

А. А. Мантаян, Р. И. Мошкина и А. Б. Налбандян

О поведении метильного перекисного радикала в реакции низкотемпературного окисления метана

В ряде работ [1] по низкотемпературному фотохимическому окислению простейших предельных углеводородов в газовой фазе, когда реакция инициировалась алкильными радикалами, было показано, что в условиях малых времен пребывания реагирующей смеси в зоне облучения главными продуктами окисления являются гидроперекиси и альдегиды. Вблизи комнатной температуры основными продуктами окисления являются гидроперекиси соответствующих углеводородов. По мере повышения температуры наряду с перекисями среди продуктов реакции начинают появляться альдегиды. Для изученных углеводородов качественно было установлено, что скорость образования последних с температурой постепенно возрастает, между тем как скорость образования перекисей при некоторой температуре доходит до своего максимального значения, после чего быстро спадает до нуля. Для объяснения образования перекисей при низких температурах, близких к комнатной, был предложен механизм, который хорошо объясняет полученные опытные закономерности.

О. Зарождение алкильных радикалов, например, по реакции:

$$\text{Hg}^* + \text{RH} \longrightarrow \text{R} + \text{H} + \text{Hg}$$

- | | |
|---|-----------------|
| 1. $\text{R} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2$ | } развитие цепи |
| 2. $\text{RO}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}$ | |
| 3. $\text{RO}_2 + \text{стенка} \rightarrow \text{гибель}$ |] обрыв цепи |

Каков механизм образования альдегидов и с чем связан их непрерывный рост в широком температурном интервале? Ряд исследователей полагает [2], что первичными продуктами окисления углеводородов являются перекиси; альдегиды являются вторичными продуктами реакции, образующимися в ходе дальнейшего распада или окисления перекисей. Другой точки зрения придерживаются Семенов и многие другие исследователи [3]. По Семенову, альдегиды образуются в результате термического распада перекисного радикала по реакции 4: $\text{RO}_2 \rightarrow \text{R}'\text{CHO} + \text{R}''$. Такому распаду предшествует изомеризация перекисного радикала, на что затрачивается энергия значительно большая, чем энергия активации реакции замещения 2. В связи с этим при температурах, близких к комнатной, в ходе низкотемпературного окисления углеводородов в продуктах окисления резко преобладают перекиси.

На основании анализа экспериментальных результатов, полученных Фок и Налбандяном [3] по фотосенсибилизированному ртутью окислению пропана, Семенов пришел к заключению, что разность энергий активации процессов 4 и 2 составляет около 12,5 ккал/моль. Наглядным доказательством того, что перекиси и альдегиды образуются параллельно и независимо друг от друга из перекисных радикалов, являются данные кинетического исследования реакции окисления пропана, фотоиницированной аммиаком и сероводородом при $T=200^{\circ}\text{C}$ [4]. Другим экспериментальным подтверждением независимости образования альдегидов из перекисных радикалов является работа по фотохимическому окислению метана при 360° [5]. В этой работе, пользуясь небольшими добавками меченой радиоактивным углеродом C^{14} гидроперекиси метила, показано, что основная масса (более 90%) формальдегида образуется, минуя стадию образования гидроперекиси. Следующим веским доказательством независимого от перекисей образования альдегидов является работа по газофазному окислению бутана при $T=250^{\circ}$ [6], в которой однозначно установлено, что свыше 50% альдегидов и спиртов возникает непосредственно из перекисных радикалов.

В отмеченной выше работе [5] по фотохимическому окислению метана при 360° была сделана попытка оценить на основании кинетических результатов разность энергий активации процессов 4 и 2, т. е. процессов изомеризации и распада перекисного радикала и реакции его с метаном. Для $\Delta E = E_4 - E_2$ было получено 9600 кал/моль. Определенное для ΔE значение носит сугубо ориентировочный характер, поскольку оно найдено на основании данных, полученных лишь при одной температуре, а также на определенном предположении о величинах предэкспоненциальных множителей для реакций 2 и 4.

Целью настоящего исследования является выяснение поведения перекисного радикала в широком интервале температур в реакции фотосенсибилизированного ртутью окисления метана и точное определение разности между энергиями активации изомеризации и распада перекисного радикала и реакции его с метаном. Для решения поставленной задачи использован изотопный кинетический метод.

Методика исследования и результаты опытов

В работе использована струевая методика. Время пребывания реагирующей смеси в зоне облучения изменялось от 2 до 8—10 сек. Опыты проводились при атмосферном давлении в диапазоне температур от комнатной до 400° . Источником света служила ртутно-кварцевая лампа ПРК-2. С целью максимального использования резонансного излучения 2537А лампа помещалась внутри реактора особой конструкции, состоящего из трех цилиндрических кварцевых трубок, связанных между собой коаксиально. Источник света располагался внутри самой узкой трубки. Для уменьшения самообращения резо-

нансной линии кварцевая лампа омывалась циркулирующей дистиллированной водой, охлаждаемой специальными стеклянными холодильниками. Пространство между второй и третьей трубками служило подогревателем и реактором. Промежуток между первой и второй трубками во время работы находился под откачкой высоковакуумных насосов. Это пространство служило для того, чтобы свести до минимума теплопередачу от реактора к источнику света и наоборот. Реактор такого типа впервые был использован Фок [7].

Для сведения к минимуму возможности взаимодействия между возбужденными атомами ртути и кислородом использовалась смесь, содержащая 90% CH_4 и 10% O_2 . Смесь перед поступлением в реактор при комнатной температуре насыщалась парами ртути по методике, описанной в предыдущих работах.

Для определения скоростей образования гидроперекиси метила и формальдегида с помощью изотопного кинетического метода в реагирующую смесь добавлялась меченая радиоуглеродом C^{14} гидроперекись метила, синтезированная по методике, описанной Клейменовым [8]. Подача меченой перекиси в реактор производилась из отдельной колбы, в которой находилась заранее приготовленная сильно разбавленная смесь перекиси с азотом. Как показали исследования [8], гидроперекись метила при комнатной температуре в атмосфере азота сохраняется, не разлагаясь, в течение многих сотен часов.

Методика выделения меченого формальдегида, определения концентрации альдегидов и перекисей, а также удельных активностей, образующихся продуктов описана в работах [8,9]. Работа проводилась одновременно на двух аналогичных струевых установках, одна из которых была использована для кинетических опытов с мечеными соединениями. При сохранении одинакового отношения $\frac{W_1}{W_2}$ на обеих установках, на установке, где применялись меченые соединения, абсолютные значения W_1 и W_2 из-за интенсивности света были в несколько раз ниже соответствующих значений, полученных на другой установке.

Еще предыдущими опытами [9] было установлено, что при малых временах контакта в фотосенсибилизированной ртутью реакции окисления метана основными продуктами реакции, начиная от комнатной температуры вплоть до 360° , являются гидроперекись метила и формальдегид. Кинетика накопления этих продуктов, определенная в настоящем исследовании при $T=300^\circ$, представлена на рисунке 1. Прямая 1 изображает кинетику накопления формальдегида; 2—гидроперекиси метила. Как видно из рисунка, вплоть до 10 сек. продукты реакции растут пропорционально времени пребывания t_x смеси в зоне облучения. Прямая 3, представляющая суммарный выход продуктов реакции, построена путем простого сложения прямых 1 и 2. Точками на прямой обозначены количества углекислоты, полученные для каж-

дого t_x при сжигании накопленного в реакции конденсата хромовой смесью. Как видно, точки хорошо ложатся на прямую. Это означает, что, кроме указанных выше продуктов, другие конденсируемые продукты в реакции не образуются.

На рисунке 2 даны кинетические кривые изменения удельных активностей перекиси и формальдегида. Как и следовало ожидать,

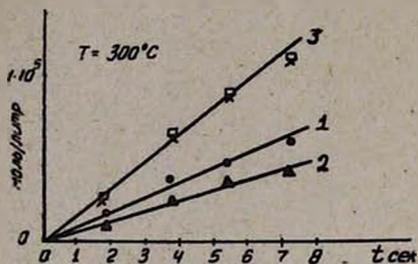


Рис. 1. Выход гидроперекиси метила (1) и формальдегида (2) в зависимости от времени, (3)—сумма продуктов по углероду.

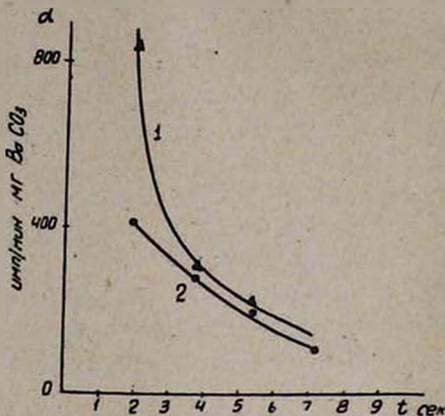
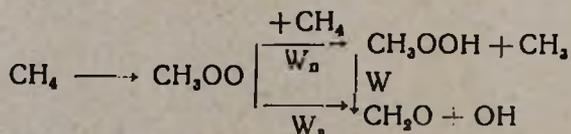


Рис. 2. Изменение удельных активностей гидроперекиси метила (1) и формальдегида (2) со временем

удельная активность перекиси со временем контакта быстро падает, поскольку добавленная в исходную смесь гидроперекись сильно разбавляется перекисью, образующейся в ходе реакции. Кривая удельной активности формальдегида лежит ниже кривой изменения удельной активности перекиси. Это означает, что лишь сравнительно небольшая часть формальдегида получается из перекиси и что основная доля его возникает, минуя стадию образования перекиси.

Для определения доли альдегида, возникающего из перекиси, можно воспользоваться кинетическими уравнениями, вытекающими из следующей схемы:



где W_n — скорость образования перекиси; W_s — скорость образования формальдегида; W — скорость образования формальдегида из перекиси:

$$\frac{d(\text{CH}_4)}{dt} = W_n + W_s \quad (\text{I})$$

$$\frac{d(\text{CH}_3\text{OOH})}{dt} = W_n - W \quad (\text{II})$$

$$W_n = - \frac{d \ln \alpha n}{dt} [\text{CH}_3\text{OOH}] \quad (\text{III})$$

Последнее уравнение получено на основе формул кинетического изотопного метода [10]. Таким образом, для вычисления трех неизвестных величин W_s , W_n , W имеются три уравнения. Пользуясь данными рисунка 2, найдя зависимость $\ln \alpha$ от t и проведя графическое дифференцирование полученной кривой, нетрудно найти $\frac{\Delta \ln \alpha}{\Delta t}$,

а отсюда

$$W_n = \frac{\Delta \ln \alpha}{\Delta t} (\text{CH}_3\text{OOH}) = 0,69 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{сек}}$$

Зная W_n , по уравнению (I) вычисляем

$$W_s = \frac{d(\text{CH}_4)}{dt} - W_n = \frac{0,81 \cdot 10^{-5}}{5} - 0,69 \cdot 10^{-6} = 0,92 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{сек}}$$

Отсюда

$$\frac{W_s}{W_n} = \frac{0,92 \cdot 10^{-6}}{0,69 \cdot 10^{-6}} = 1,33$$

Отношение $\frac{W_s}{W_n} = 1,33$ означает, что 57% израсходованного в реакции метана переходит непосредственно в формальдегид, минуя стадию образования перекиси. Пользуясь уравнением (II), можно теперь определить W —скорость расщепления перекиси в формальдегид. Согласно уравнению (II)

$$W = W_n - \frac{d(\text{CH}_3\text{OOH})}{dt} \quad (\text{II})$$

где $\frac{d(\text{CH}_3\text{OOH})}{dt}$ — скорость накопления перекиси, определяемая на прямой 1 рисунка 1.

Подставляя в уравнение (II) значения W_n и $\frac{d(\text{CH}_3\text{OOH})}{dt}$, для W получаем:

$$W = 0,69 \cdot 10^{-6} - 0,62 \cdot 10^{-6} = 0,07 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{сек}}$$

Принимая во внимание, что скорость образования формальдегида непосредственно из метана составляет $0,92 \cdot 10^{-6}$ моль/л·сек., получаем, что из всего формальдегида, образующегося в ходе окисления, только 7% возникает из перекиси при ее термическом распаде. Основная часть (93%) формальдегида при $T=300^\circ$ образуется из перекисного радикала, минуя стадию образования перекиси.

Эти результаты находятся в полном согласии с кинетическими результатами, полученными в работе [5], в которой было показано, что при 300° более 90% окислившегося метана непосредственно превращается в формальдегид, минуя стадию образования перекиси. Основываясь на данных, полученных при 360 и 300° , можно утверждать, что в пределах изученных времен пребывания реагирующей смеси в зоне облучения при температурах, находящихся ниже 300° и несколько выше этой температуры, очень мало перекиси распадается в формальдегид, и следовательно, с небольшой погрешностью можно принять, что скорости накопления продуктов окисления совпадают со скоростями их образования. В связи с этим отпадает необходимость применения изотопного метода для вычисления W_a и W_n для температур ниже 300° и несколько выше ее. Имея ввиду линейную зависимость выхода продуктов реакции при $t_x < 10$ сек., мы экспериментально определили скорости накопления гидроперекиси метила и формальдегида в интервале температур от комнатной до 360° при $t_x = 5$ сек. Полученные результаты изображены на рисунке 3.

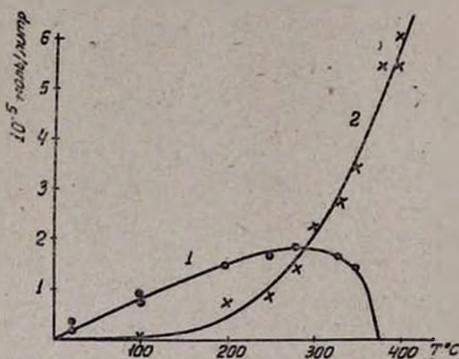


Рис. 3. Температурная зависимость выхода гидроперекиси метила (1) и формальдегида в моль/л.

Из рисунка видно, что при комнатной температуре главным продуктом реакции является гидроперекись метила. В конденсате обнаруживаются лишь следы формальдегида. С повышением температуры скорость накопления перекисей возрастает и при $T = 280-310^\circ$ достигает максимального значения, после чего быстро падает до нуля. Формальдегид в измеримых количествах

обнаруживается в продуктах реакции при температуре, близкой к 100° . По мере повышения температуры скорость его образования непрерывно возрастает. Следует отметить, что до $T = 180-200^\circ$ воспроизводимость данных по формальдегиду плохая, до этой температуры выход его весьма чувствителен к состоянию стенок реакционного сосуда. В связи с этим при количественной обработке полученных результатов использованы данные, полученные выше 200° .

Из рисунка 3 видно, что при низких температурах скорость образования формальдегида намного ниже скорости образования перекиси. При дальнейшем повышении температуры W_a достигает W_n , а затем резко увеличивается. Для определения воспользуемся температурным ходом W_a и W_n . Из рассмотренной выше схемы окисления метана 0—4 следует, что:

$$W_a = K'_1(\text{CH}_3\text{OO})e^{-E_1/RT} \quad (a)$$

$$W_n = K_2'(\text{CH}_3\text{OO})(\text{CH}_3)e^{-E_2 RT} \quad (б)$$

где E_4 и E_2 энергии активации элементарных реакций 4 и 2 соответственно. Отсюда

$$\frac{W_s}{W_n} = \frac{K_4'}{K_2(\text{CH}_4)} e^{-\frac{E_4 - E_2}{RT}}$$

или

$$\frac{W_s}{W_n}(\text{CH}_4) = \frac{K_4'}{K_2} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad (в)$$

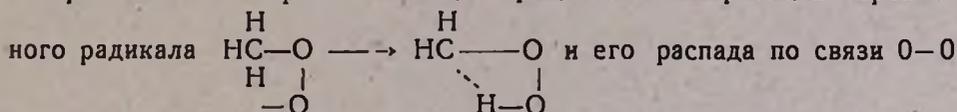
где $\Delta E = E_4 - E_2$.

Логарифмируя правую и левую части уравнения (в), имеем:

$$\lg \left[\frac{W_s}{W_n}(\text{CH}_4) \right] = \lg \frac{K_4'}{K_2} - \frac{\Delta E}{4,56 T}$$

Построив зависимость $\lg \left[\frac{W_s}{W_n}(\text{CH}_4) \right] - \frac{1}{T}$, мы должны получить прямую линию, из наклона которой можно определить ΔE . Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, дает возможность вычислить отношение $\frac{K_4'}{K_2}$. Из рисунка 4 видно, что в координатах $\lg \left[\frac{W_s}{W_n}(\text{CH}_4) \right] - \frac{1}{T}$ опытные данные, полученные в области температур выше 200° ,

хорошо укладываются на прямую. Из наклона этой прямой находим, что разность ΔE энергий активации процессов изомеризации перекисного радикала



на формальдегид и гидроксильный радикал и реакции замещения $\text{CH}_3\text{OO} + \text{CH}_4$ с образованием гидроперекиси метила и метильного радикала равна 8500 кал/моль. Это значение, полученное нами для ΔE в реакции окисления метана, близко к значению 12,5 кал, предположенному Семеновым для разности энергий активации соответствующих реакций в фотохимической реакции окисления пропана. Очевидно, близки и энергии активации соответствующих элементарных процессов в реакциях низкотемпературного окисления метана и пропана.

Определив из опытных данных величину отношения $\frac{W_s}{W_n}$ и концентрацию метана для каждой температуры и воспользовавшись значением ΔE , не трудно вычислить по уравнению (в) отношение $\frac{K_4'}{K_2}$ предэкспоненциальных множителей констант скоростей элемен-

тарных реакций 4 и 2. Средняя величина этого отношения, определенная для 7 температур в области температур 200—325°, оказалась равной $2,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$.

Таким образом, из полученных нами данных следует, что тем-

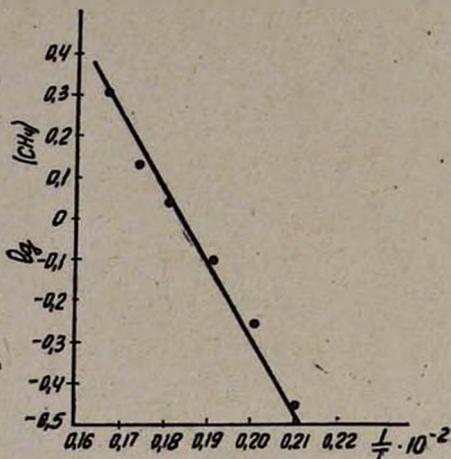


Рис. 4.

пературная зависимость отношения констант реакции изомеризации и распада перекисного радикала метила и реакции этого же радикала с метаном имеет следующий вид:

$$\frac{K_1}{K_2} = 2,5 \cdot 10^{22} \cdot e^{\frac{-8500}{RT}}$$

В ы в о д ы

1. В области температур от комнатной до 350° изучена кинетика низкотемпературного окисления метана в гидроперекись метила и формальдегид.

2. Показано, что выход продуктов окисления, отнесенный на литр пропущенной смеси метана с кислородом, линейно растет с увеличением времени пребывания смеси в зоне облучения до 10 сек.

3. В изученном интервале температур выход перекиси растет с температурой, достигает максимального значения и затем резко падает до нулевого значения. Формальдегид в продуктах реакции появляется позже, чем перекиси, и его выход непрерывно растет.

4. При помощи изотопного кинетического метода определены скорости образования формальдегида W_a и гидроперекиси метила. Из полученных значений W_a и W_b следует, что при $T=300^\circ$ около 57% метана, израсходованного в реакции, превращается в формальдегид, минуя стадию гидроперекиси метила. Из всего образующегося формальдегида при данной температуре всего лишь 7% формальдегида возникает из перекиси при ее термическом распаде.

5. В интервале температур 190—325°C определены отношения W_a/W_n , что позволило без введения дополнительных предположений определить разность энергий активации ΔE процессов изомеризации и распада перекисного радикала и реакции его с метаном.

6. Полученные данные по W_a/W_n , ΔE позволили вычислить отношение предэкспоненциальных множителей констант скоростей реакций $CH_3OO \rightarrow CH_3O + OH$ (4) и $CH_3OO + CH_4 \rightarrow CH_3OOH + CH_3$ (2), равное $2,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$.

Институт химической физики
АН СССР

Поступило 19 III 1961'

Ս. Ս. Մաքրաճյան, Ռ. Ի. Մոսկիճյան և Ա. Բ. Նալբանդյան

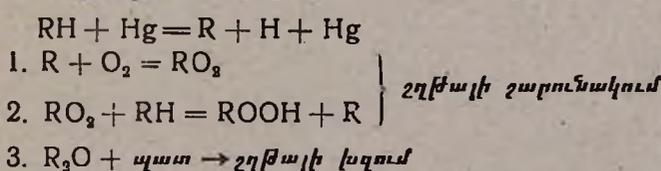
ՄԵՔԱՆԻ ՑԱԾԻ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻՎՅՈՒՄ
ՄԵՔԻԼԱՅԻՆ ՊԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼԻ ՎԱՐՔԻ ՄԱՍԻՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հազեցած ստորին ածխաջրածինների ցածր ջերմաստիճանային (20—360°) ֆոտոքիմիական օքսիդացման նախորդ աշխատանքներով պարզված է որ *ո* բնակցիայի մեջ մտնող խառնուրդը լուսավորման գոտում կարճատև ժամանակամիջոցում գտնվելու դեպքում *ո* բնակցիայի գլխավոր պրոդուկտը հանդիսանում են համապատասխան ածխաջրածինների հիդրոպերօքսիդները և ալդեհիդները: Մինչև 100—150° ջերմաստիճաններում *ո* բնակցիայի գլխավոր պրոդուկտը հիդրոպերօքսիդներն են: Զերմաստիճանի բարձրացման հետ *ո* բնակցիայի պրոդուկտների մեջ հիդրոպերօքսիդի հետ միասին հալոնաբերվում են ալդեհիդներ, որոնց կոնցենտրացիան կտրուկ կերպով աճում է ջերմաստիճանի բարձրացման հետ միասին:

Պերօքսիդների գոյացման ուղին բացատրելու համար առաջարկվել էր հետևյալ մեխանիզմը, որը լավ բացատրում է դիտված փորձնական օրինաչափությունները

Օ. Ալիլիային ռադիկալների ծնունդ առնելը, օրինակ այս *ո* բնակցիայով՝



Սեմյոնովի և նրա շկոլայի տեսության համաձայն համապատասխան ալդեհիդները գոյանում են պերօքսիդային ռադիկալի ջերմային քայքայման հետևանքով՝



Այդ քայքայմանը նախորդում է իզոմերացման պրոցեսը, որը պահանջում է մոտ 20 կկալ ակտիվացման էներգիա:

Ներկա հետադոտուկյան նպատակն է պարզել մեթանի՝ սնդիկով լուսազգալունացրած օքսիդացման *ո* բնակցիայում CH_3COO պերօքսիդային ռադի-

կալի վարքը ջերմաստիճանների լայն ինտերվալում և ճշգրտորեն որոշել պերօքսիդային ռադիկալի իզոմերացման ու քայքայման և մեթանի հետ նրա ռեակցիայի էներգիաների միջև եղած տարբերությունները:

Առաջադրված խնդիրը լուծելու համար օդաազործել ենք իզոտոպային կինետիկական մեթոդը: Ռեակցիայի ընթացքում 90% CH_3 -ից և 10% O_2 -ից կազմված ռեակցիոն խառնուրդին ավելացվում էր C^{13} ռադիոակտիվ ամիածնով նշված մեթիլի հիդրոպերօքսիդ:

Լայն ջերմաստիճանային ինտերվալում մանրամասն ուսումնասիրել ենք մրջնալըճհիդի և մեթիլի հիդրոպերօքսիդի կուտակման կինետիկան: $T = 300^\circ$ -ում այդ նյութերի կուտակման կինետիկան ներկայացված է 1 նկարում: Տեսակարար ակտիվությունների փոփոխության կինետիկական կորերը պատկերված են 2 նկարում: Նկարից երևում է, որ մրջնալըճհիդի տեսակարար ակտիվության փոփոխության կորը մեթիլի հիդրոպերօքսիդի տեսակարար ակտիվության փոփոխության կորից ցածր է ընկած: Այդ նշանակում է, որ մրջնալըճհիդի գլխավոր մասը գոյանում է պերօքսիդից անկախ: Կատարված հաշվարկներով ցույց է տրված, որ գոյացած մրջնալըճհիդի 93% -ից ավելին առաջանում է չանցնելով մեթիլի պերօքսիդի ստադիայի գոյացումը:

Ստացված արդյունքները թույլ են տվել փոքր սխալանքով ընդունել, որ օքսիդացման պրոդուկտների կուտակվելու արագությունները համընկնում են նրանց գոյանալու արագություններին: Նկատի ունենալով ռեակցիայի պրոդուկտների ելքի գծային կախվածությունը կոնտակտի ժամանակից $t_x < 10$ վայրկյանի դեպքում, չափել ենք մեթիլի հիդրոպերօքսիդի և մրջնալըճհիդի կուտակման արագությունները՝ սենյակային ջերմաստիճանից մինչև 360° ինտերվալում $t_x = 5$ վայրկյանի դեպքում: Արդյունքները բերված են 3 նկարում: 1 կորը պատկերում է պերօքսիդի ելքը կախված ջերմաստիճաններից, 2 կորը՝ մրջնալըճհիդի ելքը: Նկատի առնելով, որ 1—4 տարրական պրոցեսների սխեմային համապատասխան, ֆորմալդեհիդի և պերօքսիդի գոյացման արագությունը համապատասխանաբար հավասար են

$$W_1 = K_1 (\text{CH}_3\text{OO}) e^{\frac{-E_1}{RT}},$$

$$W_2 = K_2 (\text{CH}_3\text{OO}) (\text{CH}_4) e^{\frac{-E_2}{RT}}$$

որոշել ենք $\Delta E = E_1 - E_2 = 8500$ կալ/մոլ:

Նույն փորձնական տվյալների հիման վրա որոշել ենք նաև (4) և (2) ռեակցիաների արագությունների հաստատունների նախաէկսպոնենցիալ բազմապատկիչների $\frac{K_1}{K_2}$ հարաբերությունը: Այդ հարաբերության միջին մեծությունը հավասար եղավ $2,5 \cdot 10^{22}$ սմ⁻³:

Այսպիսով մեր ստացած տվյալներից հետևում է, որ մեթիլի պերօքսիդային ռադիկալի իզոմերացման և քայքայման տարրական ռեակցիաների և մեթանի հետ այդ նույն ռադիկալի ռեակցիայի արագությունների հաստատունների հարաբերության ջերմաստիճանային կախվածությունն ունի հետևյալ տեսքը՝

$$\frac{K_1}{K_2} = 2,5 \cdot 10^{22} e^{\frac{-8500}{RT}};$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. В. Фок, А. Б. Налбандян, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. Москва, АН СССР, 1955, 219; А. И. Поройкова, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, ЖФХ 33, 1336 (1959); Н. А. Клейменов, А. Б. Налбандян, ДАН СССР 124, 119 (1959).
2. H. Callender, Engineering 123, 147, 182, 210 (1927); A. C. Egerton, L. Smith, A. R. Ubbelohde, Phil. Trans. A. 234, 433 (1953); E. W. Mardles, J. Chem. Soc. 1923, 872; J. A. Gray, J. Chem. Soc. 1952, 3150.
3. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакц. способности. Москва, АН СССР, 1958; В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. Москва, АН СССР, 1960; Н. В. Фок, А. Б. Налбандян, ДАН СССР 89, 89, 125 (1953).
4. А. И. Поройкова, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, ЖФХ 33, 1336 (1959).
5. Н. А. Клейменов, А. Б. Налбандян, ДАН СССР 124, 119 (1959).
6. Н. Д. Гориков, Э. А. Блюмберг, Дип. работа. ИХФ АН СССР.
7. Н. В. Фок, Канд. дисс. ИХФ АН СССР, 1951.
8. Н. А. Клейменов, Канд. дисс. ИХФ АН СССР, 1959.
9. Р. И. Мошкина, Н. Л. Галанина, А. Б. Налбандян, Изв. АН СССР, ОХН 10, 1725 (1959).
10. М. Б. Нейман, ЖФХ 28, 1235 (1954).