

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ СМЕСЕЙ АЗОТИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ С РАЗЛИЧНЫМИ РАЗБАВИТЕЛЯМИ¹

А. С. Розенберг, Ю. Н. Арсеньев, В. Г. Воронков
(Москва)

Хорошо известно, что азотистоводородная кислота — HN_3 — чрезвычайно реакционноспособное соединение, которое при слабых локальных и объемных воздействиях разлагается со взрывом. Исследования соединений с участием HN_3 в различных областях и направлениях описаны в [1—8]. Однако лишь в некоторых работах содержатся те или иные данные о взрывчатых свойствах HN_3 [2—8]. В большинстве исследований отмечается исключительная взрывчатость HN_3 и указывается на существование порога по давлению, ниже которого разложение HN_3 идет с измеряемой скоростью [2]. Только в последнее время величина этого порога была измерена [5] и показана зависимость его от мощности поджигающей искры [6]. Имеющиеся данные по исследованию причин, приводящих к существованию предельных явлений взрывчатости HN_3 , отрывочны и носят в большинстве своем качественный характер [7], хотя такого рода исследования были бы чрезвычайно полезны для всестороннего использования больших возможностей, заложенных в химии азотистоводородной кислоты. Расширение знаний о механизме воспламенения как чистой HN_3 , так и ее смесей с различными разбавителями, способствовало бы пониманию сущности предельных явлений.

В настоящем сообщении излагаются результаты исследований по концентрационным границам искрового воспламенения чистой HN_3 и ее смесей с разбавителями He , Ar , H_2 , N_2 , Cl_2 , Br_2 , HF , HCl , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, $i\text{-C}_6\text{H}_{12}$, C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, C_2H_4 , C_2H_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТ

Пары HN_3 получались действием концентрированной фосфорной кислоты на азид натрия, что делает кислоту наиболее чистой [5, 9, 10]. Разбавители брались либо из баллонов, либо испарялись из соответствующей жидкости марки х. ч., либо прямо синтезировались и очищались по стандартным методикам [7]. Смеси газов поджигались в центре сферического реакционного стеклянного сосуда объемом $\sim 500 \text{ см}^3$ искрой, получаемой во вторичной обмотке автомобильной бабины при разряде конденсатора на ее первичную обмотку. Поскольку пределы воспламенения зависят от емкости разряжаемого на первичную обмотку конденсатора [6], опыты проводились при фиксированной емкости 2,6 мкф. Смесь составлялась в реакционном сосуде по парциальным давлениям, которые замерялись с точностью 0,2 мм рт. ст. Пределом давления по HN_3 при данном давлении разбавителя считалось среднее значение давления HN_3 между наиболее близкими величинами воспламенение — невоспламенение. Для всех исследованных смесей снимались ИК-спектры поглощения продуктов воспламенения на ИКС фир-

¹ Статья является изложением доклада на Первом Всесоюзном симпозиуме по горению и взрыву.

мы «Jasco». Совместно с анализом прироста давления и данным ИК-спектров поглощения продуктов проводились количественные определения состава продуктов воспламенения [3, 12—17].

Воспламенение паров чистой HN_3 было исследовано в области давлений 0,7—70 мм рт. ст. Во всей области исследования в продуктах воспламенения отсутствует аммиак и вследствие этого распад HN_3 соответствует брутто-уравнению



что существенно отличается от воспламенения чистой HN_3 от медленных процессов — термического и фотохимического разложения [8, 18—20], в которых предполагается параллельно реакции (a) распад по уравнению



На рис. 1—3 в координатах $[p_{\text{HN}_3}^0, p_x^0]$, где $p_{\text{HN}_3}^0$ и p_x^0 — соответственно парциальные давления HN_3 и разбавителя, представлены результаты исследования пределов воспламенения HN_3 со всеми приведенными выше разбавителями. Характерной особенностью экспериментальных зависимостей является выход на прямую в области больших суммарных давлений. Общий вид кривых и угловые коэффициенты линейных участков индивидуальны для каждого разбавителя. Используя понятие «средней ингибирующей мощности разбавителя» (ω) (предельные давления HN_3 при фиксированном давлении разбавителя 100 мм рт. ст. [7]), можно видеть, что из опробованных неорганических газов наибольшим флегматизирующим эффектом обладают гелий и водород, а наименьшим — аргон. В то же время органические разбавители ингибируют воспламенение HN_3 значительно эффективнее, чем лучшие из неорганических. Наиболее сильным ингибитором из органических разбавителей являются пары циклогексана.

В продуктах воспламенения смесей HN_3 с неорганическими разбавителями обнаружено появление аммиака. Этот факт говорит в пользу того, что для смесей HN_3 —He, Ar, N_2 , Br_2 , Cl_2 , HF, HCl, CO_2 возможно протекание двух параллельных процессов, описываемых уравнениями (a) и (б). С ростом отношения $l = p_x^0/p_{\text{HN}_3}^0$, которое в дальнейшем называется разбавлением, относительный выход аммиака γ ($\gamma = p_{\text{NH}_3}^{\text{ик}}/\Delta p_{\text{HN}_3}$, $\Delta p_{\text{HN}_3} = p_{\text{HN}_3}^0 - p_{\text{HN}_3}^{\text{ик}}$, $p_{\text{HN}_3}^0$ — давление HN_3 до воспламенения, $p_{\text{HN}_3}^{\text{ик}}$ — давление HN_3 в продуктах) растет. Следовательно, вдоль концентрационной границы γ для каждого исследованного неорганического разбавителя возрастает, а в глубь области воспламенения — убывает. Во всех случаях γ не превышает значения 0,33, что соответствует уравнению (б).

Для смесей HN_3 — H_2 при значениях $l > 4$ относительный выход аммиака больше 0,33, что дает основания допустить возможность взаимодействия водорода при воспламенении с HN_3 .

Исследование ИК-спектров поглощения продуктов воспламенения HN_3 с органическими разбавителями показало наличие в продуктах воспламенения как веществ, получающихся за счет распада самой кислоты (NH_3) и ее взаимодействия с разбавителем (HCN), так и продуктов термического распада самого разбавителя (C , C_2H_2 , C_2H_4 , CH_4). Характерно, что в продуктах воспламенения смесей HN_3 — C_2H_2 , C_6H_6 отсутствует аммиак. Относительный выход аммиака и синильной кислоты (δ) ($\delta = p_{\text{HCN}}^{\text{ик}}/\Delta p_{\text{HN}_3}$, где $p_{\text{HCN}}^{\text{ик}}$ — давление HCN, полученное на основании ИК-спектров поглощения продуктов воспламенения) с увеличением

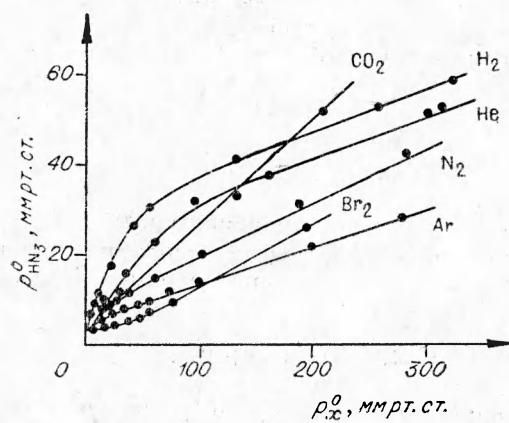


Рис. 1.

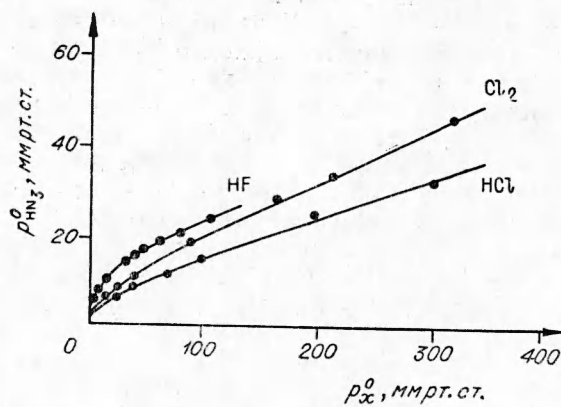


Рис. 2.

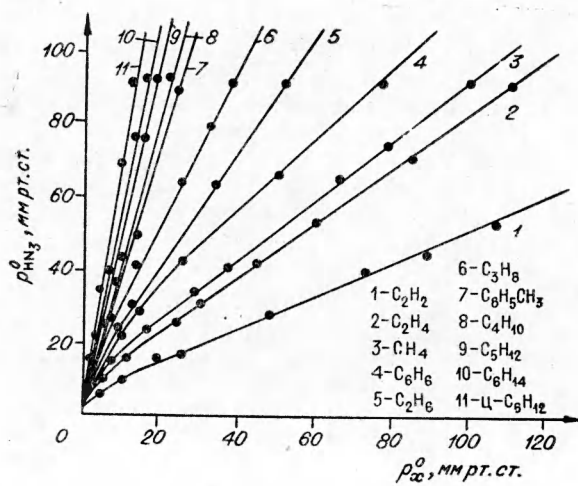


Рис. 3.

разбавления возрастает, причем параметры экспериментальных зависимостей специфичны для каждого разбавителя.

При воспламенении HN_3 с органическими разбавителями образуется конденсированная фаза, основным продуктом которой в большинстве случаев является сажа. Кроме того, в твердой фазе был обнаружен продукт белого цвета, в ИК-спектре его экстракции CCl_4 имеется интенсивное поглощение в области 2900 см^{-1} и в области $1300\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$. Спектр этого вещества совпадает со спектром продукта радиолиза твердого метана при 77°K [21], которому приписан состав $\text{C}_{20}\text{H}_{40}$. Твердофазность продукта и простота его спектра указывают на то, что в нашем случае образуется вещество полимерного типа с длинной углеродной цепью. Расчет по уравнениям материального баланса показал, что количество этого вещества мало. В конденсированной фазе продуктов воспламенения смесей $\text{HN}_3\text{--C}_6\text{H}_6$ обнаружен анилин, однако выход его по сравнению с выходом HCN значительно ниже и слабо зависит от разбавления.

Использование уравнений материального баланса, анализ прироста давления и количественный обсчет ИК-спектров поглощения продуктов воспламенения смесей HN_3 с обследованными разбавителями позволили полностью установить состав продуктов воспламенения. На основании известного метода [22—24] были определены термодинамические температуры, возникающие в зоне воспламенения $T_{\text{тд}}$ и усредненные по Ван-Тиггелену температуры T_c [25]. С ростом разбавления эти температуры уменьшаются. Интересно отметить, что зависимость $\lg l$ от T_c для всех исследованных смесей вполне удовлетворительно описывается выражением

$$\lg l = a - b T_c.$$

Значения величин a и b приведены в табл. 1. Таким образом, каждой

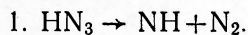
Т а б л и ц а 1

Разбавитель	a	$b \cdot 10^3$	Температурный интервал, $^\circ\text{K}$	Разбавитель	a	$b \cdot 10^3$	Температурный интервал, $^\circ\text{K}$
He	1,55	0,53	1500—3210	C_2H_6	0,84	0,64	1700—2150
Ar	1,68	0,59	1160—2890	C_3H_8	0,55	0,55	1850—2150
N_2	1,30	0,53	1110—2580	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	0,37	0,54	1850—2000
H_2	1,80	0,65	900—1750	$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	0,26	0,54	1700—2000
Br_2	1,49	0,53	890—2770	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	—0,05	0,35	1700—2250
Cl_2	1,49	0,62	1410—1750	$i\text{-C}_6\text{H}_{12}$	0,81	0,73	2000—2300
HF	1,56	0,65	860—2050	C_6H_6	1,86	1,38	1410—1780
HCl	1,55	0,64	1050—2810	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	0,10	0,31	1850—2300
CO_2	1,19	0,48	1700—2670	C_2H_4	1,91	0,69	1560—3330
CH_4	1,00	0,58	1670—2150	C_2H_2	0,46	0,30	1470—2960

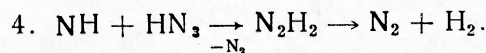
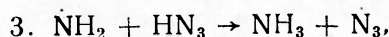
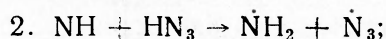
точке концентрационной кривой соответствует своя температура и, следовательно, своя стехиометрия. Это является общим для всех концентрационных границ воспламенения смесей HN_3 .

Обсуждение результатов

В настоящее время точно установлено, что наиболее вероятным первичным актом распада HN_3 является распад HN_3 на имин и азот [26—30]:



Образовавшийся имин может взаимодействовать с HN_3 [20]:



В связи с отсутствием NH_3 в продуктах воспламенения паров чистой HN_3 распад ее идет, по-видимому, через реакцию 4. Добавление разбавителя понижает температуру в зоне горения. На рис. 4 приведены относительные

выхода NH_3 в зависимости от температуры в зоне горения для смесей HN_3 с He , Ar , N_2 , Cl_2 , Br_2 , HF , HCl , CO_2 и в качестве сравнения — выход аммиака в продуктах воспламенения смесей HN_3 — H_2 . Характерным является тот факт, что независимо от вида разбавителя относительный выход аммиака зависит от температуры по одному и тому же закону. По зависимости γ от T_c было оценено отношение констант скоростей элементарных реакций 2 и 4. Так как доля HN_3 , пошедшая на образование NH_3 , может быть представлена в виде следующего соотношения:

$$p_{\text{HN}_3}^{\text{NH}_3} : \Delta p_{\text{HN}_3} = 3\gamma = \frac{w_2}{w_2 + w_4} = \frac{x}{1 + x},$$

то тогда

$$x = \frac{3\gamma}{1 - 3\gamma}.$$

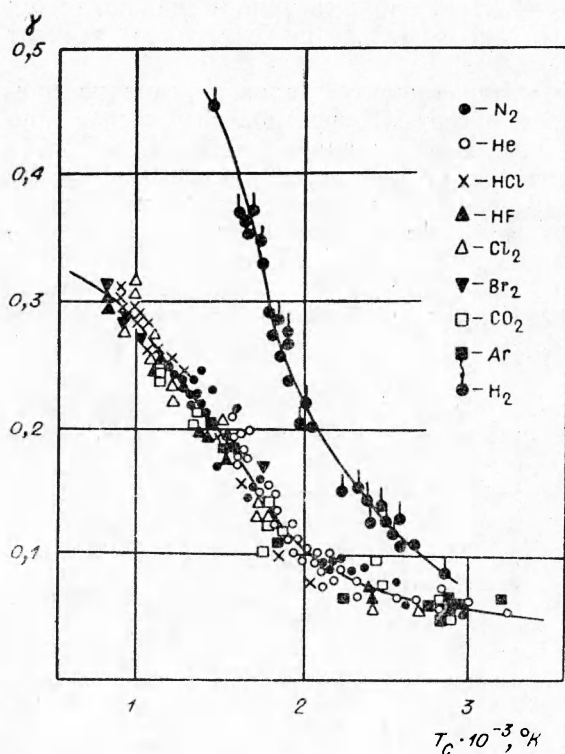
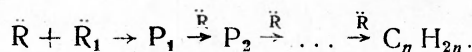


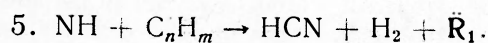
Рис. 4.

Здесь $x = \frac{k_2}{k_4}$; w_i — скорость реакции i , k_i — константа скорости реакции. Результаты этого определения ($((k_2/k_4)_0 \cdot 12^2 = 4,81$; $\Delta E = E_2 - E_4 = -8300$ кал/моль) указывают, что реакция 4 обладает большей энергией активации и большей предэкспонентой, чем реакция 2.

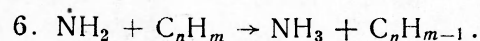
На основании аналогии в химических свойствах изоэлектронных частиц O , NH и CH_2 [31—41] можно предположить образование бирадикалов при реакции имина с молекулами углеводородов. Это предположение позволило бы дать объяснение образования полимерного продукта по схеме



На значительную вероятность такого рода процессов указывал Н. Н. Семенов [42]. Так как конкретный механизм взаимодействия NH с молекулами органических разбавителей (C_nH_m) требует дальнейшего детального анализа, то в настоящем сообщении ограничимся следующей брутто-реакцией:



Образование аммиака в смесях $\text{HN}_3 - C_nH_m$ может также проходить и по уравнению.



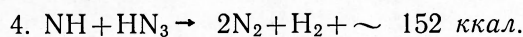
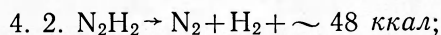
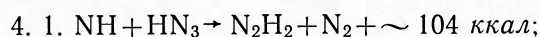
Использование реакций 5 и 6 позволило оценить путем, аналогичным приведенному выше, температурные зависимости отношений констант

Т а б л и ц а 2

Реакция	$(k_2/k_1)_0 \times 10^2$	$\Delta E = E_5 - E_4, \text{ ккал/моль}$
$\text{NH} + \text{CH}_4 \rightarrow$	8,55	-5300
$\text{NH} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow$	5,02	-8600
$\text{NH} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow$	1,32	-21000
$\text{NH} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow$	14,20	-7300
$\text{NH} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow$	7,96	-7800
$\text{NH} + \text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow$	6,05	-10300
$\text{NH} + \text{C}_5\text{H}_{12} \rightarrow$	6,82	-9300
$\text{NH} + \text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow$	3,65	-9800
$\text{NH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \rightarrow$	12,70	-7000
$\text{NH} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow$	16,20	-5400
$\text{NH} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	42,60	+2600
$\text{NH} + \text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow$	6,0	-17500

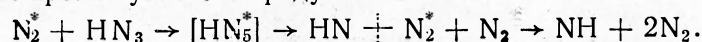
скоростей реакций 5 и 4. Результаты этих определений приведены в табл. 2. Можно видеть, что в ряду $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14}$ в пределах точности определения энергия активации процесса взаимодействия имина с органическими молекулами падает, а начиная с C_3H_8 , остается приблизительно постоянной. Взаимодействие NH с бензолом с образованием анилина обладает большей энергией активации, чем реакция 4.

Взаимодействие имина с HN_3 с образованием азота и водорода — чрезвычайно экзотермический процесс:



Вследствие этого следует ожидать появление возбужденных продуктов реакции. Было обнаружено, что распад HN_3 идет с образованием богатых энергией молекул азота; их энергия возбуждения составляет 150—160 ккал/моль [43]. На наш взгляд из всех возможных вторичных экзотермических процессов распада HN_3 наиболее предпочтительными являются реакции 4.1 и 4.2. Возбужденная молекула N_2^* может инициировать дальнейший распад HN_3 , так как при сосредоточении всей теплоты реакции 4 на молекуле азота энергия ее будет значительно превышать энергию разрыва связи $\text{HN}-\text{N}_2$, равную ~ 37 ккал/моль [10]. Возможно, что передача энергии от N_2^* к HN_3 идет путем не обычных термических соударений, а более эффективно — при химиче-

ском взаимодействии N_2^* с HN_3 с образованием пентазола¹ [44] — HN_5 — в качестве промежуточного продукта по схеме

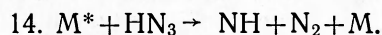


Для такого продолжения цепи необходима лишь достаточная химическая активация [46, 47]. Если же возбужденный азот способен будет давать разветвления, то тогда это может привести к воспламенению. Введение разбавителя способствует «безполезному рассеиванию энергии», сосредоточенной на молекулах N_2^* , что приводит к эффекту флегматизации. Существование концентрационных границ воспламенения, характерных для каждого разбавителя, подтверждает это. Заметим, что диссипация энергии свободной валентности в виде взаимодействия имина с молекулами органических разбавителей может также играть существенную роль при воспламенении HN_3 .

На основании сказанного выше обобщенную схему распада HN_3 в присутствии разбавителей можно представить следующим образом:

1. $HN_3 \rightarrow NH + N_2 - 37 \text{ ккал};$
2. $\dot{N}H + HN_3 \rightarrow \dot{N}H_2 + \dot{N}_3 - 10 \text{ ккал};$
3. $NH_2 + HN_3 \rightarrow NH_3 + \dot{N}_3 + 10 \text{ ккал};$ 3*. $\dot{N}_3 \rightarrow x;$
4. $\dot{N}H + HN_3 \rightarrow [N_2H_2]^* + N_2 \rightarrow H_2 + N_2 + N_2^* + \sim 152 \text{ ккал};$
5. $\dot{N}H + C_nH_m \rightarrow HCN + H_2 + \dot{R}_1;$
6. $\dot{N}H_2 + C_nH_m \rightarrow \dot{C}_nH_{m-1} + NH_3;$
- ...
10. $N_2^* + x_{10} HN_3 \rightarrow x_{10} NH + (x_{10} + 1) N_2, 10^*, N_2^* \rightarrow x;$
11. $N_2^* + M \rightarrow M^* + N_2;$
12. $M^* + M \rightarrow M + M; 12^*. M^* \rightarrow x;$
13. $M^* \rightarrow \text{пиролиз}.$

Необходимо учесть в случае неорганических разбавителей, для которых, как правило, $l > 1$, возможность термической активации молекулы HN_3



Здесь знак x означает выход из зоны реакции x_{10} — среднее число иминнов, возникающих на одну молекулу N_2^* ; M и C_nH_m — молекулы разбавителя.

Система уравнений энергии для основных промежуточных частиц NH , N_2^* и M^* в случае неорганических разбавителей запишется в виде:

$$\left. \begin{aligned} \bar{q}_{NH} \frac{d[NH]}{dt} &= x_{10} Q_{10} p[N_2^*] + Q_{14} p[M^*] - (Q_2 + Q_4) p[NH] = \\ &= x_{10} a_{10} [N_2^*] + a_{14} [M^*] - a_{2,4} [NH]; \\ \bar{q}_{N_2^*} \frac{d[N_2^*]}{dt} &= Q_4 p[NH] - \{Q_{10} p + Q_{11} p_x + Q_{10}^* [N_2^*] = \\ &= a_4 [NH] - A [N_2^*]; \\ \bar{q}_{M^*} \frac{d[M^*]}{dt} &= Q_{11} p_x [N_2^*] - \{Q_{14} p + Q_{12} p_x + Q_{12}^* [M^*] = \\ &= a_{11} [N_2^*] - B [M^*]. \end{aligned} \right\}$$

¹ Пентазол, по-видимому, неустойчивое соединение. Однако не так давно был синтезирован достаточно стабильный фенилпентазол [45].

Здесь $\bar{q}_i$ — усредненное значение энергии, сосредоточенное на активной промежуточной частице i ; $Q_j = \bar{q}_j k_j$; k_j — константа скорости реакции j ; $\bar{q}_j$ — усредненное значение энергии, которое перераспределяется при реакции j ($q_j = E_a - \Delta H$ — для экзотермической, $q_j = E_a$ — для эндотермической реакции j , энергия активации которой — E_a , а тепловой эффект — ΔH), Q_{11} — прирост энтальпии разбавителя от температуры до воспламенения T_0 до температуры в зоне горения T_c ; Q^* — перенос энергии частицами из зоны реакции. В случае органических разбавителей в этой системе уравнений исчезает член $a_{1,4}$ и изменяется член $a_{2,4}$: $a_{2,4} \rightarrow a_{2,4,5} = (Q_2 + Q_4) p + Q_5 p_x$. Определение критических условий этой системы уравнений [48] при наличии определенных допущений приводит к гиперболическому уравнению, по виду, аналогичному полученному для описания концентрационных границ воспламенения смесей озона с рядом неорганических разбавителей [49]:

$$p^2 + (1 - L) p p_x - L p_x^2 - \eta p - M p_x = 0$$

с уравнением асимптоты:

$$p = L p_x + \frac{L \eta + M}{1 + \eta}; \quad p = p_{\text{HN}_3}^0; \quad p_x = p_x^0.$$

Анализ структуры коэффициентов этого уравнения показал, что η — величина, численно равная пределу воспламенения чистой HN_3 . Коэффициент L для смесей HN_3 с неорганическими разбавителями пропорционален Q_{11} — изменению энтальпии разбавителя от T_0 до T_c .

В случае смесей HN_3 с органическими разбавителями $L \sim Q_{11} \frac{Q_5}{Q_4}$.

M отражает перенос энергии из зоны реакции на молекулах разбавителя.

Проведенный анализ показал, что форма полученного уравнения концентрационных границ воспламенения позволяет хорошо описать экспериментально наблюдаемые зависимости. Качественные расчеты показали, что разбавители с большим Q_{11} обладают и большим значением угла наклона линейной части экспериментальной зависимости. Весьма показательно сопоставление концентрационных зависимостей смесей HN_3 — Ar , HN_3 — H_2 , HN_3 — He , для которых значение Q_{11} приблизительно одинаково, а значение M для двух последних смесей значительно выше, чем для первой, в силу высокой теплопроводности H_2 и He (см. рис. 1).

Поступила в редакцию
29/1 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. K. J. Schmidt, Ber., 1924, 57, 704; 1925, 58, 2413.
2. Д. Алексеев. ЖФХ, 1931, 2, 535.
3. Д. С. Аванесов, Л. Г. Рукин. Тр. Ленингр. хим.-техн. ин-та, 1939, 7, 42.
4. P. J. Kirkby, M. A. Marsch. Proc. Roy. Soc., 1913, A88, 90.
5. G. Pannetier, M. Zesamp. Bull. Soc. Chim. France, 1954, 1068.
6. Т. А. Айзатуллин, В. Г. Воронков, В. П. Зубов. Докл. АН СССР, 1961, 6, 1356.
7. G. Pannetier, Ph. Mignotte, M. Chevillon. Bull. Soc. Chim., France, 1960, 804.
8. P. Gray, T. C. Waddington. Nature, 1957, 179, 576.
9. L. Dennis, H. Jshon. J. Chem. Phys. 1918, 16, 401; 1930, 34, 538.
10. L. Franklin, V. Debiler a.o. J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 298.

11. Р. М. Раппопорт, А. А. Ильинская. Лабораторные методы получения чистых газов. Госхимиздат, 1963.
12. И. В. Березин, Г. Б. Мелузова. Ж. анал. хим., 1958, 13, 476.
13. Д. Кросс. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М., ИЛ. 1961.
14. Я. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ., 1963.
15. К. Лоусон. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ. М., «Мир», 1964.
16. Г. Герцберг. Колебательные и вращательные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1949.
17. Сб. «Физико-химические свойства индивидуальных углеводов». Вып. 6, гл. 23. М., 1957.
18. F. Rice, A. Thomas. J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 2681.
19. F. O. Rice, A. Grelecki. J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 1880.
20. B. A. Trish. Proc. Roy. Soc., 1956, A235, 143.
21. D. R. Devis a.o. J. Chem. Phys., 1966, 45, 4481.
22. Н. М. Гурвич, Ю. Х. Шаулов. Термодинамические исследования методом взрыва и расчеты процессов горения. Изд. МГУ, 1955.
23. Сб., «Термодинамические свойства индивидуальных веществ». М., Изд-во АН СССР, 1962.
24. R. E. Deff, S. H. Bauer. J. Chem. Phys., 1962, 36, 1754.
25. A. Van Tiggelen. Mem. acad. roy., sc. Belg., 1952, 47, 1.
26. Beckman, Dickinson. J. Am. Chem. Soc., 1930, 52, 124.
27. E. Becker, G. Pimentel. J. Chem. Phys., 1957, 26, 145.
28. Ю. М. Толмачев. ЖФХ, 1940, 15, 1, 10.
29. Ю. М. Толмачев. ЖФХ, 1940, 14, 5—6, 615.
30. P. Gray. Quart. Rev., London Chem. Soc., 1963, 17, 441.
31. Л. И. Авраменко, Р. В. Колесникова. Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности». М., Изд-во АН СССР, 1955.
32. Л. И. Авраменко, Р. В. Колесникова. Докл. АН СССР, 1953, 89, 1037; 1953, 91, 107; 1953, 92, 349; Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 3, 386; 1963, 35, 36; 1963, 35, 670, 976; 1965, 706; 1967, 253.
33. P. Ross, Gs. Kistiakowsky. J. Am. Chem. Soc., 1934, 56, 1112.
34. R. Norrish, G. Povter. Dusc. Far. Soc., 1947, 2, 97.
35. H. Fvey, Gs. Kistiakowsky. J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 6373.
36. Gs. Kistiakowsky, R. Sauer. J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 1066.
37. J. Bulter, Gs. Kistiakowsky. J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 759.
38. M. Jasco, D. Milligen. J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 278.
39. T. Freamo a.o. J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 3919.
40. R. Back. J. Chem. Phys., 1964, 40, 3493.
41. R. W. Cornell, R. Barry, W. Lwowsky. J. Am. Chem. Soc., 1966, 86, 544.
42. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
43. R. Audubert. Cantrib. etude Strucktmolec., Liege, 1947—1948.
44. J. Roberts. Chem. Soc. Ber., 1961, 94, 273.
45. J. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer, Chem. Ber., 1958, 91, 2324.
46. Н. Н. Семенов, А. Е. Шилов. Кинетика и катализ, 1965, 5, 3.
47. А. Е. Шилов. Сб. «Химическая кинетика и цепные реакции». М., «Наука», 1966.
48. Н. Н. Семенов. ЖФХ, 1943, 14, 487.
49. В. В. Ястребов. ЖФХ, 1960, 34, 46.