

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ
ПОЛИОКСИДОВ ВОДОРОДА H_2O_3 И H_2O_4 В СОСТАВЕ
ПЕРЕКИСНО-РАДИКАЛЬНЫХ КОНДЕНСАТОВ

© 2022 г. А. В. Леванов^{a,*}, О. Я. Исайкина^a

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: levanov@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 29.06.2021 г.

После доработки 28.12.2021 г.

Принята к публикации 29.12.2021 г.

Выполнены экспериментальные исследования кинетики разложения перекисно-радикальных конденсатов (ПРК) в условиях возрастания температуры по линейному закону и при контроле за ходом процесса путем измерения давления газообразных продуктов в системе постоянного объема. Предложен оригинальный метод решения обратной задачи неизотермической кинетики, не требующий преобразования экспериментальной зависимости $P(T)$. Впервые обнаружены четыре стадии газовой выделенности при разложении ПРК, определены их температурные интервалы и кинетические характеристики. Проанализированы спектры комбинационного рассеяния перекисно-радикальных конденсатов (ПРК) при различных температурах. На основании полученных результатов предложено отнесение стадий разложения к реакциям распада тетраоксида водорода H_2O_4 и триоксида H_2O_3 . Установлены температурные интервалы устойчивости и кинетические характеристики реакций разложения полиоксидов H_2O_4 и H_2O_3 в составе ПРК. Определен количественный состав свежеприготовленных конденсатов.

Ключевые слова: триоксид водорода, тетраоксид водорода, перекисно-радикальный конденсат, кинетика разложения, энергия активации, неизотермическая кинетика, прямая и обратная задачи кинетики

DOI: 10.31857/S0044453722060152

Полиоксиды водорода (триоксид H_2O_3 и тетраоксид H_2O_4) — это соединения с несколькими последовательными связями O—O, высшие члены гомологического ряда H_2O , H_2O_2 , H_2O_3 , H_2O_4 [1]. Их изучение представляет интерес потому, что они являются ключевыми интермедиатами многих важных химических процессов (например, радиолиз воды; реакции с участием озона, синглетного кислорода, радикалов OH и HO_2), а также в связи с вопросами химической теории. Единственным методом синтеза значимых количеств обоих полиоксидов является их получение в составе перекисно-радикальных конденсатов (ПРК), формирующихся в ходе низкотемпературной конденсации ($T \sim 80$ К) кислород-водородных систем, атомизированных в неравновесных электрических разрядах при низком давлении (порядка 100 Па) [1–3]. Основными компонентами ПРК являются вода, перекись водорода, триоксид и тетраоксид водорода [1]. Следует отметить, что существование триоксида водорода установлено в 1970-х годах [4–6], и с тех пор этот полиоксид изучался не только в составе

ПРК, но и как продукт и интермедиат низкотемпературного озонирования ряда органических соединений (см. [7, 8] и ссылки в них). Доказательства существования тетраоксида водорода представлены относительно недавно в нашей публикации 2011 г. [9]. В работе [9] и последующих исследованиях [10–14] установлены условия синтеза ПРК, содержащих значительные количества полиоксидов H_2O_4 и H_2O_3 , подробно охарактеризованы колебательные спектры этих молекул, и разработана методика количественного определения основных компонентов ПРК на основе спектров комбинационного рассеяния (КР).

Важнейшей особенностью полиоксидов водорода H_2O_3 и H_2O_4 и содержащих их конденсатов является термическая неустойчивость. Обычно ПРК получают при температуре кипения жидкого азота (77 К). При повышении температуры, ПРК сохраняются в неизменном виде до 90–100 К. Дальнейший рост температуры ведет к изменению свойств конденсатов, причем распад основных компонентов начинается выше 150 К и происходит по реакциям $H_2O_3 \rightarrow H_2O + O_2$, $H_2O_4 \rightarrow$

→ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$. Нагрев до комнатной температуры приводит к полному исчезновению полиоксидов водорода [1]. Конечными продуктами разложения ПРК являются газообразный молекулярный кислород и водный раствор перекиси водорода.

Кинетика разложения ПРК изучалась многими авторами начиная с 1940 года [15–23], причем за ходом процесса следили по возрастанию давления газообразного O_2 . Подробный обзор всех исследований по теме представлен в публикации [1]. Первоначально найдены две стадии газовой выделения при разложении [17, 19], в дальнейших работах [20, 21] обнаружены три стадии. Имеются существенные расхождения между кинетическими параметрами стадий, приводимыми в различных публикациях [20–23]. Таким образом, действительное число стадий и их кинетические характеристики не были достоверно установлены.

Важной проблемой, не нашедшей решения в предыдущих исследованиях, является вопрос о природе этих стадий: обусловлены ли они разложением одного химического соединения в различных фазах, или разложением нескольких соединений? В большинстве предшествующих публикаций считается, что несколько стадий газовой выделения при разложении ПРК обусловлены разложением одного вещества в изменяющихся при нагреве конденсата условиях. Только в работах [15, 21] предполагается, что стадии газовой выделения соответствуют разложению двух веществ (H_2O_4 , затем H_2O_3 [15]; или H_2O_3 , затем H_2O_4 [21]). Однако все эти заключения являются умозрительными, поскольку не был известен состав изучаемых конденсатов. Именно недостаточность информации об исходном составе ПРК и его изменении при разложении в предыдущих работах объективно не позволила соотнести характеристики стадий разложения со свойствами индивидуальных полиоксидов водорода H_2O_3 и H_2O_4 .

Перед настоящей работой поставлены следующие задачи:

- 1) исследование кинетики газовой выделения при нагреве с постоянной скоростью ПРК, синтезированных из кислород-водородных смесей;
- 2) анализ этого процесса методами феноменологической неизотермической кинетики, идентификация отдельных стадий газовой выделения;
- 3) регистрация спектров КР конденсатов и оценка содержания основных компонентов (H_2O_4 , H_2O_3 и H_2O_2) при различных температурах, определение количественного состава свежеприготовленных конденсатов;
- 4) выяснение вопроса, распад каких соединений соответствует стадиям термического разложения ПРК;
- 5) установление температурных интервалов устойчивости и кинетических характеристик

реакций разложения полиоксидов водорода H_2O_3 и H_2O_4 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и исследование конденсатов выполняли на двух установках (№ 1 и № 2); их подробные описания и схемы реакторов приведены в наших публикациях [10] (№ 1) и [9] (№ 2). Кинетику газовой выделения при разложении ПРК изучали на установке № 1 с реактором в форме U-образной трубки, снабженным неохлаждаемыми титановыми электродами [10]. ПРК получали из кислород-водородных газовых смесей (скорость потока 4.0 л/ч (ст.у.), состав 20–80 об. % O_2 , остальное H_2). Электрический разряд горел при напряжении 0.8–0.9 кВ и силе тока 45–100 мА, давление в ходе синтеза составляло около 100 Па, длительность 60–100 мин. Реактор был погружен в жидкий азот, и конденсат образовывался на небольшом участке в нижней центральной части трубки между электродами.

Исследование кинетики термического разложения ПРК осуществлялось без извлечения из реактора. После синтеза, дьюар с жидким азотом снимали. Не отсоединяя от установки, U-образную трубку быстро погружали в низкотемпературный термостат – сосуд, заполненный охлажденным *n*-пентаном или петролевым эфиром объемом 1 л, и снабженный нагревателем (нихромовая спираль, нагреваемая постоянным током 1.2 А, 15 В) и механической пропеллерной мешалкой. Начальная температура составляла 135–137 К, нагрев осуществлялся в линейном режиме со скоростью 1.1–1.2 К/мин в различных экспериментах. В ходе нагрева реактор и его содержимое подвергались ощутимому воздействию вибрации, производимой мешалкой, что способствовало перемешиванию содержимого реактора и исключало возникновение пересыщенных растворов кислорода. Благодаря невысокой скорости нагрева, температура U-образной трубки и конденсата была практически равна температуре охлаждающей жидкости. Давление выделяющегося кислорода измерялось с помощью электронного датчика АИР-20/М2 (с тензопреобразователями), температура хладагента в криостате – с помощью платинового термосопротивления. Полученные значения давления и температуры в зависимости от времени записывались в компьютер с помощью модуля ввода МВА-8 и преобразователя интерфейсов АС-4 (фирма Овен). Анализ данных осуществлялся с помощью программы Microsoft Excel.

Количественное определение конечных продуктов разложения ПРК выполняли по известным методикам (см. напр. [9]): O_2 – по давлению в известном объеме, H_2O_2 – титрованием с пер-

манганатом калия, воду – по разности масс всех жидких продуктов разложения и перекиси водорода.

Исследования конденсатов методом спектроскопии КР выполняли на установке № 2 [9]. ПРК получали из кислород-водородных газовых смесей (скорость потока 4.0 л/ч (ст.у.), состав 60 или 80 об. % O_2 , остальное H_2), диссоциированных в СВЧ-разряде номинальной мощности 12–15 Вт, при давлении около 100 Па, в ходе конденсации на поверхности, охлаждаемой жидким азотом; длительность синтеза составляла 30–200 мин. Обогащенные кислородом исходные смеси использовали потому, что они обеспечивают образование конденсатов со значительным содержанием H_2O_3 и H_2O_4 [9]. В ходе синтеза газовая смесь $H_2 + O_2$ проходила через зону СВЧ-разряда, а затем направлялась на холодную поверхность – “палец” криостата, заполненного жидким азотом, – на которой образовывался ПРК. Расстояние от верхнего края разрядника до нижнего конца “пальца” составляло 3.5 см. Регистрация спектров КР производилась с помощью спектрометра Horiba Jobin Yvon HR 800 UV (дифракционная решетка 1800 шт./мм) снабженного выносной измерительной головкой. Для возбуждения спектров применялось излучение ионного аргонового лазера (514.53 нм), мощность на образце ~50 мВт.

Спектры конденсатов на различных стадиях разложения регистрировали после циклов нагрева – замораживания, причем в качестве хладоагента в криостате использовали пентан или петролейный эфир, охлаждаемые жидким азотом. Температуру ПРК оценивали на основе измерений температуры хладоагента с помощью криотермометра КТ-201 (Radiopan) или платинового термосопротивления, присоединенного к прибору ТРМ1 (фирма Овен). Следует отметить, что в этих экспериментах температуры хладоагента и конденсата могли различаться на величину до 10 К. Также о температуре конденсатов судили по изменению их вида, вызываемому фазовыми переходами (кристаллизация происходит при 158–163 К, плавление при 203–212 К, см. обзор [1] и ссылки в нем).

АНАЛИЗ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ПРК МЕТОДАМИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

В этом разделе выведены основные формулы неизотермической кинетики и предложен метод решения обратной задачи применительно к случаю, когда разложение компонента в твердой фазе является процессом первого кинетического порядка, а исходными экспериментальными данными являются зависимости давления продукта разложения – кислорода O_2 – от температуры,

$P(T)$. Хотя методы решения прямой и обратной задач неизотермической кинетики хорошо разработаны и представлены в литературе (см. например [24–27]), необходимо иметь математические формулы и методики анализа результатов, полученных в конкретных экспериментальных условиях настоящей работы.

В неизотермической кинетике обычно анализируют температурную зависимость степени превращения, однако в нашем случае оперировать степенью превращения весьма неудобно, поскольку процесс многостадийный и температурные диапазоны стадий могут пересекаться. Для определения кинетических параметров газовой выделенной при разложении ПРК целесообразно использовать именно зависимость $P(T)$ без каких-либо преобразований.

Рассмотрим задачу об увеличении давления газа при разложении ПРК в закрытой системе постоянного объема, при линейном возрастании температуры конденсата. Свежеприготовленный ПРК представляет собой однородное вещество, в котором находятся активные компоненты в определенной концентрации; таким же образом будем рассматривать конденсат на различных стадиях разложения. В литературе (см. например [22, 23]) принято, что распад ПРК на всех стадиях является процессом первого кинетического порядка. В настоящей работе кинетический анализ разложения конденсатов также базируется на этом допущении: будем считать, что активные компоненты ПРК разлагаются по одной или нескольким одностадийным реакциям первого порядка, причем каждой реакции соответствует своя стадия выделения газообразного продукта.

Сначала рассмотрим случай, когда имеет место одна стадия газовой выделенной. Система представляет собой отсек экспериментальной установки (включая реактор с ПРК), в котором происходит разложение конденсата и куда выделяется газообразный продукт разложения. Можно считать, что она состоит из двух частей: в одной части малого объема $V_{\text{конд}}$ находится конденсат, имеющий низкую температуру T , в другую часть с объемом $V_{\text{газ}}$ ($V_{\text{газ}} \gg V_{\text{конд}}$) и температурой $T_{\text{газ}}$, равной комнатной температуре, выделяется газообразный продукт разложения, давление которого равно P . Величины P и n (число молей активного компонента в конденсате) связаны соотношением

$$n = (P_{\infty} - P)V_{\text{газ}}/(RT_{\text{газ}}),$$

где P_{∞} – давление газообразного продукта по окончании разложения, R – универсальная газовая постоянная.

Уменьшение концентрации активного компонента по реакции первого порядка описывается кинетическим законом

$$-dn/dt = kn,$$

где t – время, k – константа скорости реакции. Температурная зависимость константы представляется формулой Аррениуса

$$k(T) = A \exp(-E/RT).$$

При повышении температуры T конденсата с постоянной скоростью

$$\beta = dT/dt = \text{const},$$

количество компонента изменяется с ростом температуры по закону

$$-\frac{dn}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)n,$$

а температурная зависимость давления газообразного продукта определяется дифференциальным уравнением

$$\frac{dP}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(P_\infty - P). \quad (1)$$

Разделение переменных и интегрирование (1) с учетом начального условия $P=0$ при $T=0$ приводит к выражению

$$\ln \frac{P_\infty}{P_\infty - P} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT. \quad (2)$$

Интеграл по температуре в правой части равенства (2) не берется в элементарных функциях, но допускает представление через специальную математическую функцию – интегральную экспоненту. Выполним преобразование правой части (2):

$$\begin{aligned} \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT &= \frac{AE}{\beta R} \times \\ &\times \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) d\left(\frac{RT}{E}\right) = \frac{AE}{\beta R} F(T), \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} F(T) &\equiv \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) d\left(\frac{RT}{E}\right) = \\ &= \int_0^{RT/E} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) d\left(\frac{RT}{E}\right) = \int_0^{RT/E} e^{-1/w} dw, \end{aligned} \quad (3)$$

переменная интегрирования $w = RT/E$. Интегрирование выражения (3) по частям приводит к результату

$$\begin{aligned} F(T) &= \int_0^{RT/E} e^{-1/w} dw = \\ &= e^{-1/w} dw \Big|_0^{RT/E} - \int_0^{RT/E} w e^{-1/w} (-1) d\left(\frac{1}{w}\right) = \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{RT}{E} e^{-E/RT} + \int_0^{RT/E} \frac{e^{-1/w}}{1/w} d\left(\frac{1}{w}\right) = \\ &= \frac{RT}{E} e^{-E/RT} - E_1\left(\frac{E}{RT}\right) = \frac{RT}{E} e^{-E/RT} + E_i\left(-\frac{E}{RT}\right), \end{aligned} \quad (5)$$

где функции $E_1(x) = -E_i(-x)$ называются *интегральной показательной функцией* (интегральной экспонентой) [28]. Они определяются выражениями

$$E_1(x) = \int_1^{+\infty} \frac{e^{-xt}}{t} dt = \int_x^{+\infty} \frac{e^{-u}}{u} du, \quad (6)$$

$$E_i(x) = -\int_{-x}^{+\infty} \frac{e^{-u}}{u} du.$$

Результат (5) был получен на основе определений (6) с помощью преобразования (4) через новые переменные y и z : $w = 1/y$, $y = zE/RT$:

$$\begin{aligned} \int_0^{RT/E} \frac{e^{-1/w}}{1/w} d\left(\frac{1}{w}\right) &= -\int_{E/RT}^{+\infty} \frac{e^{-y}}{y} dy = \\ &= -\int_1^{+\infty} \frac{e^{-z\frac{E}{RT}}}{z\frac{E}{RT}} d\left(z\frac{E}{RT}\right) = \\ &= -\int_1^{+\infty} \frac{e^{-z\frac{E}{RT}}}{z} dz = -E_1\left(\frac{E}{RT}\right) = E_i\left(-\frac{E}{RT}\right). \end{aligned}$$

Таким образом, результат интегрирования выражения (2) можно записать в виде выражения

$$\ln \frac{P_\infty}{P_\infty - P} = \frac{AE}{\beta R} F(T), \quad (7)$$

где

$$F(T) = \frac{RT}{E} e^{-E/RT} + E_i\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (8)$$

Функция $F(T)$ (8) имеет важное значение в не-изотермической кинетике (см. например [25, 29]). При ее вычислении, значения интегральной экспоненты $E_i(x)$ можно с очень высокой точностью определить с помощью функции *Exp_integr* из свободно распространяемой надстройки Xnumbers [30] для Microsoft Excel.

Преобразовывая (7), получаем уравнение зависимости давления P газообразного продукта разложения от температуры T конденсированной фазы,

$$P = P_{\infty} \left[1 - \exp \left(- \frac{AE}{\beta R} F(T) \right) \right]. \quad (9)$$

График зависимости $P(T)$, определяемый уравнением (9), имеет характерный вид немного несимметричной S-образной “волны”.

Когда процесс газовой выделения имеет несколько стадий первого порядка, зависимость общего давления газообразных продуктов разложения от температуры определяется суммой выражений (9) для каждой стадии:

$$P = \sum_{j=1}^m P_{\infty,j} \left[1 - \exp \left(\frac{A_j E_j}{\beta R} F \left(\frac{E_j}{RT} \right) \right) \right], \quad (10)$$

где m – число стадий.

При исследовании разложения перекисно-радикальных конденсатов, обратная задача неизотермической кинетики формулируется как задача об определении параметров уравнения Аррениуса (энергии активации и предэкспоненциального множителя для каждой стадии) из экспериментальной зависимости давления от температуры. При этом активные компоненты распадаются по известному кинетическому закону, отвечающему реакции первого порядка

Для единичной стадии газовой выделения, зависимость $P(T)$ описывается уравнением (9) с тремя параметрами P_{∞} , E , A . Их можно найти минимизацией функционала расхождения

$$\Phi(P_{\infty}, E, A) = \sum_i [P_{\text{экс}}(T_i) - P_{\text{расч}}(T_i; P_{\infty}, E, A)]^2 \rightarrow \min. \quad (11)$$

В настоящей работе предложен следующий метод решения задачи минимизации (11). Величина P_{∞} очевидным образом определяется из экспериментального графика $P(T)$ как максимальное предельное давление. Далее из графика находят температуру $T_{1/2}$, соответствующую половине предельного давления $P_{1/2} = P_{\infty}/2$. Если $P = P_{\infty}/2$, то уравнение (9) можно преобразовать к виду

$$\frac{AE}{\beta R} F \left(\frac{E}{RT_{1/2}} \right) = \ln 2,$$

откуда вытекает соотношение

$$A = \frac{\ln 2 \beta R}{EF(E/RT_{1/2})}, \quad (12)$$

которое позволяет вычислить параметр A , если известны $T_{1/2}$ и E .

Затем варьируют параметр E с целью минимизации функционала (11); при этом оптимальное значение P_{∞} уже определено, а оптимальное значение A находят из соотношения (12). Таким образом, задача о нахождении оптимальных значений трех параметров P_{∞} , E , A фактически сведена к существенно более легкой задаче минимизации лишь по одному параметру E , поскольку остальные два параметра определяются на основе экспериментального графика $P(T)$.

В случае, если процесс газовой выделения имеет несколько стадий, зависимость общего давления газообразных продуктов разложения от температуры определяется уравнением (10). Нахождение параметров $P_{\infty,j}$, E_j , A_j выполняется последовательно для каждой из стадий аналогично тому, как описано выше. Так, сначала для первой стадии из графика экспериментальной зависимости $P(T)$ находят $P_{\infty,1}$ и $T_{1/2,1}$, и определяют E_1 путем минимизации функционала (11). Затем то же самое проделывают для второй стадии, и так далее. В результате задача определения $3m$ кинетических параметров для m стадий газовой выделения сводится к простой задаче нахождению величин $P_{\infty,j}$ и $T_{1/2,j}$ из графика $P(T)$ и параметров E_j путем последовательной минимизации функционала расхождения лишь по одному параметру.

Также в настоящей работе имеет место случай, когда две стадии (№№ 1 и 2) в значительной степени накладываются друг на друга. Тогда из графика $P(T)$ можно найти сумму предельных давлений $P_{\infty,1} + P_{\infty,2}$ и интервалы возможных значений параметров $P_{\infty,1}$, $T_{1/2,1}$, $T_{1/2,2}$, причем диапазоны для температур $T_{1/2}$ достаточно узкие (± 2 К). Минимизацию функционала (11) осуществляют по пяти параметрам $P_{\infty,1}$, $T_{1/2,1}$, $T_{1/2,2}$, E_2 , E_2 по методу покоординатного спуска внутри предварительно определенных интервалов для $P_{\infty,1}$, $T_{1/2,1}$, $T_{1/2,2}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе проанализированы кривые газовой выделения при разложении ПРК, синтезированных из кислород-водородных смесей различного состава. Типичные зависимости $P(T)$ представлены на рис. 1. По своему виду все кривые газовой выделения разделяются на две группы: они аналогичны либо графику 1 (наблюдаются для ПРК, полученных из смесей с содержанием 70–80 об. % O_2 , либо графику 2 на рис. 1 (для ПРК из смесей с 20–60 об. % O_2). Следует отметить, что при обсуждении этих кривых, использованы термины “стадия” и “этап”. *Этап* обозначает визуально определяемую “волну” на кривой газовой выделения. *Стадия* – это часть процесса газовой выделения, которая может быть описана с помощью уравнения (9). Если несколько стадий располо-

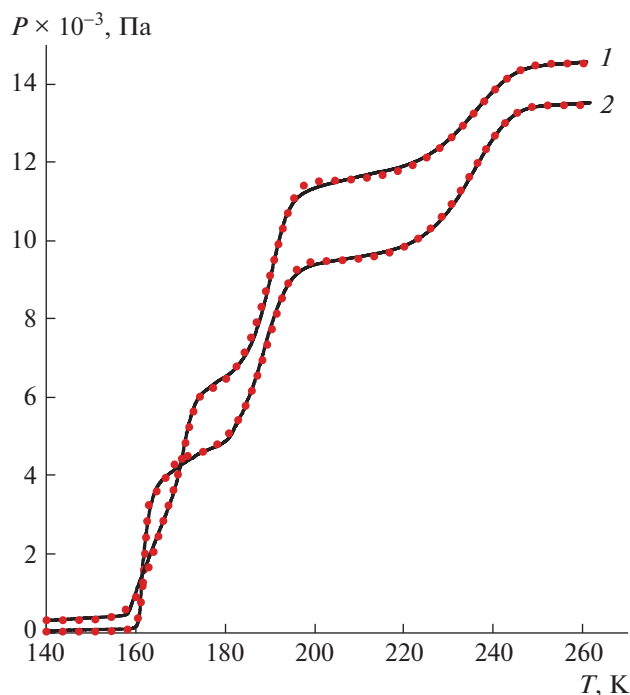


Рис. 1. Зависимости давления кислорода, выделяющегося при разложении ПРК, от температуры. Сплошные линии – экспериментальные графики при скорости нагрева 1.14 (1) и 1.17 К/мин (2); пунктир – зависимости, рассчитанные по уравнению (14) с оптимальными значениями кинетических параметров. Условия синтеза ПРК: скорость потока 4 л/ч (ст.у.), сила тока разряда 50 мА, напряжение 0.9 кВ, давление 90 Па, длительность 90 мин, состав исходной смеси газов 80 об. % O_2 + 20 об. % H_2 (1) и 50 об. % O_2 + 50 об. % H_2 (2).

жены близко друг к другу, то при взгляде на график зависимости $P(T)$ они сливаются в одну волну, и будет казаться, что мы имеем один этап.

На всех зависимостях хорошо видны три этапа газовой выделения (см. рис. 1). Однако анализ экспериментальных данных с помощью выражения (10) показывает, что первый этап в диапазоне

155–175 К невозможно представить в виде одной стадии (то есть нельзя воспроизвести с помощью одного уравнения (9)). Совпадение расчета и эксперимента возможно, только если первый этап описывается как суперпозиция двух близко расположенных стадий разложения. Остальные этапы газовой выделения адекватно воспроизводятся с помощью одного уравнения (9) с соответствующими параметрами и представляют собой единичные стадии разложения.

Таким образом, процесс разложения ПРК при нагревании состоит из четырех стадий, и зависимость давления продукта разложения – кислорода – от температуры описывается уравнением (10) с четырьмя слагаемыми. Кинетические параметры стадий определены с помощью метода, описанного выше, и представлены в табл. 1. Границы температурных интервалов оценены как значения температуры, соответствующие $0.05P_{\infty,j}$ и $0.95P_{\infty,j}$, где $P_{\infty,j}$ – предельное давление на j -й стадии, и приведены с точностью ± 1 К. Они соответствуют скорости нагрева 1–1.5 К/мин. Численные оценки параметров $T_{1/2}$, $\ln A$, E найдены как средние значения соответствующих величин для стадий на кривых газовой выделения, исследованных в настоящей работе; диапазоны неопределенности отвечают границам 95% доверительных интервалов. При использовании для синтеза ПРК газовой смеси с содержанием O_2 20–60 об. %, значения величин $\ln A$ и E для стадии 1 имеют большой разброс, и в табл. 1 в качестве границ диапазонов использованы их максимальные и минимальные значения.

Значения наблюдаемой энергии активации стадии 1 существенно различаются в зависимости от способа приготовления конденсата. Это обусловлено тем, что стадия 1 складывается на диапазон 158–163 К, в котором изменяется фазовое строение ПРК – из аморфного он становится кристаллическим (см. [1]). Поэтому на первой стадии кинетика выделения кислорода определяется как химическим процессом разложения ак-

Таблица 1. Характеристики стадий разложения перекисно-радикальных конденсатов при нагревании, определенные в настоящей работе

Стадия	Температурный интервал, К	$T_{1/2}$, К	$\ln A$ [c^{-1}]	E , ккал/моль
1	160–165 ^a	162 ± 0.4	$110\text{--}210^a$	$40\text{--}80^a$
	155–167 ^b			
2	160–170 ^c	168 ± 1.4	55.7 ± 1.6	20.3 ± 0.7
	165–175 ^d			
3	175–195	188 ± 0.6	31.8 ± 1.3	14.1 ± 0.5
4	215–245	233 ± 0.5	21.9 ± 1.4	13.1 ± 0.6

Примечание. При содержании в исходной газовой смеси для синтеза ПРК: ^a – 20–60 об. % O_2 ; ^b – 70–80 об. % O_2 ; ^c – 30–60 об. % O_2 ; ^d – 20 и 70–80 об. % O_2 .

тивного компонента, так и изменением структуры и фазовыми переходами в конденсате. Первоначальная структура конденсата значительно зависит от условий синтеза и может создавать физические препятствия выходу кислорода в газовую фазу при разложении; кинетика перестройки структуры неодинакова в различных конденсатах. Все это приводит к тому, что опытная энергия активации, определяемая по кинетике газовой выделению, сильно зависит от состава исходной смеси газов и других условий синтеза ПРК, и иногда принимает весьма большие значения.

Стадии газовой выделения 2–4 имеют место при относительно постоянной и однородной структуре ПРК. Поэтому их кинетические параметры практически одни и те же для различных конденсатов и определяются в основном природой распадающегося активного компонента. Доли кислорода r_j , выделяющегося на стадиях разложения ПРК, представлены на рис. 2 в зависимости от состава исходной газовой смеси. Отнесение стадий к реакциям разложения конкретных компонентов выполнено ниже с помощью анализа спектров комбинационного рассеяния ПРК.

Выделение газа – кислорода и сопутствующие явления при нагреве ПРК наблюдали с самого начала изучения этого вещества (см. [1]), однако кинетика процесса исследована только в работах [17, 19–23]. В ранних публикациях [17, 19] описывается лишь два этапа газовой выделению при температурах 158–215 и 215–240 К. В последующих исследованиях [20–23] найдены три этапа выделения газа, и установлены их характеристики (см. табл. 2). Первый этап [20–23] отвечает установленным в настоящей работе стадиями 1 и 2. Значения энергии активации стадий, приведенные в литературе [20, 22, 23] и полученные в настоящей работе, согласуются на полуколичественном уровне: для стадий 1–2 и этапа 1 характерны высокие значения этой величины, для стадий 3–4 и этапов 2–3 – относительно низкие (см. табл. 1, 2).

По сравнению с предшествующими исследованиями [17, 19–23], результаты настоящей работы по кинетике разложения ПРК представляются наиболее достоверными и правильными. Обусловлено это тем, что в отличие от [17, 19–23], в данной работе для сбора, обработки и анализа

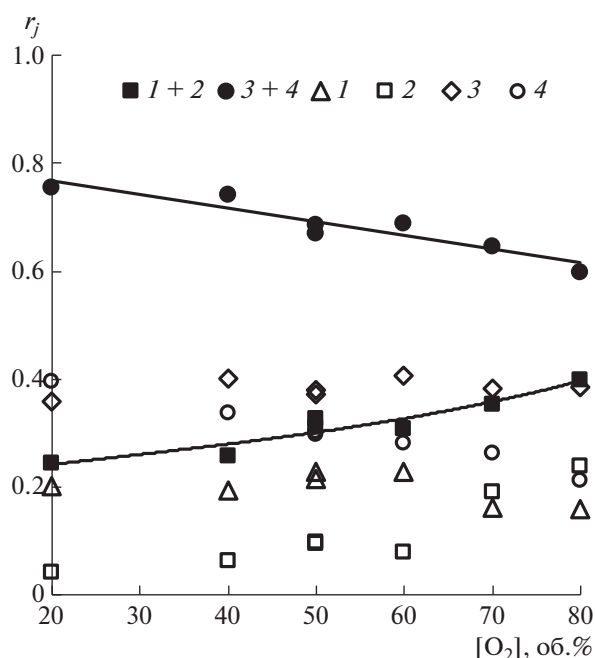


Рис. 2. Отношения r_j предельных давлений кислорода для стадий 1–4 и сумм давлений на стадиях 1 и 2, 3 и 4, к общему давлению O_2 , образовавшемуся при разложении конденсатов, синтезированных из кислород-водородных смесей различного состава на установке № 1.

данных использованы автоматические электронные приборы и компьютеры, что сейчас является рутинной процедурой. Благодаря этому возможно записывать детальные кривые нагревания в широком диапазоне температур в течение длительного времени, и выполнять анализ и обработку экспериментальных зависимостей, содержащих тысячи точек, с помощью надежных интегральных методов.

Предшествующие работы [17, 19–23] выполнены существенно раньше, в то время, когда упомянутые технологии не были доступны.

В ходе исследования ПРК-методом спектроскопии комбинационного рассеяния, синтезированы шесть различных конденсатов и получены их спектры КР на различных стадиях разложения (всего 72 спектра). Типичный спектр свежеприго-

Таблица 2. Литературные данные об этапах газовой выделению при разложении ПРК, синтезированного из электродиссоциированных паров воды и смесей $H_2 + O_2$ различного состава

Этап	Из паров воды [22]		Из смесей $H_2 + O_2$ [20, 23]		Из смесей $H_2 + O_2$ [21]
	ΔT , К	E , ккал/моль	ΔT , К	E , ккал/моль	ΔT , К
1	163–178	18.4	155–165	34	150–170
2	178–203	9.2	170–190	12	170–200
3	203–250	9.2	195–225	12	200–215

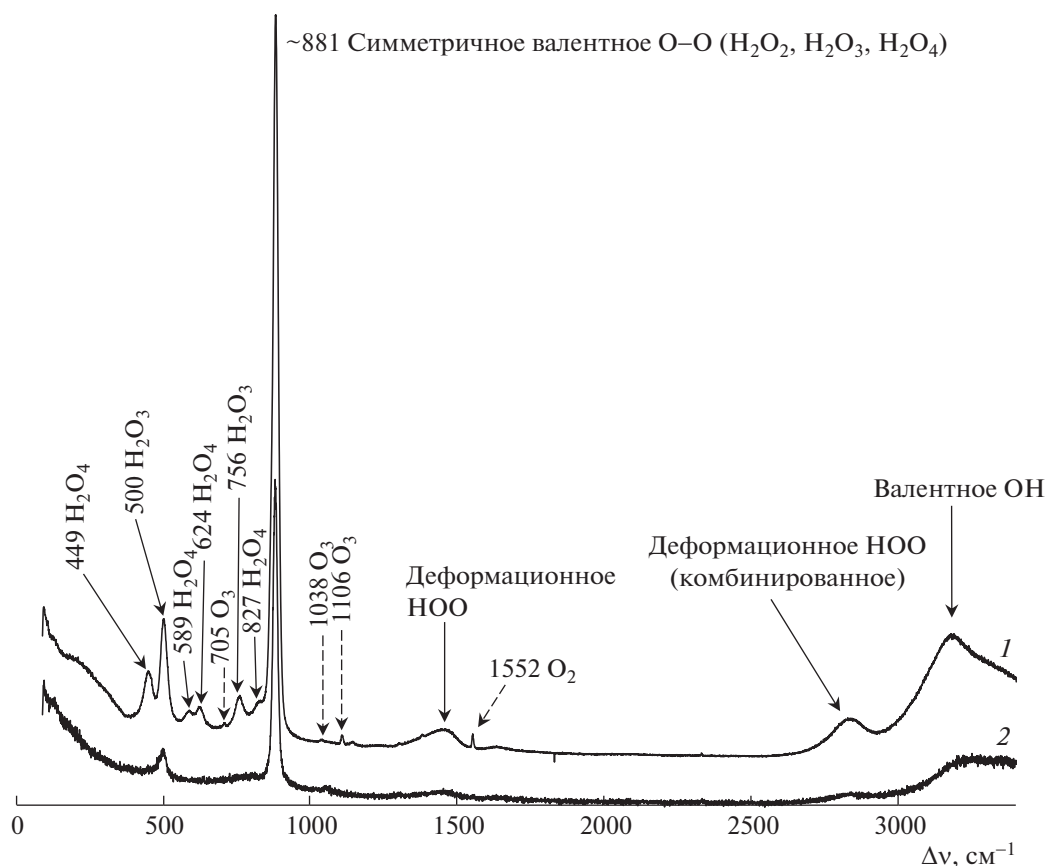


Рис. 3. Спектры КР перекисно-радикального конденсата: 1 – свежеприготовленный ПРК при $T = 77$ К (синтезирован из газовой смеси 80 об. % O_2 + 20 об. % H_2 в течение 200 мин); 2 – тот же конденсат в расплавленном состоянии при $T = 230$ К.

товленного ПРК показан на рис. 3 (график 1). В нем очень хорошо проявляются сигналы с максимумами при 449 и 500 cm^{-1} , обусловленные деформационным колебанием OOO молекул тетраоксида водорода H_2O_4 и триоксида водорода H_2O_3 соответственно [9]. Наличие и интенсивность этих сигналов позволяет делать выводы о содержании указанных соединений в ПРК. Наиболее интенсивный пик в спектре с волновым числом ~ 881 cm^{-1} представляет собой суперпозицию трех линий с максимумами при 865, 878 и 881 cm^{-1} , отвечающих симметричным валентным колебаниям OO молекул H_2O_4 , H_2O_3 и H_2O_2 соответственно [9]. Этот пик сохраняется и в полностью разложившемся конденсате (не содержащем активные компоненты H_2O_3 и H_2O_4) и тогда он обусловлен колебанием OO молекулы перекиси водорода H_2O_2 . Остальные сигналы не очень удобны для суждения о составе конденсатов, поскольку либо имеют относительно малую интенсивность, либо недостаточно разрешенные, либо могут быть обусловлены несколькими молекулами. Подробное описание спектров КР ПРК см. в публикациях [1, 9]. Следует отметить, что в спек-

тре КР конденсата проявляются сигналы малых примесей: озона (706, 1039, 1110 cm^{-1}) и молекулярного кислорода (1552 cm^{-1}) [9, 13], которые улетучиваются в самом начале разложения ПРК. Содержание этих молекул невелико, и их переход в газовую фазу практически не влияет на кинетические характеристики стадий газовой выделения, обусловленные разложением основных активных компонентов H_2O_3 и H_2O_4 .

При нагревании ПРК, параллельно с разложением в них происходят физические переходы: кристаллизация и плавление. Температуры переходов можно считать надежно установленными, и они примерно одинаковы для конденсатов различного состава: кристаллизация имеет место при 158–163 К; плавление – при 203–212 К [15, 17, 19, 31–36]; подробнее см. обзор [1]. Спектр на графике 2 рис. 3 отражает характерную ситуацию: в расплавленных конденсатах можно наблюдать пики только триоксида водорода H_2O_3 , сигналы тетраоксида H_2O_4 отсутствуют. Это свидетельствует о том, что в водных средах при температурах выше 203–212 К существование H_2O_4 невозможно (распад происходит очень быстро), в то

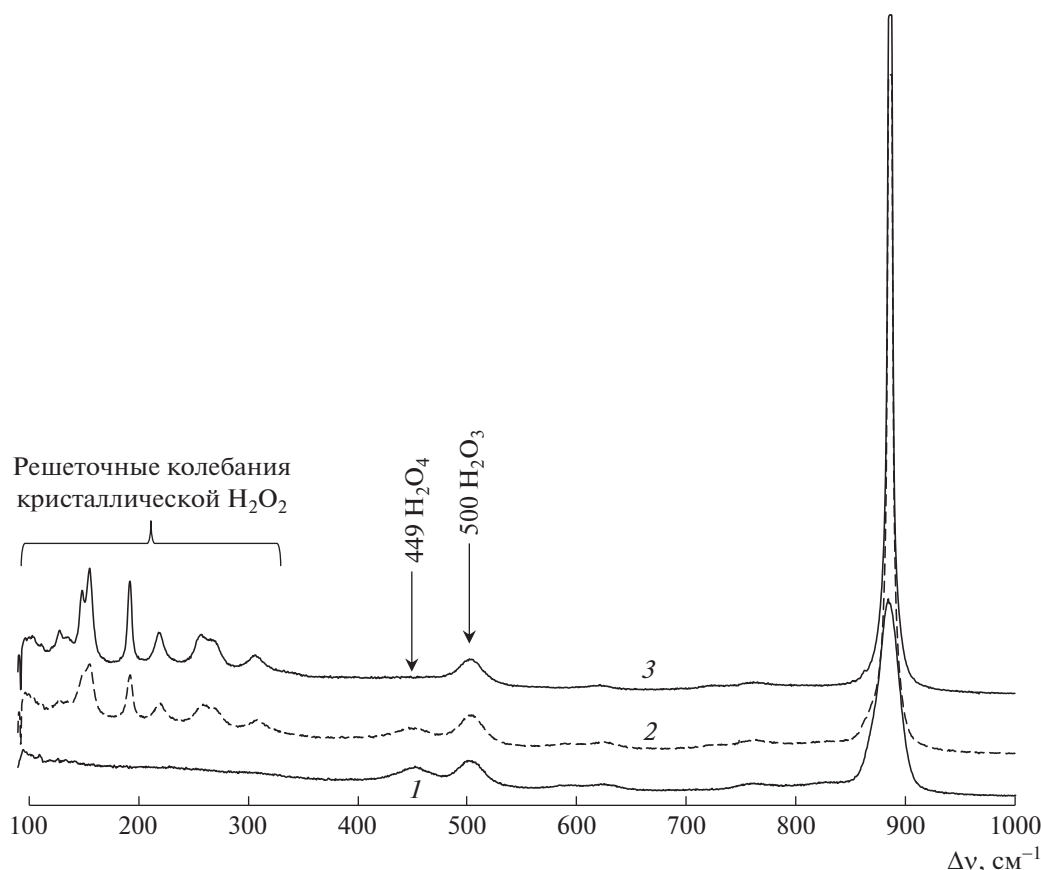


Рис. 4. Спектры КР перекисно-радикального конденсата в диапазоне $100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$: 1 – свежеприготовленный ПРК при $T = 77\text{ К}$ (синтезирован из газовой смеси 60 об. % O_2 + 40 об. % H_2 в течение 30 мин); 2 – тот же конденсат, выдержанный 10 мин при $160\text{--}170\text{ К}$; 3 – тот же конденсат, выдержанный 10 мин при $180\text{--}190\text{ К}$.

время как H_2O_3 в таких условиях может присутствовать в заметных концентрациях и разлагается достаточно медленно.

На рис. 4 сравниваются типичные спектры ПРК в исходном состоянии и на различных стадиях разложения до начала плавления. Спектр 1 отвечает свежеприготовленному аморфному конденсату, спектры 2, 3 – закристаллизовавшемуся ПРК.

В конденсате, находившемся при температуре $160\text{--}170\text{ К}$ (график 2), заметны достаточно интенсивные сигналы как H_2O_3 , так и H_2O_4 . Относительная интенсивность пика H_2O_4 уменьшена по сравнению со свежеприготовленным конденсатом (график 1), что свидетельствует о частичном распаде этого соединения. Следует отметить, что длительность нагрева была недостаточна для полного разложения H_2O_4 . В то же время, при достижении температуры $180\text{--}190\text{ К}$ (график 3) наблюдается полное исчезновение H_2O_4 , а интенсивность сигнала H_2O_3 уменьшается слабо.

Интересная особенность спектров нагретых и закристаллизовавшихся конденсатов (графики 2

и 3 на рис. 4) – появление линий решеточных колебаний чистой кристаллической перекиси водорода H_2O_2 [37], а также сужение и резкое увеличение интенсивности пика при 881 см^{-1} . Это свидетельствует о существенном возрастании доли H_2O_2 в таких конденсатах за счет распада исходного H_2O_4 .

Анализ спектров КР конденсатов при различных температурах и сопоставление их с температурными интервалами и энергиями активации стадий газовой выделения, определенными в настоящей работе (табл. 1) позволяют изобразить следующую картину химических и физических процессов при нагревании ПРК. Следует отметить, что температурные интервалы стадий отвечают скорости нагрева $1\text{--}1.5\text{ К/мин}$. На стадиях 1 и 2 (в интервале около $160\text{--}170\text{ К}$) протекает разложение тетраоксида водорода $\text{H}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$, и при достижении 175 К это вещество полностью распадается. В начале стадии 1 при $158\text{--}163\text{ К}$ имеет место кристаллизация конденсата, что влияет на кинетику выхода O_2 в газовую фазу; из-за этого наблюдаемая энергия активации газовой выделения оказывается большой ($40\text{--}80\text{ ккал/моль}$) и

может заметно варьироваться в зависимости от состава конденсата. Энергия активации стадии 2 (20 ккал/моль) отвечает в основном реакции распада H_2O_4 в кристаллическом конденсате. На стадии 3 (175–195 К) идет разложение триоксида водорода $\text{H}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ в твердом закристаллизовавшемся ПРК с энергией активации 14 ккал/моль. При 203–212 К конденсат плавится, и на стадии 4 (215–245 К) происходит распад H_2O_3 в расплавленном конденсате (энергия активации 13 ккал/моль). Конечными продуктами разложения являются газообразный кислород и водный раствор перекиси водорода.

Распад и H_2O_4 , и H_2O_3 в две стадии можно объяснить на основе гипотезы о существовании двух форм этих соединений в ПРК: “устойчивой” и “неустойчивой”. Разная стабильность форм может быть обусловлена особенностями локализации молекул H_2O_4 , и H_2O_3 в структуре конденсата, или тем, что формы представляют собой различные изомеры. Стадии 1 и 2 соответствуют разложению сначала “неустойчивого”, а затем “устойчивого” H_2O_4 . Стадия 3 отвечает разложению “неустойчивого” H_2O_3 в твердом закристаллизовавшемся конденсате, стадия 4 – разложение “устойчивого” H_2O_3 в расплавленном конденсате. То, что на стадиях 3 и 4 разлагается одно и то же соединение, подтверждается близостью энергий активации этих стадий.

Полученное соотношение стадий разложения с реакциями распада тетраоксида и триоксида водорода позволяет определить химический состав свежеприготовленных ПРК (содержание основных компонентов H_2O_4 , H_2O_3 , H_2O_2 , H_2O). Действительно, отношение количеств H_2O_4 и H_2O_3 в конденсате пропорционально долям O_2 , выделившегося на стадиях 1 и 2, 3 и 4:

$$n(\text{H}_2\text{O}_4)/n(\text{H}_2\text{O}_3) = r_{1+2}/r_{3+4}. \quad (13)$$

Эти доли найдены суммированием соответствующих величин для отдельных стадий: $r_{1+2} = r_1 + r_2$, $r_{3+4} = r_3 + r_4$, и представлены на рис. 2 в зависимости от состава исходной газовой смеси. Кроме того, числа молей компонентов ПРК $n(\text{H}_2\text{O}_4)$, $n(\text{H}_2\text{O}_3)$, $n(\text{H}_2\text{O}_2)$ и $n(\text{H}_2\text{O})$ связаны с количествами продуктов разложения N_{O_2} , $N_{\text{H}_2\text{O}_2}$ и $N_{\text{H}_2\text{O}}$ соотношениями:

$$n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{H}_2\text{O}_3) = N_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (14)$$

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) + n(\text{H}_2\text{O}_4) = N_{\text{H}_2\text{O}_2}, \quad (15)$$

$$n(\text{H}_2\text{O}_3) + n(\text{H}_2\text{O}_4) = N_{\text{O}_2}. \quad (16)$$

Выражения (13)–(16) образуют систему уравнений, которая на основе экспериментально определяемых величин r_{1+2}/r_{3+4} , N_{O_2} , $N_{\text{H}_2\text{O}_2}$ и $N_{\text{H}_2\text{O}}$ позволяет рассчитать значения $n(\text{H}_2\text{O}_4)$, $n(\text{H}_2\text{O}_3)$,

$n(\text{H}_2\text{O}_2)$ и $n(\text{H}_2\text{O})$. Мы применили этот способ для нахождения состава конденсатов, синтезированных на установке № 1. При увеличении содержания O_2 в исходной кислород-водородной смеси от 20 до 80 об. %, мольные доли основных компонентов варьировались следующим образом: $x(\text{H}_2\text{O}_4)$ и $x(\text{H}_2\text{O}_3)$ возрастали соответственно от 0.05 до 0.20 и от 0.17 до 0.29, $x(\text{H}_2\text{O}_2)$ уменьшалась от 0.28 до 0.04, $x(\text{H}_2\text{O})$ находилась в диапазоне 0.5–0.6. В экспериментах, выполненных в работе [9] в аналогичных условиях, но с использованием другого реактора и безэлектродного СВЧ-разряда, мольные доли $x(\text{H}_2\text{O}_4)$ и $x(\text{H}_2\text{O}_3)$ возрастали соответственно от 0.05 до 0.18 и от 0.2 до 0.3, $x(\text{H}_2\text{O}_2)$ уменьшалась от 0.5 до 0.1, $x(\text{H}_2\text{O})$ возрастала от 0.25 до 0.4. Видно, что данные настоящей работы и публикации [9] по составу конденсатов при сходных экспериментальных условиях неплохо согласуются, за исключением содержания воды. Это вполне объяснимо, поскольку вода – единственный компонент ПРК, который может образовываться в ходе химических реакций в газовой фазе и затем намораживаться на конденсат [38]. В результате, доля воды существенно зависит в том числе от конструктивных особенностей реактора.

Как указано выше, кинетические характеристики стадий распада активных компонентов определены при допущении первого порядка этих процессов. Простейшее обоснование такого подхода состоит в том, что реакции распада являются либо простыми и мономолекулярными, либо сложными с мономолекулярной лимитирующей стадией. Теория активированного комплекса предсказывает, что константы скорости мономолекулярной реакции в газе (в пределе высоких давлений, k_∞) и в конденсированной фазе примерно одинаковы, если распадающаяся молекула и активированный комплекс близки по строению и свойствам. В этой связи представляет интерес сопоставление предэкспоненциальных множителей A для стадий разложения ПРК (табл. 1) и характерных величин предэкспоненциальных множителей $A_{\infty, \text{газ}}$ мономолекулярных реакций в газовой фазе [39]. Для большинства мономолекулярных газовых реакций значения $\ln A_{\infty, \text{газ}}$ (с^{-1}) заключены в диапазоне между 19 и 46, а в 76% случаев находятся в интервале от 28 до 34 (так называемые “нормальные” значения $A_{\infty, \text{газ}}$) [39]. Таблица 1 показывает, что предэкспоненциальные множители для стадий 3 и 4 попадают в диапазон аналогичных величин для газозависимых реакций, причем значение множителя для стадии 3 является “нормальным”. В то же время, предэкспоненциальные множители для стадий 1 и 2 существенно превышают возможные значения $A_{\infty, \text{газ}}$. Это наводит на мысль о том, что для них может быть более адекватной какая-либо

другая кинетическая модель разложения активного компонента и выделения газообразного кислорода, чем использованная в настоящей работе. Тем не менее, совокупность имеющейся информации о процессе термического разложения ПРК приводит к заключению о том, что его представление с помощью одностадийных реакций первого порядка является для стадий 1 и 2 хорошей рабочей аппроксимацией, а для стадий 3 и 4 вполне может соответствовать реальному механизму.

В литературе можно найти значения кинетических параметров реакции разложения триоксида водорода, полученных в других системах с использованием иных методов контроля за ходом реакции. Интересно сравнить эти данные с результатами настоящей работы. Установлено [8], что в различных органических растворителях энергия активации разложения H_2O_3 находится в диапазоне 12–17 ккал/моль, что хорошо соответствует нашими значениям 13–14 ккал/моль для твердых и расплавленных ПРК. В работе [40] показано, что распад H_2O_3 в кислом водном растворе (рН 2) характеризуется энергией активации 16.5 ккал/моль и максимальным периодом полураспада 17 с при 0°C. В настоящем исследовании показано, что четвертая стадия разложения ПРК представляет собой распад H_2O_3 в растворе воды и перекиси водорода, причем температурная зависимость константы скорости этого процесса описывается Аррениусовской формулой k (s^{-1}) = $\exp(21.9 \pm 1.4 - (13.1 \pm 0.6 \text{ ккал/моль})/RT)$. Отсюда можно оценить период полураспада H_2O_3 при 0°C, который составляет 7 ± 2 с. Наши данные и результаты [40] согласуются удовлетворительно и представляют сопоставимые сведения о стабильности H_2O_3 в водных средах.

Таким образом, в настоящей работе впервые установлено, что выделение кислорода при термическом разложении перекисно-радикальных протекает в четыре стадии. Предложен метод решения обратной задачи неизотермической кинетики разложения ПРК, и с его помощью определены температурные интервалы и кинетические характеристики стадий, в том числе энергии активации. Изучены спектры КР конденсатов при различных температурах. Полученные результаты позволили выяснить природу четырех стадий газовой выделенной при термическом разложении ПРК, оценить температурные интервалы устойчивости полиоксидов водорода H_2O_4 и H_2O_3 , соотнести характеристики стадий газовой выделенной со свойствами соединений H_2O_4 и H_2O_3 , и определить количественный состав свежеприготовленных конденсатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Лунин В.В. // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 10. С. 951. *Levanov A.V., Isaikina O.Y., Lunin V.V. // Russ. Chem. Reviews. 2017. V. 86. № 10. P. 951.*
2. Giguère P.A. Peroxyde d'Hydrogène et Polyoxydes d'Hydrogène. Paris: Masson et Cie, 1975.
3. Venugopalan M., Jones R.A. Chemistry and Dissociated Water Vapor and Related Systems. N. Y.: Interscience Publishers, 1968.
4. Giguère P.A., Herman K. // Can. J. Chem. 1970. V. 48. № 22. P. 3473.
5. Arnau J.L., Giguère P.A. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 1. P. 270.
6. Deglise X., Giguère P.A. // Can. J. Chem. 1971. V. 49. № 13. P. 2242.
7. Strle G., Cerkovnik J. // Ang. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 34. P. 9917.
8. Cerkovnik J., Plesničar B. // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 10. P. 7930.
9. Levanov A.V., Sakharov D.V., Dashkova A.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2011. V. 2011. № 33. P. 5144.
10. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 11. С. 1612.
11. Levanov A.V., Isaykina O.Y., Antipenko E.E., Lunin V.V. // Chem. Physics. 2015. V. 447. P. 10.
12. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Антипенко Э.Е., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 9. С. 1327.
13. Levanov A.V., Isaykina O.Y., Antipenko E.E., Lunin V.V. // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. № 1. P. 62.
14. Антипенко Э.Е., Леванов А.В., Лунин В.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 2011. Т. 52. № 1. С. 3.
15. Arnau J.L., Giguère P.A. // Can. J. Chem. 1975. V. 53. № 16. P. 2490.
16. Hata N., Giguère P.A. // Can. J. Chem. 1966. V. 44. № 8. P. 869.
17. Ohara E. // Nippon Kagaku Kaishi. 1940. V. 61. P. 569.
18. Jones R.A., Chan W., Venugopalan M. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 4. P. 1273.
19. Скороходов И.И., Некрасов Л.И., Кобозев Н.И., Макарова Е.И. // Журн. физ. химии. 1961. Т. 35. № 4. С. 905.
20. Лазарев А.В., Антипенко Э.Е., Страхов Б.В., Некрасов Л.И. // Там же. 1974. Т. 48. № 1. С. 237.
21. Громов А.Р., Антипенко Э.Е., Страхов Б.В. // Там же. 1990. Т. 64. № 3. С. 671.
22. Некрасов Л.И. Дисс. ... докт. хим. наук. М.: Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 1972.
23. Антипенко Э.Е. Дисс. ... канд. хим. наук. М.: Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 1975.
24. Wendlandt W.W. Thermal Methods of Analysis, 2nd Ed. New York—London—Sydney—Toronto: Wiley, 1974.
25. Šesták J. Thermophysical Properties of Solids. Their Measurements and Theoretical Thermal Analysis. Amsterdam — N. Y.: Elsevier, 1984.

26. *Крамаренко В.Ю.* // Вестник Нац. техн. ун-та "ХПИ": сб. науч. тр. темат. вып.: Химия, химическая технология и экология. 2013. № 64 (1037). С. 64.
27. *Yuzovkin S.* Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes. Cham–Heidelberg–N.Y.: Springer, 2015.
28. *Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф.* Специальные функции. М.: Наука, 1964.
29. *Flynn J.H.* // Thermochimica Acta. 1997. V. 300. № 1. P. 83.
30. Xnumbers Ver.6.0.5.6M 11Dec2013, <http://www.thetropicalevents.com/Xnumbers60/>.
31. *Geib K.H., Hardeck P.* // Ber. deutsch. chem. Ges. 1932. V. B65. № 8. P. 1551.
32. *Кобозев Н.И., Скороходов И.И., Некрасов Л.И., Макарова Е.Н.* // Журн. физ. химии. 1957. Т. 31. № 8. С. 1843.
33. *Ценципер А.Б., Данилова М.С., Канищева А.С., Горбанев А.И.* // Журн. неорганической химии. 1959. Т. 4. № 9. С. 1952.
34. *Мальцев Ю.А., Скороходов И.И., Некрасов Л.И.* // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. № 12. С. 2740.
35. *Wojtowicz J.A., Martinez F., Zaslowsky J.A.* // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. № 4. P. 849.
36. *Резницкий Л.А., Хомяков К.Г., Некрасов Л.И., Скороходов И.И.* // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 1. С. 87.
37. *Arnau J.L., Giguère P.A., Abe M., Taylor R.C.* // Spectrochim. Acta, Part A. 1974. V. 30. № 3. P. 777.
38. *Леванов А.В., Антипенко Э.Е., Лукин В.В.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2010. Т. 51. № 6. С. 411.
39. *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.* Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. С. 229.
40. *Bielski V.H.J., Schwarz H.A.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 11. P. 3836.