

УДК 541.1

АЛЬФА-РАДИОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

M. B. Владимирова

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	462
II. Радиолиз воды и водных растворов серной кислоты	463
III. Радиолиз водных растворов неорганических и органических веществ	467
IV. Механизм α -радиолиза	473

I. ВВЕДЕНИЕ

Развитие исследований в области ядерной химии, в частности химии трансурановых элементов, требует знания процессов, вызываемых действием α -излучения и влияющих на физико-химические свойства системы. Кроме того, α -излучение радиоактивных элементов, благодаря создаваемой им большой плотности ионизации, может быть использовано для моделирования радиационно-химических процессов, происходящих в растворах, подвергающихся действию излучения осколков деления. В связи с этим ясна необходимость обобщения экспериментального материала по α -радиолизу. Эта необходимость усугубляется еще и тем, что описанные в литературе результаты, полученные различными авторами, весьма противоречивы.

Разложение воды под действием α -частиц наблюдалось еще в начале настоящего столетия, однако систематическое изучение этого вопроса началось только в конце сороковых годов.

В первых экспериментах в качестве источника α -частиц использовался радон. Недостатки радона как α -излучателя очевидны: негомогенность излучения, малый период полураспада, сложность работы с газообразным продуктом. Более подходит Po^{210} , являющийся практически чистым α -излучателем (один γ -квант приходится на $10^5 \alpha$ -распадов) и имеющий период полураспада 138 дней. Полоний удобен в работе, так как большие интенсивности излучения достигаются при весьма малых весовых содержаниях его в растворе (1 кюри Po соответствует $2,24 \cdot 10^{-4} \text{ г}$). Недостаток полония связан с невозможностью его использования в качестве внутреннего α -источника в слабокислых, нейтральных и слабощелочных растворах ($\text{pH } 4-10$) вследствие большой степени гидролиза его соединений. При исследовании подобных растворов используют внешние источники полония.

Первые попытки использования растворенного полония в качестве источника α -излучения в 1948 г. окончились неудачно. Боне-Мари и Лефор^{1, 2} не обнаружили перекиси водорода в 0,8 N растворе серной кислоты в отличие от экспериментов, в которых использовали радон^{3, 4}. Авторы пришли к заключению, что полоний оказывает катализитическое действие на разложение перекиси водорода. Это подтвердилось и в других работах^{5, 6}. Однако, исследуя действие α -излучения растворенного полония на растворы двухвалентного железа и четырехвалентного церия Гайсинский и Анта^{7, 8} обнаружили, что радиационно-химические

выходы восстановления церия и окисления железа не отличаются от тех, которые были получены при использовании излучения радона^{9, 10}, или внешнего источника полония^{11, 12}. Дальнейшая работа, проведенная французскими исследователями^{13, 14, 15}, показала, что на разложение перекиси водорода влияют не ионы полония, а различные примеси, вносимые в раствор в процессе приготовления полония из RaD. Используя полоний, очищенный различными способами, в дальнейшем были получены значения радиационно-химического выхода перекиси водорода, аналогичные полученным при использовании излучения радона.

В настоящее время источником получения полония является облученный нейтронами висмут ($\text{Bi}^{209} + n \rightarrow \text{Bi}^{210} \xrightarrow{\beta^-} \text{Po}^{210}$). В работе¹⁶ авторы описали способ извлечения полония из висмута, дающий достаточно чистый полоний, который успешно применялся в качестве внутреннего α -излучателя. Полоний, как уже упоминалось выше, может быть использован и для приготовления внешних α -излучателей. Конструкции и методика работы с внешними источниками полония приведены в работах Миллера¹², Сенвара¹⁷ и Харта¹⁸.

Источником α -частиц для радиационных исследований могут служить не только Po и Rn, но и другие радиоактивные элементы Ru, Am, Cm, Np, а также ускоренные ядра гелия и α -частицы, возникающие при различных ядерных реакциях.

II. РАДИОЛИЗ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

1. Перекись водорода

Определение радиационно-химических выходов* перекиси водорода в воде и в 0,8 N серной кислоте было проведено рядом исследователей (табл. 1).

Как видно из табл. 1, $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ в воде и в 0,8 N серной кислоте оказался близким к единице. Большой разброс в значениях $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ в случае радиолиза воды, по-видимому, можно объяснить ошибками определения поглощенной энергии при работе с внешними источниками α -излучения. В растворах, не содержащих воздуха, $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ меньше, чем в аэрированных растворах.

Лефор⁵, изучая влияние кислорода, не обнаружил различия в величине $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ при изменении концентрации кислорода в диапазоне $3 \cdot 10^{-5}$ — $4 \cdot 10^{-4}$ M. Трумбор и Харт²¹ при изменении концентрации растворенного кислорода от 0 до 0,1 M наблюдали в 0,8 N серной кислоте увеличение выхода перекиси водорода от 1,10 до 1,70 молекул/100 eV. Авторы рассчитали константу скорости реакции $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$, которая, по их мнению, ответственна за увеличение выхода H_2O_2 . $K(\text{H} + \text{O}_2) = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ сек}^{-1}$.

ТАБЛИЦА 1

Радиационно-химический выход $G(\text{H}_2\text{O}_2)$

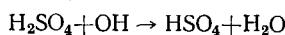
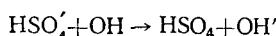
Состав раствора	Источник излучения	$G(\text{H}_2\text{O}_2)$	Ссылки на литературу
Вода	Rn	0,94	19
Вода	Po внешний	1,28	17
Вода + O_2^*	Po внешний	1,33	17
Вода + O_2	Rn	1,10	20
0,8 N H_2SO_4	Po растворенный	0,95	15
0,8 N H_2SO_4	То же	1,10	21
0,8 N $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$	То же	1,15	15
0,8 N $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$	То же	1,25	21
0,8 N $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$	То же	1,20	16

* Концентрация кислорода соответствует насыщению растворов воздухом при нормальных условиях.

* Радиационно-химический выход равен числу молекул, ионов, атомов, свободных радикалов и т. п., образующихся (или расходуемых) при поглощении системой 100 eV энергии ионизирующего излучения. По общепринятой системе написания после буквы G , обозначающей радиационно-химический выход, в круглых скобках пишется соответствующая формула.

Влияние pH на выход перекиси водорода изучалось в нескольких работах. Боне-Мари²² нашел, что $G(H_2O_2)$ оставался постоянным при изменении pH воды от 1 до 12. Владимирова²³ наблюдала понижение $G(H_2O_2)$ от 1,35 до 1,27 при изменении pH от 7 до 2. Кульке-Пуйо²⁴ исследовала изменение выхода перекиси водорода в широкой области pH. В нейтральной и кислых средах $G(H_2O_2) \approx 1$, но в растворах NaOH при pH 13—14 $G(H_2O_2)$ чрезвычайно мал.

Влияние концентрации серной кислоты на выход перекиси водорода исследовали в работе²⁵. При изменении концентрации серной кислоты от 0,4 до 4,0 M $G(H_2O_2)$ падал от 1,20 молекул/100 eV до 0. Авторы предположили, что при увеличении концентрации серной кислоты радикалы OH из треков акцептируются по реакциям:



Эти реакции конкурируют с реакцией образования перекиси водорода при рекомбинации радикалов OH. Расчет показал хорошее согласие с диффузионной теорией для цилиндрического трека. Была рассчитана константа скорости взаимодействия ионов серной кислоты с радикалами OH: $K(OH + HSO_4') = 0,7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{молек.}^{-1} \text{сек.}^{-1}$.

2. Газообразные продукты радиолиза

Выходы водорода и кислорода определены в ряде работ (см. табл. 2).

Значения радиационно-химических выходов водорода и кислорода, полученные различными авторами, сильно расходятся. Определение выхода кислорода связано, на наш взгляд,

ТАБЛИЦА 2
Радиационно-химические выходы H_2 и O_2

Состав раствора	Источник излучения	$G(H_2)$	$G(O_2)$	Ссылки на литературу
Вода	Rn	1,8	0,42	19
Вода	Po внешний	1,45	0,40	17
Вода + O_2	Rn	1,70		20
0,8 N H_2SO_4	Rn	1,80	0,40	19
0,8 N H_2SO_4	Po раствор.	1,80	0,38	15
0,8 N H_2SO_4	То же	1,40	0,07	21
0,8 N H_2SO_4	То же	1,37	0,15	25
0,8 N H_2SO_4	Pu раствор.	1,60		26

которой он определялся. Менее ясны причины расхождения величин радиационно-химического выхода водорода. Нам кажутся завышенными значения $G(H_2)$ 1,7—1,8 молекул/100 eV. По мнению Лефора²⁹, выход водорода 1,7 может быть только в присутствии в растворе акцепторов радикалов OH. Этот вывод находится в противоречии с результатами самого Лефора, представленными в табл. 2, и дает нам основание утверждать, что $G(H_2)$ при α -радиолизе близок к величине 1,40 молекул/100 eV.

Влияние концентрации серной кислоты на выходы водорода и кислорода исследовали в работе²⁵. Авторы нашли, что при изменении концентрации серной кислоты от 0,4 до 4,0 M $G(H_2)$, рассчитанный на 100 eV энергии, поглощенной водой, увеличивается от 1,37 до 1,55 молекул/100 eV. Шварц с сотрудниками³⁰, работая с ускоренными частицами, также наблюдал увеличение $G(H_2)$ в серной кислоте по сравнению с выходом в воде.

3. Влияние мощности дозы, энергии α -частиц и величины поглощенной энергии на выходы водорода и перекиси водорода

Владимирова и Ершова^{16, 30} показали, что $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ остается постоянным и равным 1,20 молекул/100 eV при изменении концентрации растворенного полония от 0,1 до 12 мк/мл, что соответствует изменению мощности дозы в диапазоне $1,9 \cdot 10^{13}$ — $2,3 \cdot 10^{15}$ eV/мл·сек. При дозах, превышающих $1,5 \cdot 10^{20}$ eV/мл $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ постепенно снижается, а количество перекиси водорода стремится к предельному, при котором концентрация ее достигает значения порядка

0,01 мол/л. Для сравнения можно заметить, что при γ -радиолизе воды, по данным Хоханаделя³², равновесная концентрация перекиси водорода меньше 10^{-6} мол/л.

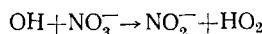
Радиационно-химический выход водорода оставался постоянным и равным 1,37 молекул/100 eV при изменении мощности дозы на три порядка от $2 \cdot 10^{13}$ до $2 \cdot 10^{16}$ eV/мл·сек. Величина $G(\text{H}_2)$ сохраняла постоянное значение при дозах от $5 \cdot 10^{18}$ до $4 \cdot 10^{20}$ eV/мл.

Некоторые результаты о влиянии энергии α -частиц на радиационно-химические выходы водорода и перекиси водорода представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ практически не зависит от энергии α -частиц, в то время как $G(\text{H}_2)$ увеличивается с уменьшением энергии частиц и с увеличением величины ЛПЭ.

4. Влияние растворенных веществ на выходы водорода и перекиси водорода

Ряд авторов исследовал влияние ионов галогенов на $G(\text{H}_2\text{O}_2)$. Сенвар и Харт¹⁷ нашли, что при изменении концентрации J' от 10^{-5} до 0,1 M радиационно-химический выход H_2O_2 уменьшается от 1,24 молекул/100 eV до нуля. Расчеты авторов показали хорошее совпадение экспериментальных результатов с диффузионной теорией. В работе Бэртона³⁵ также наблюдалось уменьшение $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ с увеличением концентрации акцепторов — ионов брома и хлора. Анта¹⁵, исследуя влияние некоторых примесей на выход перекиси водорода, нашла, что при изменении концентрации ионов хлора от $2,6 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ M радиационно-химический выход H_2O_2 уменьшается с 1,15 до 0,19 молекул/100 eV. При увеличении концентрации ионов NO_3^- от 0,003 до 0,4 M $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ уменьшается от 1,15 до нуля. Автор приписывает радикалам OH восстановительные свойства и, в соответствии с этим, считает, что уменьшение $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ связано с протеканием реакции:



Лефор и Коттен^{20, 36} показали, что добавление к 0,8 N серной кислоте таких веществ, как KBr, KCl, KJ, KBrO₃, KJO₃, HCOOH, KNO₃, K₂Cr₂O₇, KMnO₄, Ce(SO₄)₂, Cr₂(SO₄)₃, FeSO₄, C₂H₅OH, приводит к значительному снижению выхода H_2O_2 , в то время как добавление C₆H₆, NH₂NH₂, акрилонитрила, фосфита и арсенита не уменьшает $G(\text{H}_2\text{O}_2)$. Во всех исследованных растворах $G(\text{H}_2)$ оставался постоянным и со-

ТАБЛИЦА 3

Энергия частиц, MeV	ЛПЭ*, eV/A	$G(\text{H}_2)$	$G(\text{H}_2\text{O}_2)$	Ссылки на литературу
32	2,2	0,97—1,15	1,20	30, 33, 34
22	3,0	1,14		34
11	5,0		1,24	30
5,3	13,0	1,40	1,20	31
3,4	17,5	1,45	1,30	17
1,5	22,0	1,65		33

* ЛПЭ — линейная передача энергии.

ставлял 1,7—1,8 молекул/100 eV. В работах Владимиевой^{25, 31} исследовалось влияние ряда акцепторов радикалов OH—глюкозы, метиленового голубого и водорода—на радиационно-химический выход перекиси водорода и водорода. С увеличением концентрации глюкозы от 0,001 до 0,01 M $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ увеличивался до 1,60 молекул/100 eV, затем при дальнейшем росте концентрации глюкозы, $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ уменьшался до 1,09 молекул/100 eV. С увеличением концентрации метиленового голубого от $1 \cdot 10^{-5}$ до $7 \cdot 10^{-5}$ M $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ также увеличивался, достигая 1,5 молекул/100 eV. Аналогичное возрастание $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ наблюдалось при насыщении растворов водородом. Автор объясняет эти результаты, основываясь на гипотезе Пюшо^{37, 38} о существовании второй гетерогенной области, примыкающей к трекам. В этой области происходят реакции между молекулярными продуктами, образовавшимися в треках и не успевшими продиффундировать в объем раствора, и свободными радикалами, например:



В зарубежной литературе реакции (a), (b), (c) получили название внутритрековых (*intratrack reactions*). Нам этот термин кажется не вполне удачным, и мы предлагаем называть их трековыми реакциями.

ТАБЛИЦА 4

Определение выходов OH, H и HO₂-радикалов

Система	$G(\text{OH})$	$G(\text{H})$	$G(\text{HO}_2)$	Ссылки на литературу
Муравьиная кислота	0,43	0,43		40
Сульфат железа	0,46	0,46		12
Сульфат железа + сульфат меди (Cu^{2+})		0,73	0,25	28
Сульфат церия + сульфат таллия				39
Концентр. Tl^{3+} :				
$3 \cdot 10^{-6}$ M	0,40	0,59	0,21	
$7 \cdot 10^{-3}$ M	0,54	0,59	0,08	
Сульфат железа	0,95	0,65		41
Сульфат церия		0,60		42
Сульфат таллия (Tl^{3+})	0,40	0,58		43
Сульфат церия + муравьиная кислота	0,50	0,37		44
Метиленовый голубой		0,70		31

Область, в которой протекают эти реакции будем называть трековой областью, в отличие от собственно трека, где происходят реакции рекомбинации $\text{OH} + \text{OH}$, $\text{H} + \text{H}$. Существование трековой реакции (b) подтверждается экспериментами, показывающими влияние концентрации серной кислоты на $G(\text{H}_2)$ (см. стр. 464), а также опытами с добавкой глюкозы²⁵, в которых при изменении концентрации последней от 0,001 до 0,01 M $G(\text{H}_2)$ увеличивался от 1,37 до 1,75 молекул/100 eV.

Вводя акцепторы радикалов OH или H в различных концентрациях, можно

осуществить условия, при которых акцепторы будут взаимодействовать с радикалами: 1) *в объеме раствора*, при этом выходы продуктов радиолиза не должны изменяться, 2) *в трековой области*, что приведет к увеличению начальных выходов молекулярных продуктов, благодаря подавлению реакций (a), (b), (c) или же 3) *внутри трека*, вследствие чего понизятся начальные выходы молекулярных продуктов.

5. Выходы радикальных продуктов радиолиза

Общепринятые косвенные методы определения выходов радикальных продуктов могут быть удовлетворительными при использовании лишь «легкого» излучения, с малой плотностью ионизации, когда справедлива гомогенная кинетика. В случае тяжелых частиц, когда большое

значение имеют трековые эффекты и выходы продуктов в сильной степени зависят от концентрации растворенных веществ, такой косвенный метод дает весьма приблизительные значения радиационно-химических выходов радикальных продуктов. Это видно из результатов определения выходов радикальных продуктов в различных системах (табл. 4).

III. РАДИОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

1. Система Fe^{2+} — Fe^{3+}

Результаты по α -радиолизу $\sim 10^3 \text{ M}$ растворов Fe^{2+} в присутствии воздуха представлены в табл. 5.

Из табл. 5 видно, что величины $G(\text{Fe}^{3+})$ значительно расходятся между собой. В настоящее время общепринятым можно считать значение $G(\text{Fe}^{3+})$, равное 5,1—5,2 молекул/100 eV.

Данные о влиянии концентрации Fe^{2+} на $G(\text{Fe}^{3+})$ расходятся: Лейфор³⁹ и Миллер¹² нашли, что при изменении концентрации Fe^{2+} от $2 \cdot 10^{-4}$ до 10^{-2} M выход окисления железа не меняется, в то время как Трумбор и Харт²¹ обнаружили увеличение $G(\text{Fe}^{3+})$ от 5,0 до 5,38 молекул/100 eV при изменении концентрации Fe^{2+} от $2 \cdot 10^{-4}$ до $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. По данным Миллера¹² $G(\text{Fe}^{3+})$ не изменяется при увеличении концентрации серной кислоты от $5 \cdot 10^{-4}$ до $0,5 \text{ M}$.

Влияние концентрации растворенного кислорода на $G(\text{Fe}^{3+})$ исследовано в нескольких работах (табл. 6).

Трумбор и Харт²¹ считают, что увеличение $G(\text{Fe}^{3+})$ обусловлено повышением выхода радикала HO_2 , который образуется в результате акцептирования атомов Н кислородом в треках α -частиц. Такое объяснение подтверждается опытами Дональдсона и Миллера²⁸, которые, вводя в раствор сульфата железа ионы меди, являющиеся акцепторами радикалов Н и HO_2 , снизили $G(\text{Fe}^{3+})$ до 2,1 молекул/100 eV при концентрации $\text{Cu}^{2+} 0,01 \text{ M}$.

ТАБЛИЦА 5

Радиационно-химический выход окисления железа в 0,8 N H_2SO_4 под действием α -излучения растворенного полония

$G(\text{Fe}^{3+})$ молекул/ 100 eV	Ссылки на литературу	$G(\text{Fe}^{3+})$ молекул/ 100 eV	Ссылки на литературу
6,0	7	5,1	21,46
6,2	45	5,2	44
5,6	41	5,08	47
5,5	39		

ТАБЛИЦА 6

Влияние концентрации кислорода на $G(\text{Fe}^{3+})$ в $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ растворах Fe^{2+} в 0,8 N H_2SO_4

Концентрация O_2, M	$G(\text{Fe}^{3+})$	Ссылки на литературу	Концентрация O_2, M	$G(\text{Fe}^{3+})$	Ссылки на литературу
0,0	3,47	12	$1,1 \cdot 10^{-3}$	5,49	21
0,0	3,65	41	$4,1 \cdot 10^{-2}$	7,6	21
0,0	3,53	47	0,1	8,5	21
0,0	3,57	21	0,4	9,8	21
$2,2 \cdot 10^{-4}$	5,1	21			

Реакция окисления Fe^{2+} обычно применяется для химической дозиметрии внешних источников излучения. В случае внешних источников полония определение поглощенной энергии представляет довольно сложную задачу. Необходимо знать степень коллимирования потока α -частиц, величины тормозных способностей слюды или других материа-

лов, используемых для прикрытия активной поверхности источника, и, наконец, энергию α -частиц, проникающих в раствор. В ряде работ с использованием внешних источников полония была исследована зависимость $G(\text{Fe}^{3+})$ от величины энергии α -частиц. Результаты представлены в табл. 7. Звездочкой отмечены значения $G(\text{Fe}^{3+})$, полученные с использованием ускоренных ионов гелия.

ТАБЛИЦА 7

Зависимость $G(\text{Fe}^{3+})$ от энергии α -частиц и ионов гелия и от величины ЛПЭ

Энергия, MeV	ЛПЭ eV/A	$G(\text{Fe}^{3+})$	Ссылки на литературу	Энергия, MeV	ЛПЭ eV/A	$G(\text{Fe}^{3+})$	Ссылки на литературу
32	2,2	8,1 *	34,51	3,5	17,5	5,94	48,49
22	3,0	7,0 *	34	3,0	18,0	5,70	48,49
11	5,0	6,5 *	34	3,0	18,0	4,16	50
4,7	15,0	5,9	12	1,5	20,0	4,19	50
4,5	15,0	4,79	50	1,5	20,0	4,15	49
3,5	17,5	4,37	50	1,5	20,0	4,20	45
3,5	17,5	4,70	52	1,5	20,0	4,20	53

Из табл. 7 отчетливо видно, что с увеличением энергии α -частиц и уменьшением ЛПЭ $G(\text{Fe}^{3+})$ увеличивается. Значительные расхождения в значениях выходов, полученных в разных работах при использовании α -частиц одной и той же энергии обусловлены трудностями дозиметрии внешних источников α -излучения.

2. Система Ce^{4+} — Ce^{3+}

Радиолиз сернокислых растворов Ce^{4+} изучен достаточно хорошо. В табл. 8 представлены значения $G(\text{Ce}^{3+})$ в присутствии воздуха в растворе.

Из табл. 8 видно, что величины $G(\text{Ce}^{3+})$ хорошо согласуются между собой. Подставляя значения выходов продуктов α -радиолиза в уравнение, описывающее $G(\text{Ce}^{3+})$ при γ -радиолизе, получаем величину $G(\text{Ce}^{3+})$, равную 2,5—2,7 ионов/100 eV.

ТАБЛИЦА 8

Радиационно-химические выходы Ce^{3+} в растворах солей Ce^{4+} в 0,8 N H_2SO_4

Источник излучения	$G(\text{Ce}^{3+})$	Ссылки на литературу
Rn	3,2	9
Ро растворенный	3,3	54
Ро растворенный	3,2	8
Ро растворенный	3,2	42
Ро растворенный	3,05	44
Ро внешний ($E_\alpha = 3,4 \text{ MeV}$)	2,88	55

Вычисленные значения много ниже экспериментальных. Недостаточность общепринятой схемы восстановления церия для объяснения результатов при α -радиолизе отметила также Анта¹⁵. Найденное⁵⁵ постоянство выхода Ce^{3+} при изменении концентрации Ce^{4+} от 10^{-5} до $10^{-3} M$, а также в присутствии и в отсутствие кислорода в растворе затрудняет интерпретацию схемы восстановления церия.

Как известно, восстановление церия в значительной степени зависит от присутствия в воде растворенных веществ. В работах Лефора³⁹ и Вейса⁵⁵ было найдено, что добавление в раствор ионов Tl^+ несколько увеличивает выход Ce^{3+} . Анта⁵⁶ нашла, что увеличение концентрации азотной кислоты от $2 \cdot 10^{-2}$ до $3 M$ приводит к возрастанию $G(\text{Ce}^{3+})$ от 3 до 10 ионов/100 eV.

3. Водные растворы некоторых иных неорганических веществ

Система нитрат — нитрит. Исследование этой системы Лефором⁵ и Гайсинским⁵⁷ носило качественный характер. Авторы установили, что процесс окисления нитрита в нитрат происходит более интенсивно, чем обратный процесс восстановления. Анта¹⁵, добавляя в 0,8 N серную кислоту нитрат, обнаружила, что при концентрации последнего 0,4 M $G(\text{NO}_2^-)$ составляет всего 0,005 ионов/100 eV. Кабакчи и соавторы^{58, 59} нашли, что под действием α -излучения Pu^{239} в водных растворах нитратов образуется нитрит, выход которого изменяется от 0,1 до 4 ионов/100 eV при изменении концентрации ионов нитрата от 0,01 до 6 M. Столь большие выходы нитрита, возможно, объясняются тем, что в растворы вводили реагент Грисса, который связывал ионы нитрита и защищал его от разложения.

Система J'—J₂. При исследовании радиолиза растворов KJ в 0,8 N серной кислоте Лефор⁶⁰, Сенвар и Харт¹⁷ наблюдали образование свободного иода. В работе¹⁷ было найдено, что сумма выходов иода и перекиси водорода остается постоянной и составляет 1,30 молекул/100 eV, при всех использованных концентрациях KJ в растворе.

Система фосфит — фосфат. Коттен⁶¹ при исследовании α -радиолиза этой системы нашел, что окисление фосфита происходит с выходом, зависящим от его концентрации в растворе. Так, при концентрации $\text{HPO}_3^{''}$ $2 \cdot 10^{-4}$ M выход $\text{PO}_4^{'''}$ равен 0,26 молекул/100 eV, а при концентрации $5 \cdot 10^3$ M $G(\text{PO}_4^{'''}) = 1,01$. Окисление описывается реакцией: $\text{HPO}_3^{''} + 2\text{OH} \rightarrow \text{PO}_4^{''' + \text{H}_2\text{O}}$.

Система арсенит — арсенат. Лефор и Гайсинский^{62, 63} нашли, что арсенит полностью окисляется до арсената по реакции: $\text{AsO}_3^{''' + 2\text{OH}} \rightarrow \text{AsO}_4^{''' + \text{H}_2\text{O}}$.

Система V⁴⁺—V⁵⁺. Пюшо и Феррадини^{37, 64} установили, что при α -радиолизе в растворе устанавливается равновесие между окисленной и восстановленной формами ванадия.

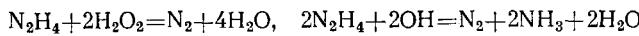
Система U⁶⁺—U⁴⁺. Действие α -излучения радона на растворы уранилсульфата изучали Залкинд и Веселовский⁶⁵. Используя электрохимический метод исследования, авторы обнаружили в растворах наличие неравновесных количеств U⁵⁺, который образуется при восстановлении ионов ураната радикалами H. U⁵⁺ легко окисляется радикалами OH и перекисью водорода, поэтому при больших концентрациях уранилсульфата в растворе (1—1,5 M) перекись водорода и перекисные соединения урана отсутствуют.

Гайсинский⁶⁶, исследуя действие α -излучения Ро на растворы U⁴⁺, нашел, что выход окисления зависит от исходной концентрации U⁴⁺. Так при концентрации U⁴⁺ $3 \cdot 10^{-3}$ M $G(\text{U}^{6+}) = 3,9$ молекул/100 eV, при концентрации $9 \cdot 10^3$ M $G(\text{U}^{6+}) = 13,7$.

4. Водные растворы органических соединений

Лефор и Гайсинский⁶⁸, изучая радиолиз водных растворов гидразина (табл. 9), обнаружили, что выходы продуктов радиолиза зависят от кислотности раствора и концентрации гидразина, в то время как выход разложения гидразина не зависел от кислотности, составляя 0,6 и 1,0 на молекулу/100 eV при концентрации 10^{-4} и 10^{-3} M, соответственно.

Авторы приводят следующую схему радиолиза гидразина:



Для определения соотношения между выходами радикальных и молекулярных продуктов α -радиолиза Харт⁴⁰ исследовал радиолиз водных растворов муравьиной кислоты. В 10^{-3} M растворе наблюдалось

образование CO_2 и H_2 с выходами 0,43 и 1,57 молекул/100 eV. Принимая схему радиационно-химического процесса $\text{HCOOH} + \text{OH} + \text{H} + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$, Харт оценил, что при α -радиолизе 12% приходится на выход радикальных продуктов радиолиза и 88% — на выход молекулярных.

Данные по α -радиолизу водных растворов глицина⁶⁷ (аминоуксусной кислоты) при использовании внешнего источника полония ($E=4$ MeV) представлены в табл. 10.

ТАБЛИЦА 9

Радиационно-химический выход
(молекул/100 eV) продуктов радиолиза
гидразина

Концентрация $\text{N}_2\text{H}_4, M$	10^{-4}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-3}
	нейтральный раствор pH 8	кислый раствор $0,1 N \text{ H}_2\text{SO}_4$		
N_2	0,55	0,7	0,35	0,55
NH_3	0,1	0,6	0,55	0,9
H_2O_2	—	—	0,8	0,4
H_2	1,6	1,7	1,65	1,65
O_2	0,25	0,2	0,2	0,2

ТАБЛИЦА 10

Выходы продуктов радиолиза 1 M
водного раствора глицина

Продукты радиолиза	G , молекул/100 eV	
	без воздуха	в присутствии воздуха
NH_3	1,67	1,80
CH_3NH_2	0,24	
HCOOCOHN	$1,1 > 0,64$	$1,23 > 0,84$
HCHO	0,42	0,57
CH_3COOH	0,16	
H_2O_2	$> 0,6$	$\approx 0,8$

Было изучено накопление перекиси водорода в широком диапазоне доз. Стационарная концентрация H_2O_2 , равная примерно $1,5 \cdot 10^{-3} M$, достигалась при дозах порядка $2 \cdot 10^{20}$ eV/ml.

Владимирова^{31, 69}, изучая α -радиолиз водных растворов метиленового голубого, нашла, что выход обесцвечивания красителя экспоненциально зависит от поглощенной энергии. В зависимости от условий эксперимента обесцвечивание может проходить обратимо и необратимо. При необратимом обесцвечивании метиленового голубого в растворе 0,8 N серной кислоты наблюдаются три области зависимости радиационно-химического выхода обесцвечивания от концентрации красителя. По мнению автора, такое различие связано с акцептированием радикалов OH, вызывающих необратимое обесцвечивание в трех различных областях: объеме раствора, трековой области и треке. Полное акцептирование радикалов OH в объеме раствора происходит при концентрации метиленового голубого $5 \cdot 10^{-5} M$. Автор предложила использовать необратимое обесцвечивание метиленового голубого для дозиметрии растворенного полония.

Александер и Розен^{70, 71}, облучая растворы белков и триптофана, обнаружили, что молекулярные продукты, образующиеся при α -радиолизе, более реакционноспособны, чем радикальные, возникающие при γ -радиолизе. Авторы предположили, что при действии α -частиц возникает активная перекись водорода (возможно ее изоформа), время жизни которой 10^{-5} сек., а окислительная способность близка к озону. Это является, по-видимому, причиной более сильного биологического действия α -частиц по сравнению с γ -излучением.

5. Растворы соединений трансурановых элементов

α -Радиолиз растворов трансурановых элементов может служить темой самостоятельного обзора. Здесь кратко изложены лишь основные результаты, имеющиеся в литературе.

Использование α -излучения трансурановых элементов Pu^{239} , Np^{237} , Am^{241} для исследования радиационных процессов, происходящих в воде или других средах, затруднено, поскольку для достижения в растворе

даже сравнительно невысоких значений мощности дозы порядка $10^{15} \text{ eV/ml}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ требуются большие весовые количества этих элементов ($10^{-3} \text{--} 10^{-2} M$). Благодаря этому радиационные эффекты в средах завуалированы химическими реакциями самих излучателей с продуктами радиолиза воды. Исключение составляет Cm^{242} , период полураспада которого 167 дней, близок к периоду полураспада полония. Данные об использовании кюрия в качестве источника излучения отсутствуют, если не считать частного сообщения Миллера о значении $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ в разбавленной серной кислоте. Анта¹⁵ установила, что эта величина близка к значениям $G(\text{H}_2\text{O}_2)$, полученным при использовании излучения полония и радона. Это вполне понятно, так как энергия α -частиц кюрия, а также и других трансурановых элементов, близка к энергии частиц полония и радона.

Изучение радиационных процессов, происходящих в растворах соединений трансурановых элементов, обычно проводят в плане исследования изменений валентных состояний этих элементов под действием собственного α -излучения (самовосстановление), а также под действием излучения полония, создающего более высокие мощности дозы. Из экспериментальных результатов, полученных при таких исследованиях, можно рассчитать выходы молекулярных и радикальных продуктов радиолиза в данной среде (табл. 11).

ТАБЛИЦА 11

Выходы продуктов радиолиза в растворах, содержащих Ри и Ам

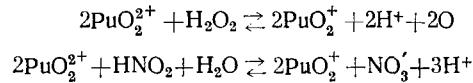
Раствор	Источник излучения	$G(\text{H}_2\text{O}_2)$	$G(\text{H}_2)$	$G(\text{H})$	Ссылки на литературу
H_2SO_4 $0,1 \text{--} 0,4 M$	Pu^{239}	1,35 расч.	1,60 эксп.		26
H_2SO_4 $0,1 M$	Am^{241}	1,18 эксп. 1,16 расч.		1,86 расч.	72
H_2SO_4 $1,0 M$	Am^{241}	0,69 эксп. 0,54 расч.		1,87 расч.	72
HClO_4 $1,0 M$	Pu^{239}	1,35 расч.	1,60 эксп.		26
HClO_4 $0,2 M$	Am^{241}	0,78 расч.		1,73 расч.	72

Приведенные в табл. 11 величины хорошо согласуются с величинами радиационно-химических выходов, полученными при использовании излучения полония и радона. Исключение составляет величина расчетного выхода H_2O_2 в $0,2 M \text{ HClO}_4$ (по данным Анта¹⁵ $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ в $0,4 M \text{ HClO}_4 = 1,35$ молекул/100 eV).

Растворы солей плутония. α -Радиолиз различных растворов солей плутония (Pu^{6+}) наиболее широко исследован в работах Паже^{26, 73, 74} и Артюхина^{75, 76}. Было установлено, что в $0,1 M$ хлорной кислоте Pu^{6+} восстанавливается до Pu^{3+} , а в $0,1 \text{--} 0,4 M$ серной кислоте до Pu^{4+} . В обоих растворах выход восстановления $\text{Pu}^{6+} = 3,2$ экв./100 eV. В растворе $1,5 M$ серной кислоты выход восстановления снижается до 2,4. Паже считает, что восстановление Pu^{6+} происходит в основном за счет перекиси водорода: $\text{Pu}^{6+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Pu}^{4+} + \text{O}_2 + 2\text{H}^+$. Используя излучение полония, Паже установила, что восстановление плутония зависит от мощности дозы. При больших мощностях дозы наблюдается период индукции, в течение которого восстановление не происходит. Объясняется это тем, что накопление перекиси водорода происходит очень быстро, и она не успевает прореагировать с ионами плутония.

В растворах $0,1 \text{--} 0,5 M$ азотной кислоты Артюхин и Паже не наблюдали восстановления плутония в течение длительного времени. По исте-

чении 25—50 суток восстановление протекает очень быстро. На восстановление плутония практически не влияет кислотность раствора в области pH 2—5. Выход восстановления значительно зависит от концентрации ионов нитрата⁷⁵, так при увеличении концентрации NO_3^- от 0,1 до 5 N (pH 3) выход восстановления возрастает от 4 до 6,5 эквив./100 eV. Авторы считают, что восстановление Pu^{6+} в нитратных растворах происходит за счет перекиси водорода и азотистой кислоты:

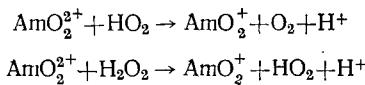


Замедление восстановления Pu^{6+} в более концентрированной азотной кислоте Артюхин объясняет увеличением скорости реакции PuO_2^+ с NO_3^- .

Растворы солей америция. Изменение валентных состояний америция под действием собственного α -излучения широко исследовалось в работах Яковлева, Косякова^{77, 78}, Зайцева и др.⁷²

При совместном восстановлении Am^{6+} и Am^{5+} в сернокислых и хлорнокислых растворах восстановление Am^{5+} происходит только после полного восстановления Am^{6+} . В азотной кислоте восстановление Am^{5+} идет очень медленно. Выходы восстановления Am^{6+} в растворах различных кислот представлены в табл. 12.

Авторы считают, что восстановление Am^{6+} происходит по схеме:



Уменьшение выхода восстановления при увеличении концентрации серной кислоты авторы связывают с возрастающей ролью реакции $\text{HSO}_4' + \text{OH} \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{OH}'$, конкурирующей за радикалы OH и тем самым снижающей выход перекиси водорода. Уменьшение выхода восстановления Am^{6+} в концентрированных растворах хлорной кислоты авторы связывают с замедляющим действием Cl_2 и ClO_2 , появляющихся в растворе в результате разложения самой кислоты. Увеличение выхода восстановления Am^{6+} в азотной кислоте вызвано наличием вторичных продуктов, образующихся при действии радикалов на азотную кислоту.

ТАБЛИЦА 12
Выходы восстановления Am^{6+} в растворах кислот

$\text{H}_2\text{SO}_4, M$	$-\bar{G}(\text{AmO}_2^{2+})$	HClO_4, M	$-\bar{G}(\text{AmO}_2^{2+})$	HNO_3, M	$-\bar{G}(\text{AmO}_2^{2+})$
0,1	4,18	0,2	4,18	0,5	7,1
1,0	2,95	2,0	3,31	3,0	8,9
2,0	2,59	4,0	3,31	6,0	9,0
4,0	2,09	6,0	3,52	9,0	10,6
6,0	1,86	9,0	2,9	14,3	6,0
10,0	2,28	12,0	0,0		

Растворы солей нептуния. Автовосстановление нептуния (Np^{6+}) в растворах хлорной кислоты исследовали Цилен и другие⁷⁹. При концентрации нептуния примерно 0,2 M выход восстановления равен 6,4 молекул/100 eV и не зависит от концентрации хлорной кислоты в исследованных пределах (0,5—1,7 M). Столь большой выход восстановления авторы объясняют значительной концентрацией нептуния в растворе (в цитированных выше работах концентрация плутония и америция в растворах не превышала $10^{-2} M$).

IV. МЕХАНИЗМ α -РАДИОЛИЗА

Имеющиеся экспериментальные данные по α -радиолизу водных растворов хорошо укладываются в представления радикальной теории радиолиза и позволяют довольно четко представить механизм процесса.

Вследствие большой плотности ионизации, создаваемой α -частицами, вдоль треков образуются радикалы со значительной локальной концентрацией $[OH] \approx 0,1 M$ $[H] \approx 0,01 M$. Рекомбинация радикалов в треках по реакциям: $OH + OH$, $H + H$ приводит к образованию молекулярных продуктов. Если механизм реакции образования перекиси водорода не вызывает сомнений, то относительно образования молекулярного водорода существует ряд предположений, которые, на наш взгляд, основаны на противоречивых экспериментальных данных. Кажущееся постоянство $G(H_2)$ в 0,8 N серной кислоте в присутствии различных веществ дало, например, основание Гайсинскому²⁰ сделать заключение об образовании водорода прямым путем по реакции: $H_2O' \rightarrow H_2 + O'$. Однако данные Дональдсона²⁸ об акцептировании атомов H ионами Cu^{2+} , а также данные Владимиевой^{25, 31} об акцептировании атомов H ионами NO_3^- и метиленовым голубым, убеждают в том, что водород имеет рекомбинационное происхождение.

По оценке Харта при α -радиолизе примерно 88% радикалов рекомбинируют с образованием молекулярных продуктов и только 12% приходится на долю свободных радикалов.

Значительный вклад в углубление механизма α -радиолиза внес Пюшо^{37, 38}, детально разработавший вопрос о трековой области и трековых реакциях. Ниже сделана попытка представить механизм α -радиолиза воды, используя экспериментальные результаты, полученные для систем, содержащих 0,8N серную кислоту.

Выходы молекулярных продуктов:*

$$G^{O_2}(H_2O_2) = 1,20; G(H_2O_2) = 1,0; G_{H_2O_2} = 1,75; G(H_2) = 1,40.$$

$$G^{F^2+}(H_2) = 1,60; G_{H_2} = 1,80.$$

Выходы трековых реакций:

$$G_{(a)} = G_{HO_2} = G(HO_2) = 0,2,$$

$$G_{(b)} = G_{H_2} = G(H_2) = 0,4,$$

$$G_{(c)} = G_{H_2O_2} = G_{(a)} - G(H_2O_2) = 0,35.$$

Автор настоящего обзора считает необходимым учитывать трековую реакцию (d), дающую в присутствии кислорода в растворе дополнительное количество перекиси водорода: $2H + O_2 = H_2O_2$.

$$G_{(d)} = 2[G^{O_2}(H_2O_2) - G(H_2O_2)] = 0,4$$

Выход радикалов H и OH. В отсутствие кислорода в растворе наиболее правильно, по-видимому, определять выход радикалов OH, исходя из данных по окислению Fe^{3+} . Выход Fe^{3+} в вакууме равен 3,6 молекул/100 eV. Выход водорода в растворе в присутствии ионов Fe^{2+} увеличивается на 0,2 по сравнению с выходом H_2 в 0,8N серной кислоте. Поскольку известно, что в отсутствие кислорода окисление железа за счет радикалов H сопро-

* В данной статье надстрочный индекс при символе G относится к формуле соединения, присутствующего в системе. Начальные выходы продуктов радиолиза воды обозначены символом G с соответствующим подстрочным индексом, например $G_{H_2O_2}$.

вождается выделением эквивалентного количества водорода, то можно считать, что $G(H)$, реагирующих с Fe^{2+} , равен 0,2 молекулы 100 eV.

$G(\text{Fe}^{3+})$ в вакууме описывается уравнением:

$$G(\text{Fe}^{3+}) = 2G(\text{H}_2\text{O}_2) + G(\text{OH}) + 3G(\text{HO}_2) + G(\text{H}).$$

Отсюда $G(\text{OH}) = 3,6 - 2,0 - 0,6 - 0,2 = 0,8$ молекул/100 eV. Для того, чтобы найти $G(\text{H})$ в $0,8N \text{ H}_2\text{SO}_4$, воспользуемся уравнением материального баланса:

$$-G(\text{H}_2\text{O}) = 2G(\text{H}_2\text{O}_2) + G(\text{OH}) + 3G(\text{HO}_2) = 2G(\text{H}_2) + G(\text{H}).$$

Отсюда $G(\text{H}) = 2,0 + 0,8 + 0,6 - 2,8 = 0,6$ молекул/100 eV.

В присутствии кислорода в растворе выходы OH и H можно рассчитать, исходя из двух уравнений:

$$\begin{aligned} G^{\text{O}_2}(\text{Fe}^{3+}) &= 2G^{\text{O}_2}(\text{H}_2\text{O}_2) + G^{\text{O}_2}(\text{OH}) + 3G^{\text{O}_2}(\text{HO}_2) + 3G^{\text{O}_2}(\text{H}); \\ -G^{\text{O}_2}(\text{H}_2\text{O}) &= 2G^{\text{O}_2}(\text{H}_2\text{O}_2) + G^{\text{O}_2}(\text{OH}) + 3G^{\text{O}_2}(\text{HO}_2) = 2G(\text{H}_2) + G^{\text{O}_2}(\text{H}) + G(d). \end{aligned}$$

Подставляя численные значения известных величин, получаем:

$$G^{\text{O}_2}(\text{OH}) = 0,7; G^{\text{O}_2}(\text{H}) = 0,5 \text{ молекул/100 eV}.$$

Выход разложения воды. Из уравнения материального баланса можно найти наблюдаемый выход разложения воды в присутствии и в отсутствие кислорода в растворе:

$$-G(\text{H}_2\text{O}) = 3,4 \text{ молекул/100 eV}, \quad -G^{\text{O}_2}(\text{H}_2\text{O}) = 3,7.$$

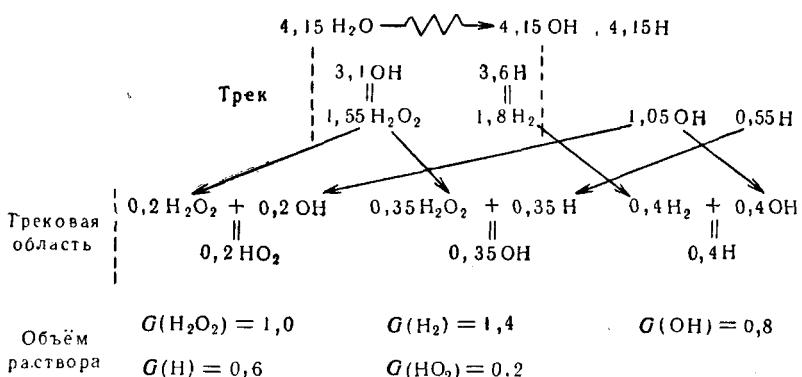
Для вычисления начального выхода разложения воды следует учесть трековые реакции:

$$-G_{\text{H}_2\text{O}} = -G(\text{H}_2\text{O}) + G_{(b)} + G_{(c)}.$$

Подставляя соответствующие значения выходов разложения воды и трековых реакций, находим:

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 4,15 \text{ молекул/100 eV}, \quad -G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{O}_2} = 4,45.$$

Полученные результаты дают возможность представить механизм α -радиолиза следующей схемой:



На схеме представлено распределение радикальных и молекулярных продуктов после их возникновения из ионизированных молекул воды. Таким образом, начальный выход разложения воды при α -радиолизе равен 4,45 молекул/100 eV, т. е. такой же, как и при γ -радиолизе. Он значительно выше ранее принятого значения 3,6 молекул/100 eV, харак-

теризующего наблюдаемый выход. Наблюдаемый выход разложения воды, а также наблюдаемые выходы радикальных и молекулярных продуктов могут изменяться в зависимости от концентрации растворенных в воде веществ, но начальный выход разложения воды будет оставаться постоянным.

Из полученных данных следует вывод о независимости величины начального выхода разложения воды от вида излучения. Различие в действии разных видов изложения заключается в том, что для излучений с малой величиной ЛПЭ все разложившиеся молекулы воды легко реализуются в различных процессах, протекающих в растворе, в то время как для излучения с большой величиной ЛПЭ первоначально образовавшиеся продукты радиолиза частично разлагаются в трековой области.

Развивая гипотезу о трековых реакциях и трековой области, Пюшо⁸¹ попытался выявить вероятность протекания реакций (a), (b) и (c) и оценить относительные размеры зон этих реакций. Удаление продуктов радиолиза от треков и возможность их встречи обусловливаются, при прочих равных условиях, их коэффициентами диффузии D . Обозначая:

$$\frac{1}{\beta_a} = \frac{D_{H_2O_2}}{D_{OH}}, \quad \frac{1}{\beta_b} = \frac{D_{H_2}}{D_{OH}}, \quad \frac{1}{\beta_c} = \frac{D_{H_2O_2}}{D_H}$$

и считая, что $D = \sqrt{\frac{1}{M}}$, получаем:

$$\beta_a = \sqrt{\frac{34}{47}} = 1,41, \quad \beta_b = \sqrt{\frac{17}{2}} = 2,93 \quad \text{и} \quad \beta_c = \sqrt{\frac{34}{1}} = 5,83.$$

Иными словами, наиболее вероятна реакция (a). Разбирая детально геометрическую картину процесса и связывая объем зон V , в которых могут протекать реакции (a), (b) и (c), с величинами β , Пюшо нашел $V(a) = 40$; $V(b) = 100$; $V(c) = 162$. Относительные размеры зон реакций, однако, не согласуются с почти равными значениями выходов реакций (a) и (b), найденными экспериментально, и с расчетом Аллена⁸², по которому $K_{(a)} \approx K_{(b)}$.

Предположения, выдвинутые для объяснения этих противоречий, изложены в работе Пюшо⁸¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Bonet-Maury, M. Lefort, C. r., **226**, 173 (1948).
2. P. Bonet-Maury, M. Lefort, J. Chem. Soc., Suppl. Issue, **2**, 322 (1949).
3. P. Bonet-Maury, M. Lefort, C. r., **226**, 1363 (1948).
4. P. Bonet-Maury, M. Lefort, Nature, **162**, 381 (1948).
5. M. Lefort, J. Chim. Phys., **47**, 624 (1950).
6. M. Anta, M. Haissinsky, C. r., **235**, 170 (1952).
7. M. Haissinsky, M. Anta, C. r., **236**, 1161 (1953).
8. M. Anta, M. Haissinsky, J. Chim. Phys., **51**, 33 (1954).
9. M. Haissinsky, M. Lefort, H. Le Ball, J. Chim. Phys., **48**, 208 (1951).
10. M. Lefort, C. r., **237**, 159 (1953).
11. N. Miller, Disc. Faraday Soc., **12**, 110 (1952).
12. N. Miller, J. Wilkinson, Trans. Faraday Soc., **50**, 690 (1954).
13. M. Anta, M. Lefort, J. Chim. Phys., **51**, 29 (1954).
14. M. Anta, Там же, **51**, 401 (1954).
15. M. Anta, Thèse, Paris, 1955.
16. З. Ершова, М. Владимирова, Атомная энергия **5**, 546 (1958).
17. C. Senayag, E. Hart, Proceedings of the Second United Nations International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, vol. 29, Geneva, 1958, стр. 19.
18. E. Hart, J. Teranday, Rev. Sci. Instr., **29**, 962 (1958).
19. M. Lefort, J. Chim. Phys., **48**, 339 (1951).
20. M. Lefort, Там же, **51**, 351 (1954).
21. C. Trumbore, E. Hart, J. Phys. Chem., **63**, 867 (1959).
22. P. Bonet-Maury, M. Lefort, J. Chim. Phys., **47**, 179 (1950).
23. М. Владимирова, З. Ершова, Радиохимия, **II**, 495 (1960).
24. A. Koulkes-Pujo, Ann. de Chimie, **5**, 707 (1960).

25. М. Владимирова, З. Ершова, Труды 2 Всес. совещ. по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 162.
26. M. Pages-Flop, Thèse, 1960, Paris.
27. E. Hart, Rad. Res., 2, 33 (1955).
28. D. Donaldson, N. Miller, Trans. Faraday Soc., 52, 652 (1956).
29. M. Lefort, Ann. Rev. Phys. Chem., 9, 123 (1958).
30. H. Schwarz, J. Caffrey, G. Scholes, J. Am. Chem. Soc., 81, 1801 (1959).
31. М. Владимирова, Кандидатская диссертация, Ин-т Электрохимии АН СССР, 1961 г.
32. C. Hochanadel, J. Phys. Chem., 56, 587 (1952).
33. N. Barr, R. Schuler, Rad. Res., 7, 302 (1957).
34. R. Schuler, A. Allen, J. Am. Chem. Soc., 79, 1565 (1957).
35. M. Burton, K. Kurien, J. Phys. Chem., 63, 899 (1959).
36. M. Cottin, M. Lefort, J. Chim. Phys., 52, 545 (1955).
37. J. Puchault, C. r., 246, 409 (1958).
38. J. Puchault, C. Ferradini, см.¹⁷, стр. 24.
39. M. Lefort, X. Tarrago, J. Phys. Chem., 63, 833 (1959).
40. E. Hart, Rad. Res., 1, 53 (1954).
41. M. Lefort, C. r., 245, 1623 (1957).
42. M. Lefort, J. Chim. Phys., 54, 782 (1957).
43. M. Lefort, X. Tagago, J. Chim. Phys., 57, 38 (1960).
44. M. Anta, M. Mariano, Там же, 57, 59 (1960).
45. W. McDonnell, E. Hart, J. Am. Chem. Soc., 76, 2121 (1954).
46. C. Trumbore, Там же, 80, 1772 (1958).
47. J. Steyn, J. S. Afric. Chem. Inst., 14, 93 (1961).
48. E. Collinson, F. Dainton, J. Kroh, Nature, 187, 475 (1960).
49. E. Collinson, F. Dainton, J. Kroh, Proc. Royal Soc., A, 265, 407 (1962).
50. S. Gordon, E. Hart, Rad. Res., 15, 440 (1961).
51. N. Barr, R. Schuler, J. Phys. Chem., 63, 808 (1959).
52. A. Jaffey, Rev. Sci. Instr., 23, 349 (1954).
53. R. Schuler, N. Barr, J. Am. Chem. Soc., 78, 5759 (1956).
54. M. Haissinsky, M. Lefort, J. Chim. Phys., 48, 368 (1951).
55. J. Weiss, N. Miller, J. Phys. Chem., 63, 888 (1959).
56. M. Anta, C. Margu, J. Chim. Phys., 57, 1130 (1960).
57. M. Haissinsky, M. Lefort, C. r., 228, 314 (1949).
58. А. Кабакчи, В. Грамолин, В. Ерохин, Труды I Всес. совещ. по радиационной химии, М., Изд. АН СССР, 1958, стр. 51.
59. О. Чебурков, К. Малахов, В. Грамолин, А. Кабакчи, Труды II Всес. совещ. по радиационной химии, М., Изд. АН СССР, 1962, стр. 159.
60. M. Lefort, C. r., 228, 831 (1949).
61. M. Cottin, J. Chim. Phys., 51, 404 (1954).
62. M. Lefort, M. Haissinsky, C. r., 230, 534 (1950).
63. M. Haissinsky, M. Lefort, J. Chim. Phys., 48, 429 (1951).
64. J. Puchault, C. Ferradini, Там же, 57, 1072 (1960).
65. Ц. Залкинд, В. Веселовский, В сб. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы. Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 74.
66. М. Гайсинский, В сб. Изотопы и излучения в химии, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 121.
67. C. Maxwell, C. Peterson, J. Phys. Chem., 63, 935 (1959).
68. M. Lefort, M. Haissinsky, J. Chim. Phys., 53, 527 (1956).
69. М. Владимирова, З. Ершова, Радиохимия, 5, 479 (1963).
70. D. Rosen, P. Alexander, R. Goldberg, L. Hamilton, Rad. Res., 99, 172 (1958).
71. P. Alexander, D. Rosen, Nature, 188, 574 (1960).
72. А. Зайцев, В. Косяков, А. Рыков, Ю. Соболев, Г. Яковлев, Ж. Атомная энергия, 7, 37 (1959).
73. M. Pages, M. Haissinsky, см.¹⁷, стр. 44.
74. M. Pages, J. Chim. Phys., 59, 63 (1962).
75. П. Артюхин, Кандидатская диссертация, Ин-т физической химии АН СССР, 1959.
76. П. Артюхин, В. Медведовский, А. Гельман, Радиохимия, I, 132 (1959).
77. Г. Яковлев, В. Косяков, Труды Второй Международной Конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Изд. Главатом, т. IV, стр. 147.
78. Г. Яковлев, В. Косяков, Труды Первой Международной Конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955. т. 7, Госхимиздат, 1958, стр. 445.
79. A. Zielen, J. Sullivane, D. Cohen, J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 378 (1958).
80. M. Haissinsky, M. Magat, C. r., 232, 954 (1951).
81. J. Puchault, Action chimiques et biologiques des raditions, Masson et Cie, Paris, 1961, стр. 31.
82. A. Allen, H. Schwarz, см.¹⁷, стр. 30.