

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №3, 2005 Химический журнал Армении

УДК 542.941.73+546.57

**ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛОВ IB ПОДГРУППЫ И РОДА НОСИТЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ
НАНЕСЕННЫХ НА РАЗЛИЧНЫЕ НОСИТЕЛИ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В
РАЗВЕДЕННЫХ СЛОЯХ**

А. Ш. ГРИГОРЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 22 IX 2004

Обобщение данных по изучению нанесенных на различные носители палладиевых и палладий-IB металл катализаторов в разведенных слоях показывает, что существует определенная область содержаний нанесенного палладия, активируемого металлами IB подгруппы (область активируемости). Электронно-микроскопический анализ и измерение удельных поверхностей катализаторов показали, что причиной активации является увеличение активной поверхности палладия, происходящей из-за конкуренции между скоростями осаждения металлов из совместного раствора их солей при их приготовлении. Измерением электронно-акцепторных свойств носителей и палладий-носитель катализаторов показано, что существует электронное взаимодействие между палладием и носителем, и при низких содержаниях палладия активным центром является примесный центр палладий-носитель.

Рис. 7, табл. 6, библиограф. ссылок 32.

Изучение биметаллических катализаторов на основе палладия показало, что добавление второго металла на палладий приводит к снижению активности последнего. Еще авторами работ [1-4] было показано, что добавление серебра на металлический палладиевый катализатор приводит к уменьшению активности палладия, причем в работе [4] показано также, что при этом энергия активации реакции в сплавах не отличается от энергии активации на чистом палладии. По данным работы [5], серебро и медь уменьшают каталитическую активность металлического палладиевого катализатора по отношению к гидрированию бензола, и при содержании (65 ат. % серебра активность достигает нуля. Позже [6, 7] было показано, что палладий и серебро образуют непрерывный ряд твердых растворов, и причиной уменьшения каталитической активности палладия является s-d электронное взаимодейст-

вие между серебром и палладием. Магнитные измерения палладий-серебряных сплавов [8-12] показали, что по мере увеличения содержания серебра магнитная восприимчивость этих сплавов уменьшается. Сделано заключение, что при введении серебра 5s-электроны последнего переходят на 4d-подуровень палладия, который имеет 0,6 свободных мест на один атом, в соответствии с чем наблюдается монотонный спад магнитной восприимчивости и каталитической активности с ростом содержания серебра.

Изучение Pd-Ag систем, нанесенных на силикагель [13, 14], показало, что характер изменения активностей катализаторов со сравнительно высоким содержанием палладия (выше 1% палладия от веса носителя) аналогичен изменению активностей соответствующих металлических катализаторов. Однако при более разбавленных слоях (0,2 и 0,1% Pd), где количество палладия настолько мало, что его соль из раствора практически полностью адсорбируется на носителе, а не осаждается насильным выпариванием (“адсорбционные“ катализаторы), по мере увеличения содержания серебра активность катализатора проходит через максимум, т.е. начальные небольшие количества серебра, наоборот, активируют нанесенный палладиевый катализатор (рис. 1).

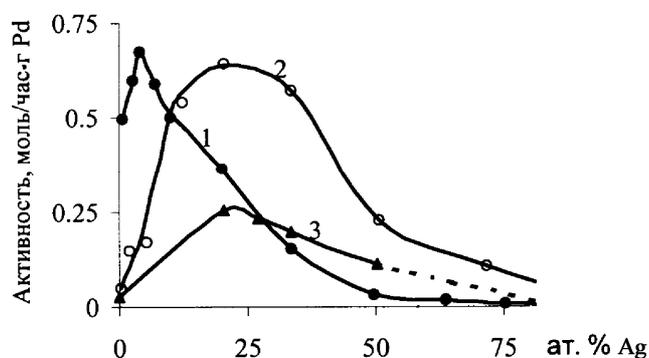


Рис. 1 Зависимость каталитической активности от состава Pd-Ag/SiO₂ катализаторов: 1 – 1,0 вес. % Pd; 2 – 0,2 вес. % Pd; 3 – 0,1 вес. % Pd.

Изучение Pd-Ag систем на активированном угле [15, 16] показало, что и в этом случае, при содержании палладия 1,0% от веса носителя, добавление серебра постепенно снижает активность, а при содержании 0,2% Pd с добавлением серебра активность проходит через максимум (рис. 2).

При последовательном осаждении металлов на носитель (сначала серебро, потом палладий) характер изменения активностей не меняется, только максимум активности сдвигается в сторону больших содержаний серебра.

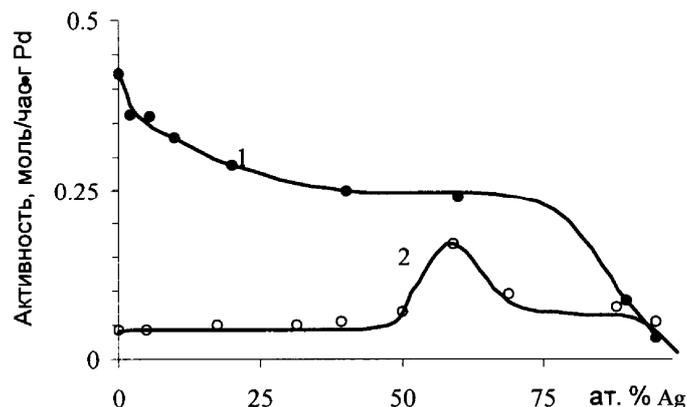


Рис. 2. Зависимость каталитической активности от состава Pd-Ag/C катализаторов: 1 – 1,0 вес. % Pd; 2 – 0,2 вес. % Pd от веса носителя.

При последовательном нанесении сначала палладия, затем серебра, добавление последнего приводит к постепенной дезактивации катализатора. Эти данные привели к предположению, что причиной активации нанесенного палладиевого катализатора серебром является увеличение активной поверхности палладия из-за конкуренции между солями палладия и серебра при адсорбции из смеси их растворов.

Измерение скоростей осаждения солей палладия и серебра (комплексы аммиачных нитратов) на активированном угле [17] и силикагеле [18] показало, что в случаях обоих носителей скорость адсорбции соли серебра намного превышает скорость адсорбции соли палладия (табл.1,2).

Отсюда было сделано заключение, что адсорбирующаяся в первую очередь соль серебра занимает наиболее активные адсорбционные центры носителя; соли палладия приходится адсорбироваться на менее активных центрах, не образовывать больших скоплений и, следовательно, палладий получается более дисперсным. Это приводит к увеличению поверхности и, следовательно, активности палладия.

Таблица 1

Скорости адсорбции солей палладия и серебра на силикагеле,
катализатор 0,3 % Pd – 25 ат. % Ag

Время контакта, <i>мин</i>	% осажденного Pd	% осажденного Ag
0,25	28,6	76,4
0,50	48,4	86,4
1,00	61,8	пр. полн.
5,00	73,57	100
10,00	88,2	100

Дальнейшее увеличение количества серебра приводит к увеличению продолжительности его адсорбции, палладий уже адсорбируется преимущественно вместе с серебром, что приводит к их взаимодействию и уменьшению активности. Средний радиус пор использованного силикагеля 9,4 нм, а диаметры комплексных ионов аммиакатов палладия и серебра соответственно равны 0,6 и 0,63 нм. Следовательно, вся поверхность носителя была доступна для палладия и серебра. Из-за малых содержаний палладия только часть поверхности носителя покрывается им, и под влиянием серебра палладий может разбавляться.

Таблица 2

Скорости адсорбции солей палладия и серебра на активированном угле

Время контакта, <i>МИН</i>	Адсорбционное количество Me, %					
	1% Pd–20 ат.% Ag		0,2% Pd–20 ат.% Ag		0,2%Pd–66,7 ат.% Ag	
	Pd	Ag	Pd	Ag	Pd	Ag
0,25	29,6	64,2	50,6	пр. полн.	35,1	88,6
0,50	34,4	74,2	61,4	–	45,5	пр. полн.
1,00	36,4	88,5				
3,00	43,4	пр. полн.				
10,00	58,8	–				

Характер изменения активностей Pd/SiO₂ и Pd/C катализаторов по мере добавления серебра немного отличается (рис. 1, 2). В случае Pd-Ag/C катализаторов начальные количества серебра не влияют на активность, и активирующее влияние проявляется после 40 ат. % Ag. Это, видимо, обусловлено структурой носителя. На высокой поверхности активированного угля, по-видимому, достаточно активных мест, начальные количества серебра адсорбируются отдельно от палладия и не конкурируют с ним, что не приводит к изменению дисперсности и активности палладия.

Изучение кинетики реакции гидрирования бензола на Pd/SiO₂ и Pd-Ag/SiO₂ [13], а также на Pd/C, Pd-Ag/C [19] и Pd-Cu/SiO₂ [20] катализаторах показало, что кажущаяся энергия активации реакции практически не меняется при изменении соотношений количеств Pd:Ag. Вместе с тем, при изменении этого соотношения симбатно с изменением общей активности меняется и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса, т.е изменение активности связано с изменением величины активной поверхности, а не энергетического состояния активных мест.

Электронно-микроскопический анализ Pd(0,3%)–Ag/SiO₂ катализаторов [18] показал, что средний размер частиц у катализаторов, содержащих 8 ат. % Ag и имеющих максимальную активность (рис. 3), составляет 6,0 нм, тогда как у Pd (0,3%)/SiO₂ катализаторов он составляет 12 нм (табл. 3).

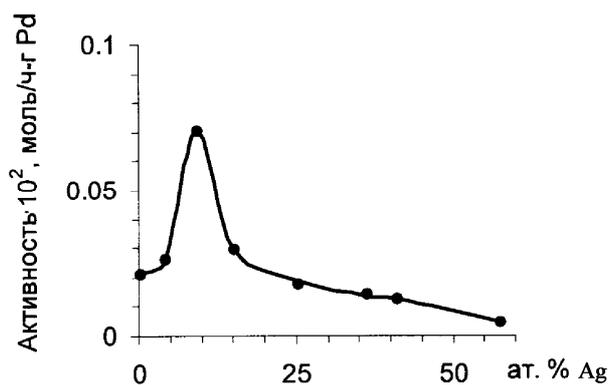


Рис. 3. Зависимость каталитической активности 0,3 % Pd-Ag/SiO₂ катализаторов от состава

Таблица 3

Средний размер частиц металлов на носителе

Катализатор	Размер частиц, нм
0,3% Pd/SiO ₂	12
0,3% Pd – 8 ат.% Ag/SiO ₂	6
0,3% Pd – 25 ат.% Ag/SiO ₂	20
0,3% Pd – 40 ат.% Ag/SiO ₂	50

Это говорит о том, что причиной активации, как и предполагалось, является увеличение дисперсности палладия. Аналогичные данные получились и для Pd (0,3%) – Cu / SiO₂ катализаторов [21], где активность проходит через максимум при содержании 20 ат. % Cu (рис. 4).

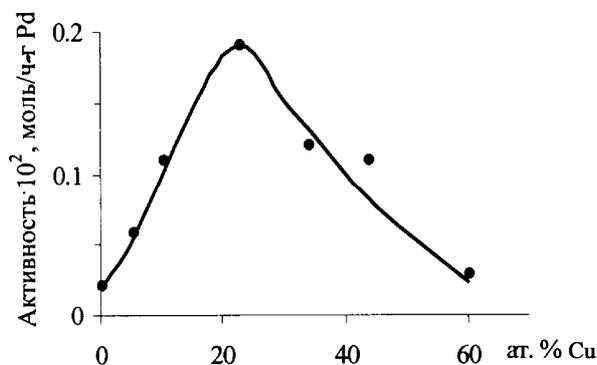


Рис. 4. Зависимость каталитической активности 0,3 % Pd-Cu/SiO₂ катализаторов от состава.

Измерение величин удельных поверхностей этих катализаторов по адсорбции оксида углерода (II) [22] показало, что удельная поверхность Pd – Ag/SiO₂ и Pd – Cu/SiO₂ катализаторов с максимальными активностями намного выше, чем у соответствующего палладиевого катализа-

тора (76,4; 43,7 и 33,1 мг/ч, соответственно). Средние размеры частиц палладия получились примерно такими же, как и по электронной микроскопии – 7,8 для Pd (0,3 %) – Cu (15 ат.%) / SiO₂ катализатора с максимальной активностью и 12 нм для Pd (0,3%)/SiO₂ катализатора.

Активирующее влияние серебра и меди на нанесенный палладиевый катализатор в разведенных слоях наблюдается и в случаях нанесения палладия на окись алюминия [23] (рис. 5) и на графит [24] (рис. 6).

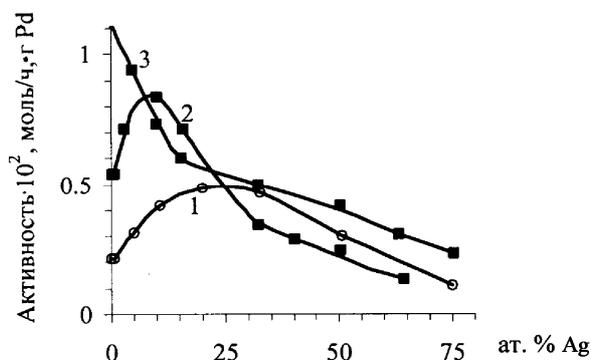


Рис. 5. Зависимость каталитической активности от состава Pd-Ag/Al₂O₃ катализаторов: 1 – 0,5, 2 – 0,1, 3 – 0,03 % Pd от веса носителя.

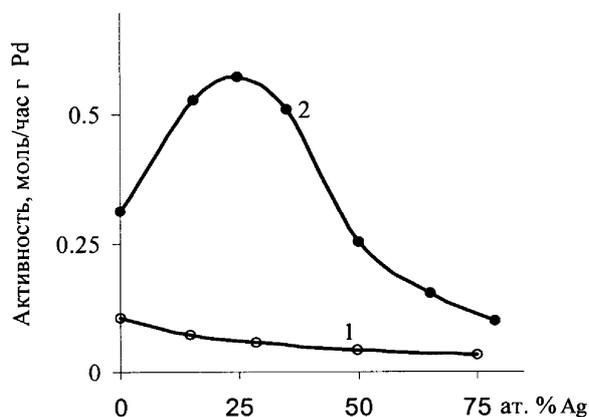


Рис. 6. Зависимость каталитической активности от состава Pd-Ag/графит катализаторов: 1 – 0,2, 2 – 0,1 % Pd от веса носителя.

При содержаниях 0,5 и 0,1% палладия на окиси алюминия (рис. 5) наблюдалась активация палладиевого катализатора серебром и медью [25].

Электронно-микроскопический анализ Pd (0,1%)–Cu /Al₂O₃ катализаторов [26] (рис. 7) также показал, что частицы Pd (0,1%) – Cu (10 ат.%) /Al₂O₃ катализатора, имеющего максимальную активность, более дисперсны.

Измерение величин поверхностей Pd (0,1%)–Ag/Al₂O₃ катализаторов по адсорбции водорода при низких давлениях (табл. 4) и их

магнитной восприимчивости [27] показало параллельное изменение между удельной поверхностью и общей активностью.

У катализатора Pd (0,1%)–Ag (10 ат.%) / Al₂O₃, имеющего максимальную активность, удельная поверхность палладия максимальна, т.е. добавление начальных количеств серебра проявляет разбавляющее действие на палладий. Удельная же активность на единицу поверхности палладия по мере добавления серебра, параллельно с магнитной восприимчивостью, постепенно снижается, что может быть следствием s-d электронного взаимодействия.

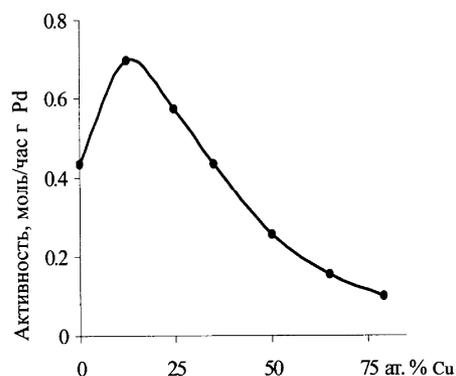


Рис. 7. Зависимость каталитической активности Pd (0,1 %)–Cu/Al₂O₃ катализаторов от состава.

Получается, что разбавляющее действие начальных количеств серебра гораздо сильнее, чем возможное частичное взаимодействие между палладием и серебром, поэтому активность повышается. Однако по мере добавления серебра контакты и электронное взаимодействие между металлами усиливаются, его отрицательный эффект растет, вследствие чего активность, проходя через максимум, постепенно падает. Измерение парамагнитной восприимчивости катализаторов [27] подтверждает это заключение. Магнитная восприимчивость носителя с добавлением палладия сдвигается в парамагнитную сторону, однако с добавлением серебра восприимчивость катализатора постепенно понижается.

Таблица 4

Активность и удельные поверхности 0,1% Pd – Ag / Al₂O₃ катализаторов

Состав катализатора	Активность $\omega \cdot 10^3$, моль/ч	Удельная поверхность палладия		Удельная активн. $\cdot 10^3$ на 1 м ² поверхности Pd
		м ² /г кат.	м ² /г Pd	
0,1%Pd / Al ₂ O ₃	2,70	0,069	69	7,82
% Pd–10ат.%Ag/Al ₂ O ₃	4,30	0,156	155	5,51
0,1%Pd–66,7 ат.%Ag/Al ₂ O ₃	0,66	0,040	40	3,3

Промотирующее влияние золота на нанесенный палладиевый катализатор выражается относительно слабо [28], однако при содержании 1% палладия от веса носителя оно отсутствует, а при 0,2 % имеет место небольшая активация.

Изучение электроноакцепторных свойств носителей окиси алюминия и силикагеля [30], Pd/Al₂O₃ [31] и Pd/SiO₂ катализаторов по дифениламин-катион-радикал образованию на них по методу электроннопарамагнитного резонанса показало, что добавление палладия на окись алюминия сначала увеличивает ее электроноакцепторные свойства (табл. 5), которые достигают максимума при содержании 0,3% палладия.

Таблица 5

Интенсивность сигналов ЭПР дифениламин-катион-радикалов на Al₂O₃, SiO₂ и на Pd/ Al₂O₃, Pd/ SiO₂ катализаторах

Состав образцов % Pd	Относительная интенсивность сигналов	
	на Al ₂ O ₃	на SiO ₂
Носитель	1,45	1,05
0,1	1,65	0,95
0,2	3,40	0,60
0,3	4,30	0,40
0,4	3,10	0,35
0,5	1,17	–
1,0	–	0,30
5,0	0,03	–

Дальнейшее добавление последнего приводит к снижению электроноакцепторных свойств. Это означает, что происходит инжекция электронов от носителя к металлу, что достигает максимума при содержании 0,3% палладия. Такое явление возможно, т. к. работа выхода электрона для Al₂O₃ составляет 4,7, а для палладия – 4,8 эВ [32]. Дальнейшее увеличение количества палладия приводит к росту кристаллов, и число атомов палладия, создающих примесные уровни, снижается. При больших содержаниях палладия определенную роль может играть и механическое покрытие поверхности носителя кристаллами палладия.

Измерение электроноакцепторных свойств Pd/SiO₂ катализаторов показало снижение этих свойств носителя по мере добавления палладия, что ярко выражается при содержании 0,1-0,3% палладия. Это означает, что при образовании примесных уровней электроны в этом случае переходят от металла к носителю, что вполне возможно, т. к. работа выхода электрона для SiO₂ составляет 5,0 эВ. Видимо, из-за этого удельная каталитическая активность Pd (0,1-0,3 %) / SiO₂ составляет в среднем $0,025 \pm 0,005$ моль/ч г Pd, тогда как для Pd (0,1-0,3 %) / Al₂O₃ катализаторов она на порядок выше – $0,25 \pm 0,05$ моль/ч г Pd.

Влияние металлов I Б подгруппы на активность Pd/ носитель катализаторов

Носитель	Удельная поверхность, м ² /г	Добавл. металл	Содержание Pd, %	Активирующее влияние
SiO ₂	380	Ag	1,0	есть
			0,2	есть
			0,1	есть
	210	Cu	1,0	нет
			0,2	есть
			0,1	есть
	Ag	0,3	есть	
		0,2	есть	
		0,1	есть	
Актив. уголь	380	Ag	1,0	нет
			0,2	есть
Графит	2.1	Ag	0,2	нет
			0,1	нет
			0,05	есть
Al ₂ O ₃	60	Ag	0,5	есть
			0,1	есть
			0,03	нет
		Cu	0,2	нет
			0,1	есть

Получается, что в пределах содержания палладия до 0,3%-0,4% на носителе ответственными за каталитическую активность в основном являются примесные активные центры Pd-носитель. В области больших содержаний палладия, находящихся за максимумом экзoeлектронной эмиссии, на носителе уже образуются и активные центры, состоящие из металлического палладия, что приводит к изменению удельной активности. Активность Pd(1%)/SiO₂ катализатора, например, уже составляет 0,47 моль/ч(гPd).

Обобщение результатов работ по изучению нанесенных на различные носители палладиевых, палладий-серебряных, палладий-медных и палладий-золотых катализаторов (табл. 6) позволяет сделать следующие заключения. На каждом носителе существует определенная область содержания палладия, где он активируется металлами I Б подгруппы ("область активируемости"). Границы этих областей, в основном, находятся в пределах от 0,05 до 1,0% палладия от веса носителя, что соответствует степени заполнения поверхности носителей в среднем от 0,01 до 0,0005. Причем чем меньше удельная поверхность носителя, тем в сторону меньших содержаний палладия сдвинуты ее границы. Например, на силикагеле с удельной поверхностью 380 м²/г активация наблюдается уже при 1% содержании палладия, а на графите с удельной

поверхностью лишь 2,1 м²/г активация наблюдается лишь при 0,05% палладия. Активация нанесенного палладиевого катализатора происходит в основном при начальных небольших количествах металлов IB подгруппы. Содержание этих металлов более 60 ат.% приводит к дезактивации палладия, как было при соответствующих металлических катализаторах. Активирующее влияние металлов IB подгруппы на нанесенный палладиевый катализатор является следствием увеличения удельной поверхности (дисперсности) палладия из-за разбавления его слоя, вызванного конкуренцией между скоростями адсорбции солей палладия и этих металлов из совместного раствора при приготовлении катализаторов. Существует электронное взаимодействие между носителем и палладием, характер которого зависит от рода носителя. При низких содержаниях палладия (до ~0,3%) носителем каталитической активности является примесный активный центр Pd-носитель. При более высоких содержаниях палладия образуются активные центры, состоящие из металлического палладия. Активирующее влияние металлов IB подгруппы обнаружено и на нанесенных на носители платиновых [29] и родиевых [28] катализаторах, однако эти системы недостаточно изучены.

**ԿՐԻՉԻ ԵՎ I Բ ԵՆԹԱԽՄԲԻ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ԱԶՂԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՏԱՐԲԵՐ ԿՐԻՉՆԵՐԻ ՎՐԱ
ՆՍՏԵՑՎԱԾ ՊԱԼԱԴԻՈՒՄԱԿԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ ՆՈՍՐ
ՇԵՐՏԵՐՈՒՄ**

Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Տարբեր կրիչների վրա նոսր շերտերով նստեցրած պալադիում և պալադիում-Իր մետաղ կատալիզատորների ուսումնասիրության արդյունքների ակտիվումը ցույց է տալիս, որ գոյություն ունի նստեցված պալադիումի պարունակության որոշակի մարզ, որտեղ այն ակտիվացվում է I-բ ենթախմբի մետաղներով (ակտիվացման մարզ): Կատալիզատորների էլեկտրոնամիկրոսկոպիկ անալիզը և տեսակարար մակերեսների չափումը ցույց են տվել, որ ակտիվացման պատճառը հանդիսանում է պալադիումի ակտիվ մակերեսի մեծացումը, որը տեղի է ունենում կատալիզատորների պատրաստման ժամանակ պալադիումի և արծաթի աղերի համատեղ լուծույթից նրանց նստեցման արագությունների տարբերության հետևանքով: Կրիչների և պալադիում – կրիչ կատալիզատորների էլեկտրոնաակցեպտոր հատկությունների չափումը ցույց է տվել, որ կրիչների և պալադիումի միջև տեղի ունի էլեկտրոնային փոխազդեցություն և պալադիումի ցածր պարունակությունների դեպքում կատալիտիկ ակտիվ կենտրոն է հանդիսանում պալադիում – կրիչ խառը կենտրոնը:

THE INFLUENCE OF SUPPORTERS AND I B SUBGROUP METALS ON THE ACTIVITY OF SUPPORTED PALLADIUM CATALYSTS IN DILUTED LAYERS

A. Sh. GRIGORYAN

The generalization of supported palladium catalyst investigation results show the presents of definite palladium content region where palladium is activable by metals of I B subgroup. Electron microscopic analysis and determination of specific surface of catalysts show that the reason of activation is the increasing of palladium active surface which is the result of different rates of sedimentation palladium and silver salts from combined solution during the preparation of catalysts.

The measurement of electron acceptor properties of supporters and palladium – supporter catalysts show the presence of electron action between supporters and palladium and in cases of low content of palladium catalytic active centers are the mixed centers palladium – supporter.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гинзбург А.С., Иванова А.Н. // Ж. русского физ.-хим об-ва., 1930, т. 62, с.1991.
- [2] Tamman G. // Z. Anorg. Chem., 1930, v. 188, p. 396.
- [3] Emmett P.H., Skau N. // J. Am. Chem. Soc., 1945, v.65, p.1029.
- [4] Schwab G.M., Holz G. // Z. Anorg. Chem., 1944, v. 252, p. 205.
- [5] Алчуджан А.А., Кристостурян Е.Т. // Изв. АН Арм. ССР, ХН, 1957, т.10, с.333.
- [6] Mass R.L., Thomass D.H. // Trans Faraday Soc., 1965, v. 60, p.1110.
- [7] Сокольский Д.В., Ерганова М.С., Бажанова Н.Б. “Каталитические реакции в жидкой фазе”, Труды Второй всесоюзной конф., 1967, с. 250.
- [8] Svenson B. // Ann Phys., 1932, v.14, p. 699.
- [9] Vogt E., Kruger H. // Ann Phys., 1933, v.18, p. 755.
- [10] Алчуджан А.А., Кристостурян Е.Т. // Сб. научн. трудов Ереванского политехнического института, 1957, т.16, с.137.
- [11] Алчуджан А.А., Багдасарян А. М. // Изв. АН Арм. ССР, ХН, 1959, т.12, с.233.
- [12] Rippner G., Engels S. // Montasber Dtsch Acad Wiss Berlin, 1962, v. 14, pp. 213, 716
- [13] Алчуджан А.А., Мантикян М.А. // Ж. физ. химии, 1969, т.38, с.с. 780, 1961.
- [14] Алчуджан А.А., Мантикян М.А. // Изв. АН Арм. ССР, ХН, 1959, т.12, с.154.
- [15] Алчуджан А.А., Григорян А.Ш., Мантикян М.А. // Арм. хим. ж., 1967, т.20, №7, с.487.
- [16] Алчуджан А.А., Григорян А.Ш., Мантикян М.А. // Арм. хим. ж., 1967, т.20, №10, с.787.
- [17] Григорян А.Ш. // Арм. хим. ж., 1981, т.36, №3, с.1991.
- [18] Григорян А.Ш., Айказян А.М., Израелян В.Р. // Арм. хим. ж., 1986, т.39, №6, с.386.
- [19] Алчуджан А.А., Григорян А.Ш., Мантикян М.А. // Арм. хим. ж., 1967, т.20, №11, с.867.
- [20] Григорян А.Ш., Айказян А.М., Кристостурян Е.Т. // Арм. хим. ж., 1980, т.33, №4, с.78.

- [21] Григорян А.Ш., Айказян А.М., Израелян В.Р. // Арм. хим. ж., 1985, т.38, №12, с.607.
- [22] Григорян А.Ш. // Хим. ж. Армении, 2003, т.56, №3, с.34.
- [23] Алчуджан А.А., Григорян А.Ш., Мантикян М.А. // Арм. хим. ж., 1968, т.21, №6, с.284.
- [24] Григорян А.Ш. // Арм. хим. ж., 1980, т.33, №4, с.284.
- [25] Григорян А.Ш., Айказян А.М., Крестостурян Е.Т. // Арм. хим. ж., 1980, т.33, №10, с.811.
- [26] Григорян А.Ш., Израелян В.Р., Айказян А.М., Маилян Н.В. Арм. хим. ж., 1983, т.36, №7, с.430.
- [27] Григорян А.Ш. // Арм. хим. ж., 1981, т.34, №4, с.271.
- [28] Алчуджан А.А., Арутюнян В.А., Мантикян М.А., Григорян А.Ш. // Межвузовский сб. научных трудов, ЕрПИ, 1974, т.19, с. 16, 24.
- [29] Алчуджан А.А., Асатрян Г.А., Григорян А.Ш., Мантикян М.А. // Арм. хим. ж., 1979, т.26, №5, с.373.
- [30] Grigorian A.Sh., Aikazian A.M. // React. Kinet. Catal., 1982, v. 20, №1-2, p.129.
- [31] Григорян А.Ш., Айказян А.М. // Арм. хим. ж., 1981, т.34, №7, с.531.
- [32] Фоменко В.С. Эмиссионные свойства элементов и химических соединений. Киев, Наукова думка, 1964.