

ПРОБЛЕМЫ РАДИАЦИОННОЙ ХИМИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

В. А. Шарпатый

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	645
1. Основные этапы развития представлений о радиационно-химических процессах в водных растворах	645
2. Концепция о радикальных промежуточных продуктах радиолиза воды	652
А. Радикалы ОН как окислительная компонента радиолиза	652
Б. Участие атомов Н в радиолитических реакциях	654
В. Роль радикалов HO_2	658
3. Ионизированные и возбужденные молекулы воды в радиационно-химическом превращении растворенных веществ	660
А. Возможные пути перераспределения поглощенной раствором энергии	660
Б. Концепция М. А. Проскурнина о сопряженных радиационно-химических реакциях	669
В. Участие в реакциях двух видов возбужденных молекул воды	671

ВВЕДЕНИЕ

Изучение действия различных видов излучения на водные растворы представляется важным прежде всего вследствие большого сходства в поведении первичных продуктов радиолиза водных растворов и биологических систем. Одно из практических приложений состоит в создании химических дозиметров, которые являются не только воздухоокислительными, но и «тканеподобными». Кроме того, в настоящее время в связи с развитием атомной энергетики очень важны вопросы учета процессов, инициируемых действием излучения, и выяснения возможностей осуществления ряда окислительно-восстановительных процессов неорганического и органического синтеза в водных растворах. При проведении этих процессов важным условием является максимальное использование поглощенной энергии.

Из этих наиболее общих проблем вытекает необходимость изучения природы первичных продуктов, путей передачи энергии, поглощенной раствором, и механизма взаимодействия первичных продуктов между собой и с растворенными веществами.

Несмотря на то, что с эффектом ионизирующего излучения в водных растворах исследователи сталкиваются уже более 50 лет, до настоящего времени еще не создана единая теория радиолиза водных растворов. В данной работе мы попытались показать основные пути развития радиационной химии водных растворов, разобрать современные представления о механизме радиолитического превращения и изложить с единой точки зрения некоторые наиболее интересные, по нашему мнению, эффекты радиолитических реакций. При этом мы учитывали, что в ряде обзоров по радиационной химии¹⁻¹⁷ экспериментальный материал по радиолизу водных растворов изложен довольно полно.

1. ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В 900-ых годах впервые было обнаружено разложение воды на O_2 и H_2 при растворении в ней солей радия^{18, 19}. Впоследствии было най-

дено, что в водных растворах солей радия наряду с кислородом образуется перекись водорода, причем сумма выделившихся количеств O_2 и H_2O_2 равнялась количеству образовавшегося водорода^{20, 21}. В то время считали, что радиоактивные элементы (Ra, Rn) катализируют распад H_2O на H_2 , O_2 и H_2O_2 ; но при этом не предполагалось, что излучение является «поставщиком» энергии. Обобщая имевшиеся к 1907 г. данные, Брег установил, что при воздействии одного и того же количества радона на воду и воздух число разложившихся молекул воды почти совпадает с числом образовавшихся ионов в воздухе²². В 1913 г. Дюан и Шейер²³, изучая действие α -лучей на воду, сформулировали общий принцип радиационной химии, согласно которому основой всех процессов в водных растворах является действие излучения на воду. Подразумевалось, что все радиационно-химические реакции в растворах проходят за счет взаимодействия молекул «активированной воды» с растворенными веществами. Природа активированной воды оставалась, однако, неясной.

Долгое время исследователям не удавалось обнаружить образования H_2 и H_2O_2 в чистой, тщательно обезгаженной воде при действии на нее рентгеновских и γ -лучей. По-видимому, это было связано с малой чувствительностью применявшихся методов анализа. Впоследствии Аллен и Тулис показали, что стационарная концентрация этих продуктов чрезвычайно мала ($10 \cdot 10^{14}$ молекул/мл при действии 2 meV электронов и рентгеновских лучей)^{28, 29}.

Деберне (1914 г.), а затем Риссе (1929 г.) предположили, что при действии ионизирующего излучения на воду образуются радикалы Н и ОН, способные вступать в реакции^{30, 31}. Вейс в 1944 г. использовал гипотезу об образовании радикалов Н и ОН при облучении водных растворов для объяснения процессов окисления и восстановления ряда веществ³². В 1948 г. Дейнтон при анализе облученного ультрафиолетовыми, рентгеновскими и γ -лучами водного раствора акрилонитрила обнаружил содержание групп ОН в образовавшемся полимере. Дейнтон пришел к выводу, что в данном случае инициатором цепи является радикал ОН³³. Существование атомов Н в жидкой воде в настоящее время еще не подтверждается прямыми экспериментами. Однако такие данные имеются для газовой и твердой фаз, где показано существование атомарного водорода. Например, превращение пароводорода в ортоводород под действием α -излучения происходит через атомы Н³⁴.

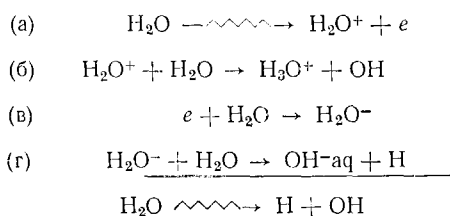
В пятидесятые годы появились данные по спектрам э.п.р. *, облученных замороженных водных растворов и воды, снятым при различных температурах, по которым в некоторых случаях удалось установить наличие атомарного водорода³⁵⁻⁴¹. Данные по спектрам э.п.р. замороженных растворов важны для химии водных растворов, поскольку, очевидно, вид первичных продуктов радиолиза (ионов и возбужденных молекул) и их распределение в треке ионизирующей частицы в начальный момент не зависит от агрегатного состояния системы (твердое или жидкое)⁹.

В основе всех теорий возникновения радикальных продуктов при радиолизе воды лежит предположение о том, что на образование пары ионов при соударении ионизирующей частицы с молекулой воды затрачивается одинаковое количество энергии как в жидкой, так и в газовой фазе. Из данных масс-спектрометрии⁴² известно, что при столкновении электрона с молекулой воды образуются H_2O^+ , OH^- , H^+ , H_3O^+ , а также незначительные количества O^- , H_2^+ . Около 12,5 eV, как минимум, требуется для отрыва электрона от молекулы воды.

* Электронного парамагнитного резонанса.

После тщательного рассмотрения всех имеющихся данных, Грей⁴³ принял среднее значение энергии, необходимой для образования одной пары ионов, 32,5 eV — для рентгеновских и γ -лучей и 35 eV — для α -частиц. Отсюда видно, что при поглощении раствором каждых 100 eV образуется приблизительно 3 пары ионов.

Образовавшиеся положительные и отрицательные ионы (выбитый электрон после ряда столкновений с молекулами воды и потери скорости до тепловой захватывается молекулой воды с образованием H_2O^-) способны гидратироваться (выделяющейся в этом процессе энергии достаточно для разрыва связи $\text{O}-\text{H}$) и превращаться в OH^- и H -радикалы за время порядка 10^{-11} сек.⁴⁴ по схеме* (1):



Согласно этой первой гипотезы образования радикалов, они должны образовываться на некотором расстоянии друг от друга (по оценке Дейла, Грея и Мередита⁴⁷, на расстоянии 70 молекулярных диаметров воды).

По гипотезе, высказанной Мэги с сотрудниками^{48, 49}, электрон очень быстро отдает свою энергию окружающим молекулам воды и вследствие этого не может преодолеть поле силы иона H_2O^+ **. В результате последующего акта нейтрализации H_2O^+ образовавшаяся возбужденная молекула воды должна «развалиться» на радикалы H и OH . В этом случае, по оценке Мэги, для акта нейтрализации требуется не более чем 10^{-13} сек. Энергии, которая выделяется при нейтрализации ионов, достаточно для того, чтобы радикалы H и OH смогли преодолеть эффект ячейки и разойтись на значительное расстояние.

В соответствии со второй гипотезой любая радиационно-химическая реакция представляет собой процесс взаимодействия возбужденных молекул воды и радикальных продуктов их диссоциации с молекулами растворенных веществ; ионы не принимают участия в реакциях, поскольку продолжительность жизни этих ионов чрезвычайно мала (10^{-13} сек).

Изложенные концепции возникновения радикалов различным образом представляют первоначальное распределение радикальных продуктов. Согласно первой из них, в системе, подвергшейся облучению, радикалы H и OH из ионизированных молекул воды образуются в первоначальный момент на большом расстоянии друг от друга, а по второй — образуются в одном месте. По первой гипотезе в случае плотного ионизирующего излучения (α -частицы) картина трека после гидратации ионов, образовавшихся из молекул воды, представляется такой: стержень из радикалов (1000 на 1 μ пути), окруженный «размытой» оболочкой из атомов H .

В случае действия легкого ионизирующего излучения расстояние между H и OH , образовавшимися из одной ионизированной первоначально молекулы воды, больше 15 $m\mu$. Эти радикалы по треку распре-

* По данным из более поздних работ^{45, 46}, период жизни иона H_2O^+ в жидкой фазе — $1,6 \cdot 10^{-14}$ сек. за время $\sim 10^{-13}$ — 10^{-14} сек. может пройти реакция (1,б).

** При этом не учитывается, что движение электрона происходит в поле сил полярных молекул, которые могут ослабить его взаимодействие с ионом H_2O^+ .

делены более равномерно (от 3 до 1 на 1 μ пути), а концентрация их в области оси стержня не превышает $10^{-4}M$ (для 60 keV электронов⁵⁰). Согласно второй гипотезе, в объеме трека имеет место равномерное распределение радикалов ОН и Н, т. е. средняя концентрация Н и ОН одинакова по всему его объему, независимо от вида ионизирующего излучения. Проверка правильности той или иной гипотезы затрудняется вследствие неполноты наших сведений о природе образующихся радикальных продуктов и о кинетике их взаимодействия. Для решения этой сложной задачи пользуются различными предположениями относительно свойств промежуточных частиц и их реакционной способности, основанными на поведении свободных радикалов в газовой фазе. Сложность проблемы состоит еще и в том, что для ее решения требуется рассмотреть распределение радикалов в пространстве и во времени внутри шпоры*, учесть распределение шпор относительно друг друга и их взаимодействие между собой во времени. Таким образом, необходимо учесть, что со временем вследствие диффузии и реакций рекомбинации радикалов в объеме трека меняется их распределение.

Накладывая определенные ограничения на условия этой задачи, исследователи получают результаты, удовлетворительно совпадающие с экспериментальными данными лишь в некоторых случаях. Так, Гангули и Мэги, исходя из модели одинакового распределения радикалов в треках и предположив, что во время протекания реакций в шпоре распределение радикалов остается первоначальным (законность такого упрощения, конечно, сомнительна), определили, что при концентрациях акцепторов порядка 1—10 M в случае легкого ионизирующего излучения в реакции с акцепторами уводятся от 80 до 100% радикалов⁵¹. В недавно опубликованной работе Шварц с сотрудниками показали, что расчеты Гангули и Мэги согласуются с результатами опытов по определению числа рекомбинирующих радикалов и радикалов, уводимых в реакции с акцепторами, при облучении водных растворов KBr , KNO_3 , C_2H_5OH γ -лучами, дейтронами, ионами гелия^{52, 53}. Однако такое совпадение теоретических и экспериментальных данных наблюдается лишь в области средних значений концентраций акцепторов радикалов. В случае малых и высоких концентраций акцепторов проявляются некоторые расхождения теории и эксперимента⁵⁴, что указывает или на несовершенство модели, или на неправильность предположений, сделанных для упрощения решения задачи.

Армстронг, Коллинсон и Дейнтон⁵⁵ установили различие в величинах и в направлении изменения выхода радикальных и молекулярных продуктов радиолиза при переходе от растворов акриламида в легкой воде к растворам в тяжелой воде. Такое явление может быть связано с различием в первоначальном распределении окислительной и восстановительной компонент радиолиза.

Филиновский и Чизмаджев решили задачу о рекомбинации радикалов Н и ОН в треке как для случая одинакового распределения этих радикалов в треке ($\Gamma \sim 1 \text{ \AA}$), так и для случая «широкого» распределения радикалов Н ($\Gamma \sim 100 \text{ \AA}$). При этом ими было учтено изменение со временем вида распределения радикалов в силу процесса их рекомбинации. Эти авторы в своих расчетах полагали, что скорости радикальных реакций одинаковы⁵⁶. Другие исследователи⁵⁷ получили решение для случая модели Сэмюэля — Мэги — Бартона при действии быстрых электронов на концентрированные растворы акцептора.

* Шпора — трек вторичного электрона, иногда называемого δ -лучем. (Прим. редактора).

Окончательная проверка правильности той или иной гипотезы о распределении радикалов в треке может быть сделана, по нашему мнению, в результате накопления достаточного количества экспериментальных данных по концентрационным зависимостям выходов превращения акцепторов радикалов Н и ОН и сведения баланса по всем продуктам радиолиза в широких областях концентраций акцепторов радикалов.

Уже сейчас на основании данных анализа выходов образования продуктов «молекулярного разложения воды» при изменении концентрации акцептора радикалов можно получить некоторые интересные сведения о геометрической картине трека. Установлено, например, что в зависимости от специфики излучения (т. е. плотности ионизации и энергии ионизирующих частиц), а в связи с этим и пространственного распределения радикальных продуктов, меняется порядок реакций образования молекулярных продуктов (H_2 и H_2O_2) в растворах*.

Кроме изложенных двух основных гипотез о природе и распределении продуктов превращения радиолизированных молекул воды, в литературе имеется еще ряд концепций, которые вплоть до последнего времени в той или иной форме используются некоторыми исследователями для объяснения экспериментальных результатов.

Основой рассуждений об образовании атомов Н является предположение о том, что тепловой электрон (энергия его ниже потенциала возбуждения воды) захватывается или молекулой воды (механизм Ли и др.) или ионом H_2O^+ , от которого он «оторвался» (механизм Мэги, Самюэля и др.), в течение времени, меньшего, чем это нужно для реакции с растворенными веществами. Однако, по данным Плацмана и Фрелиха⁶⁰, оба эти процесса протекают медленно. Считается возможным существование свободного электрона в течение времени порядка 10^{-5} сек. За это время электрон может переходить от одной молекулы воды к другой (время перехода 10^{-15} — 10^{-14} сек., а для диссоциации иона H_2O^+ требуется время $\sim 10^{-11}$ сек.), поскольку энергетические уровни электронов в молекулах воды близки и перекрываются. В этом случае электрон при захвате его молекулой растворенного вещества выступал бы в качестве слабого восстановителя. Этим можно было бы объяснить преобладающее окислительное действие облученной воды (поскольку в объеме раствора одновременно с e образуется радикал ОН). В литературе, однако, пока нет убедительных указаний на однозначность этой модели.

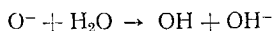
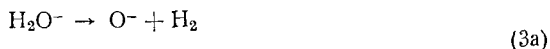
Исходя из заключения о высоком окислительно-восстановительном потенциале облученной воды, Дейнтон и Коллинсон² предположили, что наряду с образованием Н- и ОН-радикалов имеет место образование радикальных ионов OH^+ , которые со временем гидролизуются. По Вейсу⁶¹, объяснение высокого окислительно-восстановительного потенциала следует искать в том, что атомарный водород, реагируя с протоном, дает H_2^+ . Это, конечно, могло бы быть отнесено к кислым растворам. Однако известно, что преобладающее окислительное действие рентгеновских и γ -лучей не зависит от рН раствора⁶² и поэтому не может быть объяснено образованием H^+ по схеме:



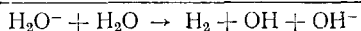
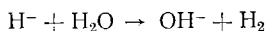
По мнению Хайсинского и Мага⁶³, при облучении водных растворов Н-атомы не образуются (или, по крайней мере, не существуют

* Это отражается на порядке зависимости выхода молекулярных продуктов от концентрации акцептора. Как отмечают авторы работы^{58, 59}, степень [акцептора] в зависимости от плотности ионизации и энергии частиц может изменяться от 0 до $1/2$. При использовании γ -лучей с энергией порядка 1 MeV показатель степени равняется $1/3$.

независимо), а разложение иона H_2O^- протекает по следующему механизму:



или



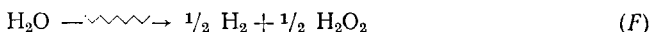
Изложенная схема радиолиза воды предполагает образование двух радикалов OH на одну молекулу водорода (т. е. восемь радикалов OH из четырех ионизированных молекул воды) и могла бы служить для объяснения высоких выходов превращения растворенных веществ ($\sim 8 \text{ экв}/100 \text{ eV}$), реагирующих со свободным гидроксилом.

Образование молекулярного водорода из H_2O^- не согласуется, однако, с обнаруженной в работах^{52, 64-72} зависимостью выхода молекулярных продуктов H_2 и H_2O_2 от концентрации присутствующих акцепторов H и OH -радикалов. Кроме того, в ряде работ Проскурнина с сотрудниками было показано, что можно найти условия, при которых за счет уменьшения выхода образования молекулярных продуктов увеличиваются выходы продуктов превращения растворенных веществ⁷³⁻⁷⁶.

Для характеристики развития теорий образования первичных радикальных продуктов следует остановиться на механизме молекулярного разложения воды, который еще недавно использовался для объяснения тех или иных процессов.

В 1935 г. для объяснения различия выходов превращения веществ в водных растворах при облучении их рентгеновскими лучами Фрике постулировал наличие двух типов активированных молекул воды⁷⁷ $(\text{H}_2\text{O})'_{\text{акт}}$ и $(\text{H}_2\text{O})''_{\text{акт}}$. Первый образует молекулярные продукты H_2 и H_2O_2 с выходом, равным 0,49, второй тип активированной молекулы воды обладает уникальными свойствами активированного кислорода и образуется с выходом 1,96. Облучая воду ультрафиолетовыми лучами, соответствующими полосе поглощения воды ниже 2000 Å, Фрике с сотрудниками инициировали реакции, характерные, по их мнению, только для $(\text{H}_2\text{O})''_{\text{акт}}$.

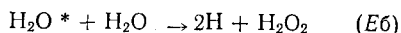
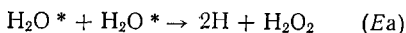
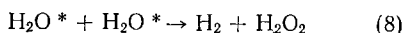
Аллен в 1948 г.²⁸ предположил, что превращение продуктов взаимодействия ионизирующей частицы с молекулами воды может рассматриваться в виде двух процессов, в результате которых образуются молекулярные продукты (H_2 и H_2O_2) и радикалы H и OH^* :



В местах плотной ионизации (горячих точках) молекулы обладают избытком энергии по сравнению с той, которая требуется на образование H и OH , и поэтому наряду с реакцией $\text{H} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O}$ могут иметь место реакции рекомбинации



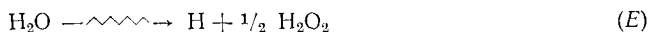
* По мнению ряда исследователей^{48 78}, молекулярный водород и перекись водорода, а также атомы H образуются в результате превращений возбужденных молекул воды в шпорах по следующим реакциям:



Выход «молекулярных» продуктов изменяется при переходе от одной системы к другой. Несовпадение «молекулярных» выходов при облучении различных растворов Аллен и Джонсон⁷⁹ объясняли различием в условиях протекания обратных реакций:



В 1953 г. с целью объяснить «повышенные» выходы перекиси водорода, наблюдавшиеся в случае радиолиза кислых растворов сернокислого железа, Дейнтон и Сеттон⁸⁰ предложили третью общую реакцию (*E*) разложения молекул воды:



что, в сущности, означает новое распределение радикальных и молекулярных продуктов. В это же время Аллен, на основании критического рассмотрения данных работ различных авторов по изучению кинетики радиолиза некоторых систем, также пришел к выводу о существовании реакций *F*, *R*, *E*⁸¹.

Из изложенного можно сделать вывод о том, что при действии быстрых частиц на воду и водные растворы образуются как продукты ионизации, так и возбужденные состояния молекул воды. Как те, так и другие могут приводить к образованию радикальных продуктов *H* и *OH*. Вследствие этого пока прямыми экспериментами не установлена природа первичных продуктов, при рассмотрении радиолитических процессов имеет смысл говорить о первичном химическом взаимодействии радикалов *H* и *OH* между собой и с растворенными веществами, что является причиной образования как молекулярных продуктов H_2 и H_2O_2 , так и продуктов превращения растворенных веществ. Подразделение процессов образования продуктов на реакции *F*, *R*, *E*, а также механизм, предложенный Хайсинским, по нашему мнению, следует рассматривать только как метод сведения баланса по радиолитическим продуктам, поскольку $G(\text{H}_2)$ и $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ изменяются при переходе от одной системы к другой. Эти рассуждения в известной степени могут быть отнесены и к случаям радиолиза при действии α -излучения. В процессах образования первичных радикальных продуктов при ионизации α -лучами и γ - и рентгеновскими нет принципиальной разницы. Различие состоит лишь в плотности ионизации в треке, где в случае радиолиза, вызванного α -лучами, процессы рекомбинации (4) и (5) становятся более вероятными.

Радикалы *H* и *OH* образуются в воде в эквивалентных количествах и могут инициировать протекание как окислительных, так и восстановительных процессов. Наблюдавшееся экспериментальное преобладающее окислительное действие облученной воды, по-видимому, объясняется, во-первых, тем, что «действующая» концентрация радикалов *OH* и *H* различна вследствие различия распределения этих радикалов в треке ионизирующей частицы * и, во-вторых, тем, что имеет место различие в реакционной способности радикалов *H* и *OH*. Долгое время исследователи не учитывали эффекта обратной реакции, возрастающего по мере увеличения дозы излучения, а достижение равновесия между исходными веществами и продуктами их превращения в ряде систем (например, нитрат, нитрит⁸²) приписывали определенному окислительно- восстано-

* Необходимо отметить, что в ранних исследованиях по растворам, насыщенным воздухом, при оценке окислительных свойств облученной воды не учитывалось, что O_2 , являясь энергичным акцептором атомов *H*, способствует уводу из реакции восстановительной компоненты радиолиза воды и тем самым предотвращает восстановление других растворенных веществ^{2, 5}.

вительному потенциалу облученной воды ($+0,96\text{ V}$)². Предполагалось, что существует обратимое равновесие между количеством атомов водорода и радикалов OH .

Такое представление исключает возможность образования продуктов восстановления, потенциал которых лежит отрицательнее потенциала $+0,95\text{ V}$. Кроме того, оно не согласуется с экспериментальными наблюдениями о превращении ряда веществ (например, краситель метиленовой голубой), способных окисляться и восстанавливаться в условиях отсутствия конкурирующих акцепторов (кислорода)². Применяя электроды, обладающие избирательной чувствительностью, благодаря отсутствию обратимого равновесия между окислительной и восстановительной компонентами продуктов радиолиза воды удается получить значения величин окислительно-восстановительных потенциалов, создаваемых продуктами превращения каждой из этих компонент^{83, 84}. Оказалось, что потенциал платинового электрода в облученной $0,8\text{ N H}_2\text{SO}_4$, соответствующий появлению продуктов превращения атомов H , близок к нулю против нормального водородного потенциала⁸³.

Было показано^{74, 76, 83–86}, что при уводе одного из радикалов, например H , каким-либо акцептором выход превращения другого вещества, являющегося акцептором сопряженного радикала (OH), увеличивается. Отсутствие обратимого равновесия между продуктами окисления и восстановления какого-либо акцептора (как, например, в случае системы нитрат — нитрит), всегда приводит к тому, что соотношение концентраций его окисленной и восстановленной формы зависит от условий проведения эксперимента. Уменьшение выхода накопления продуктов со временем облучения в таких системах объясняется возрастанием скорости обратных процессов. Было показано, что с введением сопряженных акцепторов можно полностью подавить обратные процессы, причем выход превращения одного из них достигает величины, эквивалентной использованию продуктов превращения всех радиолизированных молекул воды⁷⁵. Остановимся теперь на реакционной способности радикальных продуктов радиолизированных молекул воды.

2. КОНЦЕПЦИЯ О РАДИКАЛЬНЫХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТАХ РАДИОЛИЗА ВОДЫ

А. РАДИКАЛЫ OH КАК ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОМПОНЕНТА РАДИОЛИЗА

Радикалы OH , как уже отмечалось, очевидно, образуются при диссоциации H_2O^+ на H^+ и OH за счет гидратации положительного иона водорода, поскольку время, необходимое для протекания этого процесса, по расчетам авторов работы⁴⁶, значительно меньше, чем время, требующееся для нейтрализации H_2O^+ *. В облученной воде радикалы OH прямыми методами пока не обнаруживаются. Имеется, однако, ряд работ^{89–91} по радиолизу замороженных водных растворов, где при помощи метода э. п. р. и люминесцентного анализа удалось установить наличие промежуточных продуктов, существующих ниже температур -160° (один тип радикалов) и -120° , причем в ряде случаев, как можно предположить, наблюдались радикалы OH ^{36, 90, 92}. Однако точно идентифицировать радикалы OH по этим спектрам пока не удалось. В работе⁹³ описана попытка получить спектр э. п. р. радикала OH при фотолизе водного раствора H_2O_2 . Приведенный в этой работе вывод относительно

* По мнению авторов работ^{87, 88} в сильно кислой среде H_2O^+ может существовать продолжительное время (до 10^{-10} – 10^{-11} сек.), как, впрочем, и H_2O^- в щелочной. Эти ионы могут вступать в реакции с растворенными веществами, если концентрация последних достаточно велика.

идентификации спектра ОН вряд ли можно признать однозначным в силу того, что радикалы ОН легко вступают в реакцию с H_2O_2 , образуя при этом HO_2 . Спектр последнего накладывается на спектр ОН. Только в 1959 г. при помощи метода э. п. р. в облученном льду был идентифицирован радикал ОН и изучена кинетика его превращения в области температур 77—108° К^{94, 95}.

Радикалы ОН способны, рекомбинируя между собой, образовывать перекись водорода, стационарная концентрация которой не может превысить 10^{-3} M ⁹⁶. Обнаружено, что с увеличением рН раствора от ~0 до 12 $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ падает в случае облучения рентгеновскими лучами в 2,5—3 раза⁹⁷. Согласно работам^{98, 99}, резкое падение концентрации H_2O_2 наблюдается при рН ~2,5, а при рН ~12 концентрация H_2O_2 несколько возрастает. Это явление приписывается возможности диссоциации радикала ОН на O^- и H^+ в этих условиях и уводу его из обратной реакции окисления перекиси (6). На возможность диссоциации радикалов ОН в щелочной среде и устойчивость O^- при рН — 13,9 указывается также в работах^{100–103}. Методом э. п. р. в случае замороженных растворов нитрата удалось обнаружить, что при переходе от щелочных растворов (1 и 0,1 M NaOH) к нейтральным наблюдается исчезновение одного и появление другого радикала, что может соответствовать процессу:



Оба эти радикала (I) и (II) могут существовать только при температурах $\leq -160^\circ$ ¹⁰⁴.

Наряду с общепринятой концепцией о судьбе свободного гидроксила при радиолизе воды — процессе их димеризации с образованием перекиси водорода — необходимо учитывать также возможность диспропорционирования радикалов ОН на H_2O и O_2 ¹⁰⁵. Казарновский с сотрудниками, употребляя в качестве источника свободных гидроксильных радикалов озонид калия, показали, что процесс диспропорционирования ОН в водных растворах должен играть более существенную роль, чем процесс димеризации.

Радикалы ОН обладают большим сродством к электрону (свободная энергия = 40 ккал^{106, 107}) и вследствие этого могут выступать в качестве окислителя. Энергия сродства к электрону плюс энергия сольватации = 147,6 ккал¹⁰⁸. Это может служить объяснением радиолитического окисления, например, ионов галоидов * Cl^- , Br^- , I^- солей четырехвалентного урана^{111–117}, двухвалентного олова^{117–119}, двухвалентного железа^{120, 121}, кислородсодержащих ионов, таких как SeO_3^- , TeO_3^- , AsO_2^- , NO_2^- , PO_3^{5-} ^{122–127}, газов, растворенных в воде, CO , NH_3 , H_2S , N_2O , N_2 ^{128–132} (см. табл. 1) и большого ряда органических соединений (спиртов, кислот, кетонов, альдегидов, ароматических соединений и т. д.). Окислительная способность радикалов ОН определяется окислительно-восстановительным потенциалом системы и зависит от кислотности среды. Можно отметить, что с ростом рН окислительная способность радикалов ОН падает (например, ^{132–135}).

В ряде случаев (радиолиз растворов солей закисного железа, красителя метиленового голубого и т. д.) было обнаружено, что в области изменения рН от 2 до 3 наблюдается резкое падение выходов превращения веществ, обусловленное снижением окислительного действия радикалов ОН^{111, 136, 137}. Примерно этому же интервалу изменения рН соответствует возрастание восстановительной способности радикалов Н (на-

* Реакция обычных радикалов ОН с Cl^- сопровождалась бы увеличением свободной энергии (17 ккал/моль), поэтому предполагалось, что в этой реакции участвуют возбужденные радикалы ОН^{106 109 110}.

пример, в работе¹³⁴). Поскольку действие этих двух радикалов, как можно заключить, является противоположным, а в растворах всегда образуются оба радикала, то, возможно, во всех приведенных случаях кажущееся снижение окислительной способности ОН и восстановительной Н имеет одну природу. Интересно было бы в дальнейшем рассмотреть этот вопрос на большом числе систем с исключением действия сопряженного радикала в каждом конкретном случае.

По мнению ряда исследователей, радикалы ОН по отношению к сильным окислителям могут обладать восстановительными свойствами. Так, Хайсинский и Лефор считают¹³⁸, что восстановление Ce^{4+} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ¹³⁸⁻¹⁴⁰ происходит при взаимодействии ОН с этими ионами. Однако следует иметь в виду, что для таких соединений восстановление не вызывается прямым воздействием радикалов ОН, а обусловлено образованием и разложением промежуточных соединений перекисного типа, возникающих в результате присоединения гидрокислов к этим ионам¹³¹. Доказательством тому служит установленный факт, что признаки участия радикалов ОН в процессах восстановления характерны только для класса соединений, способных давать высшие кислородные соединения.

Б. УЧАСТИЕ АТОМОВ Н В РАДИОЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Атомы Н, образующиеся в водных растворах в результате реакции (1 г), а в кислой среде и по реакции^{53, 141}:



способны к восстановлению ряда веществ (см. табл. 1 и 2).

Имеются все основания предполагать, что атомарный водород (радикал Н) в конденсированной фазе находится в гидратированном состоянии, т. е. в виде H_3O . Для оценки поведения радикала Н следует также иметь в виду способность атома водорода образовывать водородные связи. Это может послужить причиной быстрого перемещения радикалов Н и ОН в объеме по так называемому механизму эстафетной передачи активных частиц, чем можно объяснить отсутствие спектра э. п. р. от атомов Н и от радикала ОН в облученных замороженных водных растворах при низких температурах (выше -196 и -160°), когда диффузия радикалов затруднена¹⁴². Лишь сравнительно недавно методом э. п. р. удалось обнаружить атомы Н в чистой замороженной воде при температуре жидкого гелия³⁵. В замороженных растворах кислородсодержащих кислот дублет, принадлежащий Н, может наблюдаться при более высоких температурах³⁷⁻³⁹. В жидкой фазе пока не предпринимались попытки прямых наблюдений каким-либо методом за радикалами Н в силу того, что их стационарная концентрация при облучении весьма мала.

Изучая снижение электрохимического потенциала гладкого платинового электрода в подкисленной облученной воде, Залкинд и Веселовский предположили, что это явление связано с установлением окислительно-восстановительного потенциала, соответствующего определенной концентрации атомов Н в растворе^{83, 84, 143}. Приняв период существования атомов Н в воде порядка нескольких минут, можно оценить стационарную концентрацию атомов Н в объеме, которая равна $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ ¹⁴³, в присутствии акцептора окислительной компоненты (щавелевой кислоты) в растворе стационарная концентрация Н в несколько раз выше. Однако такой вывод для случая жидких растворов при обычных температурах не согласуется с имеющимися представлениями о диффузионной картине трека ионизирующих частиц и реакции рекомбинации атомов Н. На основании результатов изучения индуцируемого γ -лучами изо-

топного обмена между H_2 и D_2 в водных растворах, предполагая, что скорости процессов



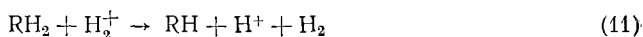
в жидкой фазе такие же, как и в газовой, Фридман и Цельтман¹⁴⁴ оценили стационарную концентрацию атомов H , которая при мощности дозы $10^{18} \text{ eV/cm}^3 \text{сек}$ равна $2 \cdot 10^{-8} \text{ M}^*$. Это значение стационарной концентрации H , по нашему мнению, более соответствует действительности, хотя предположение об идентичности констант скоростей процессов (A) и (B) в газовой и жидкой фазе является значительным упрощением.

Отмеченное выше снижение электрохимического потенциала платинового электрода в облученной кислоте может быть обусловлено накоплением в растворе молекулярного водорода и созданием при этом пересыщения или накоплением в растворе промежуточных продуктов (образование которых, возможно, связано с судьбой атомов H), существующих сравнительно продолжительное время.

Атомы водорода участвуют в реакциях рекомбинации между собой и с радикалами OH , образуя при этом H_2 и H_2O . При действии плотно ионизирующего излучения (например, α -частиц) на воду и водные растворы G_{H_2} остается практически постоянным, независимо от состава раствора в области средних значений концентраций. Это обусловлено высокими значениями локальных концентраций радикальных продуктов в треке. В случае γ -излучения введение акцепторов атомов H в облучаемую воду в сравнительно небольшом количестве, обеспечивающем конкуренцию за атомы H в процессе рекомбинации $\text{H} + \text{H}$, может резко снизить G_{H_2} ⁷⁵. В присутствии сопряженного акцептора радикалов OH выход превращения акцептора атомов H увеличивается и сохраняется постоянным в большом интервале доз за счет уменьшения возможности рекомбинации H с радикалами OH ⁷⁵ и обратных окислительных процессов^{73, 86, 132, 137}. В этом случае G_{H_2} практически не меняется, по сравнению с G , в отсутствие акцептора OH , если концентрация акцептора атомов H обеспечивает увод последних из реакции рекомбинации $\text{H} + \text{H}$, т. е. равна или больше $\sim 1 \text{ M}$.

Восстановительное действие атомов H определяется реакционной способностью акцептора атомов H , а также зависит от pH среды, в которой протекает реакция. Необходимо, однако, учитывать при этом зависимость реакционной способности растворенного вещества от pH раствора, которая может быть более резко выраженной, чем для атомов H , и перекрывать последнюю как, например, в случае восстановления бихромат-иона^{123, 135}. С увеличением pH раствора восстановительная способность атомов H возрастает (см., например,¹⁴⁵⁻¹⁴⁷).

Некоторые исследователи¹⁴⁸ приписывают окислительные свойства атому H в кислых растворах. Вейс, например, полагает, что в кислой среде атомы H , существующие в виде H_2^+ , участвуют в реакциях окисления иона двухвалентного железа и органических соединений по схеме:



Серьезным подтверждением гипотезы об окислительном действии атомов H могут служить результаты работ¹⁴⁹⁻¹⁵¹. Получая атомарный водород при электрическом разряде в H_2 и пропуская струю газа, содержащего H , в кислые растворы Fe^{2+} и Fe^{3+} , авторы этих работ изу-

* Эффективный период жизни атомов H в этих условиях, согласно их оценки, равен 0,2 сек.

чали кинетику окислительных и восстановительных реакций систем $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}^{3+}-\text{H}_2\text{O}$. Однако в этих условиях эксперимента, судя по данным работы ¹⁴⁹, по-видимому, необходимо учитывать возможность участия в реакциях промежуточных продуктов превращения серной кислоты и атомов Н, а не H_2^+ .

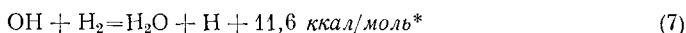
По мнению Котэна, изучавшего окисление фосфита, атомы Н способны окислять ионы фосфита за счет образования связи Н—Н, которая является более прочной, по сравнению со связью Н—НРО ¹²⁷.

Проблема существования молекулярного иона водорода H_2^+ в кислой среде ($\text{pH}=1-4$) представляет интерес потому, что в этой же области значений рН возможно протекание реакции (7), что связано, таким образом, «с преобразованием» радикалов ОН в атомы Н и участием последних в реакциях окисления, например, ионов Fe^{2+} ¹³⁶ или восстановления, например, V^{V} , Ce^{+4} ^{82, 134}. Остановимся коротко на этой проблеме.

Аллен и другие ^{152, 153} при изучении кинетики радиолитических реакций в системах, включающих в качестве компонент в различных комбинациях H_2O , H_2 , O_2 , H_2O_2 , обобщив ряд исследований, пришли к выводу о существовании двух форм Н, отличающихся по своей химической природе. Атом Н, образовавшийся непосредственно при радиоллизе, представляет собой, по-видимому, скорее сольватированный электрон. В зависимости от рН среды атом Н находится в кислой или в основной форме, что символически может быть выражено следующей схемой:



Сольватированный электрон (H_2O^-) может быть захвачен атомом, молекулой или радикалом, имеющими высокое сродство к электрону (например, O_2 , ОН). При достаточно высоком рН, как полагают авторы работы ⁸⁷, H_2O^- в растворе существует, по крайней мере 10^{-11} — 10^{-10} сек. и может вступать в реакции с растворенным веществом, если концентрация последнего достаточно велика. Атом Н, как полагает Аллен ¹⁴⁴, способен участвовать в одной из реакций (6) и (7), снижающих выход накопления молекулярных продуктов:

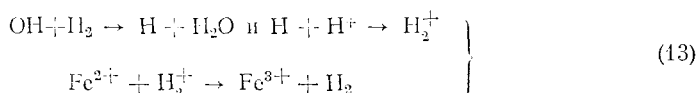
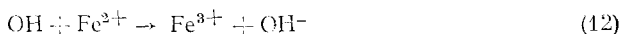


Для второй формы атомов Н, образующихся по реакции (7), характерно, что эти атомы Н, как показывает анализ данных по кинетике реакций в изучавшейся системе ^{152, 153}, реагируют с кислородом охотнее, чем с перекисью водорода, в отличие от атомов Н, образовавшихся непосредственно при радиолитическом распаде молекулы воды. В последнем случае не наблюдается избирательности действия атомов Н по отношению к O_2 и H_2O_2 . Аллен приходит к заключению, что в результате реакции (7), по-видимому, происходит отрыв электрона от молекулы H_2 , а не разрыв связи Н—Н и «атом Н» представляет собой поэтому H_2^+ .

Опыты, поставленные для выяснения удельного веса реакции (7) в процессах окисления фосфита ¹²⁷, иона двухвалентного железа ¹⁵⁵ и восстановления нитрата ¹⁵⁶ в растворах, имеющих рН 0,4; 2-14, соответственно, показывают, что насыщение растворов водородом и даже увеличение давления H_2 над растворами до 180 атм ^{155, 156} практически не влияют на выход превращения упомянутых веществ. Котэн и Долин и Шубин, предполагая, что реакция (7) протекает с большой скоро-

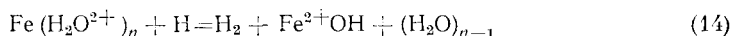
* По данным работы ¹⁵⁴.

стью, пришли к выводу, что атомарный водород, как и OH , способен участвовать в реакциях окисления. Интересно отметить, что пользуясь кинетическим методом исследования и, по-существу, идентичными исходными предположениями, Дейнтон и Хардвик¹⁵⁷ при действии реактива Фентона, являющегося источником радикалов OH , а Шубин и Долин при действии ионизирующего излучения, получили в системах с Fe^{2+} , H_2O_2 , O_2 и H_2 или CO практически одни и те же относительные характеристики скоростей основных реакций. Это могло бы служить указанием на одинаковую кинетическую характеристику радикалов, полученных различными методами. С увеличением давления водорода над раствором от 1 до 180 атм $G(-\text{Fe}^{2+})$ не меняется. Как полагают Шубин и Долин, основные реакции в системе протекают по схеме:



Малое изменение в величине $G(-\text{Fe}^{2+})$ (5%) при переходе от обезгаженных растворов к растворам, насыщенным H_2 , указывает на то, что скорости процессов (12) и (13) близки по порядку величины. К аналогичному выводу можно прийти на основании результатов работы¹²⁹, в которой изучалось окисление Fe^{2+} в растворах $\text{pH } 0,2-3,0$ *, если учесть, что равновесие (2а) сдвинуто вправо. Малая зависимость выхода окисления солей типа Sn^{2+} и Ti^{3+} от кислотности раствора могла бы служить указанием на меньшую вероятность протекания в этих случаях реакции окисления атомами H (по крайней мере в виде H_2^+)^{118, 119}.

Для выяснения вопроса о роли реакции (7) в радиолитическом процессе превращения Fe^{2+} представляет интерес предположение Харта и Лефора^{103, 159}. Они утверждают, что в отличие от газовой фазы, где реакция (7) идет через атомы H , в жидкой фазе, вследствие наличия гидратных оболочек, окислительное действие атомов H (а не H_2^+ непосредственно) можно представить в виде схемы:



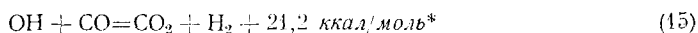
Помимо приведенных примеров, связанных с окислением Fe^{2+} , существуют еще некоторые экспериментальные факты, которые могут быть истолкованы при учете протекания реакции (7) с заметной скоростью и восстановительных свойств атомов H . Так, в кислых растворах ($\text{pH} \geq 1$), насыщенных водородом, выход превращения Ge^{4+} , V^{V} , увеличивается, по сравнению с растворами, насыщенными воздухом^{82, 134}. Однако необходимо иметь в виду, что находящийся в растворах молекулярный кислород, являясь активным акцептором атомов H , может резко изменить процессы радиолитического превращения растворенных веществ (табл. 1). Это влияние растворенного кислорода особенно должно проявляться в случае растворов с относительно низкой концентрацией веществ**.

Обобщая представленные результаты опытов по изучению возможности проявления окислительных свойств атомов H или превращения радикалов OH в атомы H по реакции (7) или сходной с ней реакцией

* По мнению авторов работы¹⁵⁸, окисление ионов двухвалентного железа ионами H_2^+ происходит при pH раствора от 0,4 до 2.

** В свете изложенного имеет смысл делать заключения о роли молекулярного водорода при определении выхода превращения того или иного вещества только в сравнении с результатами вакуумных опытов (или с растворами, насыщенными инертными газами).

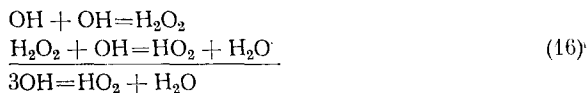
(15), изучавшейся Дейнтоном и Хардвиком¹⁵⁷:



можно указать на недостаточность экспериментальных факторов, безоговорочно подтверждающих эти гипотезы. Все доказательства основаны на результатах кинетического метода исследования сложных систем по начальным и конечным продуктам. Природа промежуточных продуктов пока совершенно не ясна. Не исключена возможность, что в силу некоторых особенностей, выражающихся в способности образовывать «объемистые» гидратные оболочки, ион железа может способствовать передаче возбуждения от молекул H_2O , находящихся в растворе, молекулам, входящим в состав этой гидратной оболочки. Некоторые химические реакции, в том числе и захват электрона от иона двухвалентного железа каким-либо окислителем^{131, 161} могут, возможно, протекать с участием молекул гидратной оболочки.

В. РОЛЬ РАДИКАЛОВ HO_2

Аллен и Шварц на 2-ой Женевской конференции подчеркнули, что одним из больших достижений современной радиационной химии за последние годы являются выводы Харта¹⁶² и Дональдсона и Миллера¹⁶³ о том, что HO_2 можно рассматривать как первичный продукт разложения молекул воды в треке ионизирующей частицы. Этот радикал образуется в случае γ -излучения с выходом 0,02 и при облучении растворов α -частицами полония с выходом 0,25¹⁶³ по реакции взаимодействия трех радикалов OH :



Радикал HO_2 , по-видимому, также может образоваться в растворах, содержащих молекулярный кислород, по реакции⁹⁶:

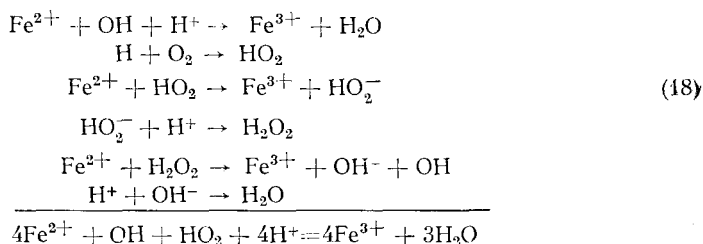


поскольку последний обладает большим сродством к электрону^{**}. Отсюда при изучении механизма превращения веществ в растворах, насыщенных кислородом, как уже отмечалось, необходимо считаться с возможностью протекания реакций с HO_2 . Прямые методы наблюдения за промежуточными радикальными продуктами (э. п. р. и люминесцентный анализ) пока не дают возможности идентифицировать этот радикальный продукт в жидких средах. Однако в твердой фазе этот радикал был обнаружен^{95, 164}. Вид спектра этого радикала аналогичен спектру, наблюдаемому в соли NaO_2 . Радикалы HO_2 в зависимости от pH среды, а также от окислительно-восстановительного потенциала системы, реагируя с растворенными веществами, могут восстанавливать или окислять их. Согласно оценке авторов¹⁰⁸, сумма энергий электронного сродства HO_2 и энергии сольватации HO_2 составляет величину 106—136 ккал. Лефор приходит к выводу, что, если окислительно-восстановительный потенциал системы больше, чем 1,0 V, то HO_2 может участвовать в реакции восстановления, не отличаясь, таким образом, по действию от атомов H, например, в кислых растворах (0,8 N H_2SO_4) Ce^{4+} (¹³, стр. 139, 141). Котэн считает, что в кислых растворах HO_2 окис-

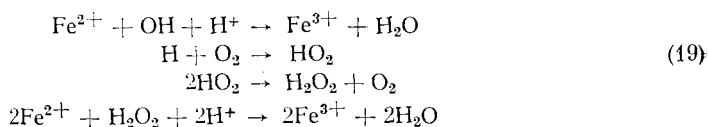
* По данным работы¹⁶⁰.

** По расчетным данным Эванса и Юри¹⁰⁸, энергия сродства O_2 к электрону равна 15,8 ккал (вычислено по соединениям типа KO_2), а сумма энергий сольватации и сродства к электрону для молекулярного кислорода 85,8 ккал.

ляет промежуточный продукт окисления фосфита до фосфат-иона, в то время как в нейтральной среде O_2^- и PO_3^{3-} (HO_2 диссоциирует на O_2^- и H^+ ¹²⁵) не реагируют из-за электростатического отталкивания ионов ¹²⁷. На возможность диссоциации радикала HO_2 указывают наблюдения Пюжо и Долина, которые изучали образование перекиси водорода в водных растворах pH от ~ 0 до ~ 14 ^{98, 102}. Авторы этих работ полагают, что уменьшение выхода перекиси водорода с ростом pH обусловлено переходом радикала HO_2 в более устойчивую ионную форму. Можно отметить, что с увеличением pH растет восстановительная способность радикалов HO_2 (см., например, ^{134, 165, 166}). HO_2 , рекомбинируя, дает перекись водорода и молекулярный кислород, причем в зависимости от pH среды и реакционной способности перекись водорода может выступать и как окислитель, и как восстановитель. По характеру конечных продуктов поэтому трудно определить, действию какого агента (HO_2 или H_2O_2) подвергались те или иные вещества. В ряде случаев, однако, было показано, что HO_2 , по-видимому, не участвует в реакциях окисления. Так, при окислении бензола ¹⁶⁷ и при окислении индигокармина ^{168, 169} было установлено, что HO_2 не принимает непосредственного участия в процессах окисления. Особый интерес представляет выяснение возможности участия этого радикала в процессе окисления ионов двухвалентного железа. По схеме Кренца и Дьюхерста HO_2 должен обладать тремя окислительными эквивалентами и тем самым должен увеличиваться выход окисления железа в присутствии кислорода в растворе в 4 раза по сравнению с условиями, когда кислород отсутствует ^{121 *}.



Однако при окислении ионов двухвалентного железа (растворы дозиметра Фрике) в присутствии кислорода $G(Fe^{3+}) \sim$ в 1,9 раза больше, чем в вакууме. Проскурнин ¹³¹ предложил следующую схему реакций:



В опытах Зансховой и Орехова с растворами Fe^{2+} и O_2 различных концентраций было показано, что уже при $p = 75$ атм $G(Fe^{3+})$ достигает величины ~ 24 экв и сохраняется постоянным при дальнейшем повышении p , до 150 атм, т. е. соответствует полному использованию радикальных продуктов из 12 радиолизированных молекул воды. Разложение динитрата S-(2-аминоэтил)тиуруния в присутствии кислорода под действием γ -лучей Co^{60} происходит с выходом превращения веществ, соответствующим использованию $\sim 8,6$ пар радикалов H и OH при концентрациях акцептора $2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$ М ^{170 **}.

* При этом не учитывается окисление Fe^{2+} атомарным водородом. Окислительные свойства атомов H были доказаны опытами, в которых атомарный водород получался не радиационными методами ^{149 150}. (Прим. редактора).

** Авторы работы ¹⁷⁰ предлагают схему превращения исходного вещества по цепному механизму, что, однако, не объясняет достижения «предельных» значений выхода превращения вещества.

Таким образом, некоторые исследователи предполагают, что окислительная способность радикалов HO_2 реализуется лишь косвенным путем, через образование перекиси водорода, возникающей при рекомбинации этих радикалов.

Подводя итоги обсуждению характеристик промежуточных радикальных продуктов, ведущих радиолитические реакции, необходимо отметить следующее. В силу того, что в настоящее время нет пока прямых экспериментов, подтверждающих существование радикалов H , OH , HO_2 в жидкой фазе именно в той форме, в какой они здесь были представлены, а гидратация радикалов является пока одним из слабо изученных вопросов физической химии, все выводы об их химических характеристиках должны рассматриваться как гипотетические. Дальнейшее развитие радиационной химии, по нашему мнению, будет зависеть от того, насколько хорошо будут изучены промежуточные продукты при помощи сочетания кинетического метода исследования с такими современными методами исследования, как ультрафиолетовая, инфракрасная и радиоспектроскопия, измерения магнитных свойств промежуточных продуктов, электрохимические измерения. Кинетические методы исследования, сами по себе позволяющие получить сведения об исчезновении исходных и накоплении конечных продуктов радиолитического процесса, не могут привести к однозначным выводам о промежуточных стадиях процесса.

Путем обобщения данных по различным системам исследователи стремятся свести все кинетические характеристики превращения веществ в жидкой фазе к характеристикам нескольких (даже быть может какой-либо одной) хорошо изученных реакций для случая газовой фазы. При этом предполагается, что для данной реакции в жидкой фазе характерны те же параметры, что и в газовой фазе. Безусловно, постепенно уточняя, сводя параметры всех радиолитических процессов к одному «стандарту» и постепенно сужая круг неизвестного, в дальнейшем, после того, как будут изучены характеристики этой «стандартной» реакции в жидкой фазе, например $\text{H} + \text{D}_2 = \text{HD} + \text{D}$, как это выбрали Риз и Харт¹⁷¹, можно будет пересчитать относительные константы скоростей в абсолютные.

3. ИОНИЗИРОВАННЫЕ И ВОЗБУЖДЕННЫЕ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ В РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОМ ПРЕВРАЩЕНИИ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

А. ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОГЛОЩЕННОЙ РАСТВОРОМ ЭНЕРГИИ

Если принять, что среднее значение энергии образования одной пары ионов для γ - и рентгеновских лучей составляет величину 32,5 eV, а потенциал ионизации молекулы воды 12,59 eV¹⁷², то видно, что только ~40% поглощенной энергии приходится на акт ионизации. Около 50% поглощенной энергии приходится на акты возбуждения. Из ультрафиолетовой спектроскопии известно, что пары воды поглощают свет в области длин волн 1785—1550 Å и 1392—1000 Å с максимумами поглощения ~1650 и 1350 Å, что соответствует возбуждению связывающего и несвязывающего электрона^{173, 174}. Кроме того, согласно данным метода электронного удара, имеется еще один уровень возбуждения молекулы воды, соответствующий энергии возбуждения 5,6 eV⁴².

Определенное количество энергии уносится электронами, энергия которых меньше, чем первый потенциал возбуждения воды при электронном ударе. На долю этих электронов падает приблизительно 15% поглощенной энергии, по расчетам Плацмана⁶⁰, или ~10%, по другим данным^{59, 175}.

Для возбуждения паров воды (связывающего электрона) при оптическом изучении тратится ~7,5 eV. Если учесть, что для разрыва связи $\text{H}-\text{OH}$ требуется ~5,2 eV⁴², то можно заключить, что в обоих случаях

(возбуждения молекулы до уровней 7,5 и 5,6 eV при соответствующем перераспределении энергии) молекула воды может диссоциировать на H и OH и на каждый акт ионизации приходится, таким образом, около двух актов возбуждения.

Для вовлечения радикальных продуктов в реакции с растворенными веществами необходимо, во-первых, чтобы последние обладали достаточной химической активностью и, во-вторых, чтобы они присутствовали в растворе в концентрации, по крайней мере, превышающей концентрацию радикалов в треке ионизирующей частицы. Концентрация радикалов H и OH, обуславливающих превращение растворенных веществ, зависит от мощности дозы облучения (число частиц в единицу времени) и от плотности ионизации (число ионов на единицу пробега ионизирующей частицы). На примере водных растворов Ce^{III} и Fe^{III} удалось показать, что при действии ускоренных электронов и больших мощностях дозы, достигающих 10^{24} eV/мл·сек, выходы превращения этих веществ изменяются. Это связано с накрыванием треков и увеличением роли процессов рекомбинации радикалов^{176–178}. С уменьшением длины пробега различного вида ионизирующих частиц одной энергии плотность ионизации возрастает и выход рекомбинации радикалов также увеличивается⁴⁸.

Анализ литературных данных по влиянию концентраций растворенных веществ на выход их превращения показывает, что в случае легкого ионизирующего излучения начальный выход превращения веществ увеличивается с возрастанием концентрации реагента в области «средних» концентраций ($\sim 10^{-4}$ — 10^{-1} M) и достигает величин предельных значений $G_{\text{иониз}}$ (ионизированных), соответствующих использованию радикальных продуктов из ионизированных молекул воды. При изучении влияния плотности ионизации на выход превращения ряда растворенных веществ^{13, 179} в области концентрации (10^{-6} — 10^{-2} M), было показано, что для легких видов излучений (γ - и рентгеновские лучи) $G(-\text{H}_2\text{O})$ составляет величину порядка 4,5. Число радиолизованных молекул воды, вовлекаемых в реакции, зависит от pH раствора, как показал Шварц с сотрудниками на основании своих работ^{52, 53} и работ Шулера и Аллена. В нейтральной среде $G(-\text{H}_2\text{O}) = 3,62$, а в кислой ($0,8 \text{ N H}_2\text{SO}_4$) $\sim 4,5$, что связано, по мнению Шварца, с изменением механизма захвата электронов в треке ионизирующих частиц*.

В связи с изложенным представилось целесообразным, по нашему мнению, сопоставить результаты различных исследований по зависимости выходов превращения веществ от их концентрации (табл. 1). Нами при этом предполагалось, что растворенные вещества являются лишь акцепторами того или иного радикала, независимо от того, как трактовался авторами исследований механизм превращения того или иного вещества. На основании данных работ, приведенных в табл. 1, можно сделать несколько важных замечаний:

1. По мере увеличения концентрации растворов выход превращения растворенных веществ сначала растет, а затем в области определенных концентраций (10^{-4} — 10^{-1} M) достигает «предельных» значений (первая «ступенька» на кривой зависимости $G(-Ak)$ от концентрации акцептора) независимо от вида растворенного вещества. В большинстве случаев выход превращения веществ в этой области концентраций колеблется в пределах значений 3—5 экв/100 eV, т. е. соответствует использованию продуктов превращения из ионизированных молекул воды (в табл. 1 величины выходов приведены в молекулах на 100 eV).

* Можно ожидать, вопреки утверждению автора работы¹⁸⁰, что электрические поля ионов также должны влиять на процесс захвата электрона, поскольку введение ионов в раствор (особенно многозарядных) приводит к созданию большой локальной напряженности и вследствие этого изменяет траекторию выбитого электрона.

ТАБЛИЦА 1

Примеры радиолитических процессов окисления и восстановления неорганических соединений в водных растворах

Изучавшаяся система (в скобках—предполагающийся реагент)	Условия опыта	Исследованный интервал концентраций, мол/л^*	Максимальное значение выхода превращения исходного вещества <u>Молекул (или ионов)</u> 100 ev	Ссылки на литературу
$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (OH)	Кислая среда в присутствии O_2	$2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$ ($10^{-4} - 10^{-2}$)	15,6 (15,6)*	136,181—197,80 67,120
$\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ (H)	Кислая среда, без O_2 $\text{pH}=0,8$ (без O_2)	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$ $1 \cdot 10^{-3}$	~ 8 0,07	136,182,155 140,147
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (OH)	$\text{pH}=2,46$ (с O_2)	$2,2 \cdot 10^{-4} - 3,86 \cdot 10^{-4}$	15	198,199
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (H)	$\text{pH}=2 \div 11$ (без O_2)	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$ ($10^{-4} - 10^{-1}$)	1,02 (1,02)	122
Fe^{2+} α , α -дипиридил (OH)	$\text{pH}=0,5 \div 7$ (с O_2)	$2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$	5,4	133
Fe^{3+} α , α -дипиридил (H)	$\text{pH}=12$ (без O_2)		0,95	133
Fe^{3+} o -фенантролин (H)	0,8 N H_2SO_4 $\text{pH} \leq 7$	$1 \cdot 10^{-3}$	15,6	200
	$\text{pH}=0,4 \div 3,5$	$1 \cdot 10^{-3}$	9,4	200,201
	$\text{pH}=6$ (с O_2)	$1 \cdot 10^{-4}$	9,6	201
		$1 \cdot 10^{-4}$	4,0	198
$\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ (H)	0,8—1 N H_2SO_4 в присутствии O_2	$1 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-3}$ ($1 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-3}$)	2,2—2,4 (2,36)	203,199,202,82,204,205
$\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ (OH)	3 M K_2CO_3 (щелочной раствор)	$2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	5,2	140
$\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}$ (OH*)	$\text{pH}=11$	$1 \cdot 10^{-3}$	1,7—1,9	138
$\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}$ (OH)	$\text{pH} \sim 7$	$1 \cdot 10^{-2} - 7$	3,2	109,206—208
$\text{J}^- \rightarrow \text{J}$ (OH)	$\text{pH}=2 \div 11$	$1 \cdot 10^{-5} - 4,5$ ($1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$)	0,66	111,66,109,207,122
$\text{BrO}_3^- \rightarrow \text{Br}_2 + \text{O}_2$ (H)	0,1 N H_2SO_4	$1 \cdot 10^{-7} - 5$ ($1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$)	3 (3)	111,122,112,209
$\text{JO}_3^- \rightarrow \text{J}_2$ (H)	$\text{pH}=12,5$	$6 \cdot 10^{-4}$	2,0	202,210
	$\text{pH} \sim 0$	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	$\sim 1,7$	211,209,202
		$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	$\sim 0,6$	211
$\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ (OH)	4 N HCl , 1 N NaOH	$1 \cdot 10^{-2} - 1$ ($1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$)	0,5; 0,6 ($\sim 0,5$)	118,119
	$\text{pH} \sim 0,1$	$3,6 \cdot 10^{-1}$	0,49	212
$\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^0$ (H)	Слабощелочная среда, вакуум	$1 \cdot 10^{-2}$	$\sim 0,03 - 0,01$	119
$\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ (OH)	1—4 N HCl	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$ ($1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$)	5 (5)	119
	1—4 N H_2SO_4	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$	4,2 (4,2)	119
$\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ (H)	$\text{pH} \sim 0,4$	$1 \cdot 10^{-3}$	2,3	82
$\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ (H)	$\text{pH} \sim 0,4$	$1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$ ($1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$)	1,18 (1,18)	213,82,214
$\text{U}^{4+} \rightarrow \text{U}^{6+}$ (OH)	3 N H_2SO_4	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$ ($2 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}$)	2,0 (2,0)	113—116
$\text{SeO}_3^{2-} \rightarrow \text{SeO}_4^{2-}$ (OH)	$\text{pH}=2 \div 11$	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$ ($1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$)	0,6 (0,6)	122,111
$\text{TeO}_3^{2-} \rightarrow \text{TeO}_4^{2-}$ (OH)	$\text{pH}=2 \div 11$	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$ ($1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$)	0,6 (0,6)	122

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

Изучавшаяся система (в скобках -- предполагающийся реагент)	Условия опыта	Исследованный интервал концентраций, <i>мол/л</i> *	Максимальное значение выхода превращения исходного вещества <u>Молекул (или ионов)</u> 100 ev	Ссылки на литературу**
$\text{AsO}_2^- \rightarrow \text{AsO}_3^-$ (ОН)	pH=2,5; 7 pH=10,5	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$ ($1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$) $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$ ($1 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}$)	1,75; 2,2 (с O_2) (1,75) 3,25; 15 (O_2) (3,25)	124, 111, 122, 215 124
$\text{H}_2\text{PO}_3^- \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$ (ОН)	pH=0,4; 3	$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$ ($5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$)	3,8; 3 (3,8; 3)	127, 216
$\text{PuO}_2^{2+} \rightarrow \text{Pu}^{4+}$ (Н)	0,5 N H_2SO_4	$2,8 \cdot 10^{-5} - 9 \cdot 10^{-3}$ ($1 \cdot 10^{-3} - 9 \cdot 10^{-3}$)	1,7 (1,7)	217, 218
$\text{VO}_2^+ \rightarrow \text{VO}^{2+}$ (Н)	pH ~ 0,4	$3 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$ ($3 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$)	2,7 (2,7)	134
$\text{HClO}_4 \rightarrow \text{ClO}_3 + \text{Cl}^-$	Кислая среда (с O_2 и без O_2)	$1 \cdot 10^{-3} - 8,4$	1,34	127, 219
$\text{NaClO}_4 \rightarrow \text{ClO}_3 + \text{Cl}^-$	pH=5,4 ÷ 4,6 (с O_2 и без O_2)	1—8	~ 2,42	127
$\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NH}_3 + \text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$	pH=4, вакуум	$1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$ ($1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$)	6,8 (6,8)	111, 220
$\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{NO}_3^-$	pH=3,3 в присутствии O_2	$1 \cdot 10^{-3}$	3,5	111
$\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2$ (Н+ОН)	pH=0,3 ÷ 12,3	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-2}$ ($1,5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}$)	5,2 (5,2)	221, 111
$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_2^-$ (ОН)	pH=6,9 ÷ 9,6 (с O_2)	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	1,3 (pH=12,5)	129
$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$ (ОН)	pH=2 ÷ 11 (вакуум)	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 11^{-4}$ ($1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$)	0,91 (0,91)	122, 126, 132
$\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ (ОН)	pH=6 (вакуум)	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	1,6	112
$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$ (Н)	pH ~ 1,5 ÷ 14	$10^{-7} - 5$ ($5 \cdot 10^{-1} - 10^{-2}$); (2—6)	4,4 (2,2; 4,4)	75, 70, 208, 222
Восстановление MnO_4^- (Н+ОН)	pH=0,4 ÷ 12	$7,7 \cdot 10^{-4} - 2,6 \cdot 10^{-1}$	8,5 (pH=0,4); G (—MnVII)	223—226, 205
Восстановление $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Н и ОН)	pH=1 ÷ 12	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$ ($1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$)	3,8	139, 135, 140
	pH ~ 0,4, с O_2	$2 \cdot 10^{-4}$	0,78 (Cr^{3+})	226
$\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ (ОН)	pH=3,5	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	4	128
$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}$ (ОН)	Кислая среда в присутствии O_2	$2,4 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-3}$	большой	111, 25, 130

* В графе 3 в скобках указан интервал (выраженных в *мол/л*) концентраций с наблюдаемым постоянным выходом превращения акцептора, приведенным в графе 4 в скобках.

** Первая литературная ссылка относится к работам, в которых приведены наиболее полные данные.

2. Можно полагать, что достижение предельных выходов превращения растворенных веществ будет происходить тем раньше, чем более реакционноспособно вещество. Неполнота данных по концентрационным зависимостям выходов не позволяет непосредственно наблюдать это явление, за исключением 2—3 случаев. В дальнейшем, располагая набором аналогичных концентрационных зависимостей G ($-Ak$) можно будет, экстраполируя их к кривой для наиболее активного акцептора Н- и ОН-радикалов, оценить, таким образом, чисто химическим путем концентрации радикалов Н и ОН в треке, избежавших рекомбинации.

3. Присутствие в растворе наряду с одним акцептором второго вещества, являющегося также акцептором радикалов, например, молекулярного кислорода, оказывает заметное влияние на выход превращения первого акцептора. В зависимости от типов акцепторов влияние второго акцептора может быть или конкурирующим, или сенсibiliзирующим (об эффекте сенсibiliзации см. табл. 2). Следовательно, для того, чтобы получить сведения о механизме превращения какого-либо акцептора, необходимо учитывать природу насыщающего раствор газа. К сожалению, до недавнего времени исследователи часто не придавали особенного значения присутствию O_2 в растворе.

Из опубликованных данных можно заключить также, что в ряде случаев, особенно в концентрированных растворах и в растворах нескольких веществ, выход превращения реагентов превышает использование радикальных продуктов из ионизированных молекул воды. При этом в области значений концентраций акцепторов радикалов от 1 М и выше выход превращения веществ достигает иногда также предельных значений и равняется 8—9 экв/100 еВ. Некоторые исследователи до недавнего времени такое повышение выхода радиолитического разложения веществ пытались объяснить возрастанием роли эффекта прямого действия излучения на растворенное вещество^{206, 207, 227, 228}. Ряд зарубежных исследователей объяснили это явление также «прямым действием», понимая, однако, под этим термином процесс передачи энергии возбуждения от молекулы воды к молекуле растворенного вещества, т. е. в этом случае речь шла об использовании энергии возбужденных молекул воды. Собственно говоря, под прямым действием излучения следует понимать эффект взаимодействия ионизирующей частицы с молекулой, которое сопровождается возбуждением или ионизацией этой молекулы. В равной мере это относится и к молекуле растворителя, и к молекуле растворенного вещества. Эффект прямого действия прямо пропорционален электронной доле веществ и его следует поэтому учитывать в концентрированных растворах. Для оценки этого эффекта часто пользуются методом замораживания растворов, поскольку при этом скорость диффузии радикалов падает и роль непрямого действия сводится к минимуму. Предполагается также, что распределение первичных продуктов радиолитического разложения воды не зависит от фазового состояния системы (твердое или жидкое). Имеющиеся литературные данные, казалось бы, подтверждают первое предположение. Например, Дюан и Шейер, Бон-Мори обнаружили уменьшение выхода газообразных продуктов^{23, 229} из льда, облученного α -лучами, по сравнению с жидкой фазой. По данным Хайсинского и Лефора¹²⁴, выход окисления арсенита при облучении его замороженных растворов (10^{-2} — 10^{-1} М, -196°) α - и рентгеновскими лучами уменьшается в 2—30 раз, по сравнению с выходом в жидкой фазе. Аналогичное явление наблюдается также при облучении γ -лучами замороженных растворов нитрата^{142, 230, 231}.

Однако даже в замороженных растворах нельзя пренебрегать диффузией промежуточных продуктов и возможностью прохождения радикальных реакций, зависящей, как показывают исследования, от температуры замороженной системы. Лефор обнаружил, что при облучении

льда рентгеновскими лучами H_2O_2 практически не обнаруживается от -196 до -120° . При дальнейшем повышении температуры (до -4°) $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ незначительно, а при переходе к жидкой фазе (0°) резко возрастает²³². Во всех цитированных работах выход превращения веществ определяется после размораживания растворов, вследствие чего во время размораживания могли происходить процессы диффузии и рекомбинации радикальных продуктов и тем самым в «оценку» эффекта прямого действия вносилась принципиальная погрешность. Кроме того, рядом методов (радио- и оптической спектроскопии) непосредственно в условиях низкой температуры было обнаружено, что в замороженных водных растворах образовавшиеся радикалы Н и ОН и, возможно, HO_2 могут свободно перемещаться при температурах -196° (Н) и от -160° до -120° (ОН и HO_2) * и вступать в реакции между собой или с растворенными веществами^{90***}.

Было обнаружено, что более громоздкие радикалы, образовавшиеся из растворенных веществ, быстро исчезают при более высокой температуре (от -70 до -90°)^{104, 142, 231}. Следует отметить, что метод замораживания растворов даже при анализе продуктов превращения (в условиях сохранения той же температуры, при которой проводилось облучение) может оказаться пригодным для «оценки» эффекта прямого действия излучения только при том условии, если при замораживании растворов их структура не изменяется.

Повышение выходов превращения растворенных веществ в концентрированных растворах следует объяснять, по нашему мнению, тем, что в этом случае в реакциях наряду с радикальными продуктами, образующимися из ионизированных молекул воды, участвуют и возбужденные.

Как уже говорилось, в среднем на акт ионизации приходится два акта возбуждения. Очевидно, что при создании определенных условий можно осуществить направленную передачу энергии возбуждения молекул растворителя растворенным веществам и тем самым повысить эффективность действия излучения на растворенные вещества.

Поглощенная молекулами воды энергия возбуждения может передаваться растворенным веществам различными путями: 1) при непосредственном столкновении возбужденной молекулы воды с молекулой растворенного вещества, 2) посредством передачи кванта энергии (испускания и поглощения), 3) путем резонансной передачи и т. д.

Первый путь передачи энергии возможен вследствие того, что образовавшиеся при радиоллизе возбужденные молекулы воды находятся в верхнем возбужденном состоянии и за время порядка 10^{-13} сек. могут, не изменяя своей мультиплетности, перейти в нижнее возбужденное состояние. В нижнем триплетном возбужденном состоянии молекулы существуют, согласно оценке авторов работы⁵⁹, значительное время (для ряда веществ время жизни может достигать 1 сек.). За этот период такие молекулы, диффундируя и сталкиваясь с молекулами растворенного вещества, могут передать энергию возбуждения растворенным веществам и тем самым вызывать их превращение. Некоторые исследователи (например,^{206, 208}) эффект возрастания выходов превращения

* В работе⁹⁰ Матесон и Смолер ошибочно приписывают наблюдавшиеся спектры связанному атомарному водороду (величина сверхтонкого расщепления ~ 30 гаусс) и радикалу ОН. Спектр свободного атомарного водорода (расщепление между линиями дублета ~ 500 гаусс³⁷), как показано в работе³⁶, в чистом льду исчезает при температурах ниже -196° . Из сопоставления ряда работ^{91-95, 233-235} можно заключить, что полученный спектр⁹⁰, весьма вероятно, обусловлен присутствием радикалов ОН и HO_2 .

** Авторам работы⁹⁵ путем постепенного повышения температуры образца удалось обнаружить последовательное исчезновение линий дублета ($g = 2,008 \pm 0,002$), обусловленного присутствием радикала ОН при 100°K и одиночной широкой линии ($g = 2,08$) радикала, идентифицированного как НО при 145°K .

веществ в концентрированных растворах объясняют именно за счет столкновения возбужденных молекул растворителя с молекулами растворенных веществ. Для резонансной передачи энергии возбуждения от одной молекулы растворителя к другой требуется время порядка 10^{-13} сек.⁷⁸ Резонансная передачи энергии (связана с передачей энергии электронного возбуждения) может осуществляться на расстоянии до 50 Å.

Перечисленные пути передачи энергии возбуждения от молекул растворителя молекулам растворенных веществ не связаны в конечном счете с диссоциацией молекулы на радикалы Н и ОН и вследствие этого не могут, по нашему мнению, объяснить влияния добавок в растворах каких-либо веществ — акцепторов радикалов на выход их превращения. Между тем некоторые добавки существенно (в несколько раз, иногда и на несколько порядков) оказывают влияние на выход превращения исследуемых веществ — акцепторов радикалов, уменьшая или увеличивая его (табл. 2). Поразительная особенность сенсibiliзирующего действия вводимых добавок заключается в том, что оно проявляется в растворах, содержащих добавки в количестве $\sim 10^{-4}$ моль/л. Изменение вязкости, температуры раствора в этом случае не влияет на величину предельного выхода превращения какого-либо акцептора радикалов.

По нашему мнению, хорошим объяснением отмеченных эффектов может служить гипотеза Воеводского²³⁶ о том, что передача энергии возбуждения в водных растворах может осуществляться по каналам водородных связей или по механизму эстафетной передачи активных частиц.

Время, необходимое для передачи энергии, определяется, очевидно, устойчивостью возбужденной молекулы воды (на разрыв связи Н—ОН) и должно, по-видимому, составлять величину $\sim 10^{-13}$ сек. Интересной особенностью механизма Воеводского направленной передачи энергии по «цепочке», в концах которой расположены сопряженные акцепторы (в терминах теории сопряженных акцепторов Проскурнина), является то, что радикалы Н и ОН, образовавшиеся из одной возбужденной молекулы воды, появляются, как можно себе представить, в двух разных точках объема раствора. Из всей совокупности цепочек для передачи возбуждения в силу большой вероятности образования молекулами воды различных комбинаций водородных связей выбирается именно та цепочка, в концах которой находятся акцептор Н- и акцептор ОН-радикалов (сопряженные акцепторы). Таким образом, один из сопряженных акцепторов может, находясь на значительном расстоянии от другого*, облегчить ввод сопряженного водного радикала в реакцию с его акцептором. Вследствие этого становится ясным, почему малая концентрация одного из сопряженных акцепторов столь эффективна в процессе превращения другого и дальнейшее повышение содержания первого акцептора в растворе не вызывает изменений в выходе превращения второго.

Можно полагать, согласно Проскурнину¹³¹, что в растворах происходит направленная передача энергии возбуждения от молекулы воды из глубины раствора к молекуле воды, входящей в состав гидратной оболочки какого-либо акцептора радикалов. При этом предполагается, что такая направленная передача энергии осуществляется вследствие того, что электронные уровни молекул воды смещены под влиянием сил взаимодействия и уменьшаются в направлении к молекулам растворенных веществ. По этому механизму возбужденная молекула воды, образовавшаяся в гидратной оболочке, диссоциирует под влиянием сил гидролизованного иона-акцептора на радикалы Н и ОН, которые затем вступают с ним в реакции.

* Расстояние, очевидно, определяется вероятностью образования системы водородных связей через молекулы воды при данной концентрации акцепторов радикалов в цепи: акцептор радикалов Н... акцептор радикалов ОН, именно той цепи, по которой может произойти передача энергии.

ТАБЛИЦА 2

Характеристики некоторых сопряженных радиационнохимических реакций

Тип реакции и условия ее протекания	Сопряженные акцепторы		Выход накопления молекул / 100 ev	Число превращенных молекул H ₂ O	Примечание: увеличение выхода по сравнению с условиями, когда отсутствует один из сопряженных акцепторов	Ссылки на литературу
	атомов Н	радикалов OH*				
Восстановление ионов Ce ⁴⁺ в присутствии воздуха 0,1 N H ₂ SO ₄	Ce ⁴⁺ ($\sim 3 \cdot 10^{-4}$)	Бензол (0,02) уксусная кислота ($2 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$)			~в 2,3 раза больше чем без акцепторов	202
Восстановление ионов Ce ⁴⁺ в присутствии NO ₃ ⁻ и TI ⁺ 0,8 N H ₂ SO ₄	Ce ⁴⁺ ($4 \cdot 10^{-4}$) NaNO ₃ (0,5)	TI ⁺ ($2 \cdot 10^{-3}$)	11	11		228
Восстановление ионов Ce ⁴⁺ 0,8 N H ₂ SO ₄	Ce ⁴⁺ ($10^{-4} - 10^{-2}$)	Бензол (10^{-5})	8,2	8,2	в 3,4 раза	82
Восстановление TI ³⁺ 0,8 N H ₂ SO ₄	TI ³⁺ ($1 \cdot 10^{-3}$)	Бензол (10^{-5})	8,1	8,1	в 3,5 раза	82
Восстановление ионов Cr ⁶⁺ 0,8 N H ₂ SO ₄	Cr ₂ O ₇ ²⁻ ($1 \cdot 10^{-3}$)	Бензол (10^{-5})	8,2	8,2	в 3,4 раза	82
Разложение АЭТ** в нейтральных растворах в присутствии O ₂	O ₂ (H ₂ O ₂ → HO ₂)	АЭТ	~18	9	в 2 раза	170
Окисление ионов Fe ²⁺ в кислой среде (0,8 N H ₂ SO ₄) в присутствии кислорода	(p _{O₂} = 70—150 атм)	Fe ²⁺ (0,001)	~23	11,5	~в 3 раза	137
Восстановление С (NO ₂) ₄	C (NO ₂) ₄ ($4,2 \cdot 10^{-3}$)	Этиловый спирт 1—80%	5,85	5,85	в 1,6 раза	136
Окисление аммиака в присутствии кислорода pH=11	O ₂ (из воздуха)	NH ₃ → NO ₂ ⁻ (0,15)	1,3 (6,8 экв)	6,8	без O ₂ реакция не идет	129,245
Обесцвечивание красителя метиленового голубого (окисление)	Fe (NO ₃) ₃ ($2,4 \cdot 10^{-4}$)	Краситель метиленовый голубой ($2,4 \cdot 10^{-4}$)	3,9	7,8	~в 100*** раз	242
Обесцвечивание красителя метиленового голубого (восстановление)	Краситель метиленовый голубой $2,2 \cdot 10^{-4}$	Глюкоза, бензоат натрия, этиловый спирт (0,5)	5,2	10,4	~в 10 раз	242,247,248
Окисление лейкоформы красителя индиго в присутствии нитрата	NaNO ₃ (1)	Лейкофир ($2 \cdot 10^{-3}$)	5,0	10	в 10 раз	74
Восстановление нитрат-иона в присутствии глюкозы и глицерина	NaNO ₃ (2)	Глицерин, глюкоза ($1 \cdot 10^{-2}$) (1 M KOH)	6	12	в 2,6 раза	75,86
Восстановление U ⁶⁺ $5 \cdot 10^{-3}$ M в кислой среде	UO ₂ ²⁺ → U ⁴⁺	Глицерин, глюкоза (0,5)	5	10	в 20 раз	249
Образование нитрит-ионов при окислении аммиака и восстановление нитрата натрия	NaNO ₃ (1)	NH ₃ (0,15) (KOH—1)	6 3	10,5	в 2,3 раза	245

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Тип реакции и условия ее протекания	Сопряженные акцепторы		Выход накопления молекул 100 ev	Число п свращенных молекул H ₂ O	Примечание: увеличение выхода по сравнению с условиями, когда отсутствует одна из сопряженных акцепторов	Ссылки на литературу
	атомов Н	радикалов OH*				
Окисление лейкооснования метиленового голубого pH≤2	NaNO ₃ (1)	Лейкооснование метиленового голубого (2·10 ⁻³)	9	12	в 12 раз	76
Окисление лейкооснования малахитового зеленого в присутствии кислорода	O ₂	Лейкооснование (1·4·10 ⁻²)	4,7	9,4	без O ₂ реакция практически не идет	250
Восстановление красителя метиленового голубого 22,9 N H ₂ SO ₄	Краситель метиленовый голубой (1,6·10 ⁻⁴)	Этиловый спирт (0,5)	3,4	3,4	реакция не идет	141,251
Окисление красителя индигокармина в присутствии кислорода, 1 N H ₂ SO ₄	O ₂ (P _{O₂} = 70 атм)	Индигокармин (2·10 ⁻⁴)	12	12	в 1000*** раз	168
Восстановление красителя индигокармина до лейкооснования 1 N H ₂ SO ₄	Краситель индигокармин (2·10 ⁻⁵)	H ₂ C ₂ O ₄ (0,5)	1,7	3,4	в 17 раз	168
Окисление красителя pH~4	Нитрат натрия (1)	Индигокармин (2·10 ⁻⁵)	2	4	в 200 раз***	168
Восстановление Fe ³⁺ , pH=3	Fe ³⁺ (10 ⁻²)	Глицерин (1), глюкоза (1)	10—12	10—12	в 20 раз	252
Восстановление UO ₂ ²⁺ и окисление U ⁴⁺ 0,8 N H ₂ SO ₄	UO ₂ ²⁺ (5·10 ⁻³)	UO ₂ ²⁺ (5·10 ⁻³)	4	4	—	253

* Концентрации выражены в мол/л

** АЭТ—Динитрат S-(2-аминоэтил) тиурония.

*** Приведено значение увеличения выхода в условиях, при которых подавляется обратная реакция.

При радикальном способе передачи энергии возбужденных молекул воды необходимо учитывать эффект ячейки Франка—Рабиновича²³⁷, причем радикалы Н и ОН в этой ячейке существуют, как можно полагать, приблизительно 10^{-13} сек.²³⁸ (время одного колебания). Поэтому для подавления процесса рекомбинации радикалов Н и ОН необходимо, чтобы акцептор радикалов в растворе присутствовал в большой концентрации²³⁸.

По данным Фейерстона²³⁹ в парах воды выход радикалов Н и ОН составляет 11,7 на 100 еВ поглощенной энергии. В условиях газовой фазы исключено проявление эффекта ячейки Франка—Рабиновича и рекомбинация Н и ОН менее вероятна, вследствие чего $G_{\text{Н, ОН}}$ соответствует предельному значению выхода разложения молекулы воды $G(-\text{H}_2\text{O}) \sim 12$.

Б. КОНЦЕПЦИЯ М. А. ПРОСКУРНИНА О СОПРЯЖЕННЫХ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Условия для подавления процесса рекомбинации Н и ОН в жидкой фазе, согласно Проскурнину с сотрудниками⁸⁶, достигаются при одновременном введении в раствор двух сопряженных акцепторов Н и ОН-радикалов*, причем концентрация одного из них может на 2—4 порядка отличаться от концентрации другого. Предполагается, что действие сопряженных акцепторов состоит в том, что в их присутствии для образовавшихся в результате «развала» возбужденной молекулы воды радикалов Н и ОН появляется возможность преодолеть эффект ячейки и вступить в реакцию с растворенными веществами. Опыты, поставленные на ряде систем сопряженных акцепторов, показали, что при изменении концентрации одного из сопряженных акцепторов (концентрация другого, очевидно, должна быть не ниже концентрации радикала в треке) достигаются значения выходов превращения веществ при меньших концентрациях первого акцептора по сравнению с теми же величинами выходов превращения акцептора, полученными в условиях, когда сопряженные акцепторы не вводились⁷⁵.

В этой связи необходимо отметить также и то обстоятельство, что введение сопряженных акцепторов в первую очередь, по-видимому, должно обеспечивать также увод в реакции радикальных продуктов из ионизированных молекул воды вследствие благоприятных условий для подавления обратных процессов — реакции (4) и (5). Причем в этом случае в зависимости G (акцептора) от концентрации акцептора также проявляются характерные «уровни» постоянных выходов за счет использования радикальных продуктов из ионизированных молекул воды, что изучалось на примере систем глицерин — нитрат, нитрат — глицерин, глицерин (или глюкоза) — метиленовый голубой^{75, 86, 241—246}.

Согласно изложенной концепции, различные по индивидуальным химическим свойствам вещества идентичны в своем радиолитическом поведении как акцепторы радикалов Н и ОН. Вследствие этого предельный выход превращения растворенного вещества не может превысить (если это не цепной процесс) общий выход превращения радиолизованных молекул воды, т. е. 12 ** 74, 131, 137, 168, 242. Приведенная концепция мо-

* Другим путем использования радикальных продуктов из возбужденных молекул воды, обычно рекомбинирующих между собой в силу эффекта ячейки, по-видимому, является повышение температуры облучаемой смеси. Барелко с сотрудниками показал, что с увеличением температуры облучаемой смеси бензол — вода начальная скорость выхода образования фенола возрастает (т. е. возрастает вероятность выхода радикалов из ячейки и увод их в реакции)²⁴⁰. Как и в случае зависимости от концентрации⁷⁵, при температурной зависимости G (превращения акцептора радикалов) не должен превышать использование 12 радиолизованных молекул воды.

** Кларк и Кое еще в 1937 г. изучали действие сопряженных акцепторов. Они пред. полагали, что добавки (бензол, уксусная кислота и др.), забирая энергию активированных молекул воды, способствуют, например, восстановлению Ce^{4+} и 203 .

жет быть, однако, доказана только в случае ее подтверждения результатами анализа как продуктов превращения окислительной компоненты, так и продуктов превращения восстановительной компоненты.

Результаты исследований, проведенных в условиях наличия сопряженных акцепторов, приведены в табл. 2. В этой таблице приведены также данные из работ, в которых изучались процессы превращения некоторых веществ в присутствии ряда органических и неорганических соединений^{66, 82, 170, 202}. Авторы этих работ объясняют свои результаты при помощи различных механизмов, отличных от механизма действия сопряженных акцепторов*.

По нашему мнению, процессы в изучавшихся разнообразных системах хорошо укладываются в общую схему сопряженных радиолитических реакций без каких-либо дополнительных предположений, имеющих частный характер. Правильность этого предположения будет подробнее обсуждена нами на примере системы $Tl^+ - NO_3^- - Ce^{4+}$, изучавшейся Сворским²²⁸. Последний установил, что в сернокислой среде $G(Ce^{3+})$ ($[Ce^{4+}] = 4 \cdot 10^{-4} M$) в присутствии иона таллия (Tl^+) акцептора радикала OH ($[Tl^+] = 10^{-5} - 10^{-2} M$), возрастает примерно в 2,5 раза. Введение нитрата в раствор в достаточно большой концентрации (до 0,5 M) увеличивает $G(Ce^{3+})$ на 3 эквивалента как в присутствии, так и без Tl^+ в растворе [$G(Ce^{3+})$ равен 11 и 5, соответственно]. Образующиеся из NO_3^- ионы нитрита восстанавливают Ce^{4+} до Ce^{3+} . Из симбатного в обоих случаях хода кривых зависимостей $G(Ce^{3+})$ от концентрации NO_3^- Сворский делает вывод о том, что восстановление нитрата протекает независимо от радиолитического превращения ионов Ce^{4+} и Tl^+ . Механизм радиолиза иона NO_3^- сводится к передаче ионам нитрата энергии возбуждения от молекул воды при столкновении, а также от надтепловых электронов²⁵⁴. Возможность участия радикальных продуктов из возбужденных молекул воды в реакции восстановления нитрата Сворским не рассматривается, хотя концентрация акцептора радикалов (NO_3^-) достаточно велика. Сворский утверждает, что образование промежуточных продуктов восстановления и окисления нитрата за счет взаимодействия последнего с H и OH -радикалами и участие этих промежуточных продуктов в восстановлении Ce^{4+} и окислении Tl^+ приводили бы, в конечном счете, к тому же результату, что и действие H и OH на Ce^{4+} и Tl^+ , т. е. к результату, который уже учитывается действием ионизированных молекул воды. Такой вывод неправилен в том отношении, что если нитрат-ион не способен окислить Tl^+ , а таллий — нитрит в силу меньшего потенциала Tl^{2+}/Tl^+ , чем потенциал NO_3^-/NO_2^- , то и промежуточные продукты окисления нитрата не могут сделать этого.

Эффект прямого действия излучения на нитрат-ион в данных растворах (до 0,5 M $NaNO_3$) в соответствии с электронными долями нитрата не превышает 2% (в 0,5 M) от общей поглощенной энергии, причем, как видно из кривой зависимости $G(Ce^{3+})$ от $[NO_3^-]$, наиболее эффективен интервал концентраций до 0,2 N; в дальнейшем кривая приобретает вид, типичный для кривой насыщения. Что касается роли надтепловых электронов в процессе восстановления иона нитрата, то, как уже сказано, их доле соответствует использование приблизительно 10–15% от общего количества поглощенной энергии. Отсюда видно, что такие надтепловые электроны не могут иметь большого удельного веса в реакции восстановления нитрата.

* Например, радикал OH окисляет органическое вещество по реакции $RH + OH \rightarrow H_2O + R$. Радикал R , вступая в реакцию с другим растворенным веществом S , увеличивает таким образом выход превращения последнего по схеме:

$$\left. \begin{array}{l} S + R \\ S + H \end{array} \right\} \rightarrow \text{продукты восстановления (см. например, } ^{148}).$$

По нашему мнению, изучавшаяся Сворским система может рассматриваться как пример действия сопряженных акцепторов атомов Н (Ce^{4+}) и радикалов ОН (Ti^+), в результате которого из возбужденных молекул воды в реакцию восстановления Ce^{4+} вовлекается дополнительное количество атомов Н за счет подавления процесса рекомбинации $\text{H} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O}$. Об этом свидетельствует резкое возрастание $G(\text{Ce}^{3+})$ при введении незначительных количеств Ti^+ (от 10^{-5} М). $G(\text{Ce}^{3+})$ остается постоянным при изменении концентрации ионов таллия от 10^{-5} до 10^{-2} М (ср., например, с системой нитрат—глицерин^{74, 110}), где на $G(\text{NO}_2^-)$ не влияет изменение концентрации последнего в интервале от $5 \cdot 10^4$ до 0,1 М). С введением второго акцептора атомов Н, нитрата, в большей концентрации, чем $[\text{Ce}^{4+}]$ выход превращения последнего увеличивается за счет образующихся ионов нитрита. В 0,5 М растворе нитрата достигается значение $G(\text{Ce}^{3+})$, совпадающее с данными по выходу нитрита*, полученными в присутствии глицерина^{74, 110}, соответствующее связыванию 10,5—11 атомов Н из ионизированных и возбужденных молекул воды.

Приведенная гипотеза о механизме действия сопряженных акцепторов может быть, как уже отмечалось, неоспоримой только в случае подтверждения ее результатами анализа продуктов превращения как окислительной, так и восстановительной компоненты радиолиза воды. В настоящее время имеется ряд работ, где достигнут предельный выход превращения радиолитизованных молекул воды — 12. Так, например, Зансохова и Орехов показали, что при создании определенных условий (высокое давление O_2 над раствором) атомы Н участвуют в образовании продуктов (HO_2 или H_2O_2), способных окислять ионы Fe^{2+} таким образом, что в радиолитических реакциях реализуется ~ 24 окислительных эквивалента (т. е. 12 пар радикалов Н и ОН)¹³⁷. Аналогичная картина наблюдалась ими также и при окислении индигокармина¹⁶⁸.

Предельного выхода превращения веществ, т. е. с участием 12 радиолитизованных молекул воды, можно также достичь в случае радиолиза растворов веществ, являющихся энергичными акцепторами обонх радикалов (Н и ОН), таких как $\text{ON}(\text{SO}_3)^{2-}$ ^{246, 255} или *n*, *n'*-дисульфо- α - α -дифенил- β -пикрилгидразил²⁵⁶.

В. УЧАСТИЕ В РЕАКЦИЯХ ДВУХ ВИДОВ ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

В некоторых случаях и без сопряженных акцепторов также удалось наблюдать предельный выход превращения обычного акцептора одного из радикалов, равный использованию, например, атомов Н и 12 радиолитизованных молекул воды. Так, при облучении одномолярных растворов нитрата γ -лучами Co^{60} при малых мощностях дозы выход нитрита достигает 12 экв/100 еВ, в то время как при обычных мощностях дозы $G_{\text{NO}_2^-} = 8-9$ экв/100 еВ¹⁴². Можно предположить, что время жизни возбужденных молекул воды (~ 4), вступающих дополнительно в реакцию при малых мощностях дозы, в этих условиях достаточно для этого. В области высоких мощностей доз такие молекулы, вероятно, дезактивируются путем соударений друг с другом. Можно прийти к выводу, что в водных растворах образуются два типа возбужденных молекул воды, отличающихся, по-видимому, уровнем и видом возбуждения (диссоциирующих и не диссоциирующих в жидкой фазе на радикалы Н и ОН). Один тип возбужденных молекул воды реализуется в общем случае в высококонцентрированных растворах акцепторов радикала, или в слабokonцентрированных растворах при повышенных температурах^{75, 243, 244}.

* В условиях наиболее эффективной концентрации глицерина ($5 \cdot 10^{-4} \div 0,1$ М) и при $[\text{NO}_3^-] = 0,5-1$ М.

По-видимому, этот вид возбужденных молекул характеризуется тем, что образовавшиеся в момент диссоциации возбужденной молекулы воды радикалы могут разойтись на достаточное расстояние друг от друга и прореагировать с растворенным веществом. Для вовлечения в реакцию второго типа возбужденных молекул воды необходимо, чтобы в растворе присутствовали или сопряженные акцепторы радикалов, или вещества, являющиеся одновременно акцепторами атомов Н и радикалов ОН^{246, 255, 256}. Однако в концентрированных растворах нитрата, акцептора одного из радикалов (атомов Н), как было упомянуто ранее, при облучении их γ -лучами малой* интенсивности¹⁴² удается достичь выходов, также соответствующих использованию приблизительно 12 атомов Н из ионизированных и возбужденных молекул воды.

В литературе, как уже отмечалось, имеются указания на то, что образовавшиеся при радиолизе возбужденные молекулы воды находятся на верхнем уровне возбуждения в течение времени 10^{-13} — 10^{-14} сек., а затем переходят на нижний уровень возбуждения, не изменяя при этом своей мультиплетности. Время жизни возбужденной молекулы воды, находящейся на нижнем триплетном уровне возбуждения, порядка 10^{-8} сек. Сравнительно длительное существование таких молекул, очевидно, способствует их вовлечению в реакции с растворенными веществами.

Возможно также, что незначительное дополнительное взаимодействие, скажем, такое как магнитное, между триплетной возбужденной молекулой воды и растворенным веществом (ионом нитрата) уже становится достаточным, для того чтобы вступить с ним в реакцию в условиях концентрированных растворов и при облучении γ -лучами малой интенсивности. Можно поэтому предположить, что второй тип возбужденных молекул воды представляет собой триплетные. Общее число возбужденных молекул воды, вступающих в реакцию, таким образом, равняется 8.

Подтверждением тому, что возбужденные молекулы воды участвуют в реакциях по радикальному пути, могут служить результаты опытов по измерению выхода «молекулярных продуктов» разложения воды при изменении концентрации акцептора того или иного радикала; в частности, выхода H_2 при изменении концентрации иона нитрата.

Как уже отмечалось (стр. 649), в случае облучения γ -лучами Co^{60} водных растворов выход образования продуктов радикальных реакций в присутствии конкурирующего акцептора находится в линейной зависимости от концентрации акцептора в степени $1/3$. Природа этой зависимости до сих пор четко не выяснена. Общепринято качественное истолкование ее, данное Сворским⁶⁶, которое сводится к тому, что при достаточных концентрациях акцептора радикала в растворе (им изучались насыщенные кислородом растворы Bg^-) акцептор, захватывая радикалы (ОН) в области высокой плотности ионизации, снижает выход их рекомбинации. Сворский приходит к мысли о том, что скорость реакции иона брома с радикалами ОН при этом должна быть связана с средним расстоянием, отделяющим ион брома от областей высокой плотности ионизации.

На основании общих представлений о кинетике реакций в объеме трека можно предположить, что в данном случае скорость процесса образования молекулярного продукта зависит от скорости конкурирующих процессов; при этом произведение констант скоростей основных конкурирующих реакций на соответствующие концентрации реагентов вхо-

* В очень концентрированных щелочных растворах иона NO_3^- , нагретых до ~ 70 — 90° и облученных при обычной (средней) мощности дозы, $G_{NO_2^-}$ достигает, как было обнаружено, также ~ 12 экв/100 еВ.

дит, очевидно, в общее выражение скорости реакции в кубичной зависимости, а условия протекания конкурирующих реакций усреднены. Отсюда скорость реакции $R+R$ зависит от концентрации одного из конкурирующих реагентов в степени $1/3$. В общем виде:

$$G_{R-R} = A + B[Ak]^{1/3}, \quad (a)$$

где B характеризует, очевидно, вероятность реакции акцептора (Ak) с радикальным продуктом R ; A — выход накопления продукта рекомбинации радикалов в условиях, когда акцептор не влияет на образование молекулярных продуктов в треке.

Как показали наблюдения Мальмана на системе $NO_3^- - Br^- - H_2O$ ²⁵⁷, зависимость (a) может сохраняться линейной, т. е. величина B не изменяется в широкой области концентраций, если в качестве аргумента употреблять не концентрацию растворенного вещества, а его активность. Величина A , соответствующая выходу молекулярного продукта в условиях, когда $[Ak]=0$, как удалось установить, зависит от состава, кислотности, температуры раствора^{66, 67}. Можно прийти к выводу, что дальнейшее изучение такого рода зависимостей, в которых удалось обнаружить взаимосвязь химических (активность, pH, температура раствора) и физических (специфика излучения, энергия ионизирующих частиц), с одной стороны, и, с другой — учет физической картины явления взаимодействия ионизирующего излучения с веществом (описываемый изложенными ранее моделями, которые не учитывают химизма радиолитических процессов и в этом их основной недостаток) позволяет разобратся в природе трековых реакций и в радиолитических процессах в целом.

В связи с излагаемым вопросом об участии радикальных продуктов в радиолитических реакциях, образующихся не только из ионизированных, но и из возбужденных молекул воды, интересно остановиться на экспериментах, в которых зависимость $G_{R-R} \sim [Ak]^{1/3}$ изучалась в широком интервале концентраций акцептора радикала (иона нитрата). Нам кажется, результаты, полученные при изучении этой системы, позволяют уже сейчас сделать некоторые выводы о природе химических продуктов, ведущих реакции.

По мере роста концентрации акцептора радикалов в растворе, как уже отмечалось, создаются условия для вовлечения в реакции радикальных продуктов сначала из ионизированных, затем из возбужденных молекул воды. Поскольку распределение радикальных продуктов в этих случаях, очевидно, различно, условия конкуренции процессов $H+Ak$ и $H+H$ с ростом концентрации акцептора изменяются. Этим фактом, очевидно, и объясняется излом кривой описываемой зависимости^{69*}, где наклон отрезков прямых в таком случае должен соответствовать вводу в реакцию атомов H , образующихся из ионизированных (при $[NO_3^-] < 1\text{ M}$ и возбужденных (при $[NO_3^-] > 1\text{ M}$) молекул воды. Прямолинейность отрезка в области высоких концентраций иона нитрата свидетельствует о том, что условия для протекания радикал-радикальных и радикал-акцепторных реакций не изменяются, хотя электронная доля акцептора меняется примерно на 2—1,5 порядка; другими словами, в растворах нитрата концентрации 1÷15,9 M механизм его восстановления сохраняется.

* В пределах ошибки эксперимента наблюдается совпадение экспериментальных данных по выходу водорода Соудена⁶⁹ для случая смешанного облучения $n+\gamma$ с данными для γ и рентгеновского облучения^{70 243} растворов иона нитрата нейтральных и щелочных при температурах 80 и 20° и при изменении мощности дозы облучения примерно на 8 порядков. Этот факт, по-видимому, может служить указанием на то, что протекает именно рекомбинация атомов H , а не каких-либо других продуктов, из которых затем образуются атомы H (скажем, H_2O^- в щелочной среде).

Приведенные здесь довольно подробно данные по радиолизу системы нитрат—вода, одной из наиболее изученных, могут служить указанием на то, что метод построения зависимости G_{R-R} от $[Ak]^{1/2}$ может оказаться в треках различного вида возбужденных молекул воды.

Изложенный в данном обзоре материал показывает, что принятые рядом исследователей трактовки для объяснения радиолитических процессов в настоящее время еще не могут однозначно объяснить накопленные экспериментальные данные по различным радиолитическим процессам.

В направлении исследования радиолитических процессов очень важно то обстоятельство, что радиационные химии за последние годы начинают признавать решающую роль реакций первичных радикальных продуктов радиолиза воды с растворенными веществами. В то же время потерял актуальность вопрос о молекулярном разложении воды.

Одним из коренных вопросов радиационной химии является выяснение роли возбужденных состояний в процессах радиационного превращения и путей передачи поглощенной энергии между молекулами в растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Burton, Ann. Rev. Phys. Chem., **1**, 113 (1950).
2. F. S. Dainton, E. Collinson, там же, **2**, 198 (1951).
3. A. O. Allen, там же, **3**, 57 (1952).
4. J. Weiss, там же, **4**, 143 (1953).
5. E. J. Hart, там же, **5**, 139 (1954).
6. J. E. Willard, там же, **6**, 141 (1955).
7. C. J. Hochanadel, S. C. Lind, там же, **7**, 83 (1956).
8. N. Miller, Revs. Pure and Appl. Chem. (Australia), **7**, 123 (1956).
9. W. M. Garrison, Ann. Rev. Phys. Chem., **8**, 129 (1957).
10. Z. Spurny, Chem. Listy, **51**, 186 (1957).
11. М. А. Проскурнин, Вестник АН СССР, **27**, 98 (1957).
12. M. Haissinsky, Acta chim. Acad. Sci. Hung. **12**, 241 (1957).
13. M. Lefort, Ann. Rev. Phys. Chem., **9**, 136 (1958).
14. Н. А. Бах, П. И. Долин, Вестник АН СССР, **10**, 20 (1958).
15. Z. M. Bacc, P. Alexander, Fundamentals of Radiobiology, London, 1955, стр. 79.
16. Л. Т. Бугаенко, Т. С. Никитина, А. Н. Праведников, Ю. М. Малинский, Химическое действие ионизирующих излучений, Изд. АН СССР, М., 1958.
17. A. Charlesby, A. J. Swallow, Ann. Rev. Phys. Chem., **10**, 289 (1959).
18. P. Curie, M. A. Debierne, C. r., **132**, 770 (1901).
19. W. Ramsay, F. Soddy, Proc. Roy. Soc., **72**, 209 (1903).
20. W. Ramsay, J. Chem. Soc., **91**, 931 (1907).
21. M. Kernbaum, Radium (Paris), **7**, 42 (1910).
22. W. M. Bragg, Phil. Mag., **13**, 333 (1907).
23. W. Duane, O. Scheuer, Radium, **10**, 33 (1913).
24. R. Glocker, O. Risse, Ztschr. phys., **48**, 845 (1928).
25. O. Risse, Ztschr. phys. Chem, **A140**, 133 (1929).
26. H. Fricke, E. R. Brownscombe, Phys. Rev., **44**, 240 (1933).
27. H. Fricke, J. Chem. Phys., **2**, 556 (1934).
28. A. O. Allen, J. Phys. Colloid. Chem., **52**, 479 (1948).
29. W. J. Toulis, U. C. R. L.-583 (1950) Цит. по Nucl. Sci. Abstr. **4**, № 2649 (1950).
30. M. A. Debierne, Ann. Phys., **2**, 115 (1914).
31. O. Risse, Strahlentherapie, **34**, 578 (1919).
32. J. Weiss, Nature, **153**, 748 (1944).
33. F. S. Dainton, J. Phys. Colloid. Chem., **52**, 490 (1948).
34. P. C. Capron, Ann. Soc. Sci. Bruxelles, **55B**, 222—36 (1935).
35. Сообщение фирмы «Varian», Science, **128**, 623 (1958).
36. L. H. Piette, R. C. Rempel, H. E. Weaver, J. M. Flournoy, J. Chem. Phys., **30**, 1623 (1959).
37. R. Livingston, H. Zeldes, E. H. Taylor, Phys. Rev., **94**, 725 (1954).
38. R. Livingston, H. Zeldes, там же, **96**, 1702 (1954).
39. R. Livingston, H. Zeldes, E. H. Taylor, Disc. Faraday Soc., **19**, 166 (1955).
40. D. I. E. Ingram, W. C. Hodgson, C. A. Parker, W. T. Rees, Nature, **176**, 1227 (1955).
41. C. K. Jen, S. N. Foner, E. L. Cochran, V. A. Bowers, Phys. Rev., **104**, 846 (1956).

42. M. N. Mann, A. Hustrulid, J. T. Tate, *Phys. Rev.*, **58**, 340 (1940).
43. L. H. Gray, *Proc. Roy. Soc.*, **A156**, 578 (1936).
44. D. E. Lea, *Brit. J. Radiology Suppl. No 1*, 59 (1947) (Цит. по ¹⁵).
45. D. P. Stevenson, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1453 (1957).
46. F. W. Lampe, F. H. Field, J. L. Franklin, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6132 (1957).
47. W. M. Dale, L. H. Cray, W. J. Meredith, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **A 242**, 33 (1949).
48. M. Burton, J. L. Magee, A. H. Samuel, *J. Chem. Phys.*, **20**, 760 (1949).
49. A. H. Samuel, J. L. Magee, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1080 (1953).
50. L. H. Gray, *J. chimie physique*, **48**, 172 (1951).
51. Y. K. Ganguly, J. L. Magee, *J. Chem. Phys.*, **25**, 129 (1956).
52. H. A. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4960 (1955).
53. H. A. Schwarz, J. M. Gaffry, мл., G. Scholes, там же, **81**, 1801 (1959).
54. M. Burton, K. C. Kurien, *J. Phys. Chem.*, **63**, 899 (1959).
55. D. A. Armstrong, E. Collinson, F. S. Dainton, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1375 (1959).
56. В. Ю. Филиновский, Ю. А. Чизмаджев, Труды I-го Всесоюзного совещания по радиационной химии, М., Изд. АН СССР, 1958, стр. 19.
57. P. J. Dyne, J. M. Kennedy, *Canad. J. Chem.*, **36**, 1518 (1958).
58. J. L. Magee, *J. chim. phys.*, **52**, 528 (1955).
59. M. Burton, W. H. Hamill, J. L. Magee, Химия радиоэлементов и радиационных превращений, М., Изд. Гл. Упр. по исп. атомной энергии, 1959, стр. 509.
60. H. Fröhlich, R. L. Platzman, *Phys. Rev.*, **92**, 1152 (1953).
61. J. Weiss, *Nature*, **165**, 728 (1950).
62. M. Haissinsky, *Disc. Faraday Soc.*, **12**, 133 (1952).
63. M. Haissinsky, M. Magat, *C. r.*, **233**, 954 (1951).
64. A. O. Allen, C. J. Hochanadel, J. A. Ghormley, T. W. Davis, *J. Phys. Chem.*, **56**, 575 (1952).
65. C. J. Hochanadel, там же, **56**, 587 (1952).
66. T. J. Sworski, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4687 (1954).
67. H. A. Schwarz, J. P. Losee, Jr., A. O. Allen, там же, **76**, 4693 (1954).
68. A. O. Allen, R. A. Holroyd, там же, **77**, 5852 (1955).
69. R. G. Sowden, там же, **79**, 1263 (1957).
70. Н. А. Бах, В. И. Медведовский, А. А. Ревина, В. Д. Битюков, Труды I Всесоюз. совещания по радиационной химии, М., Изд. АН СССР, 1958, стр. 45.
71. H. A. Mahlman, J. W. Boyle, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1434 (1957).
72. J. D. Backhurst, G. R. A. Johnson, G. Scholes, J. Weiss, *Nature*, **183**, 176 (1959).
73. М. А. Проскурнин, В. Д. Орехов, Е. В. Барелко, *Усп. химии*, **24**, 584 (1955).
74. В. Д. Орехов, М. А. Проскурнин, В. А. Шарпаты, А. А. Зансохова, Труды I Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 100.
75. В. А. Шарпаты, В. Д. Орехов, М. А. Проскурнин, *ДАН*, **122**, 852 (1958).
76. А. А. Зансохова, В. Д. Орехов, *ДАН*, **125**, 838 (1959).
77. H. Fricke, *Cold Spring Harbor Symposia Quant. Biology*, **3**, 55, (1935) (цит. по *Rad. Res.*, **1**, 53 (1954)).
78. H. A. Dewhurst, A. H. Samuel, J. L. Magee, *Rad. Res.*, **1**, 62, (1954).
79. E. R. Johnson, A. O. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4147 (1952).
80. F. S. Dainton, H. C. Sutton, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1011 (1953).
81. A. O. Allen, *Rad. Res.*, **1**, 85 (1954).
82. M. Lefort, *J. chim. phys.*, **54**, 782 (1957).
83. Ц. И. Залкинд, В. И. Веселовский, Сб. работ по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 66.
84. Ц. И. Залкинд, В. И. Веселовский, Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы, М., Изд. АН СССР, 1958, стр. 66.
85. М. А. Проскурнин, В. Д. Орехов, Е. В. Барелко, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 41.
86. М. А. Проскурнин, В. Д. Орехов, Е. В. Барелко, *ДАН*, **103**, 651, (1955).
87. Е. Хэйон, Дж. Вейс, Д. Армстронг, Е. Коллинсон, Ф. С. Дейнтон, Д. М. Дональдсон, Н. Миллер, Химия радиоэлементов и радиационных превращений, Изд. Гл. Упр. по исп. ат. энергии, М., 1959, стр. 545.
88. J. Weiss, *Int. Journ. Appl. Rad. Isotopes*, **6**, 52 (1959).
89. L. I. Grossweiner, M. S. Matheson, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1514 (1954).
90. M. S. Matheson, B. Smaller, там же, **23**, 521 (1955).
91. J. A. Ghormley, там же, **24**, 1111 (1956).
92. B. Smaller, M. S. Matheson, E. L. Yasaitis, *Phys. Rev.*, **94**, 202 (1954).
93. С. Д. Кайтмазов, А. М. Прохоров, *ЖЭТФ*, **36**, 1331 (1959).
94. J. M. Flournoy, L. H. Baum, S. Siegel, S. Skolnik, Четвертый международный симпозиум по стабилизации радикалов, 1959, Доклад (репринт).
95. S. Siegel, L. H. Baum, S. Skolnik, J. M. Flournoy, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1949 (1960).
96. M. Ebert, J. Boag, *Disc. Faraday Soc.*, **12**, 189, 266 (1952).

97. P. Bonet-Maury, M. Lefort, J. chim. phys., **47**, 179 (1950).
98. A. M. Kulkes-Pujo, C. r., **243**, 1865 (1956).
99. H. Gueguen, M. Lefort, C. r., **249**, 1644 (1959).
100. J. Weiss, J. chim. phys., **48**, 6 (1951).
101. E. Hart, S. Gordon, D. Hutchison, J. chim. phys., **52**, 570 (1955).
102. П. И. Долин, Сб. работ по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 7.
103. E. J. Hart, Вторая Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, Доклад 15/P/951 (1958).
104. Ю. Н. Молин, В. А. Шарпатый, Н. Я. Бубен, ДАН, **28**, 1224 (1959).
105. I. Kazarnovski, N. Lipichin, M. Tichomirov, Nature, **178**, 100 (1956).
106. M. Haissinsky, J. chim. phys., **53**, 542 (1956).
107. W. M. Latimer, Oxidation States Elements, New York, 1952.
108. M. G. Evans, N. Uri, Trans. Faraday Soc., **45**, 224 (1949).
109. С. А. Брусенцева, П. И. Долин, Труды I-го Всесоюзного совещания по радиационной химии. Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 39.
110. В. А. Шарпатый, В. Д. Орехов, М. А. Проскурнин, Действие ионизирующих излучений на органические и неорганические системы, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 37.
111. M. Lefort, Action chimiques et biologiques des radiations, 1 Série, Paris, Masson, 1955, стр. 95—204.
112. M. Lefort, J. chim. phys., **47**, 776 (1950).
113. M. Haissinsky, M. Duflot, там же, **53**, 970 (1956).
114. В. Г. Фирсов, Б. В. Эршлер, Труды I-го Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 60.
115. В. Г. Фирсов, Б. В. Эршлер, Атомная энергия, **4**, 343 (1959).
116. М. Гайсинский, Изотопы и излучения в химии, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 121.
117. A. R. Amell, J. Phys. Chem., **64**, 1277 (1960).
118. Л. П. Сидорова, А. В. Зимин, М. А. Проскурнин, Действие ионизирующих излучений на органические и неорганические системы, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 22.
119. Л. П. Сидорова, Н. В. Зимин, М. Н. Проскурнин, Ж. неорг. хим., **3**, 2793 (1958).
120. R. H. Schuler, A. O. Allen, J. Chem. Phys., **24**, 56 (1956).
121. F. H. Krenz, H. A. Dewhurst, там же, **17**, 1337 (1949).
122. H. Fricke, E. J. Hart, там же, **3**, 956 (1935).
123. M. Haissinsky, A. S. Chosh-Marumdar, J. chim. phys., **53**, 782 (1956).
124. M. Haissinsky, M. Lefort, там же, **48**, 429 (1951).
125. M. Daniels, J. Weiss, J. Chem. Soc., **1958**, 2467.
126. H. A. Schwarz, A. O. Allen, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1324 (1955).
127. M. Cottin, J. chim. phys., **53**, 903 (1956).
128. H. Fricke, E. J. Hart, H. P. Smith, J. Chem. Phys., **6**, 229 (1938).
129. T. Rigg, G. Scholes, J. Weiss, J. Chem. Soc., **1952**, 3034.
130. J. Loiseleur, C. r., **215**, 536 (1942).
131. М. Проскурнин, Проблемы физической химии, Госхимиздат, 1958, вып. 1., стр. 48.
132. В. Д. Орехов, А. И. Чернова, М. А. Проскурнин, Сб. работ по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 91.
133. X. Tarrago, E. Masri, M. Lefort, C. r., **244**, 343 (1957).
134. J. Pucheault, C. Ferradini, J. chim. phys., **54**, 659 (1957).
135. H. Fricke, E. Brounscombe, J. Am. Chem. Soc., **55**, 2358 (1933).
136. T. Rigg, G. Stein, J. Weiss, Proc. Roy. Soc. A **211**, 375 (1952).
137. В. Д. Орехов, А. А. Зансхова, Проблемы физ. химии, Госхимиздат, 1959, вып. 2, стр. 194.
138. M. Haissinsky, M. Lefort, J. chim. phys., **48**, 369 (1951).
139. M. Lefort, P. Radhakrishna, M. Haissinsky, там же, **48**, 484 (1951).
140. M. Haissinsky, M. Lefort, H. Le Bail, там же, **48**, 208 (1951).
141. M. Koizumi, H. Obata, Bull. Chem. Soc. Japan, **31**, 823 (1958).
142. В. А. Шарпатый, В. Д. Орехов, М. А. Проскурнин, ДАН, **124**, 1279 (1959).
143. Ц. И. Залкинд, В. И. Веселовский, Г. З. Гочалиев, Труды I Всесоюз. совещания по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 123.
144. H. L. Friedman, A. H. Zeltmann, J. Chem. Phys., **28**, 878 (1958).
145. J. Pucheault, M. Lefort, J. chim. phys., **54**, 559 (1957).
146. A. Henglein, J. Jaspert, Ztschr. phys. Chem. Neue Folge, **12**, 324 (1957).
147. C. B. Amphlett, Nature, **165**, 977 (1950).
148. E. Hayon, G. Scholes, J. Weiss, J. Chem. Soc., **1957**, 301.
149. T. W. Davis, S. Gordon, E. J. Hart, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4487 (1958).
150. G. Czapski, G. Stein, J. Phys. Chem., **63**, 850 (1959).
151. G. Czapski, J. Yortner, Nature, **188**, 51 (1960).
152. A. O. Allen, H. A. Schwarz, Вторая Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, Доклад 1403, (1958).
153. N. F. Barr, A. O. Allen, J. Phys. Chem., **63**, 928 (1959).
154. В. Н. Кондратьев, Свободный гидроксил, ГОНТИ, М., 1939, стр. 127.

155. В. Н. Шубин, П. И. Долин, ДАН, **125**, 1298 (1959).
156. В. Д. Орехов, В. А. Шарпаты, Nucleonika, **4**, № 5, 487 (1959).
157. F. S. Dainton, T. J. Hardwick, Trans. Faraday Soc., **53**, 333 (1957).
158. W. G. Rotschild, A. O. Allen, Rad. Res., **8**, 101 (1958).
159. M. Lefort, X. Tarrago, J. Phys. Chem., **63**, 833 (1959).
160. G. Elbe, J. Am. Chem. Soc., **55**, 62 (1933).
161. М. А. Проскурнин, Я. М. Колотыркин, Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958, Доклады советских ученых, том IV, М., 1959, стр. 211.
162. E. J. Hart, Rad. Res., **2**, 33 (1955).
163. D. M. Donaldson, N. Miller, Trans. Faraday Soc., **52**, 652 (1956).
164. J. F. Gibson, M. C. R. Symons, M. G. Townsend, J. Chem. Soc., **1959**, 269.
165. W. G. Barb, J. H. Baxendel, A. George, V. R. Hargrave, Trans. Faraday Soc., **57**, 462 (1951).
166. С. В. Амфлетт, там же, **12**, 144 (1952).
167. М. А. Проскурнин, Е. В. Барелко, Сб. работ по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 99.
168. А. А. Зансохова, В. Д. Орехов, М. А. Проскурнин, ДАН, **125**, 577 (1959).
169. M. C. Anta, M. L. Roda Santos, Intern. J. of Appl. Rad. Isotops., **4**, 261 (1958).
170. D. R. Anderson, B. I. Joseph, Rad. Res., **10**, 507 (1959).
171. P. Riesz, E. J. Hart, J. Phys. Chem., **63**, 858 (1959).
172. K. Watanabe, J. Chem. Phys., **26**, 542 (1957).
173. K. J. Laidler, The Chemical Kinetics of Excited States, Oxford, 1955, стр. 139.
174. F. S. Dainton, Brit. J. Radiology, **31**, 372, 645 (1958).
175. М. А. Проскурнин, Докторская диссертация, Научно-иссл. физико-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, М., 1956, стр. 5.
176. J. Rotblat, H. C. Sutton, Proc. Roy. Soc., **255 A**, 490 (1960).
177. П. Я. Глазунов, А. К. Пикаев, ДАН, **130**, 1051 (1960).
178. А. К. Пикаев, П. Я. Глазунов, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 940.
179. N. F. Barr, R. H. Schuler, Rad. Res., **7**, 302 (1957).
180. R. H. Schuler, A. O. Allen, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1565 (1957).
181. N. Miller, J. Chem. Phys., **18**, 79 (1950).
182. M. Fricke, S. Morse, Am. J. Roentgenol. Radium Therapy, **18**, 430 (1927).
183. H. Fricke, S. Morse, Phil. Mag., **7**, 129 (1929).
184. R. Hummel, J. Spinks, J. Chem. Phys., **20**, 1056 (1952).
185. Н. А. Шишаков, Phil. Mag., **14**, 198 (1932).
186. H. Fricke, E. Hart, J. Chem. Phys., **3**, 60 (1953).
187. H. A. Dewhurst, Trans. Faraday Soc., **49**, 1174 (1953).
188. J. Saldick, A. O. Allen, J. Chem. Phys., **22**, 438 (1954).
189. F. T. Farmer, T. Rigg, J. Weiss, J. Chem. Soc., **1954**, 3248.
190. N. F. Barr, C. G. King, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5565 (1954).
191. J. Weiss, W. Bernstein, J. B. H. Kuper, J. Chem. Phys., **22**, 1593 (1954).
192. D. V. Cornmack, R. W. Hummel, H. E. Johns, J. W. Spinks, там же, **22**, 6 (1954).
193. F. T. Farmer, T. Rigg, J. Weiss, J. Chem. Soc., **1955**, 582.
194. H. Le Bail, J. Sutton, J. chim. phys., **53**, 430 (1956).
195. M. Cottin, M. Lefort, там же, **53**, 267 (1956).
196. M. H. Back, N. Miller, Nature, **179**, 321 (1957).
197. R. Glocker, D. Messner, S. Rösinger, Ztschr. phys. Chem. Neue Folge, **13**, 129 (1957).
198. С. В. Амфлетт, Nature, **171**, 690 (1953).
199. R. W. Hummel, A. B. Van Cleave, J. W. T. Spinks, Canad. J. Chem., **31**, 1203 (1953).
200. J. Pucheault, J. chim. phys., **53**, 697 (1956).
201. M. Lefort, J. Pucheault, там же, **50**, 580 (1953).
202. G. L. Clark, W. S. Coe, J. Chem. Phys., **5**, 97 (1937).
203. N. F. Barr, R. H. Schuler, Rad. Res., **5**, 468 (1956).
204. G. E. Challender, B. J. Masters, J. Phys. Chem., **59**, 1093 (1955).
205. M. C. Anta, M. Haissinsky, J. chim. phys., **51**, 33 (1954).
206. T. J. Sworsky, Rad. Res., **2**, 26 (1955).
207. П. И. Долин, С. А. Бруснецова, Изотопы и излучения в химии, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 106.
208. А. М. Кабакчи, В. А. Грамолин, В. М. Ерохин, Труды I Всесоюз. совещания по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 51.
209. E. R. Johnson, J. Chem. Phys., **21**, 1417 (1953).
210. M. Haissinsky, M. Lefort, C. r., **228**, 314 (1949).
211. N. Todd, S. L. Whittecher, J. Chem. Phys., **20**, 1172 (1952).
212. J. W. Boyle, S. Weiner, C. I. Hohanadel, J. Phys. Chem., **63**, 892 (1959).
213. M. Lefort, X. Tarrago, J. chim. phys., **57**, 38 (1960).
214. G. E. Challender, B. J. Masters, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3012 (1956).
215. M. Lefort, M. Haissinsky, C. r., **230**, 534 (1950).
216. M. Cottin, M. Haissinsky, J. chim. phys., **50**, 195 (1953).

217. M. Pagès, C. Ferradini, M. Haissinsky, C. r., **245**, 1128 (1957).
218. П. И. Попов, В. И. Медведовский, Н. А. Бах, Атомная энергия, **4**, 154 (1958).
219. А. С. Баберкин, Кандидатская диссертация, М., Научно-исследоват. физико-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1958.
220. M. Lefort, X. Tarrago, C. r., **247**, 454 (1958).
221. H. A. Dewhurst, M. Burton, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5781 (1955).
222. А. М. Кабакчи, В. А. Грамолин, В. М. Ерохин, ЖФХ, **32**, 2149 (1958).
223. Б. А. Гвоздев, В. Н. Шубин, Труды I Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 73.
224. G. Simonoff, J. chim. phys., **55**, 547 (1958).
225. G. L. Clark, L. W. Pikett, J. Am. Chem. Soc., **52**, 465 (1930).
226. T. Y. Sworski, J. Phys. Chem., **63**, 823 (1959).
227. А. М. Кабакчи, ЖФХ, **30**, 1906 (1956).
228. T. J. Sworski, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4689 (1955).
229. P. Bonet-Maury, цит. по²³², стр. 641).
230. В. А. Шарпатый, Труды I Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 112.
231. В. А. Шарпатый, Г. А. Гольдер, Проблемы физической химии, Госхимиздат, 1959, вып. 2, стр. 189.
232. M. Lefort, J. chim. phys., **47**, 624 (1950).
233. С. Д. Кайтмазов, А. М. Прохоров, А. Б. Ценципер, Труды 1-го Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 23.
234. А. И. Горбанев, С. Д. Кайтмазов, А. М. Прохоров, А. Б. Ценципер, ЖФХ, **31**, 515 (1957).
235. R. Livingston, J. Ghormley, H. Zeldes, J. Chem. Phys., **24**, 483 (1956).
236. В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, **2**, вып. 1, 14 (1961).
237. J. Frank, E. Rabinowitch, Trans. Faraday Soc., **30**, 120 (1934).
238. R. M. Noyes, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2042 (1955).
239. R. F. Firestone, там же, **79**, 5593 (1957).
240. Е. В. Барелко, Л. И. Карташева, П. Н. Комаров, М. А. Проскурнин, Конференция по применению мощных источников излучения в промышленности, Варшава, 8—12 сентября 1959 г., стр. 407.
241. В. А. Шарпатый, В. Д. Орехов, М. А. Проскурнин, Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 43.
242. А. И. Чернова, В. Д. Орехов, М. А. Проскурнин, ЖФХ, **30**, 1343 (1956).
243. В. А. Шарпатый, Кандидатская дисс., Научн.-исслед. физико-хим. институт им. Л. Я. Карпова, М., 1960.
244. М. А. Проскурнин, В. А. Шарпатый, ЖФХ, **34**, 2126 (1960).
245. В. А. Шарпатый, А. А. Зансохова, В. Д. Орехов, ЖФХ, **32**, 1686 (1958).
246. В. А. Шарпатый, М. А. Проскурнин, Труды II Всесоюзного совещания по радиационной химии, М., (в печати), Изд. АН СССР, 1960.
247. M. J. Day, G. Stein, Rad. Res., **6**, 666 (1957).
248. G. Stein, J. chim. phys., **52**, 633 (1955).
249. А. И. Чернова, В. Д. Орехов, М. А. Проскурнин, Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 120.
250. И. В. Верещинский, Л. Г. Карпушкин, В. Н. Щеглов, Труды I Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 249.
251. A. J. Swallow, J. Chem. Soc., **1957**, 1553.
252. A. I. Tshernova, S. Minc, Polska Akademia Nauk, Inst. Badan Jadrowych, Warszawa, Report № 65, January, 1959.
253. Ц. И. Залкинд, Н. Б. Миллер, Г. З. Гочалиев, В. И. Веселовский, VIII Менделеевский съезд, Тезисы докладов, М., 1959 г., Секция радиохимии и химии изотопов, стр. 35.
254. R. L. Platzman, Rad. Res., **1**, 558 (1954).
255. J. Sutton, M. Gillois, C. Gaeletand, H. Le Bail, Вторая Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, Доклад 1213 (1958).
256. Г. В. Путырская, А. И. Чернова, Л. Матуш, Acta Chim. Hung., **21**, 289 (1959).
257. H. A. Mahlman, J. Chem. Phys., **31**, 993 (1959).

Физико-химический ин-т
им. Л. Я. Карпова