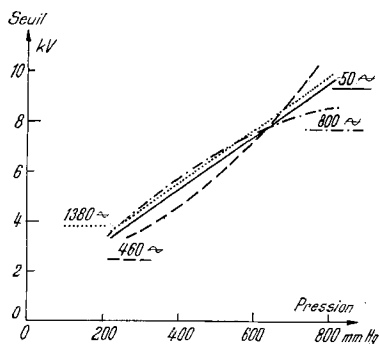


Fig. 1.

Seuil de l'oxygène en fonction de la pression.

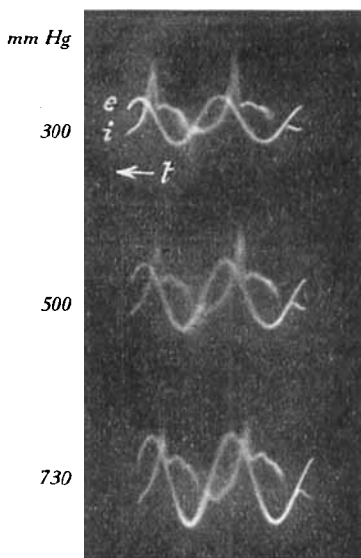


Fig. 2.

b) *Sur les oscillogrammes.* Nous avons étudié quelques-uns des gaz cités plus haut aux pressions de 300, 500 et 730 mm Hg, en opérant principalement aux fréquences de 50 et de 1380 ∞. Nous avons pris les clichés des courbes obtenues sur l'écran de l'oscillographe, en maintenant, pour la même fréquence et le même gaz, l'intensité constante sous toutes les pressions. A titre d'exemple, nous donnons trois oscillogrammes (fig. 2) se rapportant au CO₂ étudié dans les conditions suivantes: débit: 20 l/h; fréquence: 50 ∞;

²⁾ B. Kovaliv & E. Briner, l. c., p. 2293.

³⁾ V. Spreter & E. Briner, l. c.

intensité: 0,39 mA; tensions: 5,8, 8,2 et 10,5 kV aux pressions respectives de 300, 500 et 730 mm Hg.

Sur ce cliché, l'effet mentionné de la dépression sur le seuil se manifeste par la diminution de l'amplitude des courbes de base $i = f(t)$ et $e = f(t)$. Ce phénomène a été constaté à toutes les fréquences auxquelles nous avons travaillé. Il est d'ailleurs une conséquence de la réduction, provoquée par la dépression, de la tension de jaillissement d'une décharge dans un gaz.

D'autre part, comme nous avons opéré en maintenant l'intensité mesurée I constante, les franges apparaissent d'autant plus longues sur le cliché que la pression est plus faible, ce qui correspond à une intensité de base diminuée. Cet allongement des franges avec la dépression pouvait être attendu, car les franges représentent des pointes d'intensité. En maintenant la tension constante aux trois pressions de travail, nous aurions observé le même phénomène d'allongement des franges, mais encore beaucoup plus marqué.

Aux fréquences de 460 et de 800 ∞ , les variations de la forme de la courbe de base $i = f(t)$ avec la tension s'ajoutent aux effets de la dépression sur le régime des franges, en rendant les observations moins faciles.

c) *Sur le rendement.* Nous avons opéré sous la pression de 500 mm Hg, aux fréquences de 50 et 800 ∞ et aux débits gazeux de 20, 50, 100 et 200 l/h, en faisant les mêmes déterminations que sous la pression ordinaire¹⁾. Les volumes sont mesurés aux anémomètres, sous la pression ordinaire, de sorte que la masse de gaz soumise à l'effluve est la même pendant le même temps; mais la durée de séjour de chaque molécule dans l'effluveur est diminuée dans la proportion inverse du rapport des pressions. Pour faciliter les comparaisons, les résultats se rapportent aux mêmes intensités pour les deux pressions. En ce qui concerne l'abaissement de la tension sous l'effet de la dépression, signalons que la tension a été réduite de 12,0 à 9,5 kV à la fréquence de 50 ∞ et de 11,0 à 10,4 kV à la fréquence de 800 ∞ .

Nous rassemblons dans le tableau II les principaux résultats obtenus dans la mesure du rendement (en g O₃/kWh) aux deux pressions, pour l'air et l'oxygène.

Tableau II.

Débit	50 ∞		800 ∞	
	730 mm	500 mm	730 mm	500 mm
<i>Oxygène</i>				
20	135	136	29	25
50	160	151	52	51
100	174	153	79	71
200	171	174	102	101
<i>Air</i>				
20	68	67	37	23
50	76	68	51	32
100	77	68	50	32

Les différences de rendement (ce sont presque toujours des diminutions) ne sont pas très marquées, lorsqu'on abaisse la pression de 730 à 500 mm Hg, sauf dans le cas de l'air à la fréquence de 800 ∞ , où la diminution du rendement est assez nette.

De faibles diminutions du rendement avec l'abaissement de la pression ont été auparavant observées par *von Wartenberg & Treppenhauer*²⁾. Ces auteurs, qui ont mesuré le rendement à l'aide de la méthode électrique des trois ampèremètres, ont enregistré une diminution de 20% lorsqu'on passe de 3 à 1 atmosphère.

¹⁾ Voir le mémoire précédent.

²⁾ *Von Wartenberg & Treppenhauer*, Z. El. Ch. **31**, 633 (1925).

Du point de vue pratique, on trouvera néanmoins un certain avantage à opérer sous pression réduite, car on peut ainsi travailler à une même intensité en mettant en jeu des tensions plus faibles, ou bien accroître l'intensité pour une même tension; de cette façon, il est possible d'augmenter la productivité par appareil dans une batterie d'effluveurs.

D'autre part, si l'on effluve de l'oxygène à basse température, ce qui améliore le rendement en soustrayant davantage de molécules d'ozone à la destruction, on pourra, en abaissant la pression, réduire notablement la tension, celle-ci s'élevant fortement lorsqu'on refroidit le gaz à pression constante. C'est d'ailleurs ce qui a été fait dans les travaux précédents effectués dans ce laboratoire¹⁾.

§ 2. Influence de la résistance additionnelle sur le rendement. Dans le précédent mémoire, nous avons attiré l'attention sur l'influence considérable exercée par une résistance additionnelle sur le comportement de l'effluve, notamment sur le seuil, sur le régime des franges et sur le rendement²⁾. Mais les expériences sur le rendement à 1380 ∞ nécessitent sous la pression ordinaire, des tensions qui n'ont pas pu être réalisées dans notre installation. Or, grâce à la diminution de tension résultant de la réduction de pression, cette étude a pu être faite et nous en exposons les résultats obtenus pour la pression de 300 mm Hg. L'intensité est toujours déterminée par la chute de tension mesurée aux bornes d'une résistance de 5000 ohms. La résistance additionnelle R de 100 000 ohms est placée, s'il y a lieu, entre le transformateur et l'effluveur. Nous résumons dans le tableau III les résultats concernant l'oxygène au débit de 100 l/h et à la fréquence de 1380 ∞ , indiquée plus haut.

Tableau III.

	<i>Avec R</i>	<i>Sans R</i>	<i>Sans R</i>
Tension en kV	5,4	5,4	5,0
Intensité en mA	7,4	9,4	7,5
Puissance mesurée cal. en W	22,5	30,5	23,0
Pourcentage en O ₃	1,7	2,1	1,7
Facteur de puissance	0,56	0,60	0,62
Rendement _{él.} en g O ₃ /kVAh	81	81	89
Rendement _{cal.} en g O ₃ /kWh	146	134	143

A tension égale (col. 1 et 2), l'intensité et la puissance sont plus fortes sans la résistance additionnelle. Dans les conditions de débit et de pression auxquelles nous avons opéré, le rendement est plus faible dans l'essai sans résistance; c'est l'inverse qui s'est produit à la fréquence de 50 ∞ , le gaz circulant sous la pression ordinaire²⁾. On voit donc combien les résultats peuvent différer, et même diverger de sens, si les conditions changent.

A intensité égale (col. 1 et 3), la puissance est à peu près identique et le rendement est sensiblement égal avec et sans la résistance additionnelle.

Ainsi, nous constatons qu'à la fréquence de 1380 ∞ , ni la longueur des franges, ni l'addition d'une résistance de 100 000 ohms n'exercent une action marquée sur la production d'ozone. Comme on l'a déjà souligné dans le mémoire précédent, c'est seulement la succession du jaillissement de l'effluve et de son extinction à chaque alternance qui explique la production d'ozone par l'effluve dans de bonnes conditions de rendement³⁾.

§ 3. Influence du gaz accompagnant l'oxygène sur le rendement et sur le seuil. Dans le précédent mémoire, nous avons déjà traité cette question en comparant l'oxygène et l'air, que nous devons considérer comme un système dans lequel de l'azote est ajouté à l'oxygène et répondant à la composition approximative: 4 N₂ + O₂. Les comparaisons ont été faites

¹⁾ E. Briner & E. Durand, C. r. **145**, 1272 (1907); E. Briner & B. Susz, Helv. **13**, 678 (1930), et B. Susz, thèse, Genève 1929.

²⁾ B. Kovaliv & E. Briner, l. c., p. 2298.

³⁾ B. Kovaliv & E. Briner, l. c. p. 2283.

en effluant l'oxygène et l'air à différents débits et aux fréquences auxquelles nous avons opéré. Dans le tableau des résultats, nous avons pris en considération les valeurs se rapportant aux deux fréquences extrêmes de 50 et 1380 ∞ ¹).

A la fréquence de 50 ∞ et à tous les débits, nous avons relevé, ce qui est d'ailleurs bien connu, une forte réduction du rendement quand on passe de l'oxygène à l'air. Cette réduction est approximativement de l'ordre de 2 à 1. Mais, à la fréquence de 1380 ∞ et au faible débit de 20 l/h, nous remarquons dans le tableau que la réduction en passant de l'oxygène à l'air est plus faible; elle est de 33 à 20. Cette différence s'explique, en partie du moins, par le fait qu'à la fréquence élevée, l'intensité est plus forte, en sorte que la destruction par voie thermique ou par choc électronique est plus marquée dans le cas de l'oxygène, l'ozone y étant formé à une concentration plus grande. Mais au débit de 800 l/h, on retrouve le rapport de réduction de 2:1, ce à quoi on pouvait s'attendre, les molécules d'ozone étant soustraites beaucoup plus rapidement à l'action destructrice résultant de la forte intensité; cela du fait de leur séjour beaucoup abrégé dans l'effluveur.

Nous faisons des constatations semblables en considérant les résultats consignés dans le tableau II, dans ce sens qu'à la fréquence de 800 ∞ et au faible débit de 20 l/h, le rapport est 29:37, c'est-à-dire que le rendement est meilleur avec l'air qu'avec l'oxygène.

Dans une autre série d'expériences (tableau IV), nous avons remplacé, pour la comparaison avec l'oxygène, l'azote par l'argon, en opérant sur un mélange renfermant 4 Ar + O₂. Nous avons fait des essais sous la pression ordinaire à la même intensité que pour l'air, à deux fréquences et à deux débits différents. La tension est évidemment plus faible, de même que la puissance, car ce mélange a un seuil bien inférieur à celui de l'air: 5,5 kV au lieu de 9,4 pour la fréquence de 50 ∞ .

Tableau IV.

Fréquence	Débit	Air	Ar: O ₂	O ₂
50	20	68,5	130	135
800	20	37	21	29
800	100	50	58	72

Ce qui doit attirer l'attention dans ce tableau c'est qu'au faible débit de 20 l/h et à la fréquence de 50 ∞ , le rendement calorimétrique enregistré pour le mélange 4 Ar + O₂ (130) est très voisin de celui obtenu pour l'oxygène (135), alors que pour l'air, comme il a déjà été relevé auparavant, la réduction des rendements est de l'ordre de 2:1. Dans ces conditions de travail, l'argon est un diluant de l'oxygène beaucoup plus favorable que l'azote.

Mais il faut encore bien souligner que, dans les recherches concernant l'action chimique des décharges électriques, les valeurs trouvées ne sont valables que pour l'ensemble des conditions expérimentales réalisées; car d'importants changements peuvent résulter d'une modification d'un des facteurs agissant — et ils sont nombreux. C'est ainsi que dans un travail antérieur²), relatif au rendement de production de l'ozone par effluvement de différents mélanges gazeux contenant de l'oxygène, mais circulant au très faible débit de 5 l/h, le diluant azote s'est montré plus favorable que l'argon. Ces constatations mettent en évidence une fois de plus que dans l'action chimique des décharges électriques sur les gaz, un gaz additionné, même s'il n'est pas sensiblement altéré par la décharge, ne se comporte jamais comme un diluant indifférent.

Effet de l'addition d'ozone. Dans un mémoire précédent³), il a été montré que la présence d'ozone augmente notablement le seuil; d'autre part, l'accroissement de la concentration en ce gaz est préjudiciable au rendement en raison des actions destructives de l'ozone qui s'amplifient fortement avec sa concentration.

¹) B. Kovaliv & E. Briner, l. c. p. 2294, Tabl. II.

²) E. Briner & B. Bever, Helv. 25, 900 (1942) et E. Bever, thèse, Genève 1934.

³) V. Spreter & E. Briner, Helv. 32, 2525 (1949).

Pour compléter nos connaissances sur ce point, nous avons procédé à quelques essais en montant, en série sur le circuit gazeux, deux effluveurs ordinaires recevant séparément le courant électrique et alimentant l'effluveur calorimétrique, soit en oxygène à 3,4% O_3 , soit en air à 1,7% O_3 . Pour ces deux cas, nous avons établi les courbes caractéristiques $I = f(E)$ pour les fréquences de 50, 460, 800 et 1380 ∞ et aux pressions de 300, 500 et 730 mm Hg, le gaz circulant au débit de 20 l/h. Nous nous bornons à donner les graphiques (fig. 3 et 4) se rapportant à l'air aux deux fréquences extrêmes et sous la pression de 500 mm Hg.

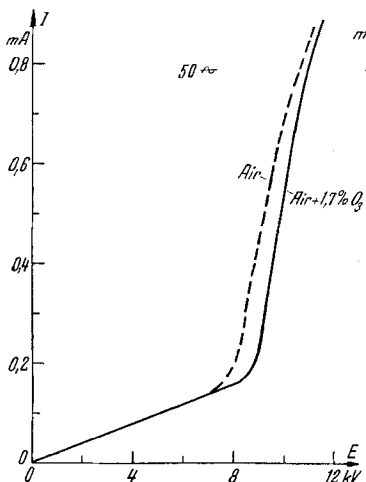


Fig. 3.

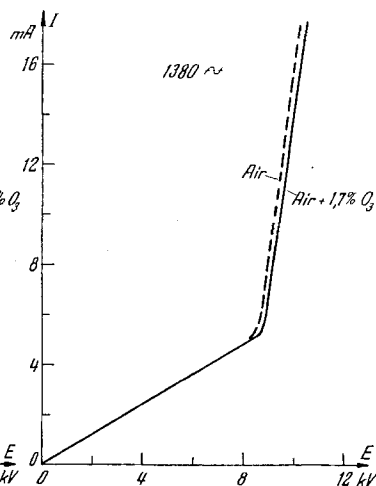


Fig. 4.

D'une façon générale, et comme on pouvait s'y attendre, l'influence exercée par la concentration de l'ozone dans le gaz alimentant l'effluveur calorimétrique diminue au fur et à mesure que s'élève la tension appliquée à l'effluveur calorimétrique, c'est-à-dire qu'augmente la production propre d'ozone dans cet effluveur. Cette influence est plus marquée pour l'air que pour l'oxygène; car l'azote intervient d'une façon qui lui est spéciale, comme nous avons pu nous en rendre compte dans d'autres essais, en faisant circuler de l'azote préalablement effluvé dans l'effluveur calorimétrique.

En ce qui concerne le seuil, nous avons relevé au moyen de l'oscillographe les valeurs suivantes, données à titre d'exemple pour une pression de 500 mm Hg: pour l'oxygène, sous l'effet d'une addition de 3,4% d'ozone, le seuil passe de 6,2 à 6,8 kV à la fréquence de 50 ∞ et de 6,7 à 6,9 kV à la fréquence de 1380 ∞ . Dans les mêmes conditions, nous avons obtenus pour l'air les valeurs suivantes de l'abaissement du seuil: de 6,7 à 8,2 kV à la fréquence de 50 ∞ et de 7,9 à 8,4 kV à la fréquence de 1380 ∞ , et ceci sous l'effet d'une addition d'air contenant seulement 1,7% d'ozone. Ainsi, la présence d'une proportion d'ozone plus faible dans l'air effluvé que dans l'oxygène effluvé se manifeste d'une manière beaucoup plus intense sur le seuil. Cet effet est dû à l'azote.

D'autre part, nous n'avons reconnu aucune influence marquée sur les franges du fait de la présence de l'ozone dans le gaz alimentant l'effluveur calorimétrique.

Au point de vue pratique, l'influence de la présence de l'ozone dans l'oxygène, et surtout dans l'air, qui pénètre dans un effluveur présente un certain intérêt pour le cas où une installation comprend plusieurs effluveurs montés en série sur le circuit gazeux. Les conditions électriques ne sont, en effet, plus les mêmes dans tous les effluveurs; en raison de l'action de l'ozone sur le seuil: une tension plus élevée devra être appliquée aux effluveurs recevant déjà le gaz chargé d'ozone en provenance d'un effluveur précédent.

RÉSUMÉ.

En utilisant la méthode calorimétrique pour la mesure du rendement énergétique de production d'ozone et l'observation oscillographique de l'effluve, on a étudié à différentes fréquences du courant électrique l'effluvation de divers gaz ou mélanges gazeux à la pression atmosphérique et sous pression réduite.

La diminution de pression produit un notable abaissement du seuil (tension à partir de laquelle l'effluve jaillit) et donne lieu à un allongement des franges (pointes d'intensité) caractéristiques de l'effluve. Mais, pour les mélanges contenant de l'oxygène, cette réduction de pression ne modifie que fort peu, et dans le sens d'une diminution, le rendement de production d'ozone; sauf pour l'air où à une fréquence (800∞) supérieure à celle du réseau, la diminution est plus marquée.

L'addition de divers gaz à l'oxygène provoque des variations de rendement de production d'ozone; elles sont spécifiques du gaz ajouté et changent notablement selon les conditions expérimentales.

Plusieurs des constatations faites pourront être de quelque utilité dans la production industrielle de l'ozone.

Nous sommes reconnaissants à l'«*Aluminium-Fonds*», Neuhausen, dont les subventions ont grandement facilité l'exécution de ce travail.

Laboratoires de chimie technique, théorique
et d'électrochimie de l'Université de Genève.

34. Über eine einfache Methode zur Bestimmung der inneren Oberfläche feinverteilter fester Substanzen

von Georg Karagounis.

(15. XII. 52.)

Für die Bestimmung der inneren spezifischen Oberfläche fester, feinverteilter Substanzen sind bis heute ausser der direkten visuellen Methode¹⁾, welche jedoch die Porosität nicht zu erfassen vermag, und den Adsorptionsmethoden²⁾, verschiedene andere Verfahren, wie die Messung der Lösungsgeschwindigkeit, der Benetzungswärme, des Wärmeleitvermögens, sowie die Ermittlung der Korngrösse

¹⁾ H. Heywood, Proc. Inst. Mech. Eng. **125**, 383 (1933); F. B. Kennrick, Am. Soc. **62**, 2838 (1940); H. W. Barret, A. W. Birnie & M. Cohen, Am. Soc. **64**, 2839 (1940).

²⁾ F. Paneth & W. Vorwerk, Z. physikal. Ch. **101**, 445 (1922), Radioaktive Indikator Methode. Farbstoffadsorptionsmethode; S. Brunauer & P. H. Emmett, Am. Soc. **57**, 1754 (1935); **59**, 1553 (1937); **59**, 2682 (1937).