

УДК 541.15

ПЕРВИЧНЫЕ ПРОДУКТЫ РАДИОЛИЗА ВОДЫ
И ИХ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

А. К. Пикаев и Б. Г. Ершов

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	1427
1. Свободно-радикальная теория радиолиза воды	1427
2. Гидратированный электрон	1430
3. Атом водорода	1437
4. Радикал OH	1439
5. Радикал HO ₂	1443
6. Атом кислорода	1445
7. Возбужденная вода	1446
8. Молекулярные продукты H ₂ и H ₂ O ₂	1449
9. Максимальный выход разложения воды	1450

ВВЕДЕНИЕ

Общеизвестно, что радиолитические превращения в разбавленных водных растворах происходят в результате реакций растворенных веществ с продуктами радиолиза воды *. До недавнего времени исследователи считали, что такими продуктами являются атом H, радикалы OH и HO₂, молекулярный водород и перекись водорода. Современный этап развития радиационной химии воды и водных растворов ознаменовался открытием еще одного первичного продукта радиолиза воды — гидратированного электрона (e_{aq}^-).

В последние годы достигнуты большие успехи и при изучении кинетики радиационных реакций в водных растворах. К настоящему времени определены абсолютные величины констант скоростей многих реакций с участием промежуточных продуктов радиолиза воды. В связи с этим представляется возможным сопоставить их свойства, а также (что особенно важно) их реакционную способность относительно различных растворенных веществ **.

1. Свободно-радикальная теория радиолиза воды

В 1944 г. Вейсом ⁵ была выдвинута гипотеза о том, что при действии ионизирующего излучения на воду возникают свободные радикалы H и OH. Впоследствии эта гипотеза подтвердилась многочисленными исследованиями и получила дальнейшее развитие.

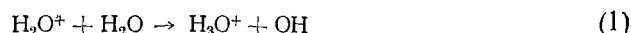
Свободные радикалы появляются в результате совокупности физических и химических процессов, следующих за прохождением ионизирующей частицы через воду. Кратко эти процессы можно выразить следую-

* Детально радиолиз воды и водных растворов рассмотрен в 1-4.

** В настоящем обзоре там, где это специально не оговаривается, рассматривается радиолиз под действием рентгеновского и γ -излучений и быстрых электронов.

щими временными характеристиками⁶. Передача воде энергии ионизирующего излучения происходит за 10^{-16} — 10^{-18} сек; при этом возникают возбужденные молекулы воды, ионы H_2O^+ и вторичные электроны. Последние, обладая значительной энергией, ионизируют и возбуждают еще несколько молекул воды. В конечном итоге в случае γ , рентгеновского или электронного излучений образуются отдельные изолированные группы ионизированных и возбужденных молекул («шпоры»), где и разыгрываются первичные акты химического действия ионизирующего излучения. В случае тяжелых заряженных частиц эти «шпоры» расположены близко друг от друга, и они сразу же после своего появления сливаются в сплошную цилиндрическую колонку.

Примерно через 10^{-13} — 10^{-14} сек. происходит диссоциация положительного иона:



Согласно⁷, реакция (1) в газовой фазе имеет константу скорости, равную $5 \cdot 10^{11} \text{ л/моль} \cdot \text{сек.}$

Мнения о судьбе вторичного электрона расходятся. Большая часть авторов вслед за Ли⁸, Греем⁹ и Платцманом¹⁰⁻¹² считает, что электрон, прежде чем он термализуется, проходит значительное расстояние от места своего образования. На таком расстоянии на него практически не оказывает воздействия кулоновское поле материнского иона (точнее — иона H_3O^+). Поэтому данный электрон становится как бы свободным. Он поляризует среду и вследствие этого «захватывается» ею, т. е. гидратируется, и как таковой принимает участие в радиолитических превращениях растворенных веществ. Процесс «самозахвата» электрона заканчивается примерно за 10^{-10} — 10^{-11} сек. Следует подчеркнуть, что представления о поляризационном «самозахвате» электрона средой были впервые развиты Ландау¹³ и Пекаром¹⁴ в физике твердого тела, где такой электрон называется поляроном. Применительно к жидкостям эта теория была видоизменена Давыдовым¹⁵ и Дейгеном¹⁶. На радиационную химию воды и водных растворов она была распространена с некоторыми ограничениями Платцманом¹⁰⁻¹². Предположение о важной роли e_{aq}^- в радиолитических превращениях растворенных веществ впервые было выдвинуто Штейном^{17, 18} и Вейсом¹⁹.

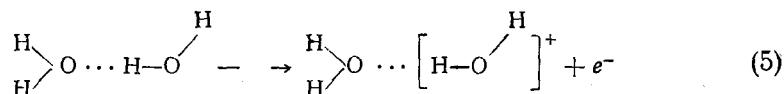
Другая гипотеза, развитая недавно Маги²⁰ и Сворским²¹, состоит в следующем. В момент образования иона H_3O^+ (реакция 1) процесс диэлектрической релаксации воды еще не закончился. Поэтому рассматриваемый ион не является обычным сольватированным ионом. По мнению указанных авторов, электрон притягивается к такому иону:



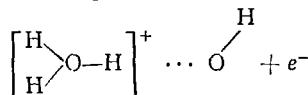
Частица H_3O может претерпевать термическую диссоциацию по двум путям



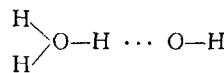
Согласно²¹, образование частиц OH и H_3O происходит за счет ионизации одной из двух молекул воды, соединенных водородной связью:



Затем имеют место передача протона:

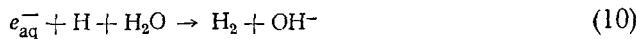
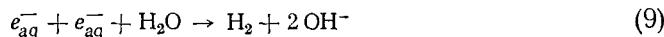


и нейтрализация зарядов:



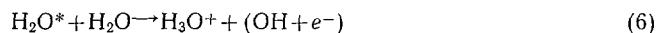
Главное различие этих двух гипотез состоит в разном начальном распределении радикалов OH и e_{aq}^- . По первой гипотезе, гидратированные электроны распределены более диффузно, чем радикалы OH . Как следует из гипотезы Маги — Сворского, радикалы обоих этих типов имеют одинаковое начальное распределение *. Отдать предпочтение какой-либо из рассмотренных гипотез затруднительно. Чтобы решить этот вопрос, необходимо провести точные диффузионно-кинетические расчеты ** начальных размеров «шпор» для радикалов OH и радикалов-восстановителей, используя современные значения констант скорости реакций атомов H , радикалов OH и e_{aq}^- .

Таким образом, примерно через $10^{-10} — 10^{-11}$ сек. после прохождения ионизирующей частицы в треке имеются радикалы OH , e_{aq}^- , ионы H_3O^+ и возбужденные молекулы воды. Концентрация их довольно высока ($\sim 0,1 — 1,0 \text{ M}$), и поэтому они по мере расширения трека за счет диффузии весьма быстро взаимодействуют друг с другом:



Перечисленные процессы имеют высокие константы скорости ($5 \cdot 10^9 — 10^{11} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ ²⁷⁻⁵²). Реакции (9) — (12) приводят к образованию так называемых молекулярных продуктов радиолиза воды (H_2 и H_2O_2), а реакция (8) — к возникновению атомов H . Купперман⁵³ провел соответствующие диффузионно-кинетические расчеты и нашел, что величина G_{H} , определенная исходя из предположения об образовании

* Недавно Пирс и Котэн²² исследовали возникновение ионов H_3O^+ при электронном ударе (энергия электронов 11—20 eV) в парах воды. Было обнаружено, что эти ионы образуются главным образом из H_2O^+ . Однако часть их появляется со скоростью, не зависящей от напряженности поля в ионном источнике. Было заключено, что предшественником этой доли H_3O^+ является «возбужденная вода»:



Поэтому можно допустить, что в жидкой воде гидратированные электроны могут частично возникнуть и за счет распада H_2O^* .

** Вопросы диффузионной кинетики при радиолизе воды подробно рассматриваются в обзорах²³⁻²⁶.

атомов Н в «шпорах» по реакции (8), близка к экспериментальному значению.

Реакции в треках протекают в период 10^{-8} — 10^{-10} сек. после прохождения ионизирующей частицы. За время, превышающее 10^{-8} сек., «шпоры» настолько расширяются, а концентрация частиц в них настолько уменьшается, что уже становятся заметными некоторые их реакции с растворенными веществами в объеме раствора.

2. Гидратированный электрон

Известны многочисленные доказательства образования e_{aq}^- при радиолизе воды. Эти доказательства можно подразделить на следующие категории.

1. Доказательство методом конкурирующих акцепторов^{54—102}. С помощью этого метода было обнаружено, что радикалы-восстановители имеют две формы своего существования.

2. Доказательство с использованием кинетического солевого эффекта^{27, 55, 103—111}. На примере ряда реакций было найдено, что главная восстановительная частица радиолиза воды имеет заряд, равный —1.

3. Доказательство методом импульсного радиолиза^{31, 42, 112—117}. Этим методом было открыто короткоживущее оптическое поглощение с максимумом 720 нм для H_2O ^{31, 42, 116, 117} и 690 нм для D_2O ¹¹⁷ в облученной жидкой воде*. Данное поглощение не появляется в кислой среде и исчезает в присутствии электронных акцепторов.

4. Доказательство методом электронного парамагнитного резонанса ЭПР^{126—137}. С помощью этого метода в щелочных^{126—135} и нейтральных^{136, 137} замороженных стеклообразных водных растворах, подвергнутых воздействию излучения при 77° К, был идентифицирован захваченный электрон.

5. Доказательство путем измерения электропроводности облученной воды^{138—140}. Этим способом было, в частности, показано, что «наведенная» излучением электропроводность воды исчезает примерно за то же время, что и соответствующее оптическое поглощение.

Свойства e_{aq}^- , благодаря усилиям многих лабораторий, изучены довольно подробно**. Прежде всего следует отметить, что он является мощным восстановителем. В работах^{162—164} было найдено, что e_{aq}^- , реагируя с ионами типа M^{2+} (M — металл), дает ионы аномальной валентности M^+ . Это было показано для Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} и др.

Когда в воде отсутствуют акцепторы e_{aq}^- , то при низких мощностях дозы он взаимодействует с водой, трансформируясь в атом Н^{31, 42, 44, 115, 154, 165, 166}.



* Идентичная полоса поглощения обнаружена и при импульсном фотолизе водных растворов различных неорганических ионов (Cl^- , Br^- , I^- , CNS^- , $Fe(CN)_6^{4-}$, OH^-) и органических соединений (фенол, аланин и др.)^{118—123}. В этом случае e_{aq}^- возникает за счет возбуждения светом растворенного вещества. Подобные явления наблюдаются и для растворов в этиловом спирте^{124, 125}.

** Свойства e_{aq}^- рассматриваются также в книге⁴ и обзорах^{141—161}.

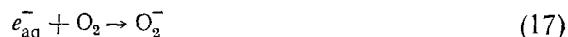
Реакция (15) медленная. По последним данным¹⁶⁶, $k_{15} = 16 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$. Эта реакция обратимая; рК равновесия составляет $9,6^{166}$. Превращение атома Н в e_{aq}^- в щелочной среде доказано Матесоном и Рабани⁴⁴. Эти авторы, измеряя оптическую плотность e_{aq}^- в нейтральной среде и растворе щелочи (рН 13), насыщенном водородом (при давлении до 100 atm), при равных дозах облучения за импульс, нашли, что во второй системе оптическая плотность e_{aq}^- примерно в 2,2 раза больше, чем в первой. В щелочном растворе протекают реакции (15) (обратная реакция) и (16):



Поэтому $G(e_{\text{aq}}^-) = G_{e_{\text{aq}}^-} + G_{\text{H}} + G_{\text{OH}} \approx 2,2G_{e_{\text{aq}}^-}$.

В кислой среде e_{aq}^- эффективно превращается в атом Н (реакция 8). Константа скорости этой реакции равна $2 \cdot 10^{10} \text{ л/моль}\cdot\text{сек}^{27-31,42}$. Такая трансформация происходит и в случае реакций e_{aq}^- с ионами, являющимися донорами протонов (например, H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и др.)^{89,154,165}.

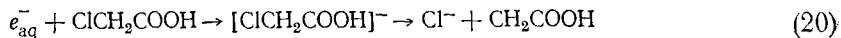
Реакции гидратированного электрона можно разделить на три группы¹⁶⁰. Первая включает реакции простого присоединения. Например,



Вторая группа представляет собой реакции простого восстановления типа:



Третья группа — это реакции диссоциативного присоединения:



С помощью метода импульсного радиолиза идентифицированы многие короткоживущие частицы — продукты реакций e_{aq}^- с растворенными веществами. В табл. 1 приведены характеристики оптических спектров таких частиц.

К настоящему времени, благодаря использованию главным образом метода импульсного радиолиза, определены константы скорости реакций e_{aq}^- примерно с 400 соединений. На схеме 1, изготовленной по данным^{27-32,42,44,50,92,106,114,117,153,165,171,176-180,183-205} (см. стр. 1434), охарактеризована реакционная способность e_{aq}^- относительно различных веществ*. В большинстве случаев эти константы находили по скорости исчезновения оптического поглощения e_{aq}^- в присутствии того или иного соединения.

На основании имеющихся в литературе данных можно сделать некоторые общие выводы о реакционной способности рассматриваемой восстановительной частицы.

1. Гидратированный электрон высокореакционноспособен относительно молекул, имеющих неспаренные электроны (например, с Н, OH, NO).

2. В случае катионов e_{aq}^- , как правило, имеет тем большие константы скорости, чем выше заряд катиона и чем больше его размеры.

* Большое число абсолютных величин констант скорости реакций e_{aq}^- приведено в книге⁴ и обзорах^{141-143,152,204,205}.

ТАБЛИЦА 1

Характеристики оптических спектров частиц — продуктов реакций e_{aq}^- с растворенными веществами

Вещество	Продукт реакции	$\lambda_{\text{макс.}}, \text{нм}$	ε при $\lambda_{\text{макс.}}, \text{л/моль}\cdot\text{см}$	Ссылки на литературу
O_2	O_2^-	240—250	$9,8 \cdot 10^2$ при 253,7 нм	42,167,168
I_2	I_2^-	370—390	—	165
CO_2	CO_2^-	250	$2,4 \cdot 10^3$	169
Ag^+	Ag^0	313	$2,3 \cdot 10^4$	106,170,171
Tl^+	Tl^0	~400	—	172
Mn^{2+}	Mn^+	300	—	106,162
Co^{2+}	Co^+	300	—	106,162
Ni^{2+}	Ni^+	300	$2,1 \cdot 10^3$ при 313 нм	106,173
Zn^{2+}	Zn^+	300	$5,2 \cdot 10^3$ при 313 нм	106,162
Cd^{2+}	Cd^+	300	$7,5 \cdot 10^3$ при 313 нм	106,162
Pb^{2+}	Pb^+	300	—	162
Eu^{3+}	Eu^{2+}	320, 250	—	174
CrO_4^{2-}	Cr(V)	365	—	106
PtCl_4^{2-}	Pt(I)	450, 300	—	106
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	SO_4^-	444	—	175
CH_3I	I^-	220	—	176
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	$(\text{CH}_3)_2\text{COH}^*$	Поглощение в области 200—300 нм	—	177
CH_3NO_2	CH_3NO_2^-	270	$2,8 \cdot 10^3$	178
$\text{C}(\text{NO}_2)_4$	$\text{C}(\text{NO}_2)_3^-$	350	$1,48 \cdot 10^4$	92,179
	$\text{HC} \begin{cases} \text{O}^- \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{cases}$	380	—	180
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]^-$	444, 322	—	181
<i>o</i> -Фталат		310	—	177
<i>m</i> -Фталат		430, 330	—	177
<i>p</i> -Фталат		520, 360	—	177
Бензофенон	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}^-$	610	—	182
Метиленовый голубой		420	$1,04 \cdot 10^4$	183

* Возникает через стадию образования $(\text{CH}_3)_2\text{CO}^-$.

ТАБЛИЦА 2

Свойства e_{aq}^- *	Численное значение	Ссылки на литературу
Заряд	-1	27, 55, 103-111
$\lambda_{\text{макс.}}$ в H_2O (25°)	720 нм	31, 42, 116, 117
$\lambda_{\text{макс.}}$ в D_2O (25°)	690 нм	117
$\epsilon_{720}^{\text{H}_2\text{O}}$	15800 л/моль·см	179
E°	$\leq 2,58$ В	166, 206-208
Энергия гидратации	1,75-1,87 еВ	166, 207, 208
Свободная энергия образования ΔG_f°	-37,5 ккал/моль	207
Энтропия гидратации $\Delta S_{\text{гидр.}}^\circ$	-1,9 кал/моль·град	207
Энтропия в 1 М идеальном растворе S°	3,1 кал/моль·град	207
Коэффициент диффузии	$4,7 \cdot 10^{-5}$ см ² /сек	139
Средний радиус распределения заряда	2,5-3,4 Å	207, 209, 210
$k (e_{\text{aq}}^- + \text{H}_2\text{O})$	16 л/моль·сек	166
$\tau_{1/2}$	$\geq 7,8 \cdot 10^{-4}$ сек	166
pK ($e_{\text{aq}}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H} + \text{OH}^-$)	9,6	166
$G_{e_{\text{aq}}^-}^\circ$ (pH 7,0)	2,6 ($\pm 10\%$)	179
$G_{e_{\text{aq}}^-}^\circ$ (pH 13,0)	3,6-3,8	55, 91, 117

* В этой и следующих таблицах ϵ , E° и $\tau_{1/2}$ обозначают соответственно молекулярный коэффициент экстинкции, стандартный окислительно-восстановительный потенциал и полупериод жизни.

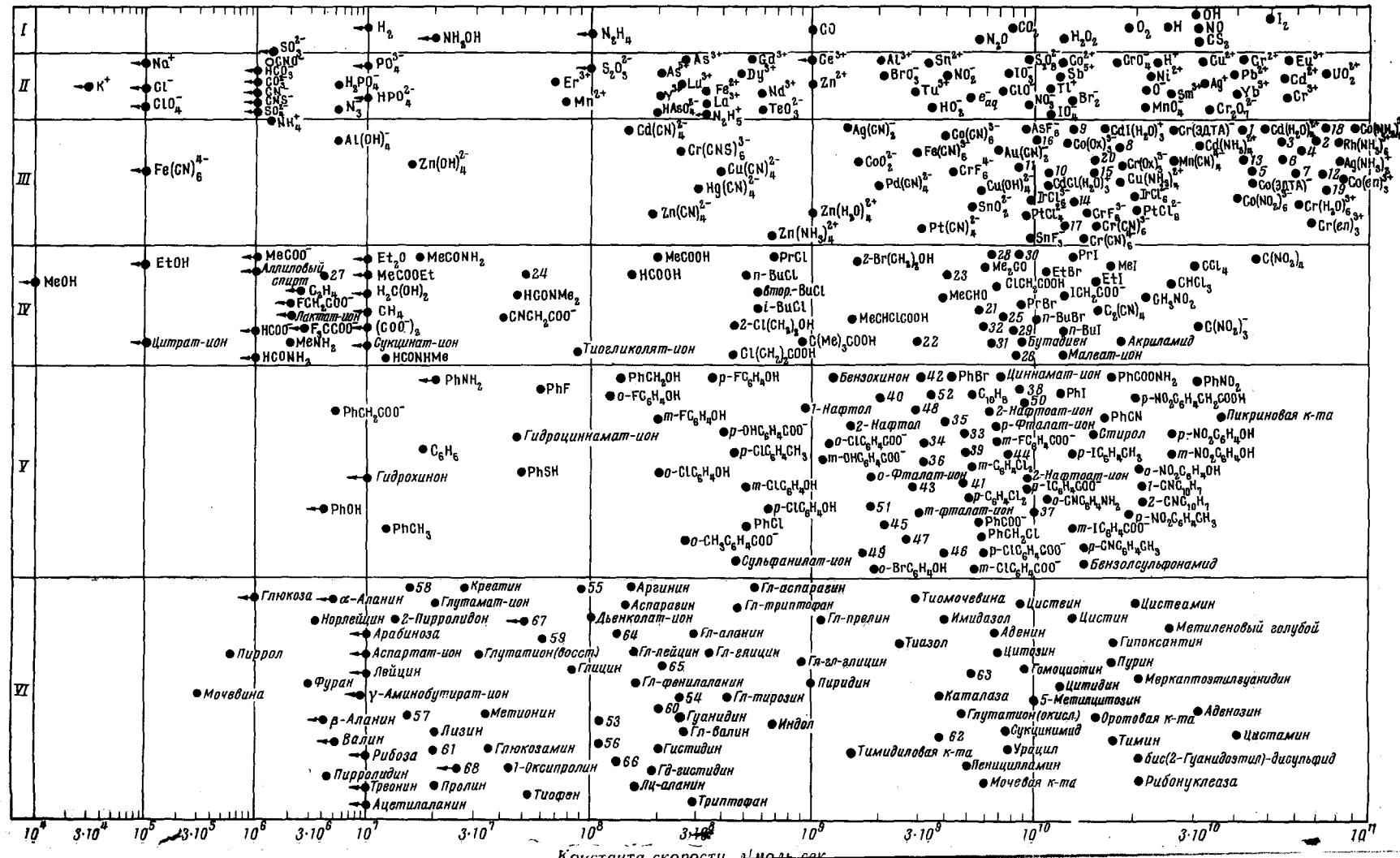
3. В случае анионов реакционная способность e_{aq}^- уменьшается с ростом заряда аниона. При этом он медленно реагирует с анионами элементов, находящимися в высшей степени окисления и не имеющими доступной для него вакантной орбиты у центрального атома.

4. Реакционная способность комплексных соединений относительно e_{aq}^- параллельна их реакционной способности во внесферных окислительно-восстановительных процессах. Однако здесь гидратированный электрон — гораздо более мощный восстановитель, чем большинство обычных химических восстановителей.

5. Гидратированный электрон взаимодействует с органическими веществами как наиболее сильный нуклеофильный реагент, причем местом его воздействия является, как правило, положительный центр молекулы.

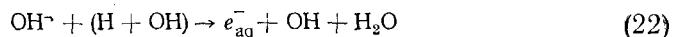
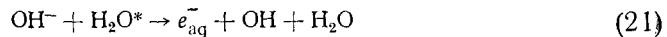
В табл. 2 суммированы главные свойства гидратированного электрона.

Вопрос о величине $G_{e_{\text{aq}}^-}$ в течение ряда лет был предметом оживленной дискуссии. Для нейтральной среды различные авторы^{55, 60, 72-75, 77, 81, 82, 89, 90, 91, 97, 101, 107, 110, 211-238} проводили значения выхода e_{aq}^- от 2,2 до 2,9. По-видимому, такие противоречивые величины $G_{e_{\text{aq}}^-}$ обусловлены тем, что определение выходов проводилось в несопоставимых условиях. Это могло привести к неодинаковым значениям $G_{e_{\text{aq}}^-}$ вследствие подавления в разной степени реакции (7) в «шпорах»^{217, 237} или к различному вкладу «возбужденной воды» в реакцию с акцептором^{54, 55, 107, 108, 218} в зависимости от концентрации последнего и его реакционной способности. Кроме того, не исключено, что атомы кислорода, которые, как постулировалось Алленом²³⁸, могут возникать в качестве первичного продукта радиолиза воды, участвуют в реакциях



с некоторыми веществами и нереакционноспособны относительно других*. Недавно методом импульсного радиолиза было найдено, что в нейтральной среде $G_{e_{aq}} = 2,6$ (с точностью $\pm 10\%$)¹⁷⁹. В этих случаях выход находился непосредственно из измеренных величин $G_{e_{aq}} \times \epsilon$ и ϵ .

Литературные данные^{55,107,108,221,224,233,234,240-250} о величине $G_{e_{aq}}$ в щелочной среде также противоречивы. Однако большинство авторов считает, что в указанной среде выход e_{aq} выше, чем в нейтральной. Это подтверждается прямыми измерениями $G_{e_{aq}}$ при различных рН с помощью метода импульсного радиолиза^{117,251}. Может быть несколько причин возрастания $G_{e_{aq}}$ в щелочной среде. Во-первых, в щелочном растворе атом Н (конечно, если он образуется в качестве первичного продукта радиолиза воды) превращается в e_{aq} . Однако за счет одного этого процесса $G_{e_{aq}}$ может возрасти лишь до 3,2—3,4. Во-вторых, возможно, что гидратированные электроны возникают в ходе реакции ионов OH^- с возбужденными молекулами воды или радикальными парами ($\text{H} + \text{OH}$) в клетке^{54,55}:



В-третьих, $G_{e_{aq}}$ может возрасти за счет частичного подавления ионами OH^- реакции (7) в «шпорах»²²⁴. В-четвертых, не исключено, что $G_{e_{aq}}$ в этих

Схема 1. Константы скорости реакций e_{aq}^- в водных растворах при комнатной температуре. Обозначения: Me — CH_3 ; Et — C_2H_5 ; Pr — C_3H_7 ; Bu — C_4H_9 ; Ph — C_6H_5 ; Гл — глицил; Гд — гистидил; Ли — лейцил; еп — этилендиамин; ЭДТА — этилендиаминтиретат-ион; Ох — оксалат; 1 — $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^{+}$; 2 — цис- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{CNS})_2]^{+}$; 3 — транс- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{CNS})_2]^{+}$; 4 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$; 5 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$; 6 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$; 7 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{терафталат})]^-$; 8 — $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{Cl}]^{3-}$; 9 — $[\text{Co}(\text{CN}_5)_3\text{N}_3]^{2-}$; 10 — $[\text{Co}(\text{CN}_5) \cdot \cdot \text{OH}]^{3-}$; 11 — $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{3-}$; 12 — $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^{+}$; 13 — $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{CNS})_2]^{+}$; 14 — цис- $[\text{Cr}(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$; 15 — транс- $[\text{Cr}(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$; 16 — PbO_2^- ; 17 — PdCl_4^{2-} ; 18 — $\text{Os} \cdot (\text{NH}_3)_6^{3+}$; 19 — $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$; 20 — $\text{Ir}(\text{NH}_3)_6^{3+}$; 21 — бромпропионат-ион; 22 — 3-бромпропионат-ион; 23 — $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$; 24 — гидроциннамат-ион; 25 — 3-иодпропионат-ион; 26 — CCl_3COO^- ; 27 — аммонийтриацетат-ион; 28 — $\text{BrCH}_2\text{COO}^-$; 29 — фумарат-ион; 30 — метакрилат-ион; 31 — пируват-ион; 32 — CF_3Cl ; 33 — о-иодбензоат-ион; 34 — о-оксибензоат-ион; 35 — *p*-фторбензоат-ион; 36 — о-фторбензоат-ион; 37 — *p*-цианобензоат-ион; 38 — о-цианофенол; 39 — *m*-цианофенол; 40 — *p*-цианофенол; 41 — о-дихлорбензол; 42 — *p*-бромфенол; 43 — о-бромфенол; 44 — *p*-бромбензоат-ион; 45 — *p*-аминофенол; 46 — бензолосульфонат-ион; 47 — *m*-толуат-ион; 48 — *p*-толуат-ион; 49 — *p*-толуолсульфонат-ион; 50 — α -трихлортолуол; 51 — α -трихлортолуол; 52 — тримезинат-ион; 53 — лейцилглицин; 54 — лейцилглицин; 55 — лейциллейцин; 56 — фенилаланин; 57 — сарказин; 58 — серин; 59 — тиobarбитурат-ион; 60 — тирозин; 61 — ацетилглицин; 62 — ацемозин-5-фосфат; 63 — адениловая кислота; 64 — аланилаланин; 65 — аланилглицин; 66 — аланиллейцил; 67 — *d*-сорбитол; 68 — *d*-кислоза; кружок со стрелкой влево — верхнее предельное значение константы; кружок со стрелкой вправо — нижнее предельное значение константы.

П р и м е ч а н и я: 1) В тех случаях, когда в литературе приведены значения константы при различных рН, на схему помещена величина ее при рН 6—8; 2) константы скорости реакций e_{aq}^- с H_2O и D_2O равны соответственно 16 и $2 \cdot 10^2$ л/моль · сек.

* Вопрос о величине $G_{e_{aq}}$ в различных средах подробно обсуждается в обзоре²³⁹.

условиях частично возрастает в результате возбуждения излучением ионов OH^- и распада образующихся $(\text{OH}^-)^*$:



В теории самозахвата электрона полярной средой часто используется модель, в которой растворитель рассматривается как непрерывная диэлектрическая среда, характеризующаяся макроскопическими свойствами (статической $D_{\text{ст}}$ и оптической $D_{\text{опт}}$, диэлектрическими постоянными). Дополнительный электрон взаимодействует с поляризационным полем среды. В уравнение энергии связи электрона со средой входит член: $1/D_{\text{опт}} - 1/D_{\text{ст}}$. Поскольку значения $D_{\text{опт}}$, как правило, близки к единице, то для захвата электрона средой необходимо, чтобы $D_{\text{ст}} \gg 1$. Расчеты с помощью рассматриваемой модели могут быть осуществлены двумя способами: 1) путем использования электронноадиабатической теории и 2) путем использования теории самосогласованного поля. В первой теории предполагается, что средняя скорость слабо связанного со средой электрона мала по сравнению со скоростью валентных и внутренних электронов молекул растворителя. Этот метод обработки был использован Вейсом^{61,252}, который нашел, что средний радиус e_{aq}^- равен примерно 5 Å. В шаре с таким радиусом может поместиться ~ 10 молекул воды. Вторая теория учитывает влияние среднего распределения заряда дополнительного электрона на электроны среды. Джортнер²¹⁰ считает, что эта теория более применима к данной проблеме, чем первая. Основные результаты его расчетов таковы: 1) радиус R_0 полости, содержащей электрон, в случае воды гораздо меньше, чем для аммиака (возможно, для воды $R_0 = 0$); 2) средний радиус распределения заряда электрона в основном энергетическом состоянии равен 2,5–3,0 Å; 3) максимум оптического поглощения e_{aq}^- обусловлен переходом $1s \rightarrow 2p$. Поскольку, согласно принципу Франка–Кондона, молекулы воды сохраняют ориентацию во время перехода, возбужденное $2p$ -состояние не является равновесным, и $\lambda_{\text{макс.}}$ для e_{aq}^- почти точно соответствует энергии гидратации этого продукта радиолиза ($720 \text{ нм} = 1,72 \text{ eV}$).

Однако имеется ряд экспериментальных данных, свидетельствующих в пользу так называемой теории «полости»^{185,253–259}. Эту теорию часто применяли для объяснения особенностей оптических спектров поглощения галогенид-ионов в растворах^{253–258}. Согласно этой теории, галогенид-ион (в нашем случае — e_{aq}^-) находится в сферической «полости» (т. е. в некотором объеме, доступном иону в растворе), радиус которой зависит от природы иона и растворителя. При этом максимум поглощения определяется главным образом энергией, необходимой для удаления иона из «полости» в объем растворителя. Сжатие «полости» приводит к сдвигу $\lambda_{\text{макс.}}$ в сторону более коротких длин волн. Уменьшение размеров «полости» происходит при понижении температуры и введении в раствор анионов, которые сильно связывают протоны молекул воды. По данным¹⁸⁵, в случае концентрированных растворов электролитов максимум оптического поглощения e_{aq}^- сдвинут в коротковолновую область по сравнению с чистой водой. Понижение температуры также приводит к сдвигу $\lambda_{\text{макс.}}$ этой частицы в сторону более коротких длин волн¹⁶⁰, причем этот эффект имеет место не только для воды, но и для спиртов²⁶⁰. Сходные зависимости наблюдаются и при радиолизе стеклообразных водных растворов при 77°K ^{137,261}.

Недавно Натори и Ватанабе²⁶² развили структурную теорию e_{aq}^- . Предположив, что электрон захватывается в квазитетраэдре льдоподобной структуры воды и взаимодействует с ближайшими 4 атомами кислорода и 8

атомами водорода, они рассчитали энергию оптического перехода в максимуме поглощения и силу осциллятора. По их расчетам, эти величины равны 0,8 и 0,26 eV, соответственно (экспериментальные значения 1,72 и 0,6—0,7 eV).

3. Атом водорода

В 1954 г. Ливингстон и другие^{263, 264} с помощью метода ЭПР обнаружили образование атомов H при радиолизе водных растворов кислот HClO₄, H₂SO₄, H₃PO₄ при 77° К. Позднее возникновение атомов H в замороженных водных растворах кислот наблюдали многие авторы^{265—277}. Спектр атомарного водорода представляет собой дублет с расщеплением в 500 эрст. с g-фактором, близким к g-фактору свободного электрона. Спектр атома D в случае раствора кислоты в D₂O представляет собой триплет с расстоянием между компонентами ~78 эрст. Выход атомов H зависит от природы аниона и концентрации кислоты, а также от того, в каком состоянии (кристаллическом или стеклообразном) облучается замороженный раствор.

В чистом льду, облученном при 77° К, атомарный водород не обнаружен. Его спектр зафиксирован при температуре 4,2° К^{273—276}. Начальный выход атомов H в этом случае составляет 0,5—0,9^{273—274}. Рексроад и Горди²⁷⁵ считают, что атомы H возникают в облученном при 4,2° К льду в результате захвата электронов, выбитых из молекулы воды ионами H₃O⁺, присутствующими в матрице. Очевидно, в растворах кислот вероятность такого захвата существенно возрастает. Этим, вероятно, и объясняется увеличение выхода атомов H в замороженных растворах неорганических кислот до 2,0—2,2 в хлорнокислом растворе при 77° К^{270, 277}.

Спектр ЭПР атомов H обнаружен и в растворах щелочей и ряда неорганических солей, облученных при 77° К^{126, 127, 129, 137, 272}. Однако в этом случае выход H мал; он выше в кристаллическом щелочном льду, чем в стеклообразном¹²⁹.

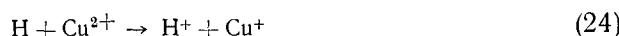
В настоящее время еще нет прямого доказательства образования атомов H при радиолизе жидкых водных растворов. Имеются лишь косвенные доказательства возникновения этой частицы. В работах^{62—65} показана идентичность кинетических характеристик восстановительной частицы радиолиза в кислых растворах и атомарного водорода, полученного нерадиационным путем.

Наиболее существенна роль атомов H при радиолизе кислых растворов. Это обусловлено тем обстоятельством, что поскольку k_8 высока, то e_{aq}^- превращается в H даже в разбавленных растворах кислот.

В нейтральной среде подавляющая часть радикалов-восстановителей представляет собой гидратированные электроны. Выход атомов H равен 0,5—0,6. Такая величина G_H была найдена многими исследователями^{82, 83, 86, 88, 90, 97, 100, 213, 278}.

Когда в нейтральных растворах отсутствуют акцепторы гидратированных электронов, то последние при низких мощностях дозы трансформируются по реакции (15) в атомы H, которые, очевидно, могут принимать участие в соответствующих процессах. Такое явление, например, имеет место в случае нейтральных растворов метилового спирта. По данным²¹³, в этой системе $G(H_2)$ почти равен сумме $G_{H_2} + G_H + G_{e_{aq}^-}$.

Согласно Баксендейлу²⁷⁹, реакции атомов H можно разделить на три основные группы. К первой группе относятся реакции простого восстановления. Например,



Вторая группа включает реакции присоединения Н к ненасыщенным связям. Примером может служить реакция:



Третья группа — реакции отрыва Н с образованием H_2 . Реакции этой группы весьма характерны для насыщенных органических соединений. Например,

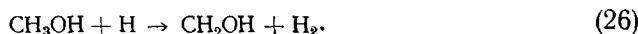


ТАБЛИЦА 3

Константы скорости реакций атомов Н с растворенными веществами (при 20—25°)

Растворенное вещество	$k, л/моль\cdotсек$	Ссылки на литературу	Растворенное вещество	$k, л/моль\cdotсек$	Ссылки на литературу
Fe ²⁺	$2 \cdot 10^7$	35	HO ₂	$2 \cdot 10^{10}$	147
Fe ³⁺	$9 \cdot 10^7$	37	H ₂ O ₂	$(0,9-1,6) \cdot 10^8$	34, 36, 37
Ag ⁺	$1,15 \cdot 10^{10}$	171	e_{aq}^-	$2,5 \cdot 10^{10}$	28, 44
H	$1,0-1,5 \cdot 10^{10}$	34-46	MnO ₄ ⁻	$2,36 \cdot 10^{10}$	283
O ₂	$0,53-2,6 \cdot 10^{10}$	33, 34, 37, 45, 280	CH ₃ OH	$1,6 \cdot 10^6$	171
OH	$0,7-4,5 \cdot 10^{10}$	33, 34, 45, 51	CH ₂ OH	10^{10}	283
Br ₂	$\sim 10^{10}$	281	C(NO ₂) ₄	$(0,55-2,6) \cdot 10^9$	92, 179
OH ⁻	$(1,8-2,3) \cdot 10^7$	44, 282	H ₂ ⁺ (+H ₂ ⁺) [*]	$< 5 \cdot 10^6$	284

* Константа скорости рекомбинации ион-радикалов H_2^+ .

Атом Н характеризуется ярко выраженными восстановительными свойствами. В табл. 3 охарактеризована его реакционная способность. В эту таблицу включены данные, полученные при использовании импульсного излучения. Как правило, атом Н менее сильный восстановитель, чем e_{aq}^- . Это относится к реакциям с NO_3^- , NO_2^- , H_2O_2 , N_2O , Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и др.^{56, 62, 64, 65, 94, 95, 146, 212, 278, 285-300}. Реакционная способность Н и e_{aq}^- по отношению к O_2 и OH практически одинакова. Здесь имеют место простые реакции присоединения Н и e_{aq}^- . По отношению к некоторым органическим соединениям атом Н более реакционноспособен, чем e_{aq}^- (например, в случае спиртов). По данным²⁰⁸, окислительно-восстановительный потенциал Н равен 2,1 В.

Константы скоростей реакций атомов Н в водных растворах выше (не более чем на порядок) констант для аналогичных газофазных реакций. Это согласуется с теорией химической кинетики³⁰¹.

Часто атомы Н и e_{aq}^- дают одни и те же продукты реакций. Однако известно одно характерное свойство атомов Н, используя которое можно их разграничить на основе анализа конечных продуктов. Оно состоит в том, что атомы Н в отличие от e_{aq}^- обладают дегидрирующим действием в реакциях с насыщенными органическими соединениями.

Выход атомов Н в кислой среде ($pH < 2$) равен 3,65¹, а в нейтральной среде — 0,5—0,6²³⁸. В щелочной среде эти частицы эффективно трансформируются в e_{aq}^- (обратная реакция 15).

В 1950 г. Вейс³⁰² постулировал образование в кислой среде ион-радикалов H_2^+ :



Позже некоторые особенности радиолиза кислых растворов также связывались с возникновением этого ион-радикала^{71, 72}. Однако, как выяснилось позже, константа скорости реакции (27) характеризуется сравнительно низким значением. По данным^{37, 296}, она равна $10^2 - 2,6 \cdot 10^3$ л/моль · сек. Было показано³⁰³, что G (Fe^{3+}) в водных растворах Fe^{2+} не зависит от концентрации кислоты. Это указывает на малую роль H_2^+ даже в сильнокислых растворах. Согласно^{62, 303, 304}, окисление Fe^{2+} атомарным водородом протекает через стадию образования гидридов:



По-видимому, ион-радикалы H_2^+ не окисляют и метиловый спирт в сильнокислых растворах³⁰⁵.

Существуют две гипотезы относительно механизма образования атомов Н в качестве первичного продукта радиолиза воды. Как следует из первой гипотезы, источником рассматриваемых частиц является реакция (8), протекающая в «шпорах»^{53, 79, 80, 306}. По второй гипотезе^{76-78, 307-309}, атомы Н возникают из сильно возбужденных молекул воды. По мнению авторов работы³⁰⁸, вещества, являющиеся эффективными тушителями возбуждения (в частности, ионы переменной валентности), по-видимому, могут непосредственно реагировать с возможными предшественниками атомов Н — молекулами H_2O^* . Согласно³⁰⁹, вторая гипотеза подтверждается результатами исследования Н/Д изотопных эффектов при радиолизе воды. В работе³⁰⁹ было найдено, что изотопный эффект в процессе образования атомов Н гораздо больше в кислой среде, чем в нейтральной. Однако прямых экспериментальных данных, свидетельствующих в пользу той или иной гипотезы, в настоящее время еще не имеется.

4. Радикал OH

Образование радикалов OH при действии излучения на воду обнаруживалось неоднократно. Дейnton и Коллинсон³¹⁰, изучая радиационную полимеризацию акрилонитрила в воде, наблюдали в ИК спектре поглощения полимера широкую полосу, обусловленную группами OH.

К настоящему времени методом импульсного радиолиза идентифицированы многочисленные продукты реакций радикалов OH с растворенными веществами. Список этих продуктов и некоторые характеристики их оптических спектров приведены в табл. 4.

Недавно Харт, Матесон и сотрудники⁵¹, используя метод импульсного радиолиза, измерили оптический спектр поглощения радикала OH в жидкой облученной воде. Было найдено, что $\lambda_{\text{макс}}$ этого радикала находится при ≤ 230 нм.

Одним из важных доказательств образования радикалов OH при радиолизе воды являются данные, полученные из спектров ЭПР облученного льда. Впервые спектр ЭПР радикалов OH во льду, облученном при 77° К, обнаружили Матесон и Смоллер^{265, 267}. Позднее спектр ЭПР, обусловленный радикалами OH (в случае H_2O) и радикалами OD (в случае D_2O), наблюдали многие авторы^{126, 127, 137, 271-277, 328-338}. Спектр ЭПР радикала OH представляет собой дублет с расстоянием между компонентами ~40 эрст. и g-фактором, равным 2,01, а радикала OD — триплет с расстоянием между компонентами ~6 эрст.

Основным источником радикалов OH являются ионы H_2O^+ (реакция 1). Вейс²⁵² высказал предположение, что H_2O^+ (или по его терминологии, положительный полярон) в жидкой воде имеет время жизни

ТАБЛИЦА 4

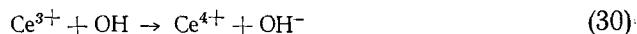
Характеристики оптических спектров короткоживущих частиц — продуктов реакций радикалов OH и O^- с растворенными веществами

Растворенное вещество	Продукт реакции	$\lambda_{\text{макс.}}, \text{мкм}$	ε при $\lambda_{\text{макс.}}, \text{л/моль}\cdot\text{см}$	Ссылки на литературу
O_2 (щелочная среда)	O_3^-	430	$1,9 \cdot 10^3$	52, 167, 168, 311—313
	NO_2	400	—	314
	CNS	500	$7,4 \cdot 10^3$	49, 52, 168, 313—316
	CNS^-	340	$1,25 \cdot 10^4$	317
	Cl_2^-	360	$9,6 \cdot 10^3$	189, 281, 318, 319
	Br_2^-	370—390	—	47, 117, 314, 315
	I_2^-	335	—	314, 315
	AsO_2^-	600	$(1,9—2,9) \cdot 10^3$	169, 311, 315, 320
	CO_3^{2-}	625	—	314, 315
	SiO_3^{2-}	435	$1,34 \cdot 10^3$	314, 315
	SeO_3^{2-}	350	$3,5 \cdot 10^3$	314, 315
	TeO_3^-	375	$1,72 \cdot 10^3$	314, 315
	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	730	—	314
	HSO_3^{2-}	450	$\sim 10^3$	321, 322
	HSO_4^- (или SO_4^{2-})	270	—	171
	Ag^{2+}	300 (pH 7) или 265 (pH 2)	$1,1 \cdot 10^3$ для Cu^{3+} и $5,7 \cdot 10^3$ для CuOH^{2+}	106, 323
	Cu^{III}	~ 450	$8,3 \cdot 10^2$	170
Mn^{2+}	Mn^{III}	260	—	182
Tl^+	Tl^{II}	345	$6 \cdot 10^3$	324
Fe^{3+}	Fe^{IV}	266, 257, 247	$(2,3—2,4) \cdot 10^2$ при 296, 7 нм	30, 325
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3CHOH			
	$(\text{CH}_3)_2\text{COH}$	Поглощение в области 200—300 нм	—	177
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$				
	CO_2^- (COOH)	250	$2,4 \cdot 10^3$	169
HCOO^- или CO_2	NH_2 NH \diagup $\text{C}=\text{S}$	400	—	194
$(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{S}$	или			
	NH_2 NH \diagup $\text{C}=\text{S}$			
	C_6H_6	313	$3,5 \cdot 10^3$	326, 327
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	324	—	326
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	326	—	326
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	320	—	326
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	317	—	326
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	350	—	327
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ (щелочная среда)	$(\text{O}^-) \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	328	—	184

ни, достаточное для того, чтобы принимать непосредственное участие в радиолитических превращениях некоторых веществ. Позднее Вейс и Мурти^{339, 340} сообщили, что им удалось зафиксировать сигнал ЭПР данного иона при изучении радиолиза замороженных растворов некоторых кислот. Однако Хаммел и Аллен³⁴¹ обнаружили, что ионная сила не влияет на скорость реакции между окислительной частицей радиолиза воды и бромид-ионом. Хоханадель²⁹⁸ нашел, что в диапазоне pH от 2 до 7 окислительная частица радиолиза и радикал OH, полученный фотокимически, имеют одинаковую реакционную способность относительно водорода и перекиси водорода. Из этого следует, что рассматриваемая частица не заряжена. К тому же позже было показано^{137, 277}, что сигнал ЭПР, обнаруженный Вейсом и Мурти^{339, 340}, наиболее вероятно, принадлежит радикалу OH. Тем не менее не исключено, что ионы H₂O⁺ могут участвовать в радиолитических превращениях в сильнокислых или высококонцентрированных растворах, когда реакции веществ с этими частицами могут идти с большей скоростью, чем реакция (1).

Радикал OH является сильным одноэлектронным окислителем. В результате реакции с растворенным веществом он окисляет один эквивалент данного вещества. Иногда он может действовать как восстановитель, например, при радиолизе растворов KMnO₄³⁴².

Наиболее характерные реакции радикалов OH можно разделить на три группы. К первой группе относятся обычные реакции окисления. Например,



Вторая группа представляет собой реакции присоединения OH к ненасыщенным связям. Третья группа включает реакции отрыва H с образованием H₂O.

В щелочной среде радикал OH диссоциирует³⁴³:



Значение рК для этой диссоциации³⁹ равно 11,9 ± 0,2. Как и радикал OH, ион-радикал O⁻ поглощает в области длин волн ниже 300 nm³⁹. В работах^{167, 311} по импульльному радиолизу щелочных растворов кислорода обнаружен озонид-ион O₃⁻ (см. табл. 4). Этот ион может образоваться в результате реакции:



что, очевидно, свидетельствует в пользу существования O⁻ в щелочной среде. Диссоциация радикала OH согласно реакции (31) подтверждается также измерениями спектров ЭПР облученных замороженных щелочных растворов^{126-135, 344}.

Ион-радикал O⁻ — менее сильный окислитель, чем радикал OH. В щелочной среде наблюдается уменьшение выходов ряда процессов окисления: G(AsO₄³⁻) при окислении арсенита^{345, 346}, G(CO₂) при радиолизе растворов щавелевой кислоты³⁴⁷⁻³⁵¹, G(I₂) при радиолизе²²¹ и фотолизе²⁹⁶ растворов KI в присутствии N₂O и др. Наоборот, для процессов восстановления, когда продукт претерпевает превращение в исходное вещество за счет реакции с OH, происходит увеличение выходов. Например, G(NO₂⁻) для растворов NaNO₃ резко возрастает в щелочной среде⁹¹. В некоторых случаях приходится даже допускать, что ион-радикал O⁻ обладает восстановительным действием^{221, 296}.

На схеме 2 приведены данные, характеризующие реакционную способность радикалов OH и O⁻. Эта схема составлена по данным ра-

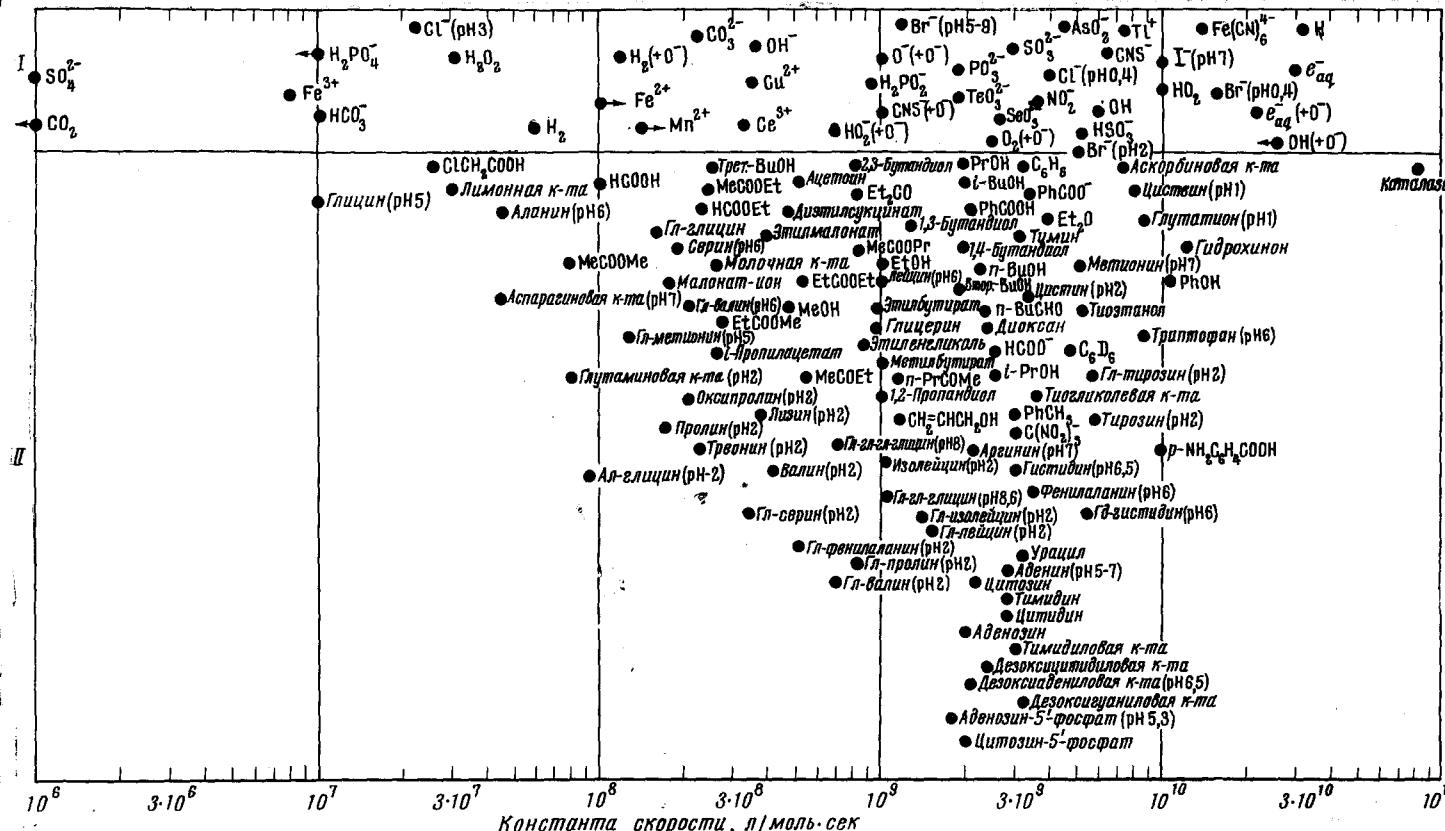


Схема 2. Константы скорости реакций радикалов OH и O^- в водных растворах при комнатной температуре.
Константы для O^- обозначены $(+\text{O}^-)$; Ал — аланин; остальные обозначения те же, что и на схеме 1.

бот 30–34, 36, 38, 39, 44, 47, 49, 51, 52, 117, 147, 167–170, 177, 179, 181, 182, 189, 194, 200, 202, 311–327, 352–354, в которых константы скорости реакций указанных радикалов определялись при использовании импульсного излучения. Кроме того, известно большое число относительных констант скорости реакций OH и O_2^- , определенных методом конкурирующих акцепторов^{38, 205, 238, 293, 341, 355–369}.

Важная особенность кинетики реакций с участием радикалов OH состоит в том, что константы скоростей реакций типа (13) имеют гораздо большие значения в водных растворах, чем в газовой фазе. Согласно^{370,371}, $k_{\text{OH}+\text{H}_2}$ для газовой фазы равна примерно 10^4 л/моль·сек. По данным³⁸, эта константа в случае водных растворов составляет $(4–6) \cdot 10^7$ л/моль·сек. Однако в настоящее время еще нет достаточного количества экспериментальных данных для строгого объяснения этого эффекта.

Выходы радикалов OH в кислой и щелочной средах выше, чем в нейтральной. Поскольку образование OH и e_{aq}^- взаимосвязано, то причины увеличения G_{OH} в щелочной среде в основном те же, что и причины возрастания $G_{e_{\text{aq}}^-}$.

В табл. 5 суммированы главные свойства радикалов OH в воде.

ТАБЛИЦА 5

Свойства радикалов OH	Численное значение	Ссылки на литературу
$\lambda_{\text{макс.}} \text{ H}_2\text{O}$ (25°)	230 нм	51
$\epsilon_{360}^{\text{H}_2\text{O}}$	370 л/моль·см	51
E^0 (pH 0)	–2,1 В	372
E^0 (pH 14)	–1,25 В	372
Энергия гидратации	0,26 еВ	372
Коэффициент диффузии	$\geqslant 2,3 \cdot 10^{-5}$ см ² /сек	202
pK ($\text{OH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}$)	11,9	39
G_{OH} (pH 0)	2,95	1
G_{OH} (pH 7)	2,6 ($\pm 10\%$) *	
$G_{\text{O}_2^-}$ (pH 13)	3,0–3,1	54, 55, 79

* Среднее значение из результатов многих работ.

5. Радикал HO_2

В 1956 г. Хартом^{373–375} в результате изучения радиолиза системы $\text{Fe}^{2+}–\text{Cu}^{2+}$ показано образование гидроперекисного радикала HO_2 в качестве первичного продукта. Возникновение его происходит в «шпорах» за счет реакции между H_2O_2 и OH . Выход HO_2 для γ -излучения⁶⁰Со весьма мал ($\sim 0,02$ ³⁷³). Однако для тяжелых частиц G_{HO_2} существенно выше. Согласно³⁷⁶, в случае α -частиц²¹⁰Ро $G_{\text{HO}_2} = 0,23$.

Радикал HO_2 весьма эффективно образуется в растворах, содержащих кислород, при взаимодействии между O_2 и H или e_{aq}^- . Поскольку $k_{\text{H}+\text{O}_2}$ и $k_{e_{\text{aq}}^-+\text{O}_2}$ характеризуются весьма высокими значениями, то можно заключить, что в таких растворах рассматриваемый радикал играет важную роль.

Возникновение гидроперекисного радикала доказано многими методами. Шмидт^{377,378} наблюдал в облученной воде, содержащей кислород, возрастание электропроводности, обусловленное присутствием O_2^- — продукта диссоциации HO_2 . В ряде работ^{167,177,311,313} методом импульсного радиолиза измерены опти-

ческие спектры поглощения радикалов HO_2 и O_2^- . Максимум поглощения радикала HO_2 лежит при 230 нм, а ион-радикала O_2^- — при 240 нм. Доказательства образования радикалов HO_2 получены также при изучении спектров ЭПР облученной замороженной воды и некоторых водных растворов^{126, 127, 328, 329, 333}.

Радикал HO_2 является амфотерным веществом. В нейтральной и щелочной средах он диссоциирует по реакции:



Найдено, что рК этой диссоциации равно 4,4—4,5^{167, 179, 379}. Согласно³⁸⁰, в сильнокислой среде гидроперекисный радикал существует в форме H_2O_2^+ :



Значение рК этого равновесия составляет $1,0 \pm 0,4$ ³⁸⁰.

Гидроперекисный радикал в зависимости от условий и природы растворенного вещества может быть или окислителем, или восстановителем. В обычных условиях HO_2 по своей окислительной способности²⁰⁸ близок к Ce^{4+} . В реакциях окисления HO_2 превращается в H_2O_2 , а в реакциях восстановления — в H_3O^+ и O_2 .

Особо следует остановиться на реакции HO_2 с радикалом ОН. До недавнего времени считали, что эта реакция протекает следующим образом:



Однако в работе³⁷⁹ получены кинетические доказательства возникновения H_2O_3 — продукта сочетания HO_2 и ОН. Выход H_2O_3 при рН 2—3 равен 1,7. Значение рК диссоциации:



ТАБЛИЦА 6

Константы скорости реакций гидроперекисных радикалов в водных растворах (при 20—25°)

Реакция	Среда	k , л/моль·сек	Ссылки на литературу
$\text{HO}_2 + \text{Fe}^{3+}$	0,5 M H_2SO_4	$7,3 \cdot 10^5$	382
$\text{HO}_2 + \text{Cu}^{2+}$	pH 2,3	$1,5 \cdot 10^7$ *	383
$\text{HO}_2 + \text{MnO}_4^-$	pH 3	$8 \cdot 10^6$	280
$\text{HO}_2 + \text{Br}_2$	pH 2	$(1,6-6,4) \cdot 10^9$	281, 318, 319
$\text{HO}_2 + \text{Br}_3^-$	pH 2	10^8	319
$\text{HO}_2 + \text{Br}_2$	pH 2	$1,5 \cdot 10^8; < 4 \cdot 10^6$	281, 319
$\text{HO}_2 + \text{CNS}^-$	pH 1	$1,6 \cdot 10^9$	316
$\text{HO}_2 + \text{C}(\text{NO}_2)_4$	Кислая	$< 1,9 \cdot 10^4$	179
$\text{O}_2^- + \text{C}(\text{NO}_2)_4$	pH 5,6—6,2	$(1,9-2,0) \cdot 10^9$	179, 92
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2$	pH ≤ 3	$(1,9-2,7) \cdot 10^6$ **	167, 379, 380, 383—385
$\text{O}_2^- + \text{O}_2^-$	pH ≥ 5	$(1,35-1,7) \cdot 10^7$ **	167, 377, 380, 384
$\text{H}_2\text{O}_2^+ + \text{H}_2\text{O}_2^+$	pH $< 1,0$	$5 \cdot 10^5$	378

*Определена методом импульсного радиолиза.

** Включены значения констант, полученные без использования ионизирующего излучения.

составляет 9—10. Исчезновение H_2O_3 зависит от кислотности среды. Полупериод жизни его в 0,02 M кислоте равен ~ 2 сек., а в 1 и 10^{-4} M кислоте — менее 0,1 сек. Рассматриваемое вещество не взаимодействует с Ce^{4+} , тетранитрометаном, KI в нейтральном растворе, но окисляет Fe^{2+} . По данным ³⁸¹, образование и стабилизация соединений типа H_2O_3 наблюдается в некоторых свободно-радикальных реакциях на охлажденных поверхностях.

В табл. 6 приведены абсолютные константы скорости реакций радикалов HO_2 , O_2^- и H_2O_2^+ в водных растворах, определенные различными авторами.

В табл. 7 суммированы главные свойства гидроперекисных радикалов в воде.

ТАБЛИЦА 7
Свойства гидроперекисных радикалов в воде

Свойства радикалов	Численное значение	Ссылки на литературу
$\lambda_{\text{макс.}} \text{HO}_2$ в H_2O (25°)	230 нм	167
$\varepsilon_{230}^{\text{HO}_2}$	$1,45 \cdot 10^3$ л/моль·см	167
$\lambda_{\text{макс.}} \text{O}_2^-$ в H_2O (25°)	240 нм	167
$\varepsilon_{240}^{\text{O}_2^-}$	$1,06 \cdot 10^2$ л/моль·см	167
$E^\circ (\text{HO}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}_2)$ (окислитель)	—1,7 В	385
$E^\circ (\text{H}^+, \text{O}_2/\text{HO}_2)$ (восстановитель)	+0,3 В	385
$pK (\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{O}_2^-)$	4,4—4,5	167, 172, 379
$pK (\text{H}_2\text{O}_2^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HO}_2)$	1,0	380

6. Атом кислорода

Возможно образование атомарного кислорода в качестве первично-го продукта радиолиза постулировалось рядом авторов ^{238, 385}. Аллен ²³⁸ представил некоторые косвенные доказательства возникновения атомов О при радиационном разложении нейтральной воды. Он исходил из следующих соображений. Если принять возникновение атомов Н с выходом 0,55 в нейтральной среде, то $G(-\text{H}_2\text{O})$ станет равным 4,3. Однако в этом случае отсутствует баланс окислительных продуктов. Для сохранения баланса необходимо допустить образование еще одного окислительного продукта радиолиза, который, исходя из результатов изучения радиолитических превращений в ряде систем, не должен реагировать с водородом и этанолом, но является реакционноспособным относительно перекиси водорода. Поскольку в нейтральной среде $G_{\text{O}_2} = 2,2$, а $G_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,7$, то выход этого продукта должен быть равен 0,7 экв/еV. Если таким продуктом является атомарный кислород, то $G_0 = 0,35$. С помощью этой гипотезы Аллен объяснил некоторые особенности радиолиза ряда систем: $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{O}_2$ ⁵⁷, NO^{226} формиатных растворов ³⁸⁶, H_2O_2 в H_2O ^{18, 387}.

Аллен ²³⁸ предположил, что возможным источником атомарного кислорода является ион OH^+ . Действительно, из масс-спектроскопических данных ³⁸⁸ следует, что в парах воды при электронном ударе (энергия электронов — 100 eV) в наибольшем количестве образуются ионы H_2O^+ и OH^+ (их соотношение 100 : 23,2 ³⁸⁹). Баксендейл и Гильберт ³⁹⁰ считали,

что ионы OH^+ , реагируя в газовой фазе с H_2O , дают радикалы OH :



Однако недавно ³⁹¹ было экспериментально показано, что в результате этой реакции возникают ионы H_3O^+ :



По данным ³⁹¹, в газовой фазе $k_{38} = 2,9 \cdot 10^{11} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$.

Конечно, трудно допустить, чтобы в газовой фазе и в жидкости соотношение H_2O^+ и OH^+ было идентичным. Однако можно предположить, что ион OH^+ возникает и при действии излучения на жидкую воду. Очевидно, в этом случае он может быть предшественником атомарного кислорода. Вероятно, в нейтральной среде OH^+ диссоциирует с образованием O и H_3O^+ (реакция 38). В связи с этим интересно отметить, что предполагаемое отношение $G_{\text{OH}}/G_{\text{O}}$ близко к отношению количеств H_2O^+ и OH^+ в газовой фазе. Следует подчеркнуть, что возникновение O по такому механизму должно сопровождаться образованием такого же количества H :



В кислой среде вследствие наличия ионов H_3O^+ возможны иные пути исчезновения OH^+ .

Другим источником атомов O может быть реакция рекомбинации радикалов OH ³⁹²:



Однако опыты ^{393, 394} по радиолизу кислой и нейтральной воды при высоких мощностях поглощенной дозы, т. е. в условиях, когда реакции рекомбинации радикалов весьма вероятны, показывают существенное возрастание $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ по сравнению с низкими мощностями дозы. Поэтому маловероятно, чтобы при рекомбинации радикалов OH образовался атомарный кислород.

В настоящее время нет количественных данных о свойствах атомарного кислорода в водных растворах. Тауб ³⁹⁵, исследуя реакции возбужденных атомов O (в 1D -состоянии), показал, что такие атомы легко реагируют с водой, образуя перекись водорода. Атомы O , находящиеся в основном состоянии, не взаимодействуют с водой. Катакис и Аллен ³⁹⁶ при изучении радиолиза концентрированных растворов хлорной кислоты наблюдали не увеличение, а уменьшение $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$ с ростом концентрации HClO_4 . В этих растворах за счет прямого действия излучения на хлорную кислоту образуются возбужденные перхлорат-ионы, которые распадаются на ClO_3^- и O . Исходя из найденной зависимости выхода H_2O_2 от $[\text{HClO}_4]$, авторы заключили, что возникающие атомы O находятся в основном состоянии. Возможно образование атомов O при радиолизе концентрированных растворов некоторых других кислородсодержащих анионов (NO_3^- , KMnO_4 и т. д.).

7. Возбужденная вода

Как уже отмечалось, ионизирующее излучение при прохождении через воду вызывает ионизацию и возбуждение молекул H_2O . Однако судьба и роль «возбужденной воды» еще не выяснены.

Согласно ³⁹⁷, имеются два возможных пути образования возбужденных молекул воды: 1) при захвате ионом H_2O^+ выбитого электрона

(гипотеза Самюэля — Маги) и 2) за счет столкновений медленных электронов с молекулами воды. Как считает Маги³⁹⁸, в «шпоре» за счет первого процесса могут возникнуть молекулы воды в синглетном и триплетном состоянии в соотношении 1:3.

Платцман³⁹⁹ предположил, что в случае газовой фазы при облучении образуются с равными выходами ионизированные, и возбужденные молекулы. В конденсированной фазе «сверхвозбужденные» молекулы (их энергия превышает потенциал ионизации) расходуют избыточную энергию не только на ионизацию, но и в других процессах. Например, возможен распад молекулы на два радикальных осколка. Однако, по мнению Аллена¹, возбуждение H_2O до верхнего электронного уровня в жидкой воде может вызвать ионизацию. Согласно Воеводскому^{400, 401}, возбуждение в жидкой воде может передаваться по водородным связям и локализоваться у примесей, приводя к образованию H , OH , H_2 и H_2O_2 . Если возбуждение воды не приводит к ионизации, то радикалы H и OH , образующиеся при распаде H_2O^* , будут возникать близко друг к другу, и возможно, из-за «эффекта клетки»⁴⁰² будут, в основном, рекомбинировать с воссозданием воды. Конечно, не исключено, что некоторая часть атомов H вследствие их очень малых размеров будет уходить из «клеток» в объем жидкости по пустотам в квазикристаллической решетке воды. Если же возбуждение воды приводит к ионизации (см. сноску на стр. 1429), то, как считает Матесон⁴⁰³, H (или e^-) и OH , образованные из H_2O^* , возникшей в результате захвата H_2O^+ выбитого электрона, будут находиться в той же небольшой «шпоре», что и H_3O^+ и OH (из H_2O^+). Это также способствует реакции: $H + OH$. Исходя из этого рассмотрения, можно прийти к заключению, что в разбавленных растворах обычных веществ роль возбужденных молекул мала. Иное дело — радиолиз концентрированных растворов. Как впервые постулировал Проскурнин^{404—407}, растворенное вещество при больших концентрациях может проникнуть внутрь «клетки», в результате чего становится возможной его реакция с радикалами. Позднее Бах и сотрудники⁴⁰⁸, Пикаев⁴⁰⁹, Кабакчи^{410, 411}, Сауден^{412, 413} и Катакис и Аллен³⁹⁶ связывали некоторые особенности радиолиза концентрированных растворов с реакциями, в которых участвовали H_2O^* . Дейnton и сотрудники^{54, 55} со сходных позиций объяснили возрастание выходов радикальных продуктов радиолиза воды в кислой и щелочной средах, а также в сравнительно концентрированных растворах N_2O . Шубин и Долин^{414, 415} обнаружили значительное возрастание выходов в ряде систем при насыщении их инертными газами под очень высокими давлениями. Предполагается, что в этом случае происходит упорядочение структуры воды. Это создает благоприятную возможность для передачи возбуждения по цепи водородных связей. По мнению цитируемых авторов, возбуждение здесь проявляется в виде экситоноподобных образований (пар: электрон — положительная дырка).

В последнее время представления об участии «возбужденной воды» в радиационных реакциях стали привлекаться и для истолкования некоторых особенностей радиолиза разбавленных водных растворов ряда веществ. Хэйон⁷⁸ считает, что при радиолизе нейтральных растворов некоторые вещества (например, O_2) могут непосредственно реагировать с H_2O^* . Шинохара и другие^{416, 417}, исследовав радиолиз нейтральных или слабокислых растворов HgX_2 — NaN_3 и HgX_2 — $NaNO_2$, пришли к заключению, что в радиолитических превращениях при наиболее благоприятных условиях может участвовать примерно 5 возбужденных молекул воды на 100 eV поглощенной энергии. Анбар и Мейерштейн⁴¹⁸, изучив влияние ионов типа Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Mn^{2+} на величину

$G(\text{HD})$ в облученных растворах 2-д-2-пропанола (концентрации 0,01—0,1 M), были вынуждены постулировать возможность реакций H_2O^* с указанными ионами и спиртами. Шагисултанова и другие⁴¹⁹ объяснили гидролитическое разложение комплексных оксалатов Co^{III} в водных растворах под действием γ -излучения ^{60}Co проникновением возбужденных молекул воды в координационную сферу этих соединений. Геттофф⁴²⁰ принял, что карбоксилирование аминов в водных растворах частично обусловлено реакциями с участием H_2O^* . Кабакчи и другие^{421, 422} интерпретировали особенности радиолиза системы $\text{H}_2\text{O}_2\text{—O}_2\text{—H}_2$ протеканием реакций растворенных веществ с экситоноподобными образованиями.

В настоящее время нет каких-либо прямых экспериментальных доказательств образования возбужденных молекул воды. Правда, Нира⁴²³ теоретически предсказал, что вода имеет триплетное возбужденное состояние, а Купперман⁴²⁴ при исследовании рассеяния электронов с энергией 25—100 eV в газовой фазе обнаружил возбужденное состояние H_2O с энергией на $4,2 \pm 0,2$ eV выше энергии основного электронного состояния. Сизерамарао и Дункан⁴²⁵, изучив эмиссию света из воды в процессе γ -облучения, заключили, что при радиолизе воды с заметным выходом образуются H_2O^* и OH^* . Однако недавнее подобное исследование Чапского и Катакиса⁴²⁶, проведенное на более высоком экспериментальном уровне, показало, что радиационный выход эмиссии света ничтожен ($\leq 10^{-5}$).

В жидкой фазе возбужденная молекула в триплетном состоянии имеет время жизни 10^{-4} сек. и более⁴²⁷. Не исключена возможность, что это справедливо и для воды. Очевидно, вследствие этого такие молекулы H_2O^* могут принимать участие в радиационных реакциях и в сравнительно разбавленных растворах. Однако в химическом отношении молекулы H_2O^* , как правило, эквивалентны (H^+OH). Поэтому они должны «проявляться» лишь в случае некоторых растворенных веществ^{54, 55}. Особо заметен этот эффект при наличии в растворе «сопряженных акцепторов»^{404—407, 428—431}, т. е. в том случае, когда в растворе имеются как бы и акцептор атомов H, и акцептор радикалов OH. В то же время необходимо, чтобы данный акцептор был эффективным «тушителем» возбуждения.

Не имеется также каких-либо экспериментальных и теоретических данных о возможности существования экситонов в жидкой воде. Согласно^{432, 433}, в ароматических жидкостях и растворах могут существовать свободные и локальные экситоны. При этом вместе с локальным экситоном в жидкости перемещается и состояние локальной упорядоченности, которое было названо ориентоном. Однако время жизни таких образований мало ($\leq 10^{-9}$ сек.). Как считает Давыдов⁴³⁴, в некоторых случаях в жидкой фазе могут возникнуть экситоны типа Ванье—Мотта (пара: электрон — положительная дырка). Недавно Джортнер⁴³⁵, проведя квантово-механические расчеты, показал возможность существования экситонов в средах типа сжиженных инертных газов. Что же касается воды, то здесь, по-видимому, следует учитывать ее высокую полярность. Из теории следует, что энергия связи экситона уменьшается пропорционально квадрату диэлектрической постоянной среды⁴³⁶. Кроме того, при сильной поляризации связанные электрон и положительная дырка могут в принципе образовать поляронную пару⁴³⁷. Наконец, необходимо подчеркнуть, что вода характеризуется высокой реакционной способностью относительно ионов H_2O^+ . Поэтому, вероятно, можно заключить, что, хотя вода и имеет кристаллическую структуру ближнего порядка, экситоны в ней, если и возникают, то имеют весьма

малое время жизни, и в случае разбавленных водных растворов они, не успев распространиться, распадаются (возможно, на OH и e_{aq}^-). Конечно, проведенные рассуждения являются качественными, и было бы весьма желательно провести соответствующие квантово-механические расчеты.

В связи с изложенным представляют существенный интерес работы⁴³⁸⁻⁴⁴⁰. В этих работах с помощью метода импульсного радиолиза было установлено образование триплетно-возбужденных молекул нафталина и других ароматических веществ при облучении их растворов в бензоле и циклогексане. Однако в водных растворах их выходы ничтожны⁴³⁹.

Таким образом, возбуждение воды может проявиться только в строго специфических условиях. В разбавленных водных растворах обычных веществ роль этого процесса мала.

8. Молекулярные продукты H_2 и H_2O_2

H_2 и H_2O_2 являются первичными молекулярными продуктами радиолиза воды. Многие исследователи^{268, 272, 273, 286-301, 356, 361, 408, 412, 413, 441-455} показали, что выходы H_2 или H_2O_2 уменьшаются с ростом концентрации растворенных веществ — акцепторов атомов H (e_{aq}^-) или радикалов OH , соответственно. При этом выполняется следующее соотношение:

$$G_{\text{R}_2} = G_{\text{R}_2}^0 - A[\text{S}]^{1/3}$$

где G_{R_2} — выход H_2 или H_2O_2 при данной концентрации акцептора S , $G_{\text{R}_2}^0$ — выход молекулярного продукта при нулевой концентрации акцептора, $[\text{S}]$ — молярная концентрация акцептора и A — параметр, определяющий вероятность взаимодействия акцептора с соответствующим радикалом.

Бяков и другие^{456, 457} провели теоретическую обработку зависимости G_{R_2} от $[\text{S}]$ на основе упрощенной диффузионно-радикальной модели радиолиза воды. Они показали, что эта зависимость выражается уравнением:

$$G_{\text{R}_2} = G_{\text{R}_2}^0 - G_{\text{R}_2}^0 \left(\frac{k_{\text{R}+\text{S}} \cdot v_0}{k_{\text{R}+\text{R}} \cdot n_0} \right)^{1/3} [\text{S}]^{1/3}$$

где n_0 — начальное число радикалов в «шпоре», v_0 — начальный объем «шпоры», а $k_{\text{R}+\text{S}}$ и $k_{\text{R}+\text{R}}$ — константы скорости соответствующих реакций. Бяков и Бугаенко⁴⁵⁸, используя это уравнение и экспериментальные зависимости G_{R_2} от $[\text{S}]$, рассчитали большое число относительных констант скоростей радиационных реакций. Рассчитанные значения близки к экспериментальным. Такое совпадение констант свидетельствует в пользу гипотезы об образовании, по крайней мере, большей части H_2 и H_2O_2 в результате рекомбинации радикалов в «шпорах» (реакции 9-12).

Вейс и Хэйон⁵⁹, Хэйон⁴⁵⁹ и Рабани и Штейн²¹² постулировали, что большая часть молекулярного водорода образуется за счет рекомбинации e_{aq}^- в «шпорах» или поблизости от них. Доказательство возможности возникновения H_2 из e_{aq}^- получено Дорфманом и Таубом³⁰, которые измерили выходы HD и D_2 в щелочном и кислом растворах $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ в D_2O . Согласно^{28, 29}, H_2 возникает также при реакции e_{aq}^- с H в местах высокой концентрации радикалов. Однако механизм этих двух интересных реакций еще неизвестен. Возможно, рекомбинация e_{aq}^- проходит через стадию образования $(e_{\text{aq}}^-)_2$. Возникновение подобных «биполяронов» постулировалось в одной из теорий

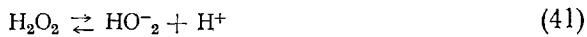
металл-аммиачных растворов⁴⁶⁰. Анбар и Мейерштейн^{461, 462} исследовали изотопный эффект при образовании водорода в результате рекомбинации e_{aq}^- . Они нашли, что этот эффект значительно выше, чем можно ожидать, основываясь на гипотезе о возникновении H_2 за счет контролируемого диффузией процесса: $e_{aq}^- + e_{aq}^-$. Поэтому было заключено, что при рекомбинации e_{aq}^- образуется $(e_{aq}^-)_2$, и его распад (на $H_2 + 2 OH^-$) с разрывом связи $H-O$ происходит гораздо легче, чем с разрывом связи $D-O$. Во второй реакции в качестве промежуточного продукта, вероятно, возникает ион H^- .

Существуют и другие гипотезы о путях возникновения молекулярных продуктов радиолиза воды. Многие авторы^{245, 388, 459, 461-465} высказывали мнение, что H_2 и H_2O_2 могут возникать при распаде «возбужденной воды». Штейн и сотрудники^{388, 463} изучили радиолиз H_2O_2 в H_2O^{18} . По их данным, одна часть предшественников H_2O_2 легко захватывается акцепторами радикалов OH , тогда как другая часть этим свойством не обладает. Цитируемые авторы заключили, что выход H_2O_2 , обусловленный вторым типом предшественников (возможно, H_2O^*), равен примерно 0,4. Сходные результаты²⁴⁵ были получены при исследовании зависимости $G_{H_2O_2}$ от концентрации $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Здесь выход H_2O_2 за счет H_2O^* составляет 0,3. Однако следует подчеркнуть, что такие значения выхода H_2O_2 , не зависящие от концентрации акцепторов радикалов OH , по-видимому, завышены. Чапский⁴⁶⁶ графически изобразил результаты работ^{245, 388, 463} в виде функции $G_{H_2O_2}$ от $[S]^{1/3}$ и получил почти линейную зависимость. Позже⁴⁶⁷ с этим выводом согласились и авторы работ^{388, 463}. Анбар и Мейерштейн^{461, 462} обнаружили, что изотопный эффект при образовании H_2 в результате радиолиза воды значительно меньше, чем в случае рекомбинации e_{aq}^- , полученных фотохимическим путем. На основании этого они заключили, что большая часть H_2 при облучении воды возникает не за счет реакции: $e_{aq}^- + e_{aq}^-$ в «шпорах», а в результате некоторых других процессов (например, при распаде «возбужденной воды»). Несомненно, это очень интересное наблюдение было бы весьма желательно подтвердить на ряде других объектов и установить, какая часть H_2 и H_2O_2 появляется из «возбужденной воды».

По мнению Платцмана⁴⁶⁸, некоторая доля H_2 образуется по реакции недовозбужденных электронов (их энергия $\leq 6,5$ eV) с водой (через стадию возникновения ионов H^-). Проведенные расчеты показывают, что выход H_2 в результате этой реакции может достигать $0,2 \pm 0,1$.

Молекулярный водород, как правило, не реагирует с растворенными веществами. Однако в тех случаях, когда в растворе имеются большие количества H_2 или когда отсутствуют другие акцепторы гидроксильных радикалов, то водород взаимодействует с радикалами OH , превращая их в атомы H в кислой и нейтральной средах и e_{aq}^- в щелочной среде.

Перекись водорода может проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства в зависимости от природы растворенного вещества и pH среды*. Перекись водорода электролитически диссоциирует:



Величина рK этой реакции равна 11,75.

9. Максимальный выход разложения воды

Величина $G(-H_2O)$ определяется ионизацией воды, без учета реакций $H + OH$ и $e_{aq}^- + OH$ в «шпорах». Если считать, что в нейтральной воде наряду с e_{aq}^- возникает также и H , то можно прийти к выводу о малой зависимости

* Детально свойства перекиси водорода рассмотрены в книге⁴⁶⁹.

$G(-\text{H}_2\text{O})$ от pH. Действительно, этот выход равен 4,55; 4,3 и 4,6—4,8 в кислой, нейтральной и щелочной средах, соответственно. Точный учет вклада реакций $\text{H}+\text{OH}$ и $e_{\text{aq}}^-+\text{OH}$, протекающих в «шипорах», затруднителен. Согласно³⁹⁷, выход разложения воды $G'(-\text{H}_2\text{O})$ с учетом этих реакций составляет ~ 6 . Однако диффузионно-кинетические расчеты, проведенные Бяковым и другими⁴⁵⁷, показывают, что этот выход может достигать ~ 8 . Имеется ряд данных, говорящих в пользу последней величины. Проскурнин и сотрудники^{407, 428, 429} нашли, что $G(\text{NO}_2^-)$ в концентрированных ($1M$ и выше) щелочных растворах NaNO_3 , насыщенных азотом, равен $4,0—4,5$ ион/100 eV. Если принять, что на образование одного нитрит-иона расходуется две восстановительные частицы, то $G'(-\text{H}_2\text{O}) \approx 8—9$. Баксендейл и Гильберт³⁹⁰, исследовав радиолиз смеси паров H_2O и метанола, этанола, эфира или циклогексана, пришли к заключению, что $G'(-\text{H}_2\text{O}) = 8,0 \pm 0,7$. Согласно^{470, 471}, $G(-\text{H}_2\text{O})$ в газовой фазе в присутствии циклогексана или амиака равен 7,0 (в области температур $125—250^\circ$) и 10,6 (при температурах выше 300°).

Файерстоун⁴⁷² изучил образование HD в смесях газообразного D_2 и паров воды, содержащей тритий. Он обнаружил, что $G(\text{HD}) = 11,7 \pm 0,6$. Если допустить, что HD возникает в результате реакции $\text{H}+\text{D}_2$, то, очевидно, $G(\text{HD}) = G(-\text{H}_2\text{O})$. Баксендейл и Гильберт³⁹⁰, обсуждая результаты этой работы, предположили, что в системе $\text{D}_2-\text{H}_2\text{O}$ изотопный обмен дейтерием происходит за счет как ионизированных, так и возбужденных молекул воды. Если это так, тогда разность выходов разложения воды, найденных в этих двух работах, дает выход возбужденных молекул. Эта разность равна ~ 4 . Такое же значение выхода H_2O^* можно получить, если рассмотреть результаты работ Проскурнина и сотрудников^{407, 428, 429}. Указанными авторами было обнаружено, что $G(\text{NO}_2^-)$ в концентрированных щелочных растворах NaNO_3 возрастает до ~ 6 ионов/100 eV при добавлении «сопряженного акцептора» — глицерина или глюкозы. Наконец, в работах^{414, 415} показано, что при определенных условиях выход разложения воды может достигать ~ 14 .

Таким образом, в настоящее время получены определенные данные, свидетельствующие о том, что максимальный выход разложения воды составляет $12—14$ молекул/100 eV. При этом максимальный выход за счет ионизации равен $6—8$ молекулам/100 eV. Очевидно, в разбавленных растворах такие выходы, если и могут быть достигнуты, то лишь в исключительных случаях.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. О. Аллен, Радиационная химия воды и водных растворов, Атомиздат, М., 1963.
2. И. В. Верещинский, А. К. Пикаев, Введение в радиационную химию, Изд. АН СССР, М., 1963, гл. IV.
3. J. W. Spinks, R. J. Woods, An Introduction to Radiation Chemistry, N. Y., 1964, chap. 8.
4. А. К. Пикаев, Импульсный радиолиз воды и водных растворов, «Наука», М., 1965.
5. J. Weiss, Nature, **153**, 748 (1944).
6. H. A. Dewhurst, A. H. Samuel, J. L. Magee, Radiation Res., **1**, 62 (1954).
7. В. Л. Тальрозе, Е. Л. Франкевич, ЖФХ, **34**, 2709 (1960).
8. Д. Е. Ли, Действие радиации на живые клетки, Атомиздат, М., 1963.
9. L. H. Gray, J. chim. phys., **48**, 172 (1951).
10. R. L. Platzman, Basic Mechanisms in Radiobiology, U. S. Nat. Acad. Sci. Publ. No. 305, 1953.
11. H. Fröhlich, R. L. Platzman, Phys. Rev., **92**, 1152 (1953).
12. R. L. Platzman, Radiation Res., **2**, 1 (1955).
13. Л. Д. Ландау, Sow. Phys., **3**, 664 (1933).
14. С. И. Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов, Изд. техн.-теорет. лит., М.—Л., 1951.

15. А. С. Давыдов, ЖЭТФ, **18**, 913 (1948).
16. М. Ф. Дейген, ЖЭТФ, **26**, 300 (1954).
17. G. Stein, Disc. Faraday Soc., **12**, 227 (1952).
18. G. Stein, Там же, **12**, 289 (1952).
19. J. J. Weiss, Ann. Rev. Phys. Chem., **4**, 143 (1953).
20. J. L. Magee, Radiation Res., Suppl. **4**, 20 (1964).
21. T. J. Sworski, Adv. in Chem. Series, **50**, 263 (1965).
22. A. M. Peers, M. Cottin, J. chim. phys., **63**, 1346 (1966).
23. A. Kuppermann, J. Chem. Educ., **36**, 279 (1959).
24. A. Kuppermann, Actions Chimiques et Biologiques des Radiations, Cinquième Serie, Collection dirigée par M. Haissinsky, Paris, 1960, p. 85.
25. A. Kuppermann, Nucleonics, **19**, No. 10, 38 (1961).
26. В. М. Бяков, Кандид. диссерт., ИТЭФ, М., 1964.
27. S. Gordon, E. J. Hart, M. S. Matheson, J. Rabani, J. K. Thomas, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1375 (1963).
28. S. Gordon, E. J. Hart, M. S. Matheson, J. Rabani, J. K. Thomas, Disc. Faraday Soc., **36**, 193 (1963).
29. E. J. Hart, J. K. Thomas, S. Gordon, Radiation Res., Suppl. **4**, 74 (1964).
30. L. M. Dorfman, I. A. Taub, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2370 (1963).
31. J. P. Keene, Radiation Res., **22**, 1 (1964).
32. А. К. Пикаев, П. Я. Глазунов, В. И. Спицын, ДАН, **151**, 1387 (1963).
33. А. К. Пикаев, П. Я. Глазунов, В. И. Спицын, Там же, **150**, 1077 (1963).
34. H. Fricke, J. K. Thomas, Radiation Res., Suppl. **4**, 35 (1964).
35. H. A. Schwarz, J. Phys. Chem., **67**, 2827 (1963).
36. А. К. Пикаев, ДАН, **154**, 1167 (1964).
37. J. P. Sweet, J. K. Thomas, J. Phys. Chem., **68**, 1363 (1964).
38. H. A. Schwarz, Там же, **66**, 255 (1962).
39. J. Rabani, M. S. Matheson, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3175 (1964).
40. M. Eigen, L. de Maeyer, Ztschr. Elektrochem., **59**, 986 (1955).
41. G. Ertl, H. Gerischer, Там же, **66**, 560 (1962).
42. J. H. Baxendale, E. M. Fielden, C. Capellos, J. M. Francis, J. V. Davis, M. Ebert, C. M. Gilbert, J. P. Keene, E. J. Land, A. M. Swallow, J. M. Hosworthy, Nature, **201**, 468 (1964).
43. J. K. Thomas, E. J. Hart, Radiation Res., **17**, 408 (1962).
44. M. S. Matheson, J. Rabani, J. Phys. Chem., **69**, 1324 (1965).
45. J. K. Thomas, Там же, **67**, 2593 (1963).
46. А. К. Пикаев, П. Я. Глазунов, В. И. Спицын, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 401.
47. J. K. Thomas, Trans. Faraday Soc., **61**, 702 (1965).
48. J. Rabani, M. S. Matheson, J. Phys. Chem., **70**, 761 (1966).
49. G. E. Adams, J. W. Boag, B. D. Michael, Trans. Faraday Soc., **61**, 492 (1965).
50. E. J. Hart, E. M. Fielden, Adv. in Chem. Series, **50**, 253 (1965).
51. J. K. Thomas, J. Rabani, M. S. Matheson, E. J. Hart, S. Gordon, J. Phys. Chem., **70**, 2409 (1966).
52. W. D. Felix, B. H. Gall, L. M. Dorfman, Там же, **71**, 384 (1967).
53. A. Kuppermann, Radiation Effects in Physics, Chemistry and Biology. Proceedings of the Second International Congress of Radiation Research (Harrogate, Great Britain, August 5–11, 1962), Amsterdam, 1963, p. 51.
54. F. S. Dainton, W. S. Watt, Nature, **195**, 1294 (1962).
55. F. S. Dainton, W. S. Watt, Proc. Roy. Soc., **A265**, 447 (1963).
56. J. Baxendale, G. Hughes, Ztschr. physik. Chem., N. F., **14**, 306 (1958).
57. A. O. Allen, H. A. Schwarz, Proc. Second United Nations Intern. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, vol. 29, Geneva, 1958, p. 30.
58. N. F. Barr, A. O. Allen, J. Phys. Chem., **63**, 928 (1959).
59. E. Hayon, J. Weiss, см.⁵⁷, стр. 5.
60. E. Hayon, A. O. Allen, J. Phys. Chem., **65**, 2181 (1961).
61. J. Weiss, Nature, **199**, 589 (1963).
62. G. Czapski, J. Jortner, G. Stein, J. Phys. Chem., **65**, 964 (1961).
63. J. Jortner, J. Rabani, Там же, **66**, 2078 (1962).
64. G. Czapski, J. Rabani, G. Stein, Trans. Faraday Soc., **58**, 2160 (1962).
65. J. Rabani, J. Phys. Chem., **66**, 361 (1962).
66. A. R. Anderson, E. J. Hart, Там же, **65**, 804 (1961).
67. D. Smithies, E. J. Hart, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4775 (1960).
68. E. Hayon, J. Weiss, J. Chem. Soc., **1960**, 5091.
69. E. Hayon, J. Phys. Chem., **65**, 1502 (1961).
70. G. E. Adams, E. Hart, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3994 (1962).
71. F. S. Dainton, D. B. Peterson, Nature, **186**, 878 (1960).
72. F. S. Dainton, D. B. Peterson, Proc. Roy. Soc., **A267**, 443 (1962).

73. D. Sarrach, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **330**, 290 (1964).

74. P. Riesz, *Radiation Res.*, Suppl. **4**, 151, (1964).

75. P. Kelly, M. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1479.

76. G. Scholes, M. Simic, *Nature*, **199**, 276 (1963).

77. S. Nehary, J. Rabani, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1609 (1963).

78. E. Hayon, *Nature*, **196**, 533 (1962).

79. C. Lifschitz, *Canad. J. Chem.*, **40**, 1903 (1962).

80. C. Lifschitz, Там же, **41**, 2175 (1963).

81. D. A. Armstrong, V. G. Wilkening, *Canad. J. Chem.*, **42**, 2631 (1964).

82. J. T. Allan, G. Scholes, *Nature*, **187**, 218 (1960).

83. C. H. Cheek, V. J. Linnenbom, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1856 (1963).

84. M. Tsuda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 1582, (1963).

85. N. Getoff, G. Scholes, J. J. Weiss, *Tetrahedron Letters*, **18**, 17 (1960).

86. M. Simic, G. Scholes, J. J. Weiss, *Nature*, **188**, 1019 (1960).

87. J. Jortner, J. Rabani, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4868 (1961).

88. N. Getoff, *Intern. J. Appl. Radiation and Isotops*, **13**, 205 (1962).

89. J. Jortner, M. Ottolenghi, J. Rabani, G. Stein, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2488 (1962).

90. G. Scholes, M. Simic, J. J. Weiss, *Disc. Faraday Soc.*, **36**, 214 (1963).

91. Б. Г. Ершов, А. К. Пикаев, Г. Г. Рябчикова, П. Я. Глазунов, *ДАН*, **159**, 1357 (1964).

92. K. D. Asmus, A. Henglein, M. Ebert, J. P. Keene, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **68**, 657 (1964).

93. C. H. Cheek, J. W. Swinnerton, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1429 (1964).

94. G. Scholes, M. Simic, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1738 (1964).

95. J. T. Allan, Там же, **68**, 1731 (1964).

96. F. Gutlbauer, N. Getoff, *Radiochim. Acta*, **3**, 1, (1964).

97. J. T. Allan, C. M. Beck, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1483 (1964).

98. G. Navon, G. Stein, *Israel. J. Chem.*, **2**, 151 (1964).

99. A. E. Samahy, H. L. While, C. N. Trumbore, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3177 (1964).

100. P. Riesz, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1366 (1965).

101. J. T. Allan, N. Getoff, H. P. Lehmann, K. E. Nixon, G. Scholes, M. Simic, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **19**, 204 (1961).

102. T. Sawai, Y. Shinozaki, G. Meshitzuka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 951 (1966).

103. G. Czapski, H. A. Schwartz, *J. Phys. Chem.*, **66**, 471 (1962).

104. E. Collinson, F. S. Dainton, D. R. Smith, S. Tasuke, *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 140.

105. F. S. Dainton, *Disc. Faraday Soc.*, **36**, 300 (1963).

106. J. H. Baxendale, E. M. Fielden, J. P. Keene, *Proc. Roy. Soc.*, **A286**, 320 (1965).

107. G. V. Buxton, F. S. Dainton, Там же, **A287**, 427 (1965).

108. F. S. Dainton, R. Rumfeldt, Там же, **A287**, 444 (1965).

109. P. J. Coyle, F. S. Dainton, S. R. Logan, Там же, **1964**, 219.

110. F. S. Dainton, S. R. Logan, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 715 (1965).

111. Л. П. Берушвили, С. А. Бруснцева, П. И. Долин, В. Н. Шубин, *Электрохимия*, **2**, 1110 (1966).

112. E. J. Hart, J. W. Boag, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4090 (1962).

113. J. W. Boag, E. J. Hart, *Nature*, **197**, 45 (1963).

114. J. P. Keene, Там же, **197**, 47 (1963).

115. J. P. Keene, *Disc. Faraday Soc.*, **36**, 304 (1963).

116. S. Gordon, E. J. Hart, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5343 (1964).

117. D. M. Brown, F. S. Dainton, J. P. Keene, D. C. Walker, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 266.

118. L. I. Grossweiner, G. W. Swenson, E. F. Zwicker, *Science*, **141**, 805 (1963).

119. G. W. Swenson, E. F. Zwicker, L. I. Grossweiner, Там же, **141**, 1042 (1963).

120. M. S. Matheson, W. A. Mulac, J. Rabani, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2613 (1963).

121. G. Dobson, L. I. Grossweiner, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 708 (1965).

122. L. I. Grossweiner, H. I. Joschek, *Adv. in Chem. Series*, **50**, 279 (1965).

123. H. I. Joschek, L. I. Grossweiner, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3261 (1966).

124. L. I. Grossweiner, E. F. Zwicker, G. W. Swenson, *Science*, **141**, 1180 (1963).

125. G. Dobson, L. I. Grossweiner, *Radiation Res.*, **23**, 290 (1964).

126. Б. Г. Ершов, А. К. Пикаев, П. Я. Глазунов, В. И. Спицын, *ДАН*, **149**, 363 (1963).

127. Б. Г. Ершов, А. К. Пикаев, П. Я. Глазунов, В. И. Спицын, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1755.

128. M. J. Blandamer, L. Shields, M. C. R. Symons, *Nature*, **199**, 202 (1963).

129. T. Henriksen, *Radiation Res.*, **23**, 63 (1964).

130. M. J. Blandamer, R. Catterall, L. Shields, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4357.

131. P. N. Moorthy, J. Weiss, *Phil. Mag.*, **10**, 659 (1964).

132. K. Eiben, D. Schulte-Frohlinde, *Ztschr. physik. Chem. N. F.*, **45**, 20 (1965).

133. L. Kavan, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1081 (1965).

134. P. B. Ayscough, R. G. Collins, F. S. Dainton, *Nature*, **205**, 965 (1965).

135. P. N. Moorthy, J. J. Weiss, *Adv. in Chem. Series*, **50**, 180 (1965).

136. Б. Г. Ершов, А. К. Пикаев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 386.

137. Б. Г. Ершов, А. К. Пикаев, *Химия высоких энергий*, **1**, 29 (1967).

138. J. W. Boag, *Am. J. Roent. Rad. Ther.*, **90**, 896 (1963).

139. K. Schmidt, W. Buck, *Science*, **151**, 70 (1966).

140. J. W. Boag, G. E. Adams, E. J. Hart, *Physical Processes in Radiation Biology*, N. Y., 1964, p. 247.

141. L. M. Dorfman, M. S. Matheson, *Progress in Reaction Kinetics*, Ed. by G. Porter, 1965, vol. 3, p. 237.

142. E. J. Hart, *Science*, **146**, 19 (1964).

143. E. J. Hart, *Ann. Rev. Nucl. Science*, **15**, 125 (1965).

144. M. S. Matheson, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **13**, 77 (1962).

145. P. J. Dwyer, D. R. Smith, J. A. Stone, Там же, **13**, **14**, 313 (1963).

146. M. S. Matheson, *Radiation Res.*, Suppl. **4**, 1 (1964).

147. H. A. Schwarz, Там же, Suppl. **4**, 89 (1964).

148. J. J. Weiss, Там же, Suppl. **4**, 141 (1964).

149. W. M. Garrison, Там же, Suppl. **4**, 158 (1964).

150. J. M. Nosworthy, A. J. Swallow, *At. Energy Rev.*, **2**, No. 1, 35 (1964); *Усп. химии*, **34**, 2251 (1965).

151. H. A. Schwarz, *Advances in Radiation Biology*, Ed. by L. G. Augenstein, N. Y.—L. v. 1, 1964, chapter 1.

152. M. S. Matheson, *Adv. in Chem. Series*, **50**, 45 (1965).

153. M. Ambar, Там же, **50**, 55 (1965).

154. J. Rabani, Там же, **50**, 242 (1965).

155. A. J. Swallow, M. E. Ebert, Там же, **50**, 289 (1965).

156. J. H. Baxendale, *Pulse Radiolysis*, Ed. by M. Ebert et al., L.—N. Y., 1965, p. 15.

157. J. W. Boag, *Physics in Medicine and Biology*, **10**, 475 (1965).

158. F. S. Dainton, *Plenary Lecture 4 at XX Intern. Congress of Pure and Appl. Chemistry* (Moscow, 1965).

159. Д. Т. Браун, Ф. С. Дейнтон, Сб. *Химическая кинетика и цепные реакции*, М., «Наука», 1966, стр. 457.

160. Дж. Г. Баксендейл, *ЖВХО им. Менделеева*, **11**, 168 (1966).

161. E. J. Hart, *Health Physics*, **12**, 641 (1966).

162. J. H. Baxendale, R. S. Dixon, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 148.

163. G. E. Adams, J. H. Baxendale, J. W. Boag, Там же, **1963**, 241.

164. M. Ambar, D. Meyerstein, Там же, 1964, 23.

165. J. K. Thomas, S. Gordon, E. J. Hart, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1524 (1964).

166. E. J. Hart, S. Gordon, E. M. Fielden, Там же, **70**, 150 (1966).

167. G. Czapski, L. M. Dorfman, Там же, **68**, 1169 (1964).

168. J. W. Boag, G. E. Adams, 18th Ann. Symp. *Cellular Radiation Biol.*, Houston 1964, Williams and Wilkins, Baltimore, 1965.

169. J. P. Keene, G. Raef, A. J. Swallow, см. ¹⁵⁶, стр. 99.

170. D. M. Brown, F. S. Dainton, D. C. Walker, J. P. Keene, см. ¹⁵⁶, стр. 221.

171. J. P. Baxendale, E. M. Fielden, J. P. Keene, см. ¹⁵⁶, стр. 207.

172. B. Сегек, см. ¹⁵⁶, стр. 289.

173. J. H. Baxendale, E. M. Fielden, J. P. Keene, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 243.

174. S. Gordon, см. ¹⁵⁶, стр. 285.

175. D. M. Brown, F. S. Dainton, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1139 (1966).

176. J. K. Thomas, Докл. на II Венгерском симп. по радиационной химии, Тихань, 1966.

177. S. Gordon, E. J. Hart, J. K. Thomas, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1262 (1964).

178. K. D. Asmus, A. Henglein, G. Beck, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **70**, 459 (1966).

179. J. Rabani, W. A. Mulac, M. S. Matheson, *J. Phys. Chem.*, **69**, 53 (1965).

180. Н. С. Фель, П. И. Долин, В. И. Золотаревский, *Химия высоких энергий*, **1**, 154 (1967).

181. D. F. Sangster, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1712 (1966).

182. G. E. Adams, J. H. Baxendale, J. W. Boag, *Proc. Roy. Soc.*, **A277**, 549 (1964).

183. J. P. Keene, E. J. Land, A. J. Swallow, см. ¹⁵⁶, стр. 227.

184. G. Meissner, A. Henglein, Ber. Bunsenges. physik. Chem., **69**, 3 (1965).
 185. M. Anbar, E. J. Hart, J. Phys. Chem., **69**, 1244 (1965).
 186. J. H. Baxendale, E. M. Fielden, J. P. Keene, Proc. Chem. Soc., **1963**, 272.
 187. M. Anbar, Chem. Comm., **1966**, 46.
 188. M. Anbar, E. J. Hart, J. Phys. Chem., **69**, 973 (1965).
 189. M. S. Matheson, W. A. Mula, J. L. Weeks, J. Rabani, J. Phys. Chem., **70**, 2092 (1966).
 190. A. Szutka, J. K. Thomas, S. Gordon, E. J. Hart, Там же, **69**, 289 (1965).
 191. S. Gordon, Radiation Res., Suppl. 4, 21 (1964).
 192. C. F. Cullis, J. M. Francis, A. J. Swallow, Proc. Roy. Soc., **A287**, 15 (1965).
 193. M. Anbar, E. J. Hart, J. Phys. Chem., **69**, 271 (1965).
 194. A. Charlesby, P. J. Fydelor, P. M. Kopp, J. P. Keene, A. J. Swallow, см.¹⁵⁶, стр. 193.
 195. R. Braams, Radiation Res., **27**, 319 (1966).
 196. M. Anbar, E. J. Hart, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5633 (1964).
 197. B. Cersek, M. Ebert, Book of Abstracts, III Intern. Congress of Radiation Research, Cortina d'Ampezzo, 1966, p. 50.
 198. J. V. Davies, W. Griffiths, G. O. Phillips, см.¹⁵⁶, стр. 277.
 199. R. Braams, см.¹⁵⁶, стр. 171.
 200. G. Scholes, P. Shaw, R. L. Willson, M. Ebert, см.¹⁵⁶, стр. 151.
 201. J. V. Davies, M. Ebert, A. J. Swallow, см.¹⁵⁶, стр. 165.
 202. A. Henglein, W. Karmann, W. Roebke, G. Beck, Makromolek. Chem., **92**, 105 (1966).
 203. M. Anbar, P. Neta, Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes, **16**, 227 (1965).
 204. M. Anbar, P. Neta, A Compilation of Rate Constants of e_{aq}^- H and OH Reactions with Inorganic and Organic Compounds in Aqueous Solutions, Israel Atomic Energy Commission, IA-1079, 1966.
 205. E. J. Hart, M. Anbar, цит. по 204.
 206. L. Botar, I. Safarik, Acta chim. Acad. Sci. Hung., **44**, 293 (1965).
 207. J. Jortner, R. M. Noyes, J. Phys. Chem., **70**, 770 (1966).
 208. J. H. Baxendale, Radiation Res., Suppl. 4, 139 (1964).
 209. Б. Г. Ершов, И. Е. Макаров, А. К. Пикаев, Химия высоких энергий, **1**, № 5 (1967).
 210. J. Jortner, Radiation Res., Suppl. 4, 139 (1964).
 211. G. Czapski, A. O. Allen, J. Phys. Chem., **66**, 262 (1962).
 212. J. Rabani, G. Stein, J. Chem. Phys., **37**, 1865 (1962).
 213. J. H. Baxendale, R. S. Dixon, Ztschr. physik. Chem., N. F., **43**, 161 (1964).
 214. J. T. Allan, J. Phys. Chem., **68**, 2697 (1964).
 215. P. Kelly, M. Smith, J. Chem. Soc., **1961**, 1887.
 216. T. W. Woodward, H. C. Sutton, Trans. Faraday Soc., **60**, 70 (1966).
 217. E. Hayon, Там же, **61**, 723 (1965).
 218. B. Sawai, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 955 (1966).
 219. D. Head, D. C. Walker, Nature, **207**, 517 (1965).
 220. A. M. Kouikes-Rijo, Н. А. Махмал, С. Г., **259**, 788 (1964).
 221. С. А. Брусянцева, Д. Д. Добрёв, В. Н. Шубин, П. И. Долин, ДАН, **162**, 1083 (1965).
 222. Б. Г. Ершов, А. К. Пикаев, ДАН, **169**, 1119 (1966).
 223. F. Gutbauer, N. Getoff, Ztschr. physik. Chem., N. F., **51**, 255 (1966).
 224. E. Hayon, Trans. Faraday Soc., **61**, 734 (1965).
 225. E. Hayon, Там же, **60**, 1059 (1964).
 226. W. A. Seddon, H. C. Sutton, Там же, **59**, 2323 (1964).
 227. T. Balkas, F. S. Dainton, J. K. Dishman, D. Smithies, Там же, **62**, 81 (1966).
 228. М. Дюфло, Доклад на II Венгерском симпозиуме по радиационной химии, Ти-хань, 1966.
 229. O. I. Micic, I. G. Draganic, см.¹⁹⁷, стр. 156.
 230. Z. D. Draganic, I. G. Draganic, M. M. Kosanic, J. Phys. Chem., **68**, 2085 (1964).
 231. R. L. S. Wilix, W. M. Draganic, Там же, **69**, 1579 (1965).
 232. K. D. Asmus, A. Henglein, Ber. Bunsenges. physik. Chem., **68**, 348 (1964).
 233. M. Haissinsky, J. chim. phys., **62**, 1141 (1965).
 234. M. Haissinsky, Там же, **62**, 1149 (1965).
 235. E. Hayon, J. Phys. Chem., **69**, 2628 (1965).
 236. C. J. Hochanadel, R. Casey, Radiation Res., **25**, 198 (1965).
 237. E. Hayon, J. Phys. Chem., **68**, 1242 (1964).
 238. A. O. Allen, Radiation Res., Suppl. 4, 54 (1964).
 239. M. Haissinsky, Actions Chimiques et Biologiques des Radiations, v. 11, Paris 1967 (in press).

240. M. Haissinsky, J. Jove, W. S. Szymanski, *J. chim. phys.*, **61**, 572 (1964).
 241. M. Haissinsky, P. Patigny, *Там же*, **59**, 695 (1962).
 242. M. Haissinsky, *Там же*, **60**, 402 (1963).
 243. J. Jove, M. Haissinsky, *Там же*, **63**, 709 (1966).
 244. J. A. D. Stockdale, D. F. Sangster, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2907 (1966).
 245. G. Hughes, C. Willis, *Disc. Faraday Soc.*, **36**, 223 (1963).
 246. B. Jezowska-Trzebiatowska, J. Kalecinski, *Nucleonika*, **9**, 625 (1964).
 247. B. M. Weeks, H. L. Atkins, W. Garrison, *Radiation Res.*, **25**, 251 (1965).
 248. J. Kalecinski, *Bull. Acad. Polon. Sci., ser. chim.*, **13**, 103 (1965).
 249. J. Kalecinski, *Там же*, **14**, 137 (1966).
 250. M. L. Hyder, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1858 (1965).
 251. E. M. Fielden, E. J. Hart, см.¹⁹⁷, стр. 84.
 252. J. J. Weiss, *Nature*, **186**, 751 (1960).
 253. G. Stein, A. Treinin, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1086 (1959).
 254. G. Stein, A. Treinin, *Там же*, **55**, 1091 (1959).
 255. G. Stein, A. Treinin, *Там же*, **56**, 1393 (1960).
 256. I. Burak, A. Treinin, *Там же*, **59**, 1490 (1963).
 257. M. Smith, M. C. R. Symons, *Там же*, **54**, 346 (1958).
 258. M. Smith, M. C. R. Symons, *Disc. Faraday Soc.*, **24**, 206 (1957).
 259. M. J. Blandamer, L. Shields, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 3759.
 260. S. Arai, M. C. R. Sauer, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2297 (1966).
 261. Б. Г. Ершов, А. К. Пикаев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1966**, 1637.
 262. M. Natori, T. Watanae, *J. Phys. Soc. Japan*, **21**, 1573 (1966).
 263. R. Livingston, H. Zeldes, E. H. Taylor, *Phys. Rev.*, **94**, 725 (1954).
 264. H. Zeldes, R. Livingston, *Там же*, **96**, 1702 (1954).
 265. M. S. Matheson, B. Smaller, *J. Chem. Phys.*, **23**, 521 (1955).
 266. R. Livingston, H. Zeldes, E. H. Taylor, *Disc. Faraday Soc.*, **19**, 166 (1955).
 267. B. Smaller, M. S. Matheson, E. L. Yasaitis, *Phys. Rev.*, **94**, 202 (1954).
 268. G. T. Trammel, H. Zeldes, R. Livingston, *Там же*, **110**, 630 (1958).
 269. R. Livingston, *J. Chem. Educ.*, **36**, 349 (1959).
 270. R. Livingston, A. J. Weinberger, *J. Chem. Phys.*, **33**, 499 (1960).
 271. J. Kroh, B. C. Green, J. W. T. Spinks, *Nature*, **189**, 654 (1961).
 272. J. Kroh, B. C. Green, J. W. T. Spinks, *Canad. J. Chem.*, **40**, 413 (1962).
 273. L. H. Piette, R. C. Rempel, H. E. Weaver, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1623 (1959).
 274. S. Siegel, J. M. Flourown, L. H. Baum, *Там же*, **34**, 1782 (1961).
 275. H. N. Rexroad, W. Gordy, *Phys. Rev.*, **125**, 242 (1962).
 276. J. M. Flourown, L. H. Baum, S. Siegel, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2229 (1962).
 277. Б. Г. Ершов, А. К. Пикаев, *ДАН*, **169**, 616 (1966).
 278. J. Rabani, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 868 (1962).
 279. J. H. Baxendale, *Radiation Res.*, Suppl. 4, 114 (1964).
 280. J. H. Baxendale, J. P. Keene, D. A. Stoff, см.¹⁵⁶, стр. 107.
 281. H. C. Sutton, G. E. Adams, J. W. Boag, B. D. Michael, см.¹⁵⁶, стр. 61.
 282. E. M. Fielden, E. J. Hart, S. Gordon, *J. Phys. Chem.*, **70**, 150 (1966).
 283. J. K. Thomas, E. J. Hart, *Там же*, **68**, 2414 (1964).
 284. J. K. Thomas, *Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes*, **16**, 451 (1965).
 285. P. Riesz, T. Morris, *Radiation Res.*, **26**, 1 (1965).
 286. E. Hayon, M. Moreau, *J. chim. phys.*, **39** (1965).
 287. M. Daniels, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1475 (1962).
 288. J. F. Endicott, M. Z. Hoffman, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3389 (1966).
 289. G. Navon, G. Stein, *Там же*, **69**, 1390 (1965).
 290. M. Anbar, D. Meyerstein, *Nature*, **206**, 818 (1965).
 291. P. L. Airey, F. S. Dainton, *Proc. Roy. Soc.*, **A291**, 478 (1966).
 292. P. Riesz, E. J. Hart, *J. Phys. Chem.*, **63**, 858 (1959).
 293. W. G. Rothschild, A. O. Allen, *Radiation Res.*, **8**, 101 (1958).
 294. H. A. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 534 (1957).
 295. J. W. Boyle, S. Weiner, C. J. Hochanadel, *J. Phys. Chem.*, **63**, 892 (1959).
 296. F. S. Dainton, S. A. Sills, *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 223.
 297. G. Czapski, J. Jortner, *Nature*, **188**, 50 (1960).
 298. C. J. Hochanadel, *Radiation Res.*, **17**, 286 (1962).
 299. M. Anbar, D. Meyerstein, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3829 (1964).
 300. K. C. Kurien, P. V. Phuhg, M. Burton, *Radiation Res.*, **11**, 283 (1959).
 301. С. Бенсон, *Основы химической кинетики*, «Мир», М., 1964.
 302. J. J. Weiss, *Nature*, **165**, 728 (1950).
 303. D. Katakis, A. O. Allen, *J. Phys. Chem.*, **68**, 657 (1964).
 304. G. Czapski, J. Jortner, G. Stein, *Там же*, **65**, 960 (1961).
 305. Г. К. Сибирская, А. К. Пикаев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1967**, 190.
 306. A. Kuppermann, *Radiation Res.*, **25**, 209 (1965).
 307. M. Anbar, D. Meyerstein, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3184 (1964).

308. M. Anbar, D. Meyerstein, Там же, **68**, 1713 (1964).
 309. M. Anbar, D. Meyerstein, Trans. Faraday Soc., **62**, 2121 (1966).
 310. F. S. Dainton, E. Collinson, Disc. Faraday Soc., **12**, 212 (1952).
 311. G. E. Adams, J. W. Boag, Proc. Chem. Soc., **1964**, 112.
 312. G. E. Adams, J. W. Boag, B. D. Michael, Nature, **205**, 898 (1965).
 313. G. E. Adams, J. W. Boag, B. D. Michael, Proc. Roy. Soc., **A289**, 321 (1966).
 314. G. E. Adams, J. W. Boag, B. D. Michael, Trans. Faraday Soc., **61**, 1674 (1965).
 315. G. E. Adams, J. W. Boag, B. D. Michael, Proc. Chem. Soc., **1964**, 411.
 316. G. E. Adams, J. W. Boag, J. Currant, B. D. Michael, см. ¹⁵⁶, стр. 117.
 317. M. Anbar, J. K. Thomas, J. Phys. Chem., **68**, 3829 (1964).
 318. B. Cercek, M. Ebert, J. P. Keene, A. J. Swallow, Science, **145**, 919 (1964).
 319. B. Cercek, M. Ebert, C. W. Gilbert, A. J. Swallow, см. ¹⁵⁶, стр. 83.
 320. J. L. Weeks, J. Rabani, J. Phys. Chem., **70**, 2100 (1966).
 321. E. Heckel, A. Henglein, G. Beck, Ber. Bunsenges. physik. Chem., **70**, 149 (1966).
 322. A. K. Пикаев, В. И. Золотаревский, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 188.
 323. J. H. Baxendale, E. M. Fielden, J. P. Keene, см. ¹⁵⁶, стр. 217.
 324. I. A. Taub, D. B. Willson, Abstracts of Papers at 151 Meeting of Am. Chem. Soc. (Pittsburgh, March 22031, 1966). Paper No. 100.
 325. I. A. Taub, L. M. Dorfman, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4053 (1962).
 326. L. M. Dorfman, I. A. Taub, R. E. Bühler, J. Chem. Phys., **36**, 3051 (1962).
 327. L. M. Dorfman, I. A. Taub, D. A. Harter, Там же, **41**, 2954 (1964).
 328. S. Siegel, L. H. Baum, S. Skolnik, J. M. Flournoy, Там же, **32**, 1249 (1960).
 329. S. Siegel, L. H. Baum, S. Skolnik, J. M. Flournoy, Там же, **34**, 339 (1961).
 330. J. A. McMillan, M. S. Matheson, B. Smaller, Там же, **33**, 609 (1960).
 331. M. S. Matheson, Nucleonics, **44**, No 10, 57 (1961).
 332. B. Smaller, J. McMillan, 51-й Междунар. симпозиум по свободным радикалам, июль 1961, Упсала, Швеция, докл. 65.
 333. J. Kroh, B. C. Green, J. W. T. Spinks, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2201 (1961).
 334. J. Kroh, B. C. Green, J. W. T. Spinks, Science, **133**, 1082 (1961).
 335. Th. Henriksen, Nature, **193**, 371 (1962).
 336. J. M. Flournoy, S. Siegel, см. ³³², докл. 19—1.
 337. R. C. Smith, S. J. Wyard, см. ³³², докл. 66—1.
 338. S. Siegel, J. Chem. Phys., **39**, 390 (1963).
 339. P. N. Moorthy, J. Weiss, Nature, **204**, 776 (1964).
 340. P. N. Moorthy, J. Weiss, J. Chem. Phys., **42**, 3127 (1965).
 341. A. Hummel, A. O. Allen, Radiation Res., **17**, 302 (1962).
 342. G. J. Simonoff, J. chim. phys., **55**, 547 (1958).
 343. E. J. Hart, S. Gordon, D. A. Hutchinson, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6165 (1953).
 344. Б. Г. Ершов, А. К. Пикаев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 922.
 345. M. Haissinsky, M. Lefort, J. chim. phys., **48**, 429 (1951).
 346. M. Daniels, J. Weiss, J. Chem. Soc., **1958**, 2467.
 347. I. Draganic, J. chim. phys., **52**, 595 (1955).
 348. I. Draganic, Там же, **52**, 595 (1955).
 349. I. Draganic, Там же, **56**, 9 (1959).
 350. I. Draganic, Там же, **56**, 16 (1959).
 351. I. Draganic, Там же, **56**, 18 (1959).
 352. G. E. Adams, J. W. Boag, B. D. Michael, Trans. Faraday Soc., **61**, 1417 (1965).
 353. M. S. Matheson, J. Rabani, J. Phys. Chem., **70**, 761 (1966).
 354. G. E. Adams, J. W. Boag, J. Currant, B. D. Michael, см. ¹⁵⁶, стр. 131.
 355. I. Kraljic, C. N. Trumbore, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2547 (1965).
 356. M. Burton, K. C. Kurien, J. Phys. Chem., **63**, 899 (1959).
 357. C. Ferradini, A. M. Koulkes-Pujo, J. chim. phys., **60**, 1310 (1963).
 358. D. G. Marketos, N. Th. Rakintzis, Ztschr. physik. Chem., N. F., **44**, 285 (1965).
 359. F. S. Dainton, T. J. Hardwick, Trans. Faraday Soc., **53**, 333 (1957).
 360. G. Buxton, W. K. Wilmarth, J. Phys. Chem., **67**, 2835 (1963).
 361. J. H. Sworski, Radiation Res., **4**, 483 (1956).
 362. J. H. Sworski, Там же, **6**, 645 (1957).
 363. D. Bunn, F. S. Dainton, G. A. Salmon, T. J. Hardwick, Trans. Faraday Soc., **55**, 1760 (1959).
 364. J. W. Boyle, S. Weiner, C. J. Hochanadel, J. Phys. Chem., **63**, 1769 (1959).
 365. M. Anbar, R. A. Munoz, P. Ron, Там же, **67**, 2708 (1963).
 366. E. J. Hart, J. Am. Chem. Soc., **73**, 68 (1951).
 367. E. J. Hart, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4147 (1952).
 368. А. К. Пикаев, П. Я. Глазунов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**.
 369. R. W. Matthews, D. F. Sangster, J. Phys. Chem., **69**, 1938 (1965).
 370. Л. И. Авраменко, Р. В. Лоренцо, ЖФХ, **24**, 207 (1950).

371. C. P. Fenimore, G. W. Jones, *J. Phys. Chem.*, **62**, 693 (1958).
 372. G. Stein, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2986 (1965).
 373. E. J. Hart, *Radiation Res.*, **2**, 33 (1955).
 374. E. J. Hart, *Tam же*, **4**, 483 (1956).
 375. E. J. Hart, см. ⁵⁷, стр. 5.
 376. D. M. Donaldson, N. Miller, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 652 (1956).
 377. K. Schmidt, *Nature*, **187**, 931 (1960).
 378. K. Schmidt, *Naturforsch.*, **16b**, 206 (1961).
 379. G. Czapski, B. N. Bielski, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2180 (1963).
 380. B. N. Bielski, A. O. Allen, *Доклад на II Венгерском симпозиуме по радиационной химии*, Тихань, 1966.
 381. J. A. Gormley, *J. Chem. Phys.*, **39**, 3539 (1963).
 382. J. P. Keene, *Radiation Res.*, **22**, 14 (1964).
 383. J. H. Baxendale, *Tam же*, **17**, 312 (1962).
 384. D. J. Currie, F. S. Dainton, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1156 (1965).
 385. В. Л. Тальрозе, Е. Л. Франкевич, *Труды I Всес. совещ. по радиационной химии*, М., Изд. АН СССР, 1958, стр. 12.
 386. E. J. Hart, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4198 (1954).
 387. M. Albag, S. Guttmann, G. Stein, *J. Chem. Phys.*, **34**, 703 (1961).
 388. В. Л. Тальрозе, А. К. Любимова, *ДАН*, **86**, 809 (1952).
 389. M. Mapa, A. Hastrulid, J. Tate, *Phys. Rev.*, **58**, 340 (1940).
 390. J. Baxendale, G. P. Gilbert, *Disc. Faraday Soc.*, **36**, 186 (1963).
 391. J. C. J. Thupple, A. G. Harrison, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 2468 (1966).
 392. J. Kazarnovskii, N. Lipichin, M. Tichomirov, *Nature*, **178**, 100 (1956).
 393. A. R. Anderson, E. J. Hart, *J. Phys. Chem.*, **66**, 70 (1962).
 394. А. К. Пикаев, Г. К. Сибирская, Г. Г. Рябчикова, П. Я. Глазунов, *Кинетика и катализ*, **4**, 41 (1965).
 395. H. Taub, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 656 (1957).
 396. D. Katakis, A. O. Allen, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3107 (1964).
 397. C. J. Hochadel, *Comparative Effects of Radiation*, Ed. by M. Burton et al., N. Y.—L., 1960, p. 151.
 398. J. L. Magee, *Tam же*, стр. 130.
 399. R. L. Platzman, *Radiation Res.*, **17**, 419 (1962).
 400. В. В. Воеvodский, *Тр. II Всес. совещ. по радиационной химии*, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 102.
 401. В. В. Воеvodский, *Кинетика и катализ*, **2**, 14 (1961).
 402. J. Frank, E. Rabinowitsch, *Trans. Faraday Soc.*, **30**, 120 (1934).
 403. M. S. Matheson, *Radiation Res.*, Suppl. **4**, 269 (1964).
 404. В. Д. Орехов, А. И. Чернова, М. А. Проскурин, *Сб. работ по радиационной химии*, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 91.
 405. М. А. Проскурин, В. Д. Орехов, Е. В. Барелко, *Усп. химии*, **24**, 584 (1955).
 406. М. А. Проскурин, Я. М. Колотыркин, *Тр. II Междун. конф. по мирному использованию атомной энергии*, *Доклады советских ученых*, т. 4, Атомиздат, М., 1959, стр. 211.
 407. В. А. Шарпратый, М. А. Проскурин, см. ⁴⁰⁰, стр. 122.
 408. Н. А. Бах, В. И. Медведовский, А. А. Ревина, В. Д. Битюков, см. ³⁸⁵, стр. 45.
 409. А. К. Пикаев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1959**, 925.
 410. В. С. Лапик, З. И. Федорович, А. М. Кабакчи, см. ⁴⁰⁷, стр. 137.
 411. О. Ф. Чебурков, К. В. Малахов, В. А. Грамолин, А. М. Кабакчи, см. ⁴⁰⁷, стр. 159.
 412. R. G. Sowden, E. M. Lynde, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2593 (1958).
 413. R. G. Sowden, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 2084 (1959).
 414. В. Н. Шубин, П. И. Долин, *ДАН*, **164**, 382 (1965).
 415. В. Н. Шубин, П. И. Долин, *Доклад на XX Конгрессе междунар. союза по теоретич. и прикладной химии*, Москва, 1965.
 416. K. Shinohaga, T. Shida, E. Saito, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1985 (1963).
 417. K. Shinohaga, T. Shida, E. Saito, *Tam же*, **39**, 1470 (1963).
 418. M. Albag, D. Meyerstein, P. Neta, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2967 (1964).
 419. Г. А. Шагисултанова, А. Н. Неокладнова, Т. Е. Богомазова, *ЖФХ*, **40**, 2016 (1966).
 420. L. R. Raz, N. Getoff, *Radiation Res.*, **28**, 567 (1966).
 421. В. Н. Шубин, С. А. Кабакчи, *Химия высоких энергий*, **1**, 142 (1967).
 422. С. А. Кабакчи, В. Н. Шубин, П. И. Долин, *Tam же*, стр. 148.
 423. K. Niiga, *J. Phys. Soc. Japan*, **7**, 193 (1952).
 424. А. Курреттапп, см. ⁵³, стр. 67.
 425. D. N. Sitharama Rao, J. F. Duncan, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2126 (1963).

426. G. Czapski, D. Katakis, Там же, **70**, 637 (1966).

427. С. Рид, Возбужденные электронные состояния в химии и биологии, ИЛ, М., 1960.

428. В. А. Шарпратый, В. Д. Орехов, М. А. Проскурин, ДАН, **122**, 852 (1958).

429. М. А. Проскурин, В. А. Шарпратый, ЖФХ, **34**, 2126 (1960).

430. В. Д. Орехов, А. А. Зансохова, В сб. Проблемы физической химии, вып. 2, Госхимиздат, М., 1959, стр. 194.

431. М. А. Проскурин, В. Д. Орехов, А. И. Бернова, ЖФХ, **35**, 920 (1961).

432. Х. В. Протопопов, Сб. Элементарные процессы химии высоких энергий, М., «Наука», 1965, стр. 95.

433. Х. В. Протопопов, Там же, стр. 153.

434. А. С. Давыдов, Там же, стр. 151.

435. A. Rice, J. Jorgenson, J. Chem. Phys., **44**, 4470 (1966).

436. Р. Нокс, Теория экситонов, М., «Мир», 1966, стр. 57.

437. Р. Нокс, Там же, стр. 13.

438. F. S. Dainton, T. J. Kemp, G. A. Salmon, J. R. Keene, Nature, **203**, 1050 (1964).

439. J. R. Keene, T. J. Kemp, G. A. Salmon, Proc. Roy. Soc., **A287**, 494 (1964).

440. T. J. Kemp, G. A. Salmon, P. Wardman, см. ¹⁵⁶, стр. 247.

441. T. J. Sworski, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4687 (1954).

442. A. O. Allen, R. A. Holroyd, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5852 (1955).

443. J. Pucheault, C. Ferradini, J. chim. phys., **54**, 659 (1957).

444. C. Vermeil, G. Roquet, L. Salmon, Там же, **60**, 659 (1963).

445. R. G. Sowden, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1263 (1957).

446. C. J. Hochanadel, J. A. Ghotrelley, Radiation Res., **3**, 227 (1955).

447. H. A. Mahlman, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3203 (1959).

448. H. A. Mahlman, J. Chem. Phys., **31**, 993 (1959).

449. H. A. Mahlman, J. W. Boyle, J. Chem. Phys., **27**, 1434 (1955).

450. С. А. Брусенцева, П. И. Долин, см. ³⁸⁵, стр. 39.

451. H. A. Schwarz, A. J. Salzman, Radiation Res., **9**, 502 (1958).

452. H. A. Mahlman, J. Chem. Phys., **32**, 601 (1960).

453. H. A. Schwarz, A. O. Allen, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1324 (1955).

454. H. A. Schwarz, J. M. Hritz, Там же, **80**, 5636 (1958).

455. А. Кирреттман, Radiation Res., Suppl. 4, 69 (1964).

456. В. М. Бяков, ДАН, **153**, 1356 (1963).

457. В. М. Бяков, Л. Т. Бугаенко, Б. В. Эршлер, Докл. на XX Конгр. Междунар. союза по теоретической и прикладной химии, Москва, 1965.

458. Л. Т. Бугаенко, В. М. Бяков, ДАН, **158**, 186 (1964).

459. Е. Науоп, Nature, **194**, 737 (1962).

460. R. A. Ogg, J. Am. Chem. Soc., **68**, 155 (1946); J. Chem. Phys., **14**, 114, 295 (1946).

461. M. Anbar, D. Meyerstein, Chem. Comm., **1966**, 57.

462. M. Anbar, D. Meyerstein, Trans Faraday Soc., **62**, 2121 (1966).

463. M. Anbar, S. Guttmann, G. Stein, Nature, **187**, 57 (1960).

464. M. Anbar, D. Meyerstein, J. Phys. Chem., **69**, 698 (1965).

465. T. J. Sworski, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5034 (1964).

466. G. Gzapski, Disc. Faraday Soc., **36**, 321 (1963).

467. M. Anbar, J. Pecht, G. Stein, J. Chem. Phys., **44**, 3635 (1966).

468. R. L. Platzman, Abstracts of the Papers Presented at the Second International Congress of Radiation Research (Harrogate, Great Britain, August 5—11, 1962), London, p. 128.

469. Шамб, Ч. Сеттерфильд, Р. Вентворт, Перекись водорода, ИЛ, М., 1958.

470. A. R. Anderson, B. Knight, J. A. Winter, Nature, **201**, 1026 (1964).

471. A. R. Anderson, B. Knight, J. A. Winter, Trans. Faraday Soc., **62**, 359 (1966).

472. R. F. Firestone, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5593 (1957).