

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1 + 542.943 + 547.211

ХИМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ДИОКСИДА СВИНЦА  
ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ГАЗОФАЗНОЙ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ  
ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

А. А. МАНТАШЯН, К. А. МАНТАШЯН и С. Д. АРСЕНТЬЕВ

Государственный инженерный университет Армении, Ереван  
Институт химической физики им. А.Б.Налбандяна  
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 5 III 1997

Показано, что под воздействием газофазной цепной реакции окисления углеводородов (пропан-бутановой смеси) при пониженных температурах начиная с 270°C и выше диоксид свинца ( $PbO_2$ ) подвергается химическим превращениям до полного восстановления. Среди продуктов превращения на различных стадиях процесса обнаруживаются такие соединения, как оксиды свинца ( $Pb_2O_3$ ,  $Pb_3O_4$ ,  $PbO$ ), церуссит ( $PbCO_3$ ) и гидроцеруссит ( $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ ) различной кристаллической структуры. Скорость процесса зависит от состава углеводород-кислородной смеси, времени контакта газофазной реакции, температуры и других параметров, определяющих интенсивность цепной реакции. Процесс можно проводить до полного превращения исходного диоксида в металлический свинец. Полученные результаты показывают эффективность нового принципа осуществления гетерофазных химических процессов методом ВЦР (воздействие цепной реакцией) и свидетельствуют о многообразии элементарных стадий с участием свободных радикалов в этом сложном химическом превращении.

Рис. 6, табл. 1, библиограф. ссылок 10.

В работах [1,2] нами обобщены результаты исследований, позволивших предложить новый принцип осуществления гетерофазных химических превращений газ – твердофазные неорганические соединения. На различных примерах экспериментально показано, что при контактировании цепной газофазной реакции с неорганическими твердофазными соединениями наблюдаются превращения этих соединений с высокими скоростями при пониженных температурах. Суть подхода заключается в том, что возникающие в цепной газофазной реакции атомы и свободные радикалы, частицы с высокой химической активностью, могут реагировать с твердофазным соединением с меньшей энергией активации, чем валентно-насыщенные молекулы. В частности, в работах [3,4] изучена возможность восстановления оксидов железа [3] и меди [4], оксидов d-элементов под воздействием цепных газофазных реакций. Естественно, что для выявления особенностей протекания столь сложных гетерофазных химических процессов и установления пределов применимости подхода должны быть очень важными экспериментальные данные по превращению соединений различного строения и свойств.

В данной работе изучено превращение оксидов другого металла – диоксида свинца ( $PbO_2$ ), p-элемента, под воздействием цепной реакции окисления углеводородов.

### Методика эксперимента

Гетерофазный процесс превращения диоксида свинца осуществлялся в цилиндрическом кварцевом реакторе ( $d=4,2$  см,  $l=30$  см). В реактор помещался образец диоксида свинца определенной навески в кварцевой лодочке. Поток реагирующей по цепному механизму смеси углеводородов  $RH$  с кислородом  $O_2$  непрерывно поступал в реактор с торца. Прореагировавшие газы после выхода из реактора поступали в ловушки для очистки отходящих в атмосферу газов. Изучались газовые смеси различных соотношений  $RH:O_2$ . Реактор подогревался регулируемой электропечью. Эксперименты проводились при различных температурах ( $T$ ) и скоростях газового потока, т.е. при различных временах контакта ( $\tau$ ) газофазной цепной реакции и време-

пах экспозиции ( $t$ ) (продолжительность опыта). Углеводородные газы (пропан-бутановая смесь) и кислород поступали из баллонов. Скорость газовых потоков и соотношения  $RH:O_2$  контролировались реометрами и регулировались с помощью металлических вентилях. Газы предварительно перемешивались в шарообразном стеклянном смесителе и затем поступали в реактор. В качестве исходного диоксида свинца использовался порошкообразный  $PbO_2$  ("х.ч."). Опыты проводились также со специально измельченным порошком  $PbO_2$  фракции с размерами частиц  $<0,15$  мм. Перед началом опыта, до подачи реагирующих газов, реактор с помещенным в него образцом  $PbO_2$  продувался инертным газом — аргоном. После окончания опыта реактор также продувался инертным газом и охлаждение продуктов превращения твердой фазы осуществлялось в атмосфере аргона. Состав прореагировавшей газовой смеси при выходе из реактора контролировался в течение всего эксперимента на содержание  $CO$  с помощью инфракрасного газоанализатора "Инфралит-1100", что позволяло судить о глубине превращения в газовой фазе.

Продукты превращения твердой фазы подвергались рентгенофазовому анализу на рентгеновских дифрактометрах марки "ДРОН" с излучением  $CuK_{\alpha}$ . Расшифрованные дифрактограммы идентифицировались с помощью картотеки ASTM. Все обработанные цепной реакцией образцы проверялись также на наличие сигнала ЭПР на радиоспектрометре "РЭ-1306".

По данным [5], свинец начинает плавиться при  $327,4^{\circ}C$ , а моноксид  $PbO$  — при  $880^{\circ}C$ . Согласно работе [6], при различных температурах имеют место переходы одних оксидов в другие в следующей последовательности:



Эти обстоятельства учитывались при проведении экспериментов.

Опыты проводились в широком диапазоне изменения параметров:  $T=270 \div 450^{\circ}C$ ;  $RH:O_2$  = от 1:1 до 10:1; временах контакта  $\tau=26 \div 131$  с; времени экспозиции  $t$  = от 7 до 126 мин. В изученном диапазоне температур спекания порошкообразных продуктов превращения, в том числе и полностью восстановленного свинца, не наблюдалось.

## Результаты и их обсуждение

Как показывают экспериментальные данные, под воздействием цепной газофазной реакции окисления пропан-бутановых смесей начиная с  $270^{\circ}\text{C}$  наблюдается превращение  $\text{PbO}_2$ . Характерным для процесса в целом является многообразие продуктов превращения. Это различные оксиды —  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{PbO}$ , которые при этих температурах в отсутствие воздействия цепной реакции не могли образоваться из  $\text{PbO}_2$ , а также церуссит  $\text{PbCO}_3$  и гидроцеруссит  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  и, наконец, полностью восстановленный свинец. В зависимости от параметров процесса и времени экспозиции процесс можно проводить до полного превращения  $\text{PbO}_2$  в  $\text{Pb}$ . Исходя из этого все обнаруживаемые продукты можно считать промежуточными при превращении  $\text{PbO}_2$  в  $\text{Pb}$  в условиях воздействия цепной реакцией.

По данным рентгенофазового анализа, при низкой температуре ( $273^{\circ}\text{C}$ ), соотношении  $\text{RH}:\text{O}_2=5:1$  и  $\tau=40$  с навеска исходного  $\text{PbO}_2$  в 4,7 г за время экспозиции 78 мин превращается в следующие продукты:  $\text{PbCO}_3$  (церуссит ромбической сингонии) ~40%;  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  (гидроцеруссит тригональной сингонии) ~40%;  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  (моноклинной сингонии) ~5%;  $\text{PbO}$  (тетрагональной сингонии) ~10% и  $\text{Pb}$  (кубической сингонии) ~5%. С повышением температуры процесс интенсифицируется и увеличивается содержание  $\text{PbO}$  и  $\text{Pb}$ , а содержание других оксидов свинца и церусситов уменьшается. Оксид свинца  $\text{PbO}$  образуется в различных кристаллических структурах (кубическая и тетрагональная сингонии).

Чем менее интенсивен процесс из-за низкой температуры, или когда цепная реакция недостаточно развита в силу малых времен контакта, или, наоборот, затухает при очень больших временах контакта (когда выгорел один из компонентов исходной смеси), тем меньше содержание свинца или монооксида свинца  $\text{PbO}$  в продуктах превращения.

Данные о влиянии времени контакта на процесс превращения приводятся в таблице. Они получены при  $\text{RH}:\text{O}_2=5:1$ ,  $T=315^{\circ}\text{C}$  и практически при одних и тех же временах экспозиции. Как видно, полностью восстановленный свинец обнаруживается лишь в следах, как при наименьшем времени контакта (36,84 с), так и при наиболее больших временах контакта (130,9 с).

При средних временах контакта (65,4 и 106,5с) содержание свинца достигает приблизительно 8 и 17%, соответственно. Из таблицы видно также, что чем меньше содержание свинца и монооксида свинца  $PbO$  в продуктах превращения, тем больше содержание гидродеруссита ( $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ ). Из литературы известно [7], что  $PbO$  может быть продуктом превращения  $PbCO_3$  и  $Pb(OH)_2$ . Данные таблицы показывают, как с изменением  $\tau$  изменяется соотношение продуктов превращения. Они отражают динамику процесса в зависимости от интенсивности протекания цепной реакции, а следовательно, и ее воздействия на химические превращения в твердой фазе. С изменением времени экспозиции при определенных параметрах процесс протекает до полного восстановления свинца. Так, например, при  $T=330^\circ C$ ,  $RH:O_2=2,8:1$  и  $\tau=32$  с за время экспозиции  $t=91$  мин исходный  $PbO_2$  практически полностью восстановился до металлического свинца ( $Pb$ ).

Таблица

Влияние времени контакта на процесс превращения  $PbO_2$  при  $T=315^\circ C$ ,  $RH:O_2=5:1$

Опыт	Время контакта $\tau$ , с	Время экспозиции $t$ , мин	Содержание продуктов превращения, вес. %						
			$PbO_2$	$Pb_2O_3$	$Pb_3O_4$	$PbO$	$Pb$	$PbCO_3$	$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$
1	36,84	31	—	20	10	70	—	—	следы
2	65,4	40	—	—	—	30	8	—	60
3	106,5	41,5	—	—	5	70	17	8	—
4	130,9	40	—	—	—	2,5	следы	—	95

Динамика развития процесса во времени, т.е. зависимость глубины превращения от времени экспозиции представлена на рис.1 и 2. На рис.2 приведены данные по изменению выходов монооксида свинца  $PbO$ , полностью восстановленного свинца  $Pb$ , а на рис.1 — суммы выходов  $PbO$  и  $Pb$ . Данные рис.2 получены для фракции  $<0,15$  мм предварительно измельченного порошка  $PbO_2$ . В обоих случаях цепная реакция осуществлялась подачей в реактор смеси реагирующих газов состава  $RH:O_2=4:1$ . Эксперименты проводились при практически одинаковых  $T=330 \div 333^\circ C$  и одинаковых  $\tau=60 \div 63$  с.

В обоих случаях с повышением  $t$  наблюдается возрастание выхода отдельных компонентов ( $PbO$  и  $Pb$ ) и их суммарного выхода. При этом исходный  $PbO_2$  полностью превращен. Образованию  $PbO$  предшествует образование всех других продуктов. Можно сделать вывод о том, что свинец в основном образуется из  $PbO$ . Действительно, как видно из рис.2, образование  $Pb$  наблюдается на более поздних стадиях процесса, чем образование  $PbO$ . Содержание церусситов максимально в начале процесса (при малых временах экспозиции). Например, на 10-ой минуте (рис.2) исходный  $PbO_2$  практически полностью превращается в церусситы (~50%) и в  $PbO$  (~40÷50%). Образование полностью восстановленного свинца имеет место на более поздних стадиях превращения, когда исходный  $PbO_2$  полностью превращен и практически основным промежуточным продуктом является  $PbO$ . На этих стадиях другие оксиды и церусситы либо отсутствуют, либо обнаруживаются лишь в следах.

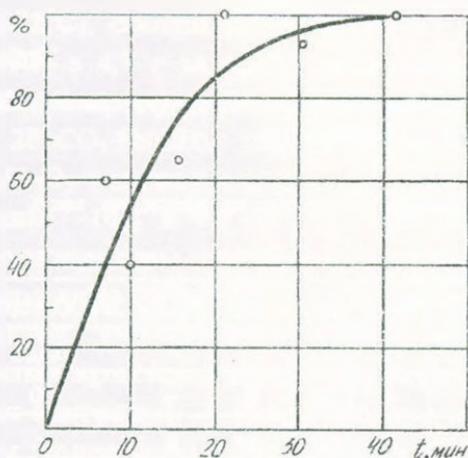


Рис.1. Зависимость суммарного выхода восстановленного свинца  $Pb$  и оксида свинца  $PbO$  ( $PbO+Pb$ ) в % от продолжительности опыта (времени экспозиции)  $t$ .  $T=331+333^{\circ}C$ ;  $RH:O_2=4:1$ ;  $\tau=62\div 63$  с.

Сравнение рис.1 и 2 показывает, что измельчение порошкообразного  $PbO_2$  не приводит к существенным изменениям в закономерностях и скоростях превращения. Нет отличий также и в продуктах превращения.

Интересным является наличие в продуктах превращения  $PbO_2$  не только различных оксидов свинца ( $Pb_2O_3$ ,  $Pb_3O_4$ ,  $PbO$ ), но и церусситов ( $PbCO_3$ ,  $2PbCO_3\cdot Pb(OH)_2$ ). Необходимо отметить, что они образуются на ранних стадиях процесса и в значительных

ваются лишь в следах.

Данные рис.1 и 2 могут быть рассмотрены как кинетические данные по накоплению продуктов превращения  $PbO_2$ . Здесь же для наглядности приводится изменение средней скорости образования  $PbO$  (рис.2), рассчитанной как средняя величина за все время экспозиции.

количествах. Это свидетельствует о взаимосвязи химических превращений в газовой и твердой фазах. Как известно, при окислении углеводородов образуются радикалы различного строения: R, RO, RO<sub>2</sub>, RCO<sub>2</sub>, RCO<sub>3</sub>, HCO, HCO<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub>, OH, H и др. [8-10]. Эти активные частицы могут вступать в различные элементарные реакции с твердой фазой и на различных стадиях превращения приводить к образованию различных соединений в процессе перехода PbO<sub>2</sub> в Pb.

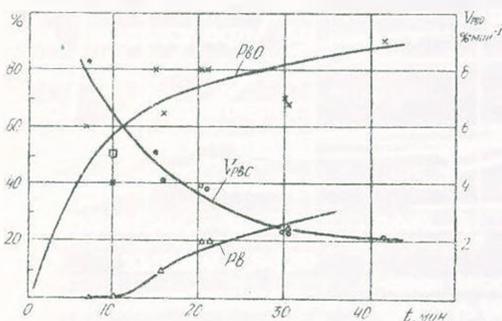


Рис.2. Зависимость выхода PbO (x), Pb (Δ) в % и средней скорости накопления PbO—V<sub>PbO</sub> (●) от продолжительности опыта (времени экспозиции) t для предварительно измельченного порошка (фракция < 0,15 мм). T=322±325°C; RH:O<sub>2</sub>=4:1; τ=59±62 с. Суммарное содержание церусситов на 10-ой минуте — □.

исходной газовой смеси. Эти скорости проходят через максимум в зависимости от соотношения RH:O<sub>2</sub>. С увеличением содержания углеводорода интенсивность превращения твердой фазы возрастает до определенного предела изменения соотношения RH:O<sub>2</sub>. Дальнейшее увеличение содержания углеводорода приводит к снижению скорости превращения. Наиболее эффективной оказывается смесь RH:O<sub>2</sub> = 4:1. При соотношениях RH:O<sub>2</sub> = 8:1 скорость превращения уменьшается в 4÷6 раз (рис.3), а при RH:O<sub>2</sub> = 14:1 — в 10÷13 раз (рис.4).

Об интенсивности процесса и влиянии различных параметров на ход превращения говорят и данные по изменению выхода CO (рис.5), которые показывают влияние времени контакта, соотношения RH:O<sub>2</sub> и температуры на интенсивность процесса. На рисунке показано развитие процесса во времени, по ходу

Взаимосвязь процессов, происходящих в двух фазах, показана также на рис.3 и 4. Интенсивность цепной реакции зависит не только от температуры и времени контакта, но и от соотношения реагентов (RH:O<sub>2</sub>). Как видно из рисунков, средняя скорость накопления PbO и средняя суммарная скорость накопления PbO и Pb зависят от соотношения RH:O<sub>2</sub> в ис-

превращения твердой фазы, при постоянном времени контакта газофазной реакции (при постоянной скорости газового потока).

В отсутствие твердой фазы в газофазной цепной реакции (в струевых условиях и при постоянном времени контакта) содержание продуктов окисления остается постоянным, т.е. процесс протекает стационарно. Здесь же мы видим, что в присутствии

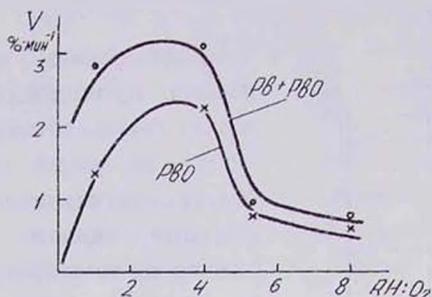


Рис.3. Зависимость средних скоростей накопления PbO (x) и суммы PbO+Pb (o) от исходного состава реагирующих газов.  $T=314\pm 322^\circ\text{C}$ ,  $\tau=62\pm 68$  с. Данные получены для предварительно измельченного образца (фракция  $<0,15$  мм).

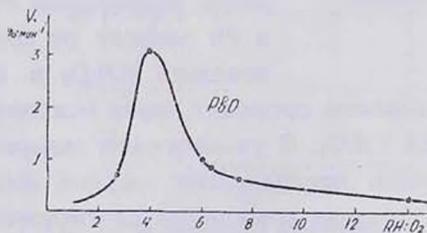


Рис.4. Зависимость средней скорости накопления PbO (o) от исходного состава реагирующих газов.  $T=327\pm 339^\circ\text{C}$ ,  $\tau=30\pm 37$  с.

твердой фазы процесс газофазной реакции (в зависимости от условий) на протяжении долгого времени протекает не стационарно — концентрация CO растет во времени. Стационарный режим достигается на определенных стадиях превращения, при больших временах экспозиции. При таких временах в твердой фазе имеют место глубокие химические превращения.

Образуются церуссит, гидроцеруссит, различные оксиды свинца, а также полностью восстановленный свинец. Установление стационарного режима может свидетельствовать о том, что при данных параметрах процесса заметные превращения в твердой фазе

далее не имеют места и газофазный процесс переходит в стационарный режим. Время достижения стационарности зависит от температуры, состава реагирующей газовой смеси и времени контакта. От этих же параметров зависит интенсивность процесса (рис.3-5 и таблица).

Эти результаты свидетельствуют о взаимовлиянии процессов, происходящих в твердой и газовой фазах, и о нестационарном протекании общего превращения в гетерофазном процессе.

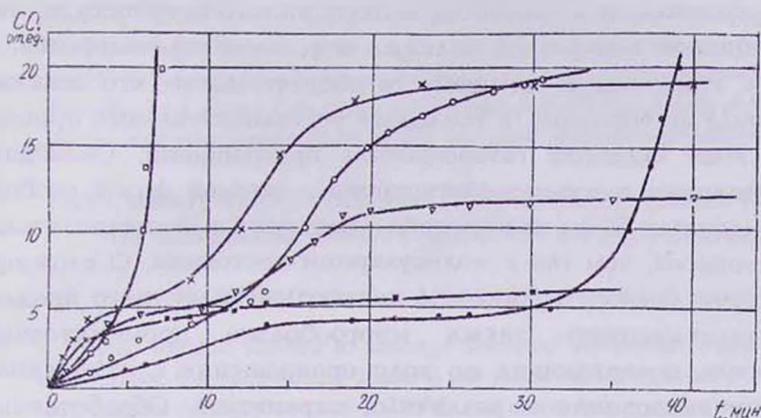


Рис.5. Изменение концентрации CO (в относительных единицах) в процессе превращения  $PbO_2$  при различных  $T$ ,  $RH:O_2$  и  $\tau$ .

- —  $T=355^\circ C$ ,  $RH:O_2=5:1$ ;  $\tau=96$  с.
- ▽ —  $T=359^\circ C$ ;  $RH:O_2=7:1$ ;  $\tau=63$  с.
- × —  $T=355^\circ C$ ;  $RH:O_2=4:1$ ;  $\tau=60$  с.
- —  $T=319^\circ C$ ;  $RH:O_2=1:1$ ;  $\tau=61$  с.
- —  $T=328^\circ C$ ;  $RH:O_2=1:1$ ;  $\tau=100$  с.
- —  $T=314^\circ C$ ;  $RH:O2=8:1$ ;  $\tau=68$  с.

Из рис.6 видно, что оцененная эффективная энергия активации, рассчитанная по температурной зависимости скорости

накопления  $PbO + Pb$ , составляет  $12,5 \pm 1,0$  ккал/моль. Низкие значения эффективной энергии активации также свидетельствуют об участии свободно-радикальных реакций в процессе превращения  $PbO_2$  под воздействием газовой цепной реакции окисления пропан-бутановой смеси.

Таким образом, со-

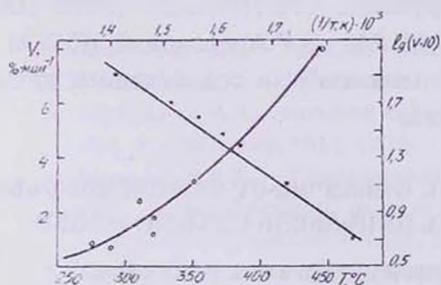


Рис.6. ○ — Температурная зависимость суммарной скорости  $V$  накопления свинца  $Pb$  и монооксида свинца  $PbO$ .  $\tau=27+35$  с;  $RH:O_2=3:1$ . ● — Температурная зависимость в координатах Аррениуса  $V-1/T$ ,  $K^{-1}$ .

вокушность полученных экспериментальных данных свидетельствует об интенсивном воздействии цепной газофазной реакции окисления углеводородов на превращение диоксида свинца. На интенсивность процесса влияют те параметры ( $RH:O_2, \tau$ ), которые в частности влияют на интенсивность протекания цепной газофазной реакции окисления углеводородов. В связи с этим следует отметить то обстоятельство, что наличие кислорода не тормозит, а усиливает восстановительные процессы в этом сложном гетерофазном превращении. Очевидно, образующиеся и взаимодействующие с твердой фазой свободные радикалы более интенсивно участвуют в восстановительном процессе, чем газ в молекулярном состоянии. О сложном механизме данного радикально-цепного гетерофазного процесса свидетельствует также многообразие промежуточных продуктов, возникающих по ходу превращения с изменением времени экспозиции и различных параметров. Обработанные цепной реакцией образцы в зависимости от условий проведения процесса проявляют парамагнитные свойства. Зарегистрированы спектры ЭПР различного вида. Дальнейшее, более глубокое изучение процесса с применением ЭПР станет предметом специальных наших исследований.

Исследование элементарных стадий с участием свободных радикалов должно быть важным для установления детального механизма данного сложного гетерофазного процесса и может представлять общий интерес с точки зрения теории химического превращения.

Авторы выражают благодарность С.С.Петросян (ИХФ НАН РА), Р.Б.Товмасян (ИОНХ НАН РА), Э.Р.Аракеловой (ГИУА) и А.Апресян (НПФ "Камень и силикаты") за содействие в проведении рентгенофазового анализа.

## ԿԱՊԱՐԻ ԵՐԿՕՔՍԻԴԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ ԱԾԵԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱԶԻԵՑՈՒԹՅԱՍՐ

Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ, Կ. Ա. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Ս. Դ. ԱՐՄԵՆՏԵԿ

*Ցույց է տրվել, որ ածխաջրածինների (պրոպան-բուտանային խառնուրդ) գազա-ֆազ շղթայական ռեակցիայի ազդեցությամբ կապարի երկօքսիդը զգալիորեն ցածր ջերմաստիճաններում սկսած 270°C-ից և ավելի, ենթարկվում է քիմիական փոխարկման՝ ընդհուպ մինչև լրիվ վերականգնում: Պրոցեսի տարբեր փուլերում փոխարկման արգասիքներում հայտնաբերվում են տարբեր բյուրեղական կառուցվածք*

ունեցող կալիարի տարրեր օքսիդներ ( $Pb_2O_3$ ,  $Pb_3O_4$ ;  $PbO$ ), ինչպես նաև՝ ցերուսիտ ( $PbCO_3$ ) և հիդրոցերուսիտ ( $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ ): Պրոցեսի ինտենսիվությունը կախված է ածխաջրածին-թթվածին խառնուրդի բաղադրությունից, դադաֆազ ոեակցիայի կոնտակտի տեսությունից, ջերմաստիճանից և չլթայական ոեակցիայի ինտենսիվությունը պայմանավորող այլ պարամետրերից: Պրոցեսը կարելի է տանել ընդհուպ մինչև ելային երկօքսիդի լրիվ փոխարկումը վերականգնված կապարի: Ստացված տվյալները ցույց են տալիս շլթայական ոեակցիայի ազդեցության մեթոդով հետերաֆազ քիմիական պրոցեսների իրականացման նոր սկզբունքի արդյունավետությունը և վկայում են ալսոո ուղիականների մասնակցությանը ընթացող տարրական փուլերի բազմազանություն մասին՝ այս բարդ քիմիական փոխարկման դեպքում:

## THE CHEMICAL CONVERSION LEAD DIOXIDE UNDER THE EFFECT OF GAS PHASE CHAIN OXIDATION OF A HYDROCARBON

A. A. MANTASHYAN, K. A. MANTASHYAN and S. D. ARSENTIEV

Lead dioxide showed to undergo chemical conversion under the effect of hydrocarbon (propane-butane mixture) gas phase oxidation chain reaction at lower temperatures of the processes – 270°C and more, being converted up to reduced lead. Various lead oxides ( $Pb_2O_3$ ;  $Pb_3O_4$ ;  $PbO$ ) and also cerussit ( $PbCO_3$ ) and hydrocerussit ( $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ ) of different crystal structure are detected at various stages of the process.

The intensity of the process depends on hydrocarbon-oxygen mixture composition, gas phase reaction contact time, temperature and other parameters which determine the intensity of chain reaction. The process may be carried on up to the whole conversion of lead dioxide into reduced lead.

The results obtained show the efficiency of the new principle—carrying out heterophase chemical processes by the method of chain reaction effect and also show the variety of elementary stages proceeding by the participation of free radicals in this complicated chemical conversion.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Манташян А.А.* — Хим. ж. Армении, 1996, т.49, №3, с.5.
2. *Манташян А.А.* — Кип. и кат., 1997, т.38, №12.
3. *Манташян А.А., Антонян С.Б., Едигарян Н.З., Демирчян Р.А.* — Арм. хим. ж., 1987, т.40, №11, с.676.
4. *Багдасарян В.Р.* — Превращение халькопирита и восстановление оксида меди под воздействием цепных газофазных реакций. Автореферат дисс. на соиск.уч.ст. канд.хим. наук. Ереван, 1991, с.20.
5. *Справочник химика, М.-Л., Госхимиздат, 1951, т.2.*
6. *Некрасов В.В.* — Курс общей химии. М., Мир, 1987, с.521.
7. *Уэллс А.* — Структурная неорганическая химия. М., Мир, 1987, т.2, с.267.
8. *Налбандян А.Б., Манташян А.А.* — Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, Изд. АН Арм.ССР, 1975.
9. *Mantashyan A.A.* — Chem. Phys. Reports, 1996, v.15, №4, p.545.
10. *Манташян А.А.* — Хим. физика, 1996, т.15, №4, с.75.