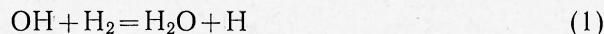


**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ  
ГИДРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА С ВОДОРОДОМ**

*B. B. Азатян,  
Л. Б. Романович, С. Г. Сысоева  
(Москва)*

Реакция гидроксильного радикала с молекулярным водородом



является одной из важных элементарных стадий в ряде процессов горения. Между тем, имеющиеся в литературе данные о константе ее скорости неоднозначны.

В. Н. Кондратьев [1], используя данные Франкенбургера и Клинкгарда по фотосенсибилизированному окислению водорода при 60° [2], получил энергию активации реакции (1), близкую к 10 ккал/моль. Такую же величину он получил из данных Эльбе и Льюиса [3] по фотохимическому распаду перекиси водорода при 28,2 и 40,5°. Позднее, пользуясь данными Л. И. Авраменко [4] по спектроскопическому изучению горения водорода при 627—1127°, В. Н. Кондратьев [5] определил константу скорости реакции (1), оказавшуюся равной  $7 \cdot 10^{-12} T^{1/2} \exp\left(-\frac{10\,000}{RT}\right) \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$ .

Нужно отметить, что в этой работе в расчетное выражение входит константа скорости гетерогенной рекомбинации атомов водорода, которая в опытах [4] не была определена, и при расчете В. Н. Кондратьев пользовался данными [6]. Поскольку коэффициент рекомбинации зависит от состояния стенок сосуда [6—9], полученную таким образом величину  $k_1$  нужно считать приближенной.

Л. И. Авраменко и Р. В. Лоренцо [10] из данных по изучению реакции гидроксильных радикалов, полученных из разряда в парах воды с молекулярным водородом при 105—216°, рассчитали константу скорости реакции (1). Полученные ими значения предэкспоненциального множителя константы и энергии активации практически совпадают с приведенными выше значениями [5]. В работе [10], однако, входящая в расчетное выражение константа рекомбинации радикалов OH на поверхности реакционного сосуда не определялась и вместо нее авторы пользуются константой скорости рекомбинации атомов кислорода на поверхности такого же материала (молибденовое стекло), определенной в [11]. Эта величина  $k_1$  также является приближенной и в несколько раз может отличаться от истинной. Возможные источники ошибок в этой работе, связанные с получением гидроксильных радикалов из электрического разряда в парах воды, показаны в [12].

Величина  $k_1$  определялась в работах [13, 14] из данных по изучению пламени  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  при  $1027-1227^\circ$ :  $k_1 = 4,1 \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{10000}{RT}\right) \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$ , а с учетом [12]  $k_1 = 1,5 \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{5900}{RT}\right)$  [15].

Эта методика допускает большие погрешности, в особенности по величине  $E_1$ . В работе [14] об этом свидетельствует также то, что одни и те же опытные данные позволяют авторам получить энергию активации, равную как  $5,9 \text{ ккал/моль}$ , так и  $10 \text{ ккал/моль}$ , несмотря на относительно большой температурный интервал.

Изучая спектры поглощения радикалов  $\text{OH}$  в присутствии больших количеств  $\text{H}_2$  в условиях струи, Дель-Греко и Кауфман [12, 16] для  $310^\circ \text{K}$  получили  $k_1 = 7,1 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$ . Комбинируя эту величину со значением, полученным Фенимором и Джонсом при  $1227^\circ$  [13, 14], они получают  $k_1 = 1,5 \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{5900}{RT}\right) \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$ .

Если подставить это значение энергии активации в полученную Болдуином и др. [17] разность энергий активации реакций (1) и (1а)



равную  $5,2 \text{ ккал/моль}$ , то получится:  $E_{1\alpha} = 0,7 \text{ ккал/моль}$ . Эта величина представляется очень маленькой и не согласуется с литературными данными [10, 18—21] (см., однако, [23]). Значение  $k_1$ , приведенное Кауфманом и Дель-Греко, не согласуется также с данными [22], согласно которым разность энергий активации реакции



и реакции (1а) равна  $7 \text{ ккал/моль}$ . И в этом случае, если считать  $E_{1\beta}$  близкой к  $E_1$ , энергия активации реакции (1а) оказывается равной нулю.

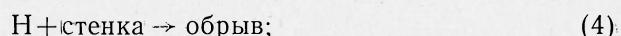
Предположить, с другой стороны, что полученному Кауфманом и Дель-Греко значению  $k_1$  соответствует большая энергия активации, нельзя, так как при  $E_1 > 6,8 \text{ ккал/моль}$  стерический множитель оказывается больше единицы. Поэтому значение  $k_1$ , приводимое в работах [12, 16], представляется завышенным. Значение  $k_1$  при  $300^\circ \text{K}$ , близкое к приводимому Кауфманом и Дель-Греко, получено в [23].

Константа скорости реакции (1) определялась также в работе [24] (см. также [25]). Для энергии активации авторы приводят величину  $8,6 \text{ ккал/моль}$ . Однако при недостаточной точности определения константы нельзя говорить о какой-либо определенной величине энергии активации. В частности, погрешность при измерении концентраций активных центров цепей намного больше [23, 26] приводимой авторами, вследствие больших температурных градиентов, различных в разных опытах, и неодинакового характера распределения различных парамагнитных частиц в измеряемом объеме, также меняющегося от опыта к опыту. Величину  $k_1$  авторы определяют по количеству образовавшейся воды, считая, что она образуется только по реакции (1). Образование воды на стенке может протекать с заметной скоростью, причем пропорциональность суммарной скорости образования воды концентрации гидроксильного радикала, практически не нарушается.

Настоящая работа посвящена определению константы скорости реакции (1) методом пределов воспламенения. Как известно, этим методом до настоящего времени определялись константы скорости реакций только атомарного водорода и кислорода. Для изучения методом пределов реакций гидроксильного радикала необходимо чтобы вели-

чина предела воспламенения определялась в значительной мере конкуренцией реакции (1) с реакцией обрыва цепей, также протекающей с участием радикалов OH. Это условие выполняется, очевидно, в пламени смесей H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>, где вследствие малого содержания H<sub>2</sub> скорость реакции (1) при низких давлениях оказывается близкой к скорости гетерогенной рекомбинации радикалов OH.

Механизм реакции можно представить следующей схемой



Реакции квадратичного обрыва цепей в схеме не учитываются [7, 27, 28], так как при воспламенении вблизи предела концентрации атомов и радикалов несравненно меньше концентраций исходных веществ.

В отличие от горения смесей, не бедных водородом, где практически все радикалы OH, образующиеся по реакциям (2) и (3), приводят к развитию цепей по (1), в пламенах с малым количеством H<sub>2</sub>, заметная часть радикалов OH рекомбинирует на стенках сосуда. Поэтому разветвление цепей осуществляется лишь в тех сравнительно редких случаях, когда радикал OH не рекомбинирует, а реагирует по (1).

При получении уравнения предела воспламенения на основе приведенного механизма необходимо представить его в такой форме, которая позволила бы количественно проверить согласие между этим уравнением и экспериментальными данными. Крайне желательно, в частности, чтобы наряду с искомой константой скорости можно было определить хотя бы одну уже известную величину.

С учетом этого требования выражение нижнего предела удалось представить в следующем виде:

$$(O_2) \frac{k_3 + \frac{k_5}{2(H_2)}}{k_3 + \frac{k_5}{(H_2)} \left[ 1 + (O_2) \frac{k_4}{k_2} \right]} = \frac{k_4}{2k_2} + \frac{k_4}{2k_2} \cdot \frac{k_6}{k_1(H_2)}, \quad (I)$$

где (O<sub>2</sub>) и (H<sub>2</sub>) — концентрации O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>;  $k_i$  — константы скоростей соответствующих реакций.

Входящие в уравнение (I) константы скоростей реакций (4) — (6) можно рассчитать с точностью определения коэффициента диффузии активных центров, если обеспечить течение этих реакций в диффузационной области [7, 9, 29]. В этом случае константа скорости гетерогенной рекомбинации

$$k_{\text{рет}} = k_{\text{рет}}^0 \frac{T^{1.6}}{p} D. \quad (II)$$

В выражении (II)

$$k_{\text{рет}}^0 = \frac{c \cdot 760}{d^2 (273)^{1,6}}, \quad (\text{IIa})$$

где  $c$  — числовой множитель, равный в случае цилиндрического сосуда 23,2;  $d$  — диаметр сосуда;  $D$  — коэффициент диффузии активного центра при нормальных условиях;  $p$  — давление;  $T$  — температура [9].

Заменив в (I) концентрации парциальными давлениями и подставив вместо  $k_4$ ,  $k_5$  и  $k_6$  их значения по (II), получаем

$$\begin{aligned} & \frac{pp_{O_2}}{D_H} \cdot \frac{k_3 + \frac{k_5^0 T^{2,6}}{2 \cdot 10^{10} pp_{H_2}} D_O}{k_3 + \frac{k_5^0 T^{2,6}}{2 \cdot 10^{10} pp_{H_2}} D_O \left( \frac{10^{19} pp_{O_2}}{k_4^0 T^{2,6} D_H} 2k_2 + 2 \right)} = \\ & = \frac{k_4^0 T^{2,6}}{2k_2 \cdot 10^{19}} + \frac{k_4^0 T^{2,6}}{2k_2 \cdot 10^{19}} \cdot \frac{k_6^0 T^{2,6}}{\kappa_1 \cdot 10^{19} pp_{H_2}} D_{OH}, \end{aligned} \quad (\text{III})$$

где  $p$ ,  $p_{O_2}$ ,  $p_{H_2}$  — общее давление и парциальные давления кислорода и водорода на нижнем пределе воспламенения.

Левая часть уравнения (III), в которую входят только известные величины, зависит от  $\frac{D_{OH}}{pp_{H_2}}$  линейно. Свободный член в этом уравнении равен

$$b = \frac{k_4^0 T^{2,6}}{2k_2 \cdot 10^{19}}, \quad (\text{IV})$$

и отношение углового коэффициента к свободному члену равно

$$\frac{\operatorname{tg} \alpha}{b} = \frac{k_6^0 T^{2,6}}{k_1 \cdot 10^{19}}. \quad (\text{V})$$

Таким образом, измерив нижние пределы воспламенения смесей  $H_2$  и  $O_2$ , достаточно бедных водородом, из линейной зависимости левой части уравнения (III) от  $\frac{D_{OH}}{pp_{H_2}}$ , можно определить для каждой температуры величины  $b$  и  $\operatorname{tg} \alpha$ , а затем по выражению (V) вычислить значение  $k_1$ . Величину  $k_6^0$ , входящую в (V), можно рассчитать по выражению (IIa) так же, как величины  $k_4^0$  и  $k_5^0$ .

Одновременно, согласно выражению (IV),

$$\lg \frac{b}{T^{2,6}} = \lg \frac{k_4^0 D_H}{2k_2^0 \cdot 10^{19}} + \frac{E_2}{2,3 RT}, \quad (\text{VI})$$

т. е.  $\lg \frac{b}{T^{2,6}}$  от  $1/T$  должен зависеть линейно. Причем из углового коэффициента и свободного члена этой зависимости можно определить энергию активации ( $E_2$ ) и предэкспоненциальный множитель ( $k_2^0$ ) константы скорости реакции (2). Сравнение полученных величин  $k_2^0$  и  $E_2$

с хорошо известными для них из литературы значениями [29—31] должно служить проверкой правильности примененного метода и полученного значения  $k_1$ .

Опыты проводились в вакуумной статической установке. С целью проведения реакций (4)—(6) в диффузационной области поверхность реакционного сосуда покрывалась окисью магния, на которой рекомбинация активных центров цепей протекает очень эффективно [9, 32, 33].

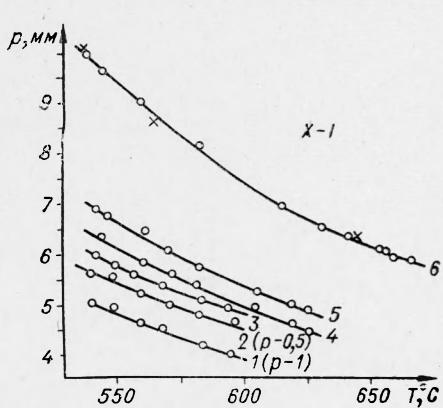


Рис. 1. Зависимость нижних пределов воспламенения водородо-кислородных смесей от температуры. Содержание  $H_2$  в %.  
1 — 11,9; 2 — 9,9; 3 — 14,35; 4 — 30,7; 5 — 40,5;  
6 — 66,4.  
1 — результаты контрольных измерений.

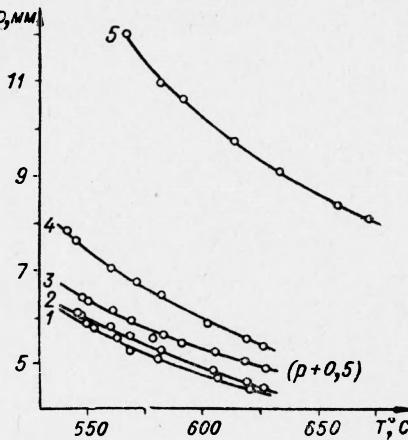


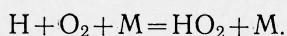
Рис. 2. Зависимость нижних пределов воспламенения водородо-кислородных смесей от температуры. Содержание  $H_2$  в %.  
1 — 17,3; 2 — 26,0; 3 — 20,8; 4 — 50,0; 5 — 80,5.

Методика эксперимента и установка описаны ранее [9, 29]. Применились реакционные сосуды с диаметром 54 и 80 мм, длиной 15 и 17 см соответственно. Для лучшего наблюдения за вспышками опыты проводились в затемненной комнате (рис. 1, 2).

Опыты в сосуде с  $d=80$  мм проводились в температурном интервале 510—550°С.

Для контроля воспроизводимости результатов проводились повторные измерения предела воспламенения каждой смеси после измерения пределов воспламенения других смесей. Полученные в настоящей работе значения пределов воспламенения стехиометрической смеси  $H_2$  и  $O_2$ , соответствующие разным температурам, находятся в хорошем согласии со значениями предела этой смеси, полученными ранее [9, 29, 34].

На рис. 3 представлена зависимость левой части уравнения (III)  $\left(\frac{\eta}{D_H}\right)$  от  $\frac{D_{OH}}{pp_{H_2}}$  для различных температур. При расчете  $\eta$  вводилась поправка (от 3 до 10%), учитывая обрыв цепей по реакции



Константа скорости этой реакции взята из работы [35]. Линейный характер зависимости  $\frac{\eta}{D_H}$  от  $\frac{D_{OH}}{pp_{O_2}}$  находится в хорошем согласии с уравнением (III). Из отрезков, отсекаемых на оси ординат, были определены по уравнению (VI) величины  $k_2$ . Значения этой константы в обеих сериях опытов (различные диаметры сосудов) практически совпадают.

дают. Величины  $k_2^0$  и  $E_2$  оказались равными  $1,9 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$  и  $16,5 \text{ ккал/моль}$  соответственно и находятся в хорошем согласии с литературными данными [12, 29—31, 36—38] (рис. 4).

Полученные таким образом правильные значения  $k_2^0$  и  $E_2$  наряду с линейной зависимостью  $\frac{\eta}{D_H}$  от  $\frac{D_{\text{ОН}}}{pp_{H_2}}$  показывают, что экспериментальные данные согласуются с уравнениями (II) и (V) и, что, в частности, реакции (4) — (6) протекают в диффузионной области. Об этом

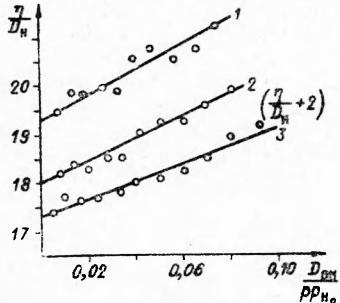


Рис. 3. Зависимость  $\eta/D_H$  от  $D_{\text{ОН}}/pp_{H_2}$ .  
1 —  $540^\circ \text{C}$ ; 2 —  $550^\circ \text{C}$ ; 3 —  $570^\circ \text{C}$ .

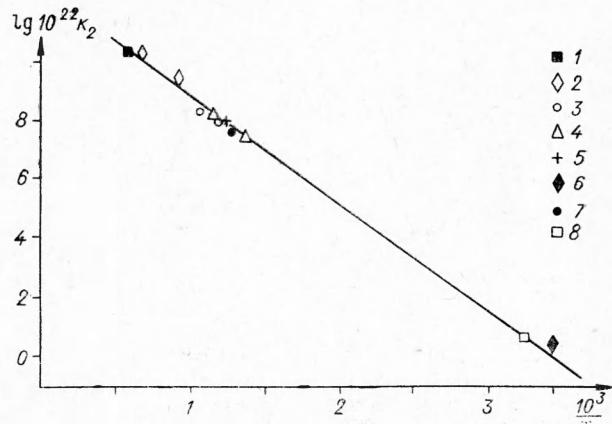


Рис. 4. Зависимость  $\lg k_2$  от  $1/T$ . Номера ссылок, соответствующие точкам на графике:  
1 — [37]; 2 — [14]; 3 — [29]; 4 — [30]; 5 — [31]; 6 — [36]; 7 — настоящая работа; 8 — [12].

последнем свидетельствуют также высокие значения пределов и их хорошая воспроизводимость. Нужно отметить, что рекомбинация атомов водорода и кислорода на  $\text{MgO}$  в диффузионной области в условиях, аналогичных условиям опытов в настоящей работе, была доказана ранее специальными опытами [9].

В смесях, богатых водородом, когда  $k_3(\text{H}_2) \gg k_5$  и  $k_1(\text{H}_2) \gg k_6$ , уравнение (III) сводится к виду

$$pp_{O_2} = \frac{k_4^0 T^{2,6}}{2k_2 \cdot 10^{19}} D_H$$

или

$$p^2 = \frac{k_4^0 T^{2,6} D_H}{f_{O_2} 2k_2^0 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) 10^{19}}, \quad (\text{VII})$$

где  $f_{O_2}$  — молярная доля кислорода.

Следовательно,  $k_2$  можно определить по пределу воспламенения только одной смеси. Действительно, как видно из рис. 5, в случае смесей, содержащих 66,6 и 80%  $\text{H}_2$  и  $D_2$ ,  $\lg \frac{p^2}{T^{2,6}}$  зависит от  $1/T$  линейно.

Величины  $E_2$  и  $k_2^0$ , определенные из этой зависимости в случае смесей, содержащих 66,6 и 80,5%  $\text{H}_2$ , оказались равными соответственно 16,6,

16,4 ккал/моль и  $1,62 \cdot 10^{-10}$ ;  $1,85 \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/молек · сек в очень хорошем согласии между собой и с полученными величинами по выражению (VI).

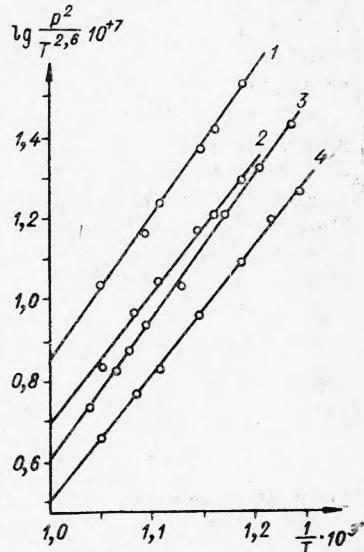
Для реакции  $D + O_2 = OD + O$  из этой зависимости в случае смесей, содержащих 66,6 и 80%  $D_2$ , величины  $E$  и  $k^0$  оказались равными 15,0; 14,9 ккал/моль и  $0,84 \cdot 10^{-10}$ ;  $0,74 \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/молек · сек (рис. 5).

Из величин угловых коэффициентов и свободных членов в линейной зависимости  $\frac{\eta}{D_H} \text{ от } \frac{D_{OH}}{pp_{H_2}}$  (см. рис. 3) были определены значения  $k_1$ , соответствующие различным температурам (см. таблицу).

Точки, соответствующие смесям, наиболее бедным водородом (9,9 и 11,8%), при температурах выше 590° несколько отходят вверх от линейной зависимости в координатах

Рис. 5. Зависимость  $\lg \frac{p^2}{T^{2,6}} 10^{17}$  от  $1/T$ .

1 — 0,195  $O_2 + 0,805 H_2$ ; 2 — 0,200  $O_2 + 0,800 D_2$ ; 3 — 0,336  $O_2 + 0,664 H_2$ ; 4 — 0,340  $O_2 + 0,660 D_2$ .



так  $\frac{\eta}{D_H} = \frac{D_{OH}}{pp_{H_2}}$ . Это следует в первую очередь объяснить резким ослаблением свечения при воспламенении смесей с очень малым содержанием  $H_2$ , которое трудно регистрировать. Полученные значения  $k_1$  поэтому могут быть несколько заниженными. По этой же причине в серии опытов, проведенных в сосуде с диаметром 80 мм, где, за исключением стехиометрической смеси, содержание водорода было меньше 8,8%, значения  $k_1$  на 30% меньше, чем значения, приведенные в таблице и соответствующие опытам с большим содержанием  $H_2$ .

При расчете левой части уравнения (III) использовалась величина  $k_3$ , определенная ранее [9, 29] и равная  $0,9 \cdot 10^{-10}$ .

$\cdot \exp\left(-\frac{11700}{RT}\right)$  см<sup>3</sup>/молек · сек. Эти значения  $k_3$  при температурах

$T^\circ, C$	$k_3 \cdot 10^{13}$ см/молек · сек
540	3,2
550	3,3
570	3,6

опытов практически совпадают со значениями  $k_3$ , полученными позднее [36]. Кроме того, поскольку в уравнения (I) и (III)  $k_3$  входит как в числитель, так и в знаменатель дроби, то погрешности в его величине практически не сказываются на величине левой части (III). Так, при изменении величины  $k_3$  на 30%  $\eta$  изменяется меньше чем на 5%.

Входящая в уравнение (III) величина  $k_2$  также была определена ранее [9, 29], и практически не отличается от других литературных данных (см. рис. 4).

Из (III) видно, что погрешности в величине  $k_2$  также очень слабо скажутся на величине дроби в левой части.

Поскольку  $\frac{k_4^0 T^{2,6}}{2k_2 \cdot 10^{19}} D_H$  практически равно  $p_{ct} (p_{O_2})_{ct}$ ,

где  $p_{\text{ст}}$  и  $(p_{\text{O}_2})_{\text{ст}}$  — общее давление стехиометрической смеси  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  и парциальное давление кислорода на нижнем пределе воспламенения, то замена дроби на  $P_{\text{ст}}/(P_{\text{O}_2})_{\text{ст}}$  в уравнении (III) приводит практически к тем же результатам.

Приведенные в таблице значения  $k_1$  определены со случайной ошибкой, не превышающей 10 %. Однако относительно узкий температурный интервал не позволяет определить точно порознь значения энергии активации и предэкспоненциального множителя константы скорости реакции (1).

В выражениях (I) и (III) для всех смесей была принята одинаковая температурная зависимость коэффициента диффузии. Если учесть, однако, что эта зависимость несколько сильнее в смесях, богатых кислородом [39], то величина  $k_1$  получается приблизительно на 20 % больше. Работа по определению  $k_1$  в более широком температурном интервале продолжается.

Поступила в редакцию  
15/VIII 1966

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кондратьев. Свободный гидроксил. М., ОНТИ, 1939.
2. W. Frankenburg, H. Klinkhardt. Trans. Farady, Soc., 1932, **27**, 431; Z. Phys. Chem. (B), 1932, **15**, 421.
3. G. von Elbe. J. Amer. Chem. Soc., 1932, **54**, 821; G. von Elbe, B. Lewis, Ibid, 1932, 552.
4. Л. И. Авраменко. ЖФХ, 1944, **18**, 197.
5. В. Н. Кондратьев. Спектроскопическое изучение химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1944.
6. А. Б. Налбандян. Докт. дисс. ИХФ АН СССР, 1942.
7. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский. Механизм окисления и горения водорода. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1948.
8. R. R. Baldwin, L. Mayorg. Trans. Farad. Soc., 1960, **56**, 103.
9. В. В. Азатян. Канд. дисс. ИХФ АН СССР, 1963.
10. Л. И. Авраменко, Р. В. Лоренцо. ЖФХ, 1950, **24**, 207.
11. Л. И. Авраменко. ЖФХ, 1949, **23**, 790.
12. F. Kaufman, F. P. Del-Greco. 9-th Symposium on combustion N.Y., 1962, p. 659.
13. C. P. Fenimore, G. W. Jones. J. Phys. Chem., 1958, **62**, 693.
14. C. P. Fenimore, G. W. Jones. J. Phys. Chem., 1961, **65**, 993.
15. C. P. Fenimore, G. W. Jones. J. Chem., Phys., 1963, **39**, 1514.
16. F. P. Del-Greco, F. Kaufman. Disc. Farad. Soc., 1962, **33**, 128.
17. R. R. Baldwin, D. Jackson, R. W. Walker, S. I. Webster. 10-th Symposium on Combustion, London, 1964.
18. A. A. Westenberg, R. M. Fristrom. J. Phys. Chem., 1961, **65**, 591.
19. C. P. Fenimore, G. W. Jones. J. Phys. Chem., 1958, **62**, 1578.
20. C. P. Fenimore, G. W. Jones. J. Phys. Chem., 1959, **63**, 1834.
21. A. A. Westenberg, R. M. Fristrom. 10-th Symposium on Combustion, 1964, p. 473.
22. D. E. Hoage. Nature, 1962, **194**, 283.
23. G. Dixon-Lewis, W. E. Wilson, A. A. Westenberg. J. Chem. Phys., 1966, **44**, 2877.
24. В. П. Балахнин и др. Докл. АН СССР, 1967, **172**, 375.
25. А. Б. Налбандян. Усп. хим., 1966, **35**, 587.
26. H. Wise, C. M. Ablow, K. H. Sancier. J. Chem. Phys., 1964, **41**, 3569.
27. Б. Льюис, Г. Эльбье. Горение, пламя, взрывы в газах. ИЛ, 1948.
28. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., 1958.
29. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян. Кинетика и катализ. 1961, **2**, 341.
30. Л. В. Кармилова, А. Б. Налбандян, Н. Н. Семенов. ЖФХ, 1958, **32**, 1193.

О задержках воспламенения углеводородных горючих при высоких температурах 85

---

31. R. A. Strehlow, A. Cohen. Phys. Fluids, 1962, 5, 95; R. R. Baldwin, D. W. Cowe. Trans. Farady Soc., 1962, 58, 1768.
32. F. Kaufman. Progress in Reaction Kinetics. Pergamon press, 1963, p. 1961.
33. D. R. Warren. Trans. Farady Soc., 1957, 53, 199, 206.
34. А. В. Налбандян, К. Т. Оганесян. Докл. АН СССР, 1965, 160, 162.
35. B. Thrush. Progress in Reaction Kinetics, 1965, 3, 63.
36. M. A. Cline, B. Thrush. Proc. Roy. Soc., 1963, A-275, 544.
37. G. L. Schott, J. L. Kinsey. J. Chem. Phys., 1958, 29, 1177.
38. C. P. Fenimore, C. W. Jones. J. Phys. Chem., 1959, 63, 1154.
39. J. E. Morgan, H. J. Schiff. Canad. J. Chem., 1964, 42, 2300.