

УДК 541.124+536.46

## О ВЛИЯНИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ГОРЕНИЕ БИХРОМАТА АММОНИЯ

А. П. Глазкова, А. В. Савельев

*Институт химической физики РАН,  
117977 Москва*

Изучено влияние неорганических и органических катализаторов на горение бихромата аммония в диапазоне давлений 1–1000 атм. Показано, что максимальное каталитическое действие добавок проявляется при атмосферном давлении, при этом скорость горения для наиболее эффективных добавок увеличивается в 4–5 раз. Проведено сопоставление влияния одних и тех же добавок на горение других солей аммония, изученных ранее.

Бихромат аммония — весьма интересный объект исследования из-за простоты своего химического строения: он содержит только один горючий элемент — водород, выделяющийся на первой стадии распада в виде аммиака, а окислителем является кислород, содержащийся в окиси хрома. При этом следует подчеркнуть, что окислитель и горючее находятся в стехиометрическом соотношении, что дает основания предполагать соответствие продуктов сгорания термодинамическому равновесию. Кроме того, в молекуле бихромата аммония содержится шестивалентный хром, соли и окислы которого известны как катализаторы горения нитрата аммония и смесей на его основе [1–3]; бихроматы аммония и калия применялись также в качестве средств, повышающих бризантность и воспламеняемость взрывчатых веществ (ВВ) [4].

Изучение влияния катализаторов на горение бихромата аммония представляет интерес по той причине, что стехиометрическое соотношение между окислителем и горючим должно приводить к образованию конечных продуктов окисления (и соответственно — к максимальной температуре скорости горения) лишь теоретически. Известно, что при окислении аммиака кислородом в предварительно смешанных пламенах при атмосферном давлении наблюдалось образование избытка окиси азота, превышающего равновесное [5]. Установлено, что продукты разложения бихромата (вода и аммиак) тормозят его разложение [6].

Исследование влияния катализаторов на горение бихромата аммония интересно и для сопоставления этих данных с влиянием катализаторов на горение азотнокислой соли аммония — нитрата аммония, который не способен к самостоятельному горению при давлениях до  $p = 1000$  атм [3] при теплоте горения  $Q = 378$  ккал/кг, большей, чем у бихромата аммония (315 ккал/кг). В присутствии солей шестивалентного хрома нитрат аммония горит уже при  $p = 1$  атм [1]. Закономерности горения бихромата аммония без добавок в интервале  $p = 1 \div 1000$  атм и влияние размера частиц на горение изучены ранее [7].

В настоящей работе применялся бихромат аммония марки ч. д. а. с размером частиц менее 100 мкм, такой же размер частиц имели и применявшиеся катализаторы. Опыты при атмосферном давлении проводились в стеклянных трубках внутренним диаметром 17,5 мм, с толщиной стенок 1,5 мм, плотность образцов  $\delta = 1,2$  г/см<sup>3</sup>. Опыты при повышенных давлениях проводились в бомбе постоянного давления по методике [8]. Эффективность влияния добавок оценивалась коэффициентом катализа  $K$ ,

равным отношению массовой скорости горения бихромата аммония с добавкой и без нее.

В табл. 1 представлены экспериментальные данные по влиянию неорганических, а в табл. 2 — органических и комбинированных добавок на массовую  $u_m$  и линейную  $u_l$  скорости горения бихромата аммония при атмосферном давлении. Ряд каталитической эффективности в порядке убывания выглядит следующим образом (в скобках указано массовое содержание добавок):  $\text{SiO}_2$  (1), S (5), уголь (5),  $\text{SiO}_2$  (0,1),  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (1), уголь (0,1),  $\text{AlCl}_3$  (2,3),  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (10),  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (5),  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (10). Наибольшее каталитическое влияние на горение бихромата аммония окиси кремния обусловлено ее способностью связывать один из продуктов разложения — воду [1, 9], которая, наряду с аммиаком, тормозит разложение бихромата [6]. Воздействие окиси кремния на горение других солей аммония изучено ранее [10].

Интересно отметить влияние содержания добавок  $m$ . Так, эффективность окиси кремния и древесного угля возрастала с увеличением  $m$ , в то время как эффективность гидроокиси алюминия, напротив, падала при увеличении  $m$  от 1 до 5 %. Хлорид железа гексагидрат уменьшал скорость горения бихромата аммония при добавлении его в количестве 1 % и вдвое увеличивал скорость горения при  $m = 10$  %. Ингибирующее влияние на горение бихромата аммония оказывали полигидраты других металлов: так, при добавлении 1 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  скорость горения уменьшалась в 5 раз, 5 %  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в 3 раза, добавление 5 % стеарата железа уменьшало скорость горения в 2,5 раза. Замедляли скорость горения бихромата аммония (см. табл. 1) и соли аммония — хлорид и персульфат, что связано с тормозящим влиянием на горение выделяющегося в процессе горения аммиака по механизму, описанному для других солей аммония ранее [11].

На рис. 1 показаны зависимости скорости горения от давления, на рис. 2, а представлены данные по зависимости коэффициента катализа от давления для бихромата аммония с 1 % добавок. Видно, что наибольшее увеличение скорости горения наблюдалось при атмосферном давлении в 4,8 раза для бихромата аммония с  $\text{SiO}_2$ , затем значение  $K$  падало, возрастало до  $\sim 1,7$  в области давлений 200–400 атм, после чего при дальнейшем повышении давления вновь снижалась каталитическая эффективность добавки.

Аналогичный ход кривых  $K(p)$  наблюдался и для  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Результаты, полученные для бихромата аммония с карбонатом натрия, показывают, в соответствии с полученными данными [12, 13], условность понятия катализатор при горении. Так, карбонат натрия при атмосферном давлении уменьшал скорость горения в 5 раз, при  $p = 200$  атм — на максимуме кривой  $K(p)$  увеличивал ее в 2,3 раза, а в области  $p = 600 \div 1000$  атм на скорость горения не влиял. Максимум каталитического действия угля при добавлении его в количестве 1 % к бихромату аммония наблюдался при 600 атм, но увеличение скорости горения было незначительным —

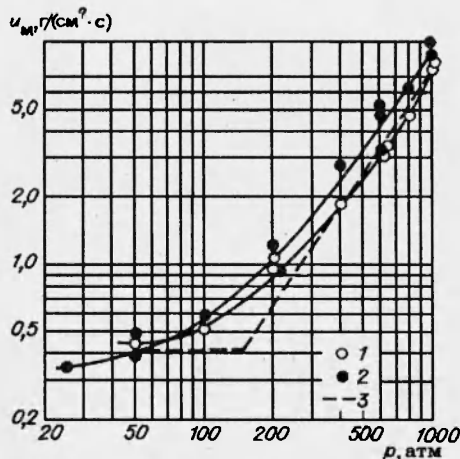


Рис. 1. Зависимость горения от давления бихромата аммония от давления:

1 — 5 % угля, 2 — 1 %  $\text{SiO}_2$ , 3 — бихромат аммония без добавок.

Т а б л и ц а 1

**Влияние содержания неорганических добавок на горение  
бихромата аммония при атмосферном давлении**

Добавка	$m$ , %	$u_l$ , см/с	$u_m$ , г/(см <sup>2</sup> ·с)	$K$	Примечания
Без добавки		0,088 0,085	0,103 0,097		
NaCl	5,0	0,079	0,090	0,9	Горение с пламенем и выбросом $Cr_2O_3$
CuCl	5,0	0,073	0,088	0,88	
FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	1,0 10,0	0,052 0,200	0,060 0,214	0,60 2,14	Горение беспламенное
MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	3,0 5,0 10,0	0,150 0,126 —	0,180 0,150 —	1,80 1,50 —	Добавка полидисперсная Не горит
AlCl <sub>3</sub>	5,0	0,227	0,226	2,26	В трубке $d = 2,9$ см $u_m = 0,38$ г/(см <sup>2</sup> ·с)
NH <sub>4</sub> Cl	1,0 5,0 10,0	0,068 — —	0,079 — —	0,79 — —	Горит с образованием белого дыма
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,01 5,0 10,0	— 0,066 0,061	— 0,069 0,074	— 0,69 0,74	Размер частиц < 250 мкм
S	1,0 5,0	0,080 0,369	0,093 0,447	0,93 4,47	
Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O	1,0 5,0	0,0615 0,023	0,073 0,028	0,73 0,28	Размер частиц < 250 мкм. Горение пульсирующее, затухло
Al(OH) <sub>3</sub>	1,0 5,0	0,286 0,120	0,339 0,144	3,39 1,44	Горит с пламенем и выбросом вещества
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 10H <sub>2</sub> O	1,0 5,0 10,0	0,017 — —	0,021 — —	0,21 — —	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,0 5,0	0,067 —	0,080 0,080	0,80 0,80	
KMnO <sub>4</sub>	1,0	0,083	0,098	0,98	
SiO <sub>2</sub>	0,1 1,0	0,301 0,420	0,350 0,480	3,50 4,80	
Аэросил-300	0,1 1,0	0,082 0,295 0,082	0,092 0,313 0,089	0,92 3,13 0,89	Горение с выбросом вещества
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	5,0	0,048	0,060	0,60	

П р и м е ч а н и е. Прочерки в значениях  $u_l$  и  $u_m$  означают, что указанные образцы не горят.

Т а б л и ц а 2

Влияние органических и комбинированных добавок на скорость горения бихромата аммония при атмосферном давлении

Добавка	$m$ , %	$u_n$ , см/с	$u_m$ , г/(см <sup>2</sup> ·с)	$K$	Примечания
Уголь березовый	0,1	0,238	0,280	2,80	
	5,0	0,367	0,403	4,03	
Стеарат кальция	0,1	0,074	0,092	0,92	
	1,0	0,067	0,085	0,85	
Стеарат натрия	1,0	0,054	0,070	0,70	
		0,051	0,065	0,65	
Стеарат железа	1,0	0,055	0,069	0,69	
	5,0	0,032	0,039	0,39	
Ферроцерон	5,0	0,084	0,099	1,0	Сначала горение беспламенное
SiO <sub>2</sub> + стеарат кальция	10 + + 0,5	0,035	0,041	0,41	
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	10 + + 0,01	—	—	—	Аналогичная картина наблюдается с 3 и 5 % хлорида магния
Стеарат меди	0,1	0,074	0,092	0,92	Горит, слегка пульсируя

порядка 20 %.

На рис. 2,6 представлены данные для бихромата аммония с 5 % угля, персульфата калия, ферроцерона и хлорида алюминия. На рис. 3 показаны кривые  $K(p)$  для бихромата аммония с 5 % остальных изученных добавок. Кривая 1 для бихромата аммония с пятиокисью ванадия характеризуется двумя минимумами при  $p = 1$  атм и в области давлений 600–800 атм и максимумом при 200 атм. Кривая 2 для полухлористой меди имеет максимум при 400 атм и минимум при 600 атм. Эта добавка по своей эффективности уступает пятиокиси ванадия при  $p < 400$  атм, а при более высоких давлениях их эффективность практически одинакова. Максимум на кривой  $K(p)$  для хлорида натрия также достигается при 400 атм (кривая 3), но его абсолютное значение выше, чем для CuCl. При повышении давления до 600 атм значение  $K$  падает почти до 1 и остается на этом уровне вплоть до 1000 атм. Для серы максимальное значение  $K = 4,5$  наблюдалось при одной атмосфере, затем наступало резкое падение  $K$  с ростом давления до 600 атм, небольшое увеличение  $K$  при 800 атм, а затем его падение до 1 при 1000 атм.

На рис. 4 представлена диаграмма зависимости коэффициента катализа от начальной скорости горения бихромата аммония при различных давлениях (числа у вертикальных прямых) аналогично тому как это сделано ранее для других веществ [12, 13]. На диаграмме показаны максимальные и минимальные значения  $K$  для различных добавок при одной и той же исходной скорости горения. Так, при 1 атм и начальной скорости горения  $u_n = 0,1$  г/(см<sup>2</sup>·с) (см. данные в табл. 1) для бихромата аммония с 1 % SiO<sub>2</sub> максимальное значение  $K = 4,8$ , а минимальное для 1 %

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$   $K = 0,2$ , т. е. добавки различались по своей эффективности в 24 раза. При 400 атм наибольшую каталитическую эффективность проявил уголь, а наименьшую хлорид натрия. При давлениях 600, 800 и 1000 атм наиболее эффективными были хлорид натрия и оксид кремния, а наименее эффективными ферроцерон и 1% гидроокиси алюминия. При этом следует отметить, что с увеличением давления уменьшалось различие в эффективности между наиболее и наименее эффективными добавками. На диаграмме заштрихована в клетку область, в которой добавки оказывали ингибирующее действие на горение бихромата аммония.

Из диаграммы видно, что для наиболее эффективных добавок наблюдается падение  $K$  с ростом начальной скорости горения, более резкое в интервале давлений 400–600 атм, при  $p > 600$  атм коэффициент  $K$  практически не зависел от величины  $u_n$ . Для наименее эффективных добавок наоборот наблюдалось увеличение коэффициента катализа с ростом начальной скорости горения, однако его значение лишь при 1000 атм достигало 1. Это означает, что добавки, ингибирующие горение при более низких давлениях (например, ферроцерон), не оказывали влияния на скорость горения при 1000 атм.

Факт максимального действия изученных добавок при атмосферном давлении косвенно свидетельствует, что при горении чистого бихромата в этих условиях продукты горения не отвечают термодинамическому равновесию. Отметим в этой связи, что для стехиометрической смеси нитрата аммония с углем это предположение было подтверждено экспериментально путем сравнения состава продуктов горения чистой смеси и смеси с катализаторами [2]. Изучение влияния катализаторов на состав продуктов горения бихромата аммония при атмосферном и умеренно повышенных давлениях представляет поэтому большой интерес.

Для выяснения роли катализаторов при окислении аммиака в процессах горения аммониевых солей интересно сопоставить влияние одних и тех же катализаторов на горение нитрата и бихромата аммония. При добавлении бихромата аммония в количестве 5% к нитрату аммония последний горит при давлениях до 400 атм с такой же скоростью, что и чистый би-

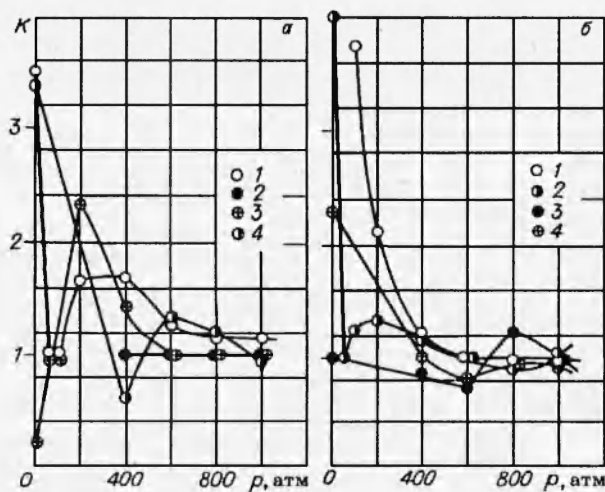


Рис. 2. Зависимости  $K(p)$  для бихромата аммония:

а) добавка 1%: 1 —  $\text{SiO}_2$ , 2 — уголь, 3 —  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 4 —  $\text{Al(OH)}_3$ ; б) добавка 5%: 1 —  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , 2 — уголь, 3 — ферроцерон, 4 —  $\text{AlCl}_3$ .

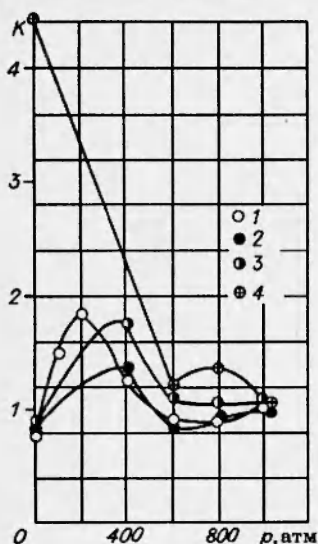


Рис. 3. Зависимость коэффициента катализа от давления для бихромата аммония с 5% добавок:  
1 —  $V_2O_5$ , 2 —  $CuCl$ , 3 —  $NaCl$ ,  
4 — сера.

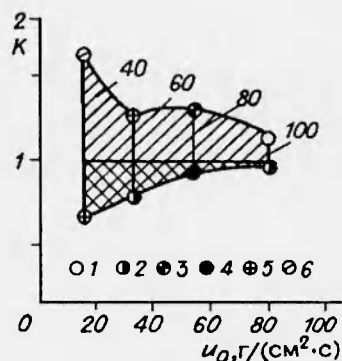


Рис. 4. Диаграмма зависимости коэффициента катализа от начальной скорости горения бихромата аммония с добавками (5%):  
1 —  $SiO_2$ , 2 — ферроцерон, 3 — сера,  
4 — уголь, 5 — 1%  $Al(OH)_3$ , 6 —  $NaCl$ .

хромат аммония, а при  $p = 1000$  атм со скоростью втрое меньшей. Если же к нитрату аммония добавить 5% хлорида натрия [3], то при  $p \leq 400$  атм он горит вдвое быстрее бихромата аммония, при 400 атм — с той же скоростью, что и бихромат аммония, а при 1000 атм — со скоростью в 3 раза меньшей. Таким образом, при окислении аммиака в процессе горения в области  $p \leq 400$  атм хлорид натрия более эффективен в качестве катализатора, чем окись хрома (она является конечным продуктом сгорания бихромата аммония). В области более высоких давлений  $Cr^{+6}$  более эффективен. Это вывод подтверждается и данными настоящей работы. Так из рис. 3 видно, что коэффициент катализа для бихромата аммония с хлоридом натрия достигает максимума при 400 атм, а в области 600–1000 атм  $K \approx 1$ .

В табл. 3 приведены данные по влиянию изученных добавок на параметры горения бихромата аммония в изученном диапазоне давлений, а именно: на значение коэффициента  $B$  и показателя степени  $\nu$  в уравнении горения  $u = Bp^\nu$ . Прежде всего следует отметить, что кривую  $u(p)$  бихромата аммония можно разбить на три области: 1–50 атм, в которой  $\nu \approx 1$ , 50–200 атм, в которой скорость горения практически от давления не зависит ( $\nu = 0,16$ ) и, наконец, 200–1000 атм, в которой скорость горения резко возрастает с повышением давления ( $\nu = 1,73$ ). Посмотрим как влияют на параметры горения наиболее и наименее эффективные катализаторы. Так, для бихромата аммония с 5% добавок наибольшую эффективность проявляла сера, что выразилось в увеличении значения коэффициента  $B$  и снижении значения  $\nu$  как в области низких, так и высоких давлений. Аналогичная картина наблюдалась и для других добавок. Наименее эффективные добавки — хлорид аммония, ферроцерон (см. рис. 2, б), которые практически не влияли на скорость горения в области высоких давлений или не влияли на значения  $B$  и  $\nu$  (уголь) или уменьшали значение  $B$  и повышали  $\nu$  (ферроцерон, хлорид меди).

Т а б л и ц а 3

Влияние добавок на характеристики горения  
бихромата аммония

Добавка	$B$	$\nu$	$p$ , атм	Примечания
Без добавки	0,014	0,858	1-50	
	0,217	0,158	50-200	
	$5,33 \cdot 10^{-5}$	1,726	200-1000	
1% добавок				
SiO <sub>2</sub>	0,094	0,40	75-130	
	$9,6 \cdot 10^{-4}$	1,33	130-1000	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 10 H <sub>2</sub> O	0,19	0,167	50-100	
	$5 \cdot 10^{-4}$	1,485	100-200	
	0,038	0,685	200-500	
	$1,02 \cdot 10^{-4}$	1,63	500-1000	
Al(OH) <sub>3</sub>	$2,95 \cdot 10^{-4}$	5,2	400-600	
	0,01	0,962	600-1000	
Уголь	$4,3 \cdot 10^{-6}$	2,09	400-1000	Горение до 330 атм беспламенное
5% добавок				
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,253	0,23	100-200	
	$2,17 \cdot 10^{-4}$	1,52	200-1000	
Уголь	0,039	0,61	50-300	
	$9,57 \cdot 10^{-5}$	1,639	400-1000	
Ферроцерон	0,77	0,18	400-600	
	$2 \cdot 10^{-6}$	2,19	600-1000	
AlCl <sub>3</sub>	$1,7 \cdot 10^{-4}$	1,57	400-600	До 400 атм горение беспламенное
	$1,43 \cdot 10^{-5}$	1,91	600-1000	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0165	0,816	100-600	До 100 атм горение беспламенное
	$2,65 \cdot 10^{-5}$	1,82	600-1000	
CuCl	0,13	0,48	400-600	До 400 атм горение беспламенное
	$3,2 \cdot 10^{-6}$	2,14	600-1000	
NaCl	0,058	0,66	400-800	До 400 атм горение беспламенное
	$2,05 \cdot 10^{-7}$	2,88	800-1000	
S	$1,15 \cdot 10^{-5}$	2,00	600-800	До 600 атм горение беспламенное
	0,27	0,49	800-1000	
Стеарат кобальта	0,15	0,36	200-400	До 200 атм не горит
	$5,38 \cdot 10^{-6}$	2,06	400-1000	

П р и м е ч а н и е. Предельное давление для всех изученных добавок  
1 атм, для стеарата кобальта — 200 атм.

Таким образом, в соответствии с данными, полученными для других ВВ [12], катализаторы, как правило, увеличивают долю реакций, протекающих в конденсированной фазе (увеличивают  $B$ ) и снижают значение  $\nu$ , т. е. уменьшают долю реакций, протекающих в газовой фазе.

Наконец, отметим влияние на горение бихромата аммония солей кобальта — стеарата и хлорида. Известно, что окись кобальта является наиболее эффективным катализатором при окислении водорода [14]. При добавлении к бихромату аммония 5%  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при 50 атм состав не горел, а в области давлений 100–1000 атм скорость горения фотографическим методом определить не удалось, поскольку горение было беспламенным. Органическая соль кобальта (стеарат) также не оказывала на горение бихромата аммония каталитического влияния. В этом случае бихромат аммония начинал гореть лишь при 200 атм, при этом скорость горения в области  $p = 400 \div 1000$  атм не увеличивалась. Тот факт, что соли кобальта не влияют на горение бихромата аммония, может косвенно свидетельствовать об отсутствии в продуктах горения бихромата водорода.

Таким образом, исследование влияния различных добавок на горение бихромата аммония в широком диапазоне давлений 1–1000 атм показало, что наиболее сильно каталитическое влияние добавок проявляется при  $p = 1$  атм, с ростом давления каталитическая эффективность добавок, пройдя максимум при определенном для каждой добавки давлении, как правило, уменьшается. При 1000 атм все изученные добавки практически не влияли на скорость горения. По-видимому, в этих условиях бихромат сгорает с предписанной ему термодинамическими характеристиками максимальной скоростью. Полученные данные показывают, что присутствие в молекуле бихромата аммония в качестве катализатора шестивалентного хрома не обеспечивает сгорания с максимальной скоростью, отвечающей термодинамическому равновесию в области низких и умеренно-повышенных давлений.

В соответствии с данными, полученными ранее для других ВВ, показано, что понятие катализатор при горении условно: одна и та же добавка может увеличивать скорость горения в одном интервале давлений, не влиять на нее в другом и уменьшать в третьем, как это наблюдалось в данной работе на примере карбоната натрия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Taylor J. Low temperature reactions of combustion in the solid state // *Ind. Chem. and Chem. Manufacturer*. 1948. V. 24. P. 289–296.
2. Андреев К. К., Глазкова А. П. К теории антигрозутности // *Докл. АН СССР*. 1952. Т. 86, № 4. С. 801–803.
3. Glazkova A. P. Effect les catalyseurs sur la deflagration du nitrate ammonium and de se melanges // *Explosifs*. 1967. N 1. P. 5–13.
4. Каст Г., Мец Л. Химические исследования взрывчатых и воспламеняющих веществ / Под ред. Р. В. Мусселиус, К. К. Андреева. М.; Л.: ОНТИ, 1934.
5. Sawyer R. F., McLean J. W. J., Maes Ir. C. M. The production of nitric oxide in ammonium oxidation flames // *Combust. Sci. and Technol*. 1972. V. 6. P. 47–50.
6. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ / Под ред. Б. В. Ерофеева. М.: Мир, 1969.
7. Глазкова А. П., Савельев А. В. О горении аммониевых солей хромовой кислоты // *Физика горения и взрыва*. 1984. Т. 20, № 2. С. 37–41.
8. Глазкова А. П., Терешкин И. А. О зависимости скорости горения взрывчатых веществ от давления // *Журн. физ. химии*. 1961. Т. 35, № 7. С. 1622–1628.



9. Журавлев Л. Т., Киселев А. В. Концентрация гидроксильных групп на поверхности кремнезема // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39, вып. 2. С. 453.
10. Глазкова А. П. К вопросу о причине аномалий при горении перхлората и нитрата аммония // Физика горения и взрыва. 1968. Т. 4, № 3. С. 314-322.
11. Глазкова А. П., Попова П. П. Об ингибировании горения нитрата и перхлората аммония и их смесей // Докл. АН СССР. 1967. Т. 177. С. 1341-1344.
12. Глазкова А. П. Катализ горения взрывчатых веществ. М.: Наука, 1976.
13. Glazkova A. P. Catalytic Combustion Processes // Modern Research Topics in Aerospace Propulsion / Ed. by G. Angelino, L. De Luca, W. A. Sirignano. New York, Berlin, Heidelberg, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barselona: Springer-Verlag, 1991. P. 63-82.
14. Поповский В. В., Боресков Г. К. Каталитическая активность окислов металлов 4-го периода в отношении реакции окисления водорода // Проблемы кинетики и катализа. Т. 10. Физика и физикохимия катализа. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 67.

*Поступила в редакцию 7/VII 1994 г.*

---