

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА

*А. К. Пикаев*

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Связывание азота в присутствии воды под действием ионизирующих излучений	508
2. Радиолиз водных растворов аммиака, гидразина, гидроксиламина	509
3. Радиационно-химическое окисление нитрита в нитрат	511
4. Радиолитические превращения в водных растворах нитратов и азотной кислоты	512
Выходы нитрата	512
Выходы водорода	516
Образование азота и окислов азота	517
Продукты окисления	548
Радиолиз азотной кислоты	518
Механизм радиолитического восстановления $\text{NO}_3^-$ -иона	519

Вследствие многообразия валентных состояний азота и сравнительной легкости их взаимных переходов исследование радиолиза водных растворов неорганических соединений азота является чрезвычайно сложной и важной проблемой радиационной химии. Хотя этому вопросу и посвящено большое число работ, в механизме радиолитических превращений неорганических соединений азота в водных растворах имеется еще много неясного.

1. СВЯЗЫВАНИЕ АЗОТА В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

Реакцию связывания молекулярного азота в присутствии кислорода при облучении  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  раствора  $\text{KOH}$  исследовали Орехов, Чернова, Проскурин<sup>1-3</sup>. Они показали, что образование нитрита и эквивалентного количества нитрата линейно возрастает с увеличением дозы.  $G$ \* связанного азота равен  $\sim 0,2$  атома. Повышение давления воздуха над раствором (до 25 atm) не оказывает существенного влияния на величину  $G$ . Авторы предполагают, что эта реакция обусловлена взаимодействием возбужденных свободных радикалов  $\text{OH}$ , образующихся при радиолизе воды, с молекулой азота при одновременном действии атомарного водорода или радикала  $\text{HO}_2$ :



В кислых растворах авторы не наблюдали процесса связывания азота.

Примак и Фукс<sup>4</sup> исследовали действие излучений ядерного реактора на смесь азота с кислородом, находящуюся в кварцевых ампулах, в присутствии никеля или других металлов. Ими было установлено, что при облучении сухих газов на никеле не образуется никаких продуктов. Однако в присутствии влаги на никеле появляются значительные количества соли  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Опыты проводились при общем давлении

\* В этом случае, как и во всех последующих,  $G$  обозначает выход радиолитического превращения (в молекулах, атомах, ионах и др.) на 100 eV поглощенной системой энергии.

в 1 атм; воздух насыщался водой при 28°.  $G$  связанных атомов азота составлял  $\sim 3$  атома. Однако точность этих определений была невысока.

Райт, Лайнекр, Марш и Бейтс<sup>5</sup> изучали образование азотной кислоты при облучении воздуха и азота над поверхностью воды в ядерном реакторе.  $G$  ( $\text{HNO}_3$ ) равен  $\sim 1$  молекуле (в расчете на энергию, поглощенную газом).

Дмитриев и Пшежецкий<sup>6, 7</sup>, исследуя окисление азота над водой под действием электронов с энергией 200 keV при атмосферном давлении, нашли, что величина  $G$  в этом процессе равна 0,2 атомов. По мнению авторов, реакция протекает в основном за счет энергии, поглощенной в газовой фазе.

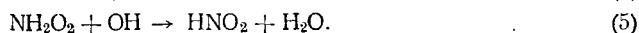
Действие ионизирующих излучений на систему: азот — кислород — вода изучал также Джонс<sup>8</sup>. Им было найдено, что действие потока быстрых электронов с энергией 1 MeV на эту систему приводит к образованию азотной кислоты и закиси азота. При больших интегральных дозах (после того, как израсходуется весь водяной пар, присутствующий в смеси) образовавшаяся  $\text{HNO}_3$  разлагается, давая соответствующие количества  $\text{NO}_2$ . В отличие от выводов, сделанных в работе<sup>5</sup>, Джонс показал, что выходы продуктов зависят от концентрации кислорода в смеси, достигая максимальных значений при содержании кислорода, равном 15,4 мол. %.

## 2. РАДИОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АММИАКА, ГИДРАЗИНА, ГИДРОКСИЛАМИНА

Исследование радиолиза аммиака в водных растворах было проведено Риггом, Сколсом и Вейсом<sup>9</sup>. Ими было найдено, что при облучении рентгеновскими лучами разбавленных водных растворов аммиака в присутствии кислорода происходит образование нитрита. Его выход в значительной степени зависит от pH среды и от концентрации свободного аммиака, присутствующего в растворе вследствие установления равновесия:



Максимальная величина  $G(\text{NO}_2')$  составляет  $\sim 1,3$  иона. Не было обнаружено никакой разницы в радиационно-химическом поведении растворов  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , насыщенных воздухом или кислородом. Однако в обезгаженных растворах окисление аммиака не происходит. Был предложен следующий механизм радиолитического окисления аммиака:



Радикалы  $\text{NH}_2$  могут претерпевать диспропорционирование:



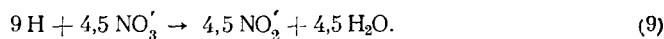
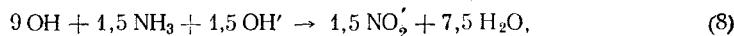
Радикал  $\text{NH}$  неустойчив и распадается на  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$  и, возможно,  $\text{H}_2$ . Этим объясняется отсутствие продуктов окисления при облучении водных растворов аммиака в вакууме. В присутствии кислорода происходит реакция:



приводящая к прямому образованию азотистой кислоты.

По данным Шарпатого, Зансховой, Орехова<sup>10</sup>, при действии  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  на водные растворы аммиака ( $0,15 M$ ; pH 14), насыщенные азотом, в присутствии  $1 M \text{NaNO}_3$  образуется нитрит с  $G(\text{NO}_2') = 6$  ионам. В отсутствие  $\text{NaNO}_3$ , но в присутствии кислорода  $G(\text{NO}_2')$ , как и в работе<sup>9</sup>, составляет 1,5 иона. Такое повышение величины

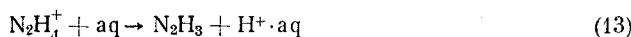
$G(\text{NO}_2')$  для растворов, содержащих  $\text{NaNO}_3$ . Проскурнин с сотрудниками<sup>10, 11</sup> объясняет протеканием реакций, описываемых уравнениями:



В результате реакций (8) образуется 1,5 иона  $\text{NO}_2'$ , а реакция (9) обеспечивает получение еще 4,5 ионов  $\text{NO}_2'$ , таким образом общий выход достигает 6 ионов/100 eV. В отсутствие  $\text{NaNO}_3$ , но при наличии кислорода протекает реакция (8), обеспечивая  $G(\text{NO}_2') = 1,5$  иона. Авторы предполагают, что роль кислорода состоит лишь в «обезвреживании» атомов Н. При этом ни радикалы  $\text{HO}_2$ , ни другие радикалы, ни перекись водорода (в щелочной среде), как считают авторы, не принимают участия в окислении аммиака. Как видно из уравнений реакций (8) и (9), в окислении аммиака должны использоваться 9 молекул воды, распавшихся при радиолизе, что свидетельствует, по мнению авторов, об участии в реакции ионизированных и возбужденных молекул воды.

Дьюхерст и Бартон<sup>12</sup> провели подробное исследование превращений гидразина в водных растворах под действием  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$ . Ими было найдено, что выходы продуктов в растворах, свободных от воздуха, не зависят от концентрации гидразина, превышающей  $2 \cdot 10^{-2} M$ , и равны  $G(-\text{N}_2\text{H}_4) = G(\text{NH}_3) \approx 5,2$ ;  $G(\text{N}_2) = G(\text{H}_2) = 2,5$ . Выходы разложения гидразина постоянны при концентрациях последнего выше  $2 \cdot 10^{-2} M$ , но значительно падают в более разбавленных растворах. Насыщение растворов водородом, а также добавление  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $0,02 M$ ) или КВг ( $10^{-4}$ — $10^{-3} M$ ) существенно не сказывается на значениях  $G$ .  $G(\text{H}_2) = G(\text{N}_2)$  в области рН 0,3—12,3, а  $G(\text{NH}_3) = 2G(\text{N}_2) \approx \approx G(-\text{N}_2\text{H}_4)$  в этом же интервале рН. Выходы приблизительно постоянны до рН 8 и заметно падают при более высоких рН.

Авторы предполагают, что радикалы Н и OH, образующиеся при радиолизе воды, вступают во взаимодействие с гидразином в кислой среде по реакциям:

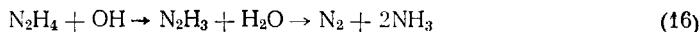


Уменьшение в выходах радиолиза при низких концентрациях гидразина объясняется конкуренцией между реакциями (11) и (12) и реакцией рекомбинации Н и OH. В более концентрированных растворах (выше  $2 \cdot 10^{-2} M$ ) радикалы Н и OH преимущественно расходуются на разложение гидразина.

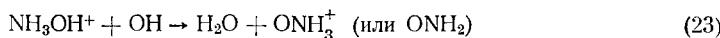
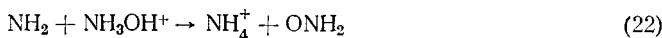
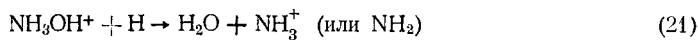
Коттин и Лефор<sup>13</sup>, исследуя радиолиз водных растворов сульфата гидразина под действием  $\alpha$ -частиц  $\text{Po}^{210}$ , установили, что  $G(\text{H}_2)$  не зависит от концентрации гидразина в пределах  $10^{-4}$ — $10^{-2} M$  и равен 1,6 молекулы.

Действие  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  и  $\alpha$ -частиц  $\text{Po}^{210}$  на водные растворы гидразина было также исследовано Лефором и Хайсинским<sup>14</sup>. Они подтвердили установленную Дьюхерстом и Бартоном<sup>12</sup> зависимость выходов разложения гидразина от концентрации последнего и от рН среды (для  $\gamma$ -излучения) и считают, что радиолиз гидразина в основном происходит за счет радикалов Н и OH. В случае  $\alpha$ -частиц выходы продуктов значительно ниже, составляя для  $2 \cdot 10^{-3} M$  раствора в 0,1  $N$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $G(-\text{N}_2\text{H}_4) = 1,0$ ;  $G(\text{N}_2) = 0,55$  и  $G(\text{NH}_3) = 0,9$ , в то время как при действии  $\gamma$ -излучения на  $10^{-3} M$  раствор  $G(-\text{N}_2\text{H}_4) = 2$ ;  $G(\text{N}_2) = 2,2$ . Кроме того, при действии  $\alpha$ -частиц на кислые

растворы происходит образование перекиси водорода и кислорода (для  $\gamma$ -излучения кислород и  $\text{H}_2\text{O}_2$  не были обнаружены среди продуктов радиолиза). Это явление авторы объясняют протеканием следующих реакций:



Лефор и Тарраго<sup>15</sup> установили, что при действии  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  на водные растворы сульфата гидроксиламина (при концентрации  $5 \cdot 10^{-3} M$ ) в отсутствие воздуха образуются ионы аммония, азот, гипоазотистая кислота  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$  и водород. Выходы продуктов радиолиза равны:  $G(\text{---NH}_2\text{OH}) = 6,8 \pm 0,2$ ;  $G(\text{NH}_4^+) = 2,25 \pm 0,1$ ;  $G(\text{N}_2) = 2,0 \pm 0,05$ ;  $G(\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2) = 0,33 \pm 0,05$ ;  $G(\text{H}_2) = 0,45 \pm 0,2$ . Авторы предполагают следующий механизм радиолиза водных растворов гидроксиламина \*:



В присутствии кислорода происходит образование нитрат-ионов.

### 3. РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ НИТРИТА В НИТРАТ

Впервые радиолитические превращения нитрит-иона в обезгаженных водных растворах исследовали в 1935 г. Фрикке и Харт<sup>16</sup>. Они установили, что под действием рентгеновских лучей нитрит окисляется в нитрат с одновременным выделением эквивалентных количеств водорода. По их наблюдениям,  $G(\text{NO}_3')$  не зависит от начальной концентрации нитрита в области  $5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1} M$  и от pH среды в интервале 2—11,0 и равен  $\sim 0,7$  иона.

Хайсинский и Лефор<sup>17</sup> показали, что нитрит калия в водном растворе окисляется до нитрата под действием рентгеновских лучей и  $\alpha$ -частиц  $\text{Po}^{210}$ . Продолжая эти исследования, Лефор<sup>18</sup> нашел, что в  $10^{-3} M$  растворе  $\text{KNO}_2$  при pH 6 в отсутствие кислорода начальный выход окисления нитрата составляет 1,75 молекулы для рентгеновских лучей и 0,4 молекулы — в случае  $\alpha$ -частиц.

Более подробное исследование этой системы провели Шварц и Аллен<sup>19</sup>. По их данным, при облучении водных растворов  $\text{KNO}_2$ , свободных от воздуха, рентгеновскими или  $\gamma$ -лучами основная начальная реакция состоит в образовании молекулярного водорода и перекиси водорода. Затем в результате взаимодействия между нитритом и пере-

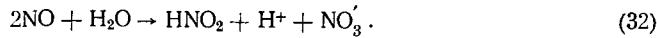
ТАБЛИЦА 1

Выходы водорода и окиси азота при действии  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  на водные растворы  $\text{KNO}_2$  (по данным<sup>20</sup>)

Концентрация $\text{KNO}_2$ , $M/l$	$G(\text{H}_2)$ , молекулы/100 eV	$G(\text{NO})$ , молекулы/100 eV
$4 \cdot 10^{-5}$	0,440	—
$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,408	—
$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,356	—
$5,8 \cdot 10^{-2}$	0,320	—
0,165	0,298	0,026
0,394	0,226	0,081

\* Значение pH облучаемого раствора равно  $\sim 4$ ; в этих условиях гидроксиламин существует в виде  $\text{NH}_3\text{OH}^+$ .

кисью водорода образуется нитрат. Главная особенность механизма радиолиза состоит в конкуренции между реакциями 29 и 30\*



$G(\text{H}_2\text{O}_2)$  быстро уменьшается с увеличением концентрации нитрита до  $2 \cdot 10^{-3} M$  и практически остается постоянным при концентрации  $10^{-3} - 10^{-2} M$ . В растворах нитрита, содержащих воздух или кислород, возрастание  $G(-\text{NO}_2)$  с увеличением отношения концентрации нитрита к концентрации кислорода описывается эмпирическим уравнением:

$$-1/G(-\text{NO}_2') = (0,87 \pm 0,08) + (1,09 \pm 0,06) [\text{O}_2]/[\text{NO}_2']. \quad (33)$$

Шварц<sup>20</sup>, изучая влияние растворенных веществ на молекулярные выходы при радиолизе водных растворов, установил, что с ростом концентрации  $\text{KNO}_2$   $G(\text{H}_2)$  уменьшается (см. табл. 1). В концентрированных растворах  $\text{KNO}_2$  происходит образование окиси азота;  $G(\text{NO}) \approx 0,01 - 0,1$  молекулы.

Орехов, Чернова, Проскурин<sup>1-3</sup> исследовали окисление  $\text{KNO}_2$  в водном растворе под действием  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$ . По их данным, окисление нитрита описывается уравнением:

$$C_E = C_0 e^{-kE},$$

где  $C_0$  — исходная концентрация нитрита в растворе, а  $C_E$  — его концентрация после поглощения раствором энергии  $E$ . Величина коэффициента  $k$  уменьшается с увеличением рН раствора. Авторы считают, что окисление нитрита в нитрат происходит в результате взаимодействия ионов  $\text{NO}_2'$  с радикалами  $\text{OH}$  и  $\text{HO}_2$ , образующимися при радиолизе воды.

Шварц и Зальцман<sup>21</sup>, исследуя образование перекиси водорода при радиолизе водных растворов  $\text{KNO}_2$  (до концентрации  $10^{-1} M$ ), установили, что  $G(\text{H}_2\text{O}_2)$  уменьшается с ростом концентрации нитрита, составляя 0,62 молекулы для  $2,3 \cdot 10^{-4} M$  раствора и 0,42 — для  $9,6 \cdot 10^{-2} M$  раствора. Механизм радиолиза водных растворов нитрита, предложенный в работе<sup>19</sup>, авторы дополнили реакцией:



#### 4. РАДИОЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НИТРАТОВ И АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Исследованием радиационно-химических превращений нитратов в водных растворах занимались многие зарубежные и советские авторы. При радиолизе таких систем образуются нитрит-ионы, водород, кислород, перекись водорода, азот, закись и окись азота.

*Выходы нитрита.* Имеющиеся в литературе данные о радиационно-химических выходах нитрита, являющегося главным продуктом радиолиза водных растворов нитратов, сведены в табл. 2. Как видно из табл. 2,  $G(\text{NO}_2')$  возрастает с увеличением концентрации нитрата и понижением кислотности облучаемого раствора, а также при повышении температуры и введении глицерина или глюкозы в раствор нитрата.

\* В результате исследования системы  $\text{KNO}_2 - \text{H}_2\text{O}_2$  было найдено, что отношение констант скоростей реакций (29) и (30) равно  $0,47 \pm 0,03$ .

ТАБЛИЦА 2

Радиационно-химические выходы нитрит-иона (ионы /100 eV) при радиолизе водных растворов нитратов

Облучаемая соль	Концентрация соли в растворе, M/l	Вид ионизирующего излучения	Мощность дозы, eV/мл·сек	Условия облучения	$G(\text{NO}_2^-)$ , ионы/100 eV	Ссылка на литературу
$\text{KNO}_3$	$10^{-2}$	рентгеновские лучи (105 kV)	—	В присутствии или в отсутствие воздуха	0,6—0,9	22
$\text{KNO}_3$	$10^{-3}$	рентгеновские лучи;	—	В отсутствие воздуха	0,8	18
	$10^{-3}$	$\alpha$ -частицы $\text{Po}^{210}$		»	0,18	
$\text{KNO}_3$	0,01	$\gamma$ -излучение $\text{Co}^{60}$	$\sim 1,5 \cdot 10^{15}$	В присутствии воздуха в нейтральных растворах	$\sim 2,0$ (начальный выход)	1—3
	0,1	»				
	1,0	»				
$\text{KNO}_3$	1,0	$\gamma$ -излучение $\text{Co}^{60}$	$\sim 1,5 \cdot 10^{15}$	Раствор содержал 1M КОН и $10^{-2}$ M глюкозы	$\sim 6,0$	1—3
$\text{NaNO}_3$	0,012	рентгеновские лучи (90 kV)	до $\sim 10^{16}$	$\text{pH} = 6,5$ ; растворы были насыщены кислородом	1,0	23
	0,1	»			1,3	
	1,0	»			2,0	
	3,0	»			3,3	
$\text{NaNO}_3$	1,0	»	до $\sim 10^{16}$	Растворы были насыщены кислородом: $\text{pH} = 0,5$	0	23
	»	»		$\text{pH} = 1,5$	0,9	
	»	»		$\text{pH} = 2,2$	1,6	
	»	»		$\text{pH} = 6,5$	2,0	
	»	»		$\text{pH} = 8,4—13$	2,4	
$\text{NaNO}_3$	1,0	»	$1 \cdot 10^{15}$	Нейтральный, насыщенный азотом раствор	2,2	24
$\text{NaNO}_3$	1,0	$\gamma$ -излучение $\text{Co}^{60}$	$1,1 \cdot 10^{15}$	В щелочных растворах в присутствии воздуха: при $20—25^\circ$	$1,5—1,8$	25, 26
	»	»		$40^\circ$	$\sim 3,3$	
	»	»		$80—90^\circ$	$\sim 4,0$	
	»	»		Растворы содержали 1M КОН в присутствии воздуха и $10^{-3}—10^{-1}$ M глицерина	$\sim 5,8$	

Продолжение таблицы 2

А. К. Пикаев

Облучаемая соль	Концентрация соли в растворе, M/l	Вид ионизирующего излучения	Мощность дозы, eV/мл·сек	Условия облучения	$G(\text{NO}_2')$ , ионы/100 eV	Ссылка на литературу
NaNO <sub>3</sub>	1,0	γ-излучение Co <sup>60</sup>	—	Менее 2,5·10 <sup>-4</sup> M глицерина Растворы содержали воздух, 1M KOH, 10 <sup>-3</sup> M глицерина: при 35° 80—90°	~1,6	25, 26
	»	»      »		Раствор, насыщенный азотом, содержал 1M KOH	~0,4—0,5	
	»	»      »		Раствор, насыщенный азотом, содержал 1M KOH и 2,3·10 <sup>-3</sup> M глицерина	~4,5—4,8	
	»	»      »			~4,5—4,8	
Ca (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,1—10,0	продукты деления U <sup>235</sup>	—	Температура раствора ~80°	очень мал	27
KNO <sub>3</sub>	0,01	γ-излучение Co <sup>60</sup>	~1,4·10 <sup>10</sup> — —3·10 <sup>14</sup>	Нейтральные, насыщенные воздухом растворы (в присутствии реактива Грисса)	0,53	28, 29
KNO <sub>3</sub>	0,1	γ-излучение Co <sup>60</sup>	~1,4·10 <sup>10</sup> — —3·10 <sup>14</sup>	Нейтральные, насыщенные воздухом или азотом растворы (в присутствии реактива Грисса)	2,42	28, 29
	1,0	»		Те же условия	4,09	
	2,0	»		»      »	4,5	
	0,01	β-излучение R <sup>32</sup>	—	Нейтральные, насыщенные воздухом растворы (в присутствии реактива Грисса)	0,56	
	0,1	»		Нейтральные, насыщенные воздухом или азотом растворы (в присутствии реактива Грисса)	2,28	
	1,0	»		Те же условия	4,02	
	0,1	α-излучение Pu <sup>239</sup>	—	Нейтральные, насыщенные воздухом или азотом растворы (в присутствии реактива Грисса)	1,2	
	2,0	»		Те же условия	3,4	
NaNO <sub>3</sub>	2,0—6,0	γ-излучение Co <sup>60</sup>	—	Нейтральные, насыщенные воздухом растворы (в присутствии реактива Грисса)	4,5	28
KNO <sub>3</sub>	2,0—6,0	»		Те же условия	4,5	

Продолжение таблицы 2

Облучаемая соль	Концентрация соли в растворе, M/l	Вид ионизирующего излучения	Мощность дозы, eV/мл.сек	Условия облучения	$G\left(\text{NO}_2'\right)$ , ионы/100 eV	Ссылка на литературу
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	2,0-6,0	»		Те же условия	4,5	28
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	1,0-3,0	$\gamma$ -излучение $\text{Co}^{60}$		» »	4,5	
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	1,0-3,0	»		» »	4,5	
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1,0-3,0	$\gamma$ -излучение $\text{Co}^{60}$	—	» »	4,5	
$\text{NiO}_3$	2,0 ~4,0 ~5,0 ~6,0	» » » »		» » » » » » » »	4,8 5,1-5,2 5,2-5,3 3,6-3,7	
$\text{Be}(\text{NO}_3)_2$	~0,5 ~1,0 2,5 0,1	» » » »		» » » » » »	4,6 5,1 3,3 0,2	
				Замороженные при температуре жидкого азота растворы		
$\text{NaNO}_3$	1,0 3,0 и 5,0	» »		Те же условия » »	0,8 1,4	30
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	~0,2- 2,7	осколки деления $\text{U}^{235}$ смешанный поток нейтронов и $\gamma$ -лучей		Температура 20-300°	незначителен	31
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	~10 по $\text{NO}_3'$	$\gamma$ -излучение $\text{Co}^{60}$		Расплавы кристаллогидрата	0,5-0,75	32

Согласно Кабакчи, Грамолину и Ерохину<sup>28</sup>, природа катиона, как правило, не имеет существенного эффекта на  $G(\text{NO}_2')$ . Лишь в растворах нитратов с сильно гидратирующими катионами лития и бериллия  $G(\text{NO}_2')$  с ростом концентрации растворенного вещества достигает определенного предела. При дальнейшем увеличении концентрации  $G(\text{NO}_2')$  заметно уменьшается и становится примерно таким же, как в твердой соли, вследствие того, что очень концентрированные растворы  $\text{LiNO}_3$  и  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$  имеют структуру, подобную структуре твердой соли.

Рябчикова, Дуженков и Глазунов<sup>33</sup> исследовали радиолиз водных растворов нитрата серебра. Ими было найдено, что  $G(\text{NO}_2')$  в этих растворах ничтожно мал. Главным продуктом радиолиза является металлическое серебро. Его выход зависит от концентрации раствора и равен 0,55; 3,7 и 5,95 атома/100 eV для 0,1, 0,5 и 1 M раствора соответственно. Почти полное отсутствие нитрит-иона в продуктах радиолиза, по мнению авторов, можно объяснить или реакцией  $\text{Ag}^+$  с радикалами  $\text{OH}$  с образованием  $\text{Ag}^{2+}$  и последующим окислением нитрита ионами  $\text{Ag}^{2+}$  или действием радикалов  $\text{OH}$  непосредственно на нитрит. Следует отметить при этом, что на возможность образования ионов  $\text{Ag}^{2+}$  в растворах  $\text{AgNO}_3$  указывал Сворский<sup>34</sup>. Таким образом, природа катиона не оказывает существенного эффекта на  $G(\text{NO}_2')$  лишь в том случае, когда катион не способен претерпевать окислительно-восстановительных превращений под действием продуктов радиолиза воды.

Литературные данные о влиянии природы насыщающего газа на  $G(\text{NO}_2')$  противоречивы. По данным Проскурнина с сотр.<sup>25, 35</sup>, при радиолизе 1 M раствора  $\text{NaNO}_3$ , насыщенного азотом,  $G(\text{NO}_2')$  примерно в 2,5 раза выше, чем в случае насыщения раствора воздухом. Кроме того, радиолитическое восстановление нитрата, по их наблюдениям<sup>36</sup>, не зависит от температуры в интервале — 10—90°, если облучение раствора проводится в атмосфере инертного газа. Если раствор насыщен воздухом, то  $G(\text{NO}_2')$  сильно зависит от температуры в этом диапазоне. С другой стороны, по данным Кабакчи, Грамолина и Ерохина<sup>28, 29</sup>, природа насыщающего газа не оказывает влияния на  $G(\text{NO}_2')$  при концентрации нитрата в растворе выше 0,1 M. Однако в разбавленных растворах, насыщенных воздухом или кислородом,  $G(\text{NO}_2')$  несколько ниже, чем в том случае, когда раствор насыщен азотом. Этот эффект, по мнению Бах<sup>24</sup>, обусловлен конкуренцией процессов взаимодействия  $\text{NO}_3'$  и молекулярного кислорода, присутствующего в растворе, с атомарным водородом.

Для излучений с большой плотностью ионизации ( $\alpha$ -частицы, протоны отдачи, продукты деления  $\text{U}^{235}$ \*)  $G(\text{NO}_2')$  значительно ниже, чем в случае излучений с малой плотностью.

*Выходы водорода.* Другим основным продуктом восстановления нитратов в водных растворах под действием ионизирующих излучений является водород.  $G(\text{H}_2)$ , как было установлено Бах, Медведовским, Ревиной и Битюковым<sup>24</sup>, уменьшается с увеличением концентрации раствора нитрата, составляя 0,5; 0,18 и 0,05 молекулы для 0,1; 1,0 и 5 M раствора  $\text{NaNO}_3$ , соответственно (рентгеновские лучи, мощность дозы  $1 \cdot 10^{15}$  eV/мл · сек, насыщение раствора азотом).

Мальман и Бойл<sup>37</sup> при изучении действия  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  на водные растворы нитратов установили, что  $G(\text{H}_2)$  является функцией кубического корня молярности нитрат-иона (рис. 1, кривая 1). Эта кривая описывается эмпирическим уравнением:

$$G(\text{H}_2) = 0,46 - 0,40 [\text{NO}_3']^{1/3}. \quad (35)$$

\* Под продуктами деления  $\text{U}^{235}$  подразумеваются ядра отдачи, возникающие при делении  $\text{U}^{235}$ , в треках которых создается исключительно высокая плотность ионизации.

Подобную зависимость  $G(H_2)$  от концентрации нитрата наблюдал Соуден<sup>38</sup> при исследовании действия смешанного излучения реактора на водные растворы  $Ca(NO_3)_2$  в области концентраций 0,037—15,9 M. Как видно из рис. 1 (кривая 2),  $G(H_2)$  линейно зависит от  $[NO_3^{'}]^{1/3}$  примерно до одномолярной концентрации нитрат-иона в растворе. Зависимость  $G(H_2)$  в этом интервале концентраций выражается уравнением типа:

$$G(H_2) = A - k [NO_3^{'}]^{1/3}. \quad (36)$$

Параметр  $k = 0,65$  измеряет вероятность взаимодействия растворенного вещества с радикалами Н или ОН. Величина  $A = 0,84$  равна гипотетическому молекулярному выходу водорода при нулевой концентрации растворенного вещества.

Уменьшение  $G(H_2)$  с ростом концентрации нитрата в растворе наблюдалось также в случае  $UO_2(NO_3)_2$  (см. <sup>39, 40</sup>) и  $Th(NO_3)_4$  (см. <sup>31</sup>). Соуден и Линд<sup>27</sup> установили, что зависимость  $G(H_2)$  от концентрации  $Ca(NO_3)_2$  в растворе, подвергнувшемся действию осколков деления  $U^{235}$ , выражается уравнением, сходным с (36), подобно тому как это было найдено для  $\gamma$ -излучения и смешанного потока нейтронов, и  $\gamma$ -лучей. Значения параметров  $A$  и  $k$  в этом случае равны 2,0 и 0,8 соответственно.

Следует отметить, что значения  $G(H_2)$  в случае продуктов деления  $U^{235}$  и потока нейтронов значительно выше величины  $G(H_2)$  для рентгеновского и  $\gamma$ -излучения. Высокая концентрация атомов Н в треках ядер отдачи, образующихся при делении  $U^{235}$ , и в треках протонов отдачи, возникающих при прохождении быстрых нейтронов через воду, увеличивает вероятность процессов рекомбинации с образованием молекулярных продуктов.

По данным Шарпатого, Орехова, Прокурнина<sup>41</sup>,  $G(H_2)$  для 1,0 M раствора  $NaNO_3$  составляет 0,06 молекулы ( $\gamma$ -излучение  $Co^{60}$ ). В присутствии  $10^{-3}$  M глицерина  $G(H_2)$  уменьшается до 0,04 молекулы.

Таким образом, характерным для всех видов излучения является понижение  $G(H_2)$  по мере роста концентрации нитрата в облучаемом растворе, что объясняется<sup>23</sup> протеканием реакции (34).

*Образование азота и окислов азота.* При облучении водных растворов нитратов излучениями с большой плотностью ионизации наблюдается образование молекулярного азота и окислов азота. Бидвелл, Кинг и Викофф<sup>39</sup>, изучая радиолитическое разложение растворов уранилнитрата под действием продуктов деления  $U^{235}$ , установили, что  $G(N_2)$  увеличивается с ростом концентрации растворов  $UO_2(NO_3)_2$ .  $G(N_2)$  для 1,0 M (по нитрату) раствора  $UO_2(NO_3)_2$  равен 0,004 молекулы.

Бойль и Мальман<sup>31</sup> при исследовании действия продуктов деления  $U^{235}$  и смешанного потока нейтронов и  $\gamma$ -излучения на водные растворы нитрата тория установили, что  $G(N_2)$  не зависит от температуры облучаемого раствора в интервале 20—300°, но зависит от вида излучения и возрастает с увеличением концентрации  $Th(NO_3)_4$ .  $G(N_2)$  при облучении 2,73 M раствора  $Th(NO_3)_4$  равен 0,06 молекулы для продуктов деления  $U^{235}$ ; 0,006 — для смешанного потока быстрых нейтронов и  $\gamma$ -излучения и 0,001 — для одного  $\gamma$ -излучения. Образование азота, как

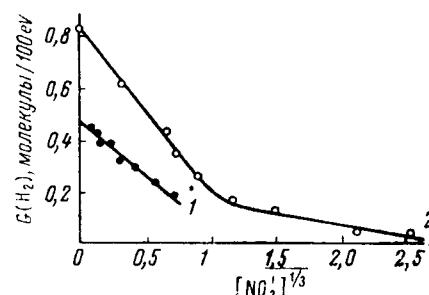


Рис. 1. Зависимость  $G(H_2)$  от концентрации  $NO_3^{'}$ -иона в растворе:  
1 — облучение  $\gamma$ -лучами  $Co^{60}$  растворов  $NaNO_3$  (по данным<sup>37</sup>); 2 — облучение смешанным потоком нейтронов и  $\gamma$ -лучей растворов  $Ca(NO_3)_2$  (по данным<sup>38</sup>)

считают авторы, происходит в результате прямого действия излучения на нитрат. В пользу этого предположения говорит независимость  $G(N_2)$  от величины pH облучаемого раствора и снижение выхода  $G(N_2)$  до 0 при концентрации  $Th(NO_3)_4 \sim 0,2 M$ . Среди продуктов радиолиза растворов  $Th(NO_3)_4$  были также обнаружены окислы азота, преимущественно  $N_2O$ .

По данным работы<sup>38</sup>,  $G(N_2)$  при действии смешанного потока быстрых нейтронов и  $\gamma$ -излучения реактора на  $9,4 M$  раствор  $Ca(NO_3)_2$  составляет  $(3,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$  молекулы.

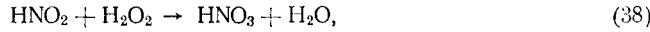
При действии продуктов деления  $U^{235}$  на водные растворы  $Ca(NO_3)_2$  в диапазоне концентраций от 0,2 до  $10 M$  также происходит образование молекулярного азота<sup>27</sup>. В  $10 M$  растворе  $G(N_2)$  равен примерно 0,09 молекулы/100 eV. При концентрации раствора  $Ca(NO_3)_2$  ниже  $4,0 M$  зависимость  $G(N_2)$  от концентрации выражается эмпирическим уравнением:

$$G(N_2) = 0,004 [NO_3']^{1/6}. \quad (37)$$

В случае концентрированных растворов  $Ca(NO_3)_2$  среди продуктов радиолиза была также обнаружена закись азота.

*Продукты окисления.* Продуктами окисления при радиолизе водных растворов нитратов являются кислород и перекись водорода. Образование кислорода наблюдалось рядом авторов<sup>24, 41</sup>. По данным Бах с сотрудниками<sup>23, 24</sup>, перекись водорода образуется при облучении рентгеновскими лучами водных растворов  $NaNO_3$ . Суден и Линд<sup>27</sup> не обнаружили перекисей в водных растворах  $Ca(NO_3)_2$ , подвергнутых действию продуктов деления  $U^{235}$ .

Было исследовано<sup>23</sup> влияние pH среды и природы насыщающего газа в растворе  $NaNO_3$  на  $G(H_2O_2)$ . С ростом значения pH облучаемого раствора примерно до  $8 G(H_2O_2)$  увеличивается, но при дальнейшем повышении pH остается постоянным. Подобная зависимость (см. табл. 2) наблюдалась и для  $NO_2'$ . По мнению Бах, уменьшение  $G(NO_2')$  и  $G(H_2O_2)$  обусловлено нерадиационной реакцией:



а также радиационным взаимодействием между  $NO_2'$  и  $H_2O_2$ , описанным Алленом и Шварцем<sup>19</sup>. Природа насыщающего газа оказывает

влияние на  $G(H_2O_2)$  только в разбавленных растворах. Уже в  $1,0 M$  растворах  $NaNO_3$  выходы  $H_2O_2$  практически одинаковы при насыщении растворов водородом, азотом или кислородом.

По данным Бах, Медведовского, Ревиной и Битюкова<sup>24</sup>,  $G(O_2)$  с ростом концентрации  $NaNO_3$  увеличивается, тогда как  $G(H_2O_2)$  изменяется незначительно (табл. 3).

Шарпатый, Орехов, Проскурин<sup>41</sup> установили, что при радиолитическом разложении  $1,0 M$  раствора  $NaNO_3$  под действием  $\gamma$ -излучения  $Co^{60}$   $G(O_2)$  составляет 0,4 молекулы. В присутствии  $10^{-3} M$  глицерина величина  $G(O_2)$  снижается до нуля.

*Радиолиз азотной кислоты.* Относительно радиолиза водных растворов азотной кислоты в литературе имеются лишь некоторые указания. Медведовский, Бах и Журавская<sup>42</sup>, изучая изменение потенциала системы  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  во время облучения, нашли, что интегральная доза, соответствующая установлению стационарного потенциала, значитель-

ТАБЛИЦА 3

Зависимость  $G(H_2O_2)$  и  $G(O_2)$  от концентрации раствора  $NaNO_3$  (мощность дозы  $1 \cdot 10^{15}$  eV/мл·сек; по данным<sup>24</sup>)

Концентрация $NaNO_3, M/l$	$G(H_2O_2)$	$G(O_2)$	$G(\Sigma \text{ окисл. экв})$
0,1	1,60	0,07	3,48
1,0	1,77	0,47	5,42
5,0	1,66	1,45	9,12

твра  $NaNO_3$  под действием  $\gamma$ -излучения  $Co^{60}$   $G(O_2)$  составляет 0,4 молекулы. В присутствии  $10^{-3} M$  глицерина величина  $G(O_2)$  снижается до нуля.

*Радиолиз азотной кислоты.* Относительно радиолиза водных растворов азотной кислоты в литературе имеются лишь некоторые указания. Медведовский, Бах и Журавская<sup>42</sup>, изучая изменение потенциала системы  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  во время облучения, нашли, что интегральная доза, соответствующая установлению стационарного потенциала, значитель-

но меньше в азотнокислой среде, чем в других кислотах (при равной концентрации). По мнению авторов, это связано с тем, что под действием излучения ион  $\text{NO}_3'$  восстанавливается, и в растворе появляется  $\text{HNO}_2$ , которая легко окисляет  $\text{Fe}^{2+}$ .

Челленджер и Мастерс<sup>43</sup> обнаружили, что при радиолитическом восстановлении  $\text{Ce}^{4+}$  в азотнокислой среде наблюдается увеличение  $G(\text{Ce}^{3-})$  по сравнению с восстановлением в 0,8 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Величина  $G(\text{Ce}^{3+})$  в 1 N  $\text{HNO}_3$  составляет 8,3 иона. Такое повышение  $G(\text{Ce}^{3+})$  авторы объясняют образованием дополнительного количества восстановителя ( $\text{HNO}_2$ ) при взаимодействии радикалов  $\text{OH}$  с  $\text{HNO}_3$ .

Зайцев, Косяков, Рыков, Соболев, Яковлев<sup>44</sup> исследовали восстановление  $\text{Am}^{6+}$  и  $\text{Am}^{5+}$  под действием собственного  $\alpha$ -излучения в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$  (см. табл. 4). Как видно из табл. 4, величина выхода

ТАБЛИЦА 4  
Выходы радиолитического восстановления  $\text{AmO}_2^{2+}$  в кислых растворах (по данным<sup>44</sup>)

Концентрация $\text{H}_2\text{SO}_4$ , M/l	$G(-\text{AmO}_2^{2+})$	Концентрация $\text{HClO}_4$ , M/l	$G(-\text{AmO}_2^{2+})$	Концентрация $\text{HNO}_3$ , M/l	$G(-\text{AmO}_2^{2+})$
0,1	4,04	0,2	4,04	0,5	7,1
1,0	2,85	2,0	3,20	3,0	8,9
2,0	2,50	4,0	3,20	6,0	9,0
4,0	2,02	6,0	3,40	9,0	10,6
6,0	1,80	4M $\text{HClO}_4 + 2M \text{NaClO}_4$	3,55	14,3	6,0
10,0	2,20				

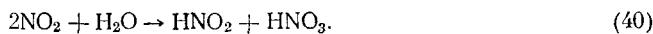
восстановления  $\text{AmO}_2^{2+}$  в азотнокислой среде примерно в 1,5—2 раза выше максимального выхода, полученного в 0,2 M  $\text{HClO}_4$  и 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Авторы считают, что в азотнокислых растворах восстановление протекает за счет вторичных продуктов, образующихся при действии радикалов на  $\text{HNO}_3$ .

*Механизм радиолитического восстановления  $\text{NO}_3'$ -иона.* Имеющийся экспериментальный материал по действию ионизирующих излучений на водные растворы нитратов различными авторами трактуется по-разному. В особенности это относится к области концентрированных растворов, где сочетается прямое и косвенное действие излучения на растворенное вещество.

Считается общепринятым<sup>23—25, 28, 29, 45</sup>, что восстановление нитрата происходит за счет атомов H, образующихся при радиолизе воды. По мнению Бах<sup>23</sup>, первой ступенью превращения нитрата в нитрит является реакция (34). Дальнейший переход  $\text{NO}_2$  в  $\text{NO}_2'$  может происходить или за счет повторного взаимодействия с атомом H:



или, что более вероятно, путем диспропорционирования согласно реакции:

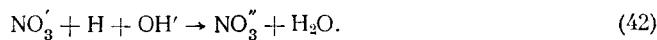


В обоих случаях на образование одного иона  $\text{NO}_2'$  расходуется два атома H.

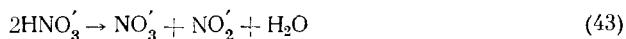
Шарпatty, Орехов, Проскурин<sup>26, 35</sup> предполагают, что восстановление нитрита атомами H происходит по несколько иному механизму. Атомарный водород, взаимодействуя с  $\text{NO}_3'$ , дает ионы гидроазотной кислоты  $\text{HNO}_3'$  или  $\text{NO}_3''$  (в зависимости от pH раствора), в которых азот четверехвалентен:



или



Далее эти ионы могут диспропорционироваться или окисляться в нитрат по схеме:



или



По мнению авторов, понижение  $G(\text{NO}_2')$  в растворе нитрата, насыщенном воздухом, по сравнению с раствором, насыщенным азотом, подтверждает этот механизм.

Кроме того, косвенным подтверждением этого механизма является обнаруженная<sup>36</sup> зависимость  $G(\text{NO}_2')$  в 1 M щелочном растворе  $\text{NaNO}_3$  от мощности дозы. В растворах, насыщенных воздухом,  $G(\text{NO}_2')$  остается постоянным при изменении мощности дозы в интервале  $\sim 2 \cdot 10^{12} - 5 \cdot 10^{16} \text{ eV/ml \cdot sek}$ . В отсутствие кислорода (раствор насыщенный азотом)  $G(\text{NO}_2')$  не зависит от мощности дозы в диапазоне  $\sim 2,5 \cdot 10^{13} - 5 \cdot 10^{16} \text{ eV/ml \cdot sek}$ , а при содержании 2,5% кислорода в газовой смеси кислорода и азота  $G(\text{NO}_2')$  прямо пропорционален логарифму мощности дозы. Авторы объясняют эту зависимость конкуренцией процессов диспропорционирования иона  $\text{HNO}_3'$  и окисления его кислородом до  $\text{NO}_3'$ -иона.

Исследование Шарпатым и Молиным<sup>46</sup> спектров электронного paramagnитного резонанса и кинетики накопления радикальных продуктов, образующихся при радиолизе замороженных водных растворов нитрата натрия, показало, что основным продуктом превращения  $\text{NO}_3' \rightarrow \text{NO}_2'$  и  $\text{NO}_2' \rightarrow \text{NO}_3'$  является  $\text{NO}_2$ . При восстановлении нитрата в нитрит наблюдается также радикал, содержащий четырехвалентный азот ( $\text{HNO}_3'$ ). Интересно отметить, что эти радикалы исчезают лишь в интервале температур от  $-90$  до  $-70^\circ$ . Исследование спектров э. п. р., кроме того, показало, что выход радикальных продуктов превращения нитрат-иона зависит от концентрации раствора, не зависит от природы газа, насыщающего раствор, и увеличивается при добавлении щелочи и глицерина.

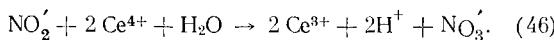
Таким образом, восстановление  $\text{NO}_3'$ -иона происходит преимущественно при действии атомарного водорода, образующегося при радиолизе воды.

Однако уже в 0,1 M растворах нитратов наблюдается превышение  $G(\text{NO}_2')$  над величинами, рассчитанными в предположении, что все атомы H расходуются на восстановление  $\text{NO}_3'$ -ионов (1,8—1,9 иона для легкого излучения и  $\sim 0,6$  иона для  $\alpha$ -излучения).

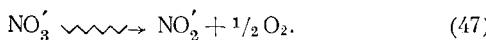
Некоторые авторы<sup>28, 29, 45, 47</sup> объясняют это повышение  $G(\text{NO}_2')$  в концентрированных растворах нитратов прямым действием излучения на растворенное вещество. Свортский<sup>45</sup> нашел, что присутствие нитрата в растворе  $\text{Ce}^{4+}$  в 0,8 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  увеличивает  $G(\text{Ce}^{3+})$  при действии  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$ . При этом  $G(\text{Ce}^{3+})$  возрастает на одну и ту же величину как в отсутствие ионов  $\text{Tl}^{+}$ , так и в их присутствии (рис. 2). Поскольку  $\text{Tl}^{+}$  является эффективным акцептором радикалов  $\text{OH}$ , то наблюдаемое повышение  $G(\text{Ce}^{3+})$  в присутствии  $\text{NO}_3'$  не может быть приписано взаимодействию  $\text{Ce}^{4+}$  с этими радикалами. Свортский объясняет эти результаты прямым действием излучения на нитрат, которое проявляется в том, что ионы  $\text{NO}_3'$  возбуждаются при их столкновениях со «слабо-возбужденными» электронами\* или возбужденными молекулами воды.

\* «Слабо-возбужденные» электроны, согласно<sup>48, 49</sup>, образуются при ионизации воды и теряют энергию при неупругих столкновениях. Если их энергия становится меньше самой низкой энергии возбуждения воды, то эти электроны могут иметь большие попечные сечения для реакций с растворенным веществом, чем с водой. Роль «слабо-возбужденных» электронов в радиационной химии еще неясна.

Мальман и Швайтцер<sup>47</sup> исследовали действие  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  на водные растворы ряда нитратов в области концентраций 0,001—5,0 M, содержащие  $2 \cdot 10^{-4}$  M  $\text{Ce}^{4+}$  в 0,4 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (табл. 5). Повышение  $G(\text{Ce}^{3+})$ , происходящее в достаточно концентрированных (выше 0,04 M) растворах нитратов, связано с образованием в них ионов  $\text{NO}_2'$ , взаимодействующих с  $\text{Ce}^{4+}$ :



Поскольку в сильнокислых разбавленных растворах нитратов увеличение  $G(\text{Ce}^{3+})$  не происходит, то эффект, наблюдаемый в концентрированных растворах, по мнению авторов, обусловлен прямым действием  $\gamma$ -излучения на  $\text{NO}_3'$ -ион:



Как видно из табл. 5, выход нитрата за счет прямого действия  $G(\text{NO}_2')$ <sub>пр.</sub> не зависит от природы катиона. Зависимость  $G(\text{NO}_2')$ <sub>пр.</sub> от концентрации  $\text{NO}_3'$  выражается уравнением:

$$C(\text{NO}_2')_{\text{пр.}} = 1,22 \log [\text{NO}_3'] + 1,70. \quad (48)$$

Кабакчи, Грамолин, Ерохин<sup>28, 29</sup> изучали действие  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$ ,  $\alpha$ -излучения  $\text{Pu}^{239}$  и  $\beta$ -излучения  $\text{P}^{32}$  на водные растворы нитратов концентрации от 0,01 M до близкой к насыщению. Для связывания нитритиона в момент образования и защиты последнего от действия продуктов радиолиза воды перед облучением в растворы вводился реагент на  $\text{NO}_2'$ -ион (реактив Грисса). На рис. 3 представлена полученная указаными авторами зависимость  $G(\text{NO}_2')$  от концентрации при облучении  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  и  $\alpha$ -излучением  $\text{Pu}^{239}$  (кривые 1 и 2) водных растворов

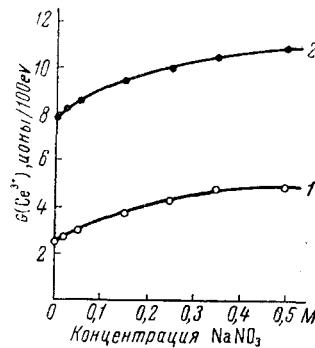


Рис. 2. Влияние  $\text{NaNO}_3$  на восстановление  $\text{Ce}^{4+}$  в 0,8 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (начальная концентрация  $\text{Ce}^{4+} 4 \cdot 10^{-4}$  M; по данным<sup>45</sup>: 1 — в отсутствие  $\text{Tl}^+$ ; 2 — в присутствии  $2 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{Tl}^+$ )

#### ТАБЛИЦА 5

Выходы нитрита (ионы/100 eV) за счет прямого действия  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  (по данным<sup>47</sup>)

Моляр- ность $\text{NO}_3$ в растворе	Катион									
	Li	Na	K	Rb	Cs	$\text{NH}_4$	Zn	Mg	Al	Th
0,1	0,54	0,50	—	0,48	0,52	0,55	0,49	0,53	—	0,50
0,14	—	—	0,68	—	—	—	—	—	—	—
0,15	—	—	—	—	—	—	—	0,69	—	—
0,20	0,82	0,88	—	—	—	0,83	0,86	0,78	—	0,78
0,30	1,07	1,02	—	0,89	1,14	1,04	—	—	0,90	1,19
0,34	—	—	1,12	—	—	—	—	—	—	—
0,40	—	—	—	1,22	—	—	1,17	1,19	—	—
0,50	1,36	1,33	1,39	1,37	1,38	1,37	—	—	—	1,38
0,60	—	—	—	—	—	—	4,27	1,27	1,21	—
0,90	—	—	—	—	—	—	—	—	1,39	—
1,0	1,86	1,62	1,73	—	1,76	1,72	1,63	1,54	—	1,74
1,36	—	—	1,94	—	—	—	—	—	—	—
1,50	—	—	—	—	—	—	—	—	1,75	—
1,75	—	—	2,02	—	—	—	—	—	—	—
2,0	2,10	—	—	—	—	—	2,11	—	1,79	—
3,0	—	2,24	—	—	—	—	2,53	—	—	2,03
4,0	—	—	—	—	—	—	—	2,42	—	—
5,0	—	2,59	—	—	—	—	2,71	—	—	—

$\text{KNO}_3$ ; кривая 3 рассчитана по формуле:

$$G'(\text{NO}_2') = G(\text{NO}_2') - G(\text{H})/2, \quad (49)$$

где  $G(\text{NO}_2')$  — суммарный выход нитрит-иона,  $G(\text{H})/2$  — выход  $\text{NO}_2'$  за счет восстановления  $\text{NO}_3'$  атомами Н. Независимость  $G'(\text{NO}_2')$  от вида излучения и значительное влияние концентрации  $\text{NO}_3'$  говорят, по мнению авторов, в пользу прямого действия. На кривой 4 приведены для сравнения данные Мальмана и Швайцера<sup>47</sup> по прямому действию  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  на водные растворы  $\text{KNO}_3$ .

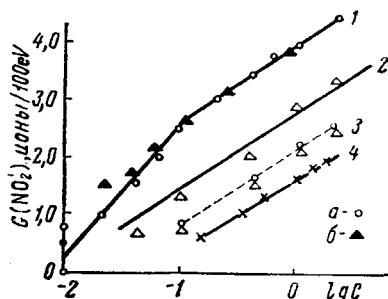


Рис. 3. Зависимость  $G(\text{NO}_2')$  от концентрации  $\text{KNO}_3$  в растворе: 1 — при действии  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  (а — растворы насыщены воздухом; б — растворы насыщены азотом) — по данным<sup>28, 29</sup>; 2 — при действии  $\alpha$ -излучения  $\text{Ru}^{239}$  — по данным<sup>28, 29</sup>; 3 — расчетная кривая — по данным<sup>28, 29</sup>; 4 — прямое действие  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  — по данным<sup>47</sup>

зации, но, находясь в одной ячейке, атомы Н и радикалы  $\text{OH}$  рекомбинируют, не успев продиффундировать в толщу раствора и вступить во взаимодействие с растворенным веществом.

Наличие в растворе двух акцепторов радикалов, связывающих обе части диссоциирующей молекулы воды (в данном случае акцептором атомов Н является  $\text{NO}_3'$ -ион, а акцептором радикалов  $\text{OH}$  — глюкоза или глицерин), дает возможность путем одновременного проведения двух сопряженных окислительно-восстановительных реакций повысить использование поглощенной энергии за счет привлечения энергии возбуждения воды.

В связи с этим представляет интерес работа Шарпатого, Орехова, Проскурнина<sup>41</sup>. Указанные авторы исследовали влияние концентрации  $\text{NaNO}_3$  в водном щелочном растворе (в области  $10^{-7}$  —  $6 \text{ M}$ ) на степень его радиолитического превращения (рис. 4). Как видно из рис. 4, с ростом концентрации  $\text{NaNO}_3$  от  $10^{-7}$  до  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$   $G(\text{NO}_2')$  возрастает, достигая некоторого постоянного значения ( $\sim 4,3$  эв) в области  $5 \cdot 10^{-4}$  —  $10^{-2} \text{ M}$ . В более концентрированных растворах  $G(\text{NO}_2')$  увеличивается пропорционально логарифму концентрации  $\text{NaNO}_3$ . Для  $1$  —  $6 \text{ M}$  растворов  $G(\text{NO}_2')$  сохраняется постоянным ( $\sim 9$  эв). Введение глицерина ( $10^{-3} \text{ M}$ ) в раствор не изменяет формы кривой (рис. 4, кривая 2), хотя и уменьшает ее пологую часть. Пологий участок на кривой 1 авторы объясняют практически полным связыванием атомов Н нитрат-ионами.

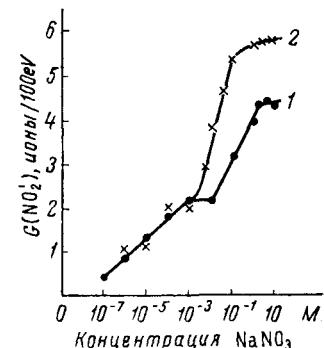


Рис. 4. Зависимость  $G(\text{NO}_2')$  от концентрации  $\text{NaNO}_3$  в растворе (pH 14) — по данным<sup>41</sup>: 1 — в отсутствие глицерина; 2 — в присутствии  $10^{-3} \text{ M}$  глицерина

Имеющийся в настоящее время экспериментальный материал еще недостаточен для того, чтобы принять тот или иной механизм радиолитических превращений нитратов в водных растворах. Например, приняв гипотезу Проскурнина с сотрудниками, трудно объяснить наблюдавшееся Свортским<sup>45</sup> существенное увеличение  $G(\text{NO}_2^-)$  с ростом концентрации нитрата даже в присутствии таких эффективных акцепторов атомов Н и радикалов OH, какими являются ионы  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{Tl}^+$ . С другой стороны, если принять во внимание электронную долю растворенного вещества (для 1 M раствора  $\text{NaNO}_3$  она равна 0,05, для 2 M раствора 0,11), то оказывается, что эффект прямого действия излучения даже в очень концентрированных растворах составляет всего несколько процентов. Поэтому для окончательного решения вопроса о механизме радиационно-химических процессов в концентрированных водных растворах нитратов необходим дополнительный фактический материал: надежные данные о начальном выходе молекулярного кислорода, о влиянии мощности дозы в широком диапазоне на выходы продуктов радиолиза при различных концентрациях  $\text{NO}_3^-$  в растворе, определение методом электронного парамагнитного резонанса концентрации и природы возникающих свободных радикалов непосредственно во время облучения и т. д.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Орехов, А. И. Чернова, М. А. Проскурин, Сборник работ по радиационной химии, М., Изд. АН СССР, 1955, стр. 91.
2. М. А. Проскурин, В. Д. Орехов, Е. В. Барелко, Усп. химии, **24**, 584 (1955).
3. М. А. Проскурин, В. Д. Орехов, Е. В. Барелко, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии 1—5 июля 1955 г. Заседания отделения химических наук, М., 1955, стр. 41.
4. W. Rigmak, L. H. Fuchs, Nucleonics, **13**, № 3, 38 (1955).
5. J. Wright, J. K. Linacre, W. R. Marsch, T. H. Bates, International Conference on the Peaceful Use of Atomic Energy, paper 445, 7, стр. 560 (United Nations, N. Y., 1956).
6. М. Т. Дмитриев, С. Я. Пшежецкий, сб. Труды I Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 26.
7. С. Я. Пшежецкий, М. Т. Дмитриев, Усп. химии, **26**, 725 (1957).
8. A. R. Jones, Rad. Research, **10**, 655 (1959).
9. T. Rigg, G. Sholes, J. Weiss, J. Chem. Soc., **1952**, 3034.
10. В. А. Шарпатьй, А. А. Зансохова, В. Д. Орехов, ЖФХ, **32**, 1686 (1958).
11. М. А. Проскурин, Проблемы физической химии (Труды НИФХИ им. Карпова), вып. 1, М., Госхимиздат, 1958, стр. 48.
12. H. A. Dewhurst, M. Bright, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5781 (1955).
13. M. Cottin, M. Lefort, J. Chim. Phys., **52**, 547 (1955).
14. M. Lefort, M. Haissinsky, там же, **53**, 527 (1956).
15. M. Lefort, X. Taggago, С. г., **247**, 454 (1958).
16. H. Fricke, E. J. Hart, J. Chem. Phys., **3**, 365 (1935).
17. M. Haissinsky, M. Lefort, С. г., **228**, 316 (1949).
18. M. Lefort, J. Chim. Phys., **47**, 782 (1950).
19. H. A. Schwarz, A. O. Allen, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1324 (1955).
20. H. A. Schwarz, там же, стр. 4960.
21. H. A. Schwarz, A. J. Salzman, Rad. Research, **9**, 502 (1958).
22. G. L. Clark, L. Pickett, J. Am. Chem. Soc., **52**, 465 (1930).
23. Н. А. Бах, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии 1—5 июля 1955 г. Заседания отделения химических наук, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 23.
24. Н. А. Бах, В. И. Медведовский, А. А. Ревина, В. Д. Битюков, Сб. Труды I Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд., АН СССР, М., 1958, стр. 45.
25. В. А. Шарпатьй, В. Д. Орехов, М. А. Проскурин, Сб. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 37.
26. В. А. Шарпатьй, В. Д. Орехов, М. А. Проскурин, там же, стр. 43.
27. R. G. Sowden, E. M. Lynde, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2593 (1958).
28. А. М. Кабакчи, В. А. Грамолин, В. М. Ерохин, Сб. Труды I Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 51.
29. А. М. Кабакчи, В. А. Грамолин, В. М. Ерохин, ЖФХ, **32**, 2149 (1958).

30. В. А. Шарпатьй, Сб. Труды I Всес. совещания по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 112.
31. J. W. Boyle, H. A. Mahlman, Nucl. Sci. Eng., 2, 492 (1957).
32. М. А. Проскурин, Я. М. Колотыркин, Доклад на 2-й Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве, 1958.
33. Г. Г. Рябчикова, В. И. Дуженков, П. Я. Глазунов, Тезисы докладов, представленных на Ташкентскую конференцию по мирному использованию атомной энергии, Ташкент, 1959, стр. 73.
34. T. J. Sworski, Rad. Research, 4, 483 (1956).
35. М. А. Проскурин, В. Д. Орехов, Е. В. Барелко, А. И. Чернова, Сб. Изотопы и излучения в химии, Всесоюзная конференция по применению изотопов и ядерных излучений, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 113.
36. В. А. Шарпатьй, В. Д. Орехов, М. А. Проскурин, ДАН, 124, 1279 (1959).
37. H. A. Mahlman, J. W. Boyle, J. Chem. Phys., 28, 1434 (1957).
38. R. G. Sowden, J. Am. Chem. Soc., 79, 1263 (1957).
39. R. M. Bidwell, L. D. King, W. R. Wukoff, Nucl. Sci. Eng., 1, 452 (1956).
40. J. W. Boyle, C. J. Nochepadel, T. J. Sworski, J. A. Ghormley, W. F. Kiffeg, Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), М., 1958, том 7, стр. 700.
41. В. А. Шарпатьй, В. Д. Орехов, М. А. Проскурин, ДАН, 122, 852 (1958).
42. В. И. Медведовский, Н. А. Бах, Е. В. Журавская, Сборник работ по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 71.
43. G. E. Challenger, B. J. Masters, J. Am. Chem. Soc., 77, 1063 (1955).
44. А. А. Зайцев, В. Н. Косяков, А. Г. Рыков, Ю. П. Соболев, Г. Н. Яковлев, Атомная энергия, 7, № 1, 37 (1959).
45. T. J. Sworski, J. Am. Chem. Soc., 77, 4689 (1955).
46. В. А. Шарпатьй, В. Н. Молин, Тезисы докладов, представленных на Ташкентскую конференцию по мирному использованию атомной энергии, Ташкент, 1959, стр. 74.
47. H. A. Mahlman, G. K. Schweitzer, J. Inorg. a. Nuclear Chem., 5, 213 (1958).
48. R. L. Platzman, Rad. Research, 2, 1 (1955).
49. Е. Й. Нагт, Труды 2-й Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Избранные доклады иностранных ученых, М., 1959, т. 5, стр. 537.
50. В. Д. Орехов, М. А. Проскурин, В. А. Шарпатьй, А. А. Зансухова, Сб. Труды I Всес. совещания по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 100.

Ин-т физической химии  
АН СССР