

УДК 541.281

РАДИОЛИЗ ТВЕРДЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ
С КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ АНИОНАМИ*Ю. А. Захаров и В. А. Невоструев*

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	143
II. Радиоллиз нитратов	143
1. Продукты радиоллиза	143
2. Кинетика радиоллиза	148
3. Механизм радиоллиза	151
III. Радиоллиз нитритов	153
IV. Радиоллиз хлоратов, броматов и иодатов	153
1. ЭПР и оптические спектры в облученных солях	153
2. Состав стабильных продуктов радиоллиза	156
3. Кинетические закономерности радиоллиза	157
4. О механизме радиоллиза	157
V. Радиоллиз перхлоратов	160
VI. Ожиг и взаимные превращения радиационных нарушений	162
VII. Об изменениях радиационной устойчивости в рядах однотипных солей	163

I. ВВЕДЕНИЕ

Уровень и темпы исследований в области радиационной химии твердых неорганических соединений в последние годы все более возрастают. В связи с этим объем информации, накопленной в специальной литературе по этим вопросам, в настоящее время весьма велик. Материалы, опубликованные до 1962 года, систематизированы Свиридовым¹, более поздние обзоры отсутствуют.

Целью настоящего обзора является систематизация и обсуждение данных по радиационным превращениям в группе наиболее подробно изученных солей — нитратах, нитритах, хлоратах, броматах и перхлоратах щелочных металлов. Особое внимание при этом уделяется новейшим исследованиям и сформированным на их основе взглядам.

При составлении обзора использованы материалы, опубликованные до конца 1966 года.

II. РАДИОЛИЗ НИТРАТОВ

Наиболее интенсивно из всех неорганических солей с кислородсодержащим анионом изучаются нитраты, при этом наиболее подробно исследованы нитраты щелочных металлов²⁻¹¹, менее детально — нитраты серебра^{2, 12}, щелочноземельных металлов^{2, 13, 14} и свинца^{2, 15-17}.

1. Продукты радиоллиза

а. *Оптические спектры облученных нитратов.* Одной из первых работ по исследованию оптического поглощения в облученном NaNO_3 была работа Принсгейма¹⁸. При температуре жидкого азота была обнару-

жена полоса поглощения с максимумом при 335 $m\mu$, а при комнатной температуре, кроме этой полосы, появляется еще одна с максимумом при 355 $m\mu$.

Первую из полос автор приписал электронно-избыточному центру, вторую — ионам NO_2^- . Максимумы поглощения при $\sim 350 m\mu$ обнаружил также Джонсон¹⁷ при изучении спектров отражения в облученных KNO_3 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Наиболее подробному изучению этого вопроса в случае KNO_3 посвящена работа Каннингэма⁴.

На рис. 1, взятом из этой работы, представлен спектр поглощения кристалла KNO_3 , облученного при 4,2° К. В интервале доз, меньших 10^{20} eV/g, были обнаружены как при 4,2° К, так и при 77° К шесть полос поглощения с максимумами при длинах волн 520, 355, 325, 290, 268 и 250 $m\mu$. Изучение поведения этих полос при облучении светом определенной длины волны и при изменении температуры, а также сравнение с поведением сигналов ЭПР при такого рода обработке позволил автору^{3,4} идентифицировать эти полосы поглощения. Так, поглощение при 250 $m\mu$ было приписано радикалам NO_2 , при 268 и 520 $m\mu$ — ион-радикалам NO_2^{2-} , а при 325 $m\mu$ — NO_3^{2-} .

Центр, ответственный за полосу при 290 $m\mu$, который устойчив при температурах жидкого гелия и жидкого азота, но отжигается при нагреве до комнатной температуры, не был идентифицирован.

Не идентифицирована в этой работе также полоса поглощения при 355 $m\mu$, которую Принсгейм¹⁸ приписывает нитрит-ионам. Однако в более поздней работе¹⁹ эту полосу поглощения (С-центр) Каннингэм идентифицировал как оксигипонитрит-ион $\text{N}_2\text{O}_3^{2-}$.

При облучении KNO_3 дозой больше 10^{20} eV/g была обнаружена дополнительно появляющаяся полоса поглощения при 410 $m\mu$. Так как сигнал ЭПР³, приписываемый NO_2 , также появляется при дозах, превышающих 10^{20} eV/g, эта полоса поглощения была приписана NO_2 .

В нитрате натрия¹⁹, облученном при 77° К, обнаружена одна полоса поглощения с максимумом при 335 $m\mu$ (см. рис. 2). Однако анализ формы кривой и эксперименты с отбеливанием УФ светом позволили автору идентифицировать две частицы, ответственные за эту полосу (NO_2^{2-} и NO_3^{2-}) и обнаружить поглощение при 410 $m\mu$, приписываемое NO_2 . Интересно отметить, что в этой работе¹⁹ было замечено ингибирующее влияние ионов Ag^+ , введенных в решетку KNO_3 и NaNO_3 , на рост полос поглощения, относимых к продуктам превращения иона нитрата.

Сводка оптических центров в облученных нитратах приведена в табл. 1. Для сравнения приведены данные, полученные при облучении жидких растворов нитратов.

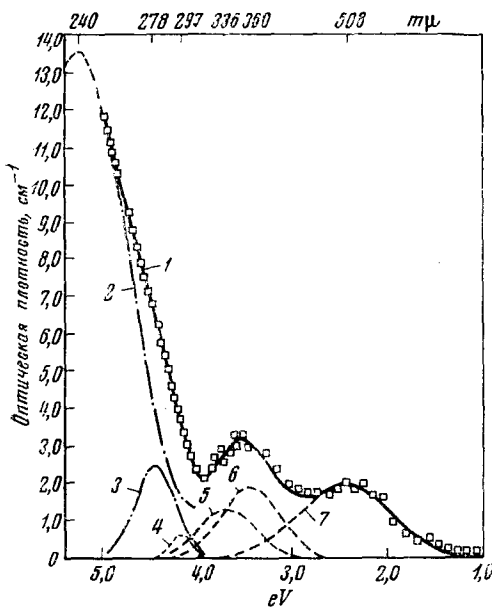


Рис. 1. Спектр оптического поглощения в KNO_3 , облученном γ -лучами при 4,2° К⁴. Точки представляют экспериментальные значения. Кривая 1 получена сложением кривых 2, 3, 4, 5, 6 и 7

ТАБЛИЦА 1

Оптические центры в облученных нитратных системах

Предполагаемый центр поглощения	$\lambda_{\text{пикс}}$, нм	Матрица	T, °K	Ссылки на литературу	Примечания
NO_3^-	250	KNO_3	4,2 и 77	4	Импульсный радиолиз Флеш-фотолиз
NO_3^-	600,640,670	$\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$	300	20	
NO_3^-	598,635,671	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 + 6\text{MHNO}_3$		20	
NO_3^{2-}	325	KNO_3	4,2 и 77	4	
NO_3^{2-}	335	NaNO_3	77	19	
NO_2^-	410	KNO_3	4,2 и 77	4	Устойчив до 300° Спектр отражения
NO_2^-	410	NaNO_3	77	19	
NO_2^-	400			20	
NO_2^{2-}	268,520	KNO_3	4,2 и 77	4	
NO_2^{2-}	335	NaNO_3	77	19	
NO_2^-	355	NaNO_3	300	18	
$\text{N}_2\text{O}_3^{2-}$	355	KNO_3	77	19	
NO_2^-	~350	KNO_3 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	300	17	
$e_{\text{стаб}}$	335—340	NaNO_3	77 и 300	18	

6. Спектры ЭПР облученных нитратов. Относительно подробно сигналы ЭПР изучены в облученных нитратах калия ^{3,5,7,21,22} и натрия ^{23—28}. Имеются также сведения о спектрах ЭПР в облученных нитратах серебра ¹², стронция ^{13,29}, свинца ^{18,29} и бария ²⁹. Во всех исследованных нитратах установлено наличие NO_2^- . Радикал NO_3^- обнаружен в KNO_3 ^{3,5}, NaNO_3 ²⁵, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ¹⁸, NO_3^{2-} — в KNO_3 ^{3,5,21,24}, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ²⁹, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ²⁹, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ^{13,29} и AgNO_3 ¹². В нитратах серебра ¹², свинца ²⁹ и в незначительной степени в нитрате бария ²⁹ неспаренный электрон имеет расщепление также и на катионе, т. е. в этих нитратах ловушкой электронов служит не анион, а вся молекула. Поэтому, особенно в случае нитрата серебра, вместо NO_3^{2-} появляется парамагнитная молекула $(\text{AgNO}_3)^-$. Кроме того, в нитрате серебра имеется также сигнал ЭПР, обусловленный ионами Ag^{2+} ¹², характеристики которого не приведены в табл. 4. На наличие NO , NO_3^{2-} и O_2^- в облученном KNO_3 указано лишь в работе ³. Таким образом, в одном и том же нитрате KNO_3 и в одних и тех же или близких условиях различными авторами идентифицированы различные парамагнитные частицы. Это расхождение иллюстрируется приведенными в табл. 2 характеристиками спектров, приписываемых парамагнитным частицам в облученном KNO_3 .

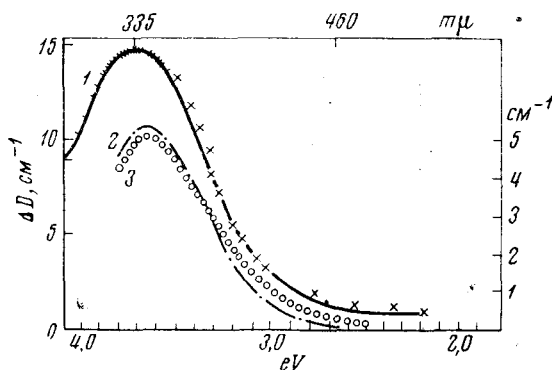


Рис. 2. Поглощение света в NaNO_3 ¹⁹. 1 — облучение рентгеновскими лучами при 77°K в течение 75 минут (правая шкала), 2 — облучение γ -лучами при 77°K в течение 30 минут (левая шкала), 3 — то же, что и 2, после облучения светом $\lambda > 510$ мк при 77°K в течение 40 минут

ТАБЛИЦА 2

Характеристика спектров ЭПР парамагнитных частиц в облученных монокристаллах KNO_3

Предполагаемый радикал	Значения g-фактора			Постоянные СТС, гаусс			Ссылки на литературу	Примечание
	g_x	g_y	g_z	A_z	A_x	A_y		
1	2			3			4	5
NO	2,008	2,010	2,005	3,5	4,0	31	3	77° и 4°K
NO ₂	1,9996	1,9932	2,0055	62,9	50,3	48,7	21	Образуется при прогреве до комнатной температуры между двумя облучениями при 77°K или в присутствии нитрита калия
NO ₂ ⁻								
NO ₃ ²⁻	2,025	1,999	2,008	9	113	9	3	Порошок KNO ₃ , доза 3·10 ²⁰ eV/g, 4°K, доза 3·10 ¹⁸ eV/g. При 77°K отсутствует, при отжиге при 77°K в течение 2 час. уменьшается вдвое
NO ₃ ²⁻	2,0057	2,0057	2,0015	63,4	31,8	31,8	5	77°K, доза 4·10 ¹⁸ eV/g H a.
NO ₂ ⁻	2,006	2,006	2,002	61	32	32	3	4 и 77°K. Ось кристалла c оси вращения и ⊥ H.
NO ₃	2,006	2,006	2,001	0	0	0	3	4°K
NO ₃	2,0232	2,0232	2,0031	4,3	3,5	3,5	5	77°K, быстро распадается при этой температуре
O ₂ ⁻		1,958			0		3	Синглет. Появляется при нагреве до 77°K или в случае измерения при 4°K облученного при 77°K кристалла

ТАБЛИЦА 3

Характеристика спектров ЭПР в NaNO₃

Температура облучения, °K	Парамагнитная частица	$g_{ } <111>$	$g_{\perp} <111>$	$A_{ } <111>$	$A_{\perp} <111>$	Ссылки на литературу	Примечание
300	NO ₂	2,0059	1,9982	48,0	58,4	24	
77	NO ₂	2,0058	1,9964	50,5	59,1	26	
170	NO ₂	2,0056	1,9966	51,1	58,4	27	
300	NO ₂	2,0050	1,9970	53,0	57,8	27	
300	NO ₂	2,006	1,9989	53	59	25	Исчезает при 400°K
300	?	2,006	2,0097	0	0	25	То же
300	?	2,0064	2,0147	0	0	25	Устойчив выше 530°K
300	?	2,006	2,0237	0	0	25	Исчезает при 400°K
77	NO ₃	2,0004	2,0053	0	0	25	При 300°K необратимо переходит в три предыдущие
77	NO ₃	2,0022	2,0217	4,11	3,51	28	
77	?	2,0030	2,0225	0	0	28	

Несмотря на то, что спектры ЭПР в облученном NaNO₃, изучали во многих работах²³⁻²⁸, достоверно расшифрован лишь спектр, приписываемый двуокиси азота. В двух работах^{25, 28}, кроме NO₂, идентифицированы радикалы NO₃. Как видно из табл. 3, в которой приведены характеристики сигналов ЭПР в NaNO₃, радикалу NO₃ приписываются разные спектры. В работе²⁶ было показано, что матрица практически не оказы-

вает влияние на характеристики спектра ЭПР, обусловленного NO_2 . Поэтому не вызывает сомнения присутствие NO_2 и в других нитратах, как это видно из табл. 2—4. Сравнивая данные, приведенные в табл. 2, 3 и 4, нетрудно заметить некоторые противоречия в идентификации отдельных парамагнитных частиц.

ТАБЛИЦА 4

Характеристика спектров ЭПР в облученных нитратах щелочных металлов

Парамагнитная частица	Облучаемая соль	Значение g-фактора			Постоянные СТС, гаусс			Ссылки на литературу	Примечание
		g_x	g_y	g_z	A_x	A_y	A_z		
NO_2	AgNO_3	2,009	1,9978	2,0039	50,7	48,5	69,6	12	Облучение при 77°К. Интенсивность возрастает с исчезновением сигнала Ag^{2+} при нагреве кристаллов от 77 до 140°К
NO_2	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	1,9975	1,9975	2,0054	59	59	50	13	Температура комнатная. Образуется при $\sim 10^7$ р или при $\sim 10^5$ р, если нитрат содержит нитрит
NO_2	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1,995	1,995	2,004	57	57	50	16	Комнатная температура
NO_3^{2-}	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	2,029	2,029	1,998	1	1	2	16	То же
NO_3^{2-}	AgNO_3	2,002	2,007	2,000	35,8	37,1	67,4	12	77°К. Неспаренный электрон не локализован на NO_3^- , а имеет СТС также на ядре соседнего катиона
NO_3^{2-}	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	2,0081	2,0081	2,0027	0	0	0	13	Комнатная температура 90°К
NO_3^{2-}	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	2,0019	2,0060		68,8	37,3		29	
NO_3^{2-}	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1,9857	1,9912		66	36,5		29	
NO_2^{2-}	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	1,9997	2,0053		66,3	34,7		29	

1. Если спектральные характеристики определенных парамагнитных частиц остаются одинаковыми или близкими в решетке различных нитратов (что и имеет место, по-видимому, на самом деле), то спектр ЭПР, приписываемый Каннингэмом³ NO_2^{2-} в KNO_3 , Зельдесом²² NO_3^{2-} в KNO_3 , Мосли и Маултоном¹² NO_3^{2-} в AgNO_3 , Джаккардом³⁰ NO_3^{2-} в KCl , содержащем нитрат, должен быть отнесен к одной из этих парамагнитных частиц. То же самое относится и к идентификации спектров, приписываемых Каннингэмом³ в KNO_3 и Жданским и Шробуком¹³ в $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ частице NO_3^{2-} , а Ливингстоном и Зельдесом⁵ в KNO_3 и Гольдингом и Хенчмэном¹⁶ в $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ частице NO_3^{2-} . Этот вопрос был рассмотрен в работе Аткинса и Симонса³¹ довольно подробно. На основании сравнения характеристик этих спектров со спектрами изоэлектронных радикалов, первый спектр с $g_x = g_y = 2,006$; $g_z = 2,002$ и $A_x = A_y = 32 - 37$, $A_z = 61 - 68$ гаусс, ими был приписан радикалам NO_3^{2-} и второй, имеющий очень незначительное расщепление — NO_3 .

2. Спектр, приписываемый Каннингэмом³ и Джаккардом³⁰ радикалам NO , в работе³¹ относится к частицам NO_2^{2-} .

В работе⁷, однако, химическим анализом и методом ЭПР Каннингэм показал накопление NO с дозой. Оба метода дали удовлетворительное совпа-

дение (данные показаны на рис. 3). В силу этого, а также вследствие весьма сильной анизотропии СТС, точка зрения Каннингэма по этому вопросу, по-видимому, более правильна.

Что же касается идентификации радикалов NO_3 , NO_3^{2-} и NO_2^{2-} , то этот вопрос требует дополнительных исследований.

в. *Состав стабильных продуктов.* Общепринятой методикой определения конечных продуктов радиолиза нитратов является определение нитрита по

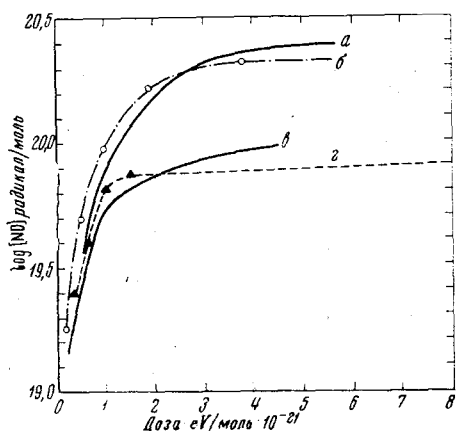
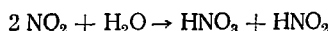
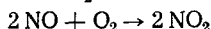
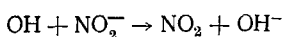
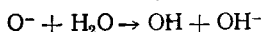


Рис. 3. Образование NO в облученных при 77° К KNO_3 и NaNO_3 , кривые а и в — результаты химического анализа, б и г — полученные методом ЭПР⁷

реакции диазотирования после растворения облученного нитрата в воде. В подавляющем большинстве работ анализ растворов облученных нитратов проводили только на нитрит. В тех работах, где анализировались газы, выделяющиеся при растворении (см. например ^{2,7,19}), было показано, что газообразным продуктом радиолиза является кислород. Соотношение $G(\text{NO}_2^-) : G(\text{O}_2) \simeq 2$ выдерживается во всех случаях, за исключением начальной стадии радиолиза нитрата свинца ¹⁷.

Следует отметить, однако, что при растворении в воде облученного нитрата возможны химические превращения продуктов радиолиза. Как показал Каннингэм ⁷, в выход продукта радиолиза, определяемого как нитрит по реакции диазотирования, могут вносить вклад и радикальные продукты, та-

кие как O^- , NO_2 и NO. Эти продукты при растворении в воде изменяют содержание азотистой кислоты по следующим реакциям:



Из изложенного следует, что $G(\text{NO}_2^-)$, определяемый методом диазотирования, включает в себя и выходы других продуктов: $G(\text{NO}_2^-) = G(\text{NO}_2^-)_{\text{истинный}} + 1/2 G(\text{NO}_2) + 1/2 G(\text{NO}) - 1/2 G(\text{O}^-)$.

По-видимому, можно считать доказанным, что основными продуктами радиолиза при комнатной температуре, во всяком случае для нитратов калия и натрия, являются NO, NO_2^- , NO_2 и кислород. Отмеченное в работе ¹¹ наличие азота в газообразных продуктах радиолиза, как показал Каннингэм ⁷, является результатом десорбции адсорбированного на поверхности нитратов воздуха при облучении.

2. Кинетика радиолиза

Ввиду того, что азотсодержащие продукты радиолиза нитратов определяли методом диазотирования во всех работах, кроме ⁷, и так как в литературе отсутствуют данные по накоплению всех продуктов разложения NO_3^- , мы в дальнейшем будем рассматривать кинетические закономерности радиолиза нитратов по выходу нитрита, при этом следует

иметь в виду, что величина $G(\text{NO}_2^-)$ включает в себя несколько величин (см. стр. 148).

а. *Зависимость радиационно-химического выхода от поглощенной дозы.* Наиболее подробно этот вопрос для нитратов калия, цезия, натрия, бария, свинца и серебра был изучен Джонсоном ^{2, 32}. В этих работах, используя следующую схему разложения:



и применяя метод стационарных концентраций для атомов кислорода, получено уравнение второго порядка для накопления нитрата вида

$$a[\text{NO}_2^-]^2 + [\text{NO}_2^-] = bD \quad (4)$$

где a и b — постоянные для данной соли, D — поглощенная доза. Уравнение (4) хорошо описывает экспериментальные данные для CsNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (см. рис. 4).

Из вышеприведенной схемы радиолиза [уравнения (1) — (3)] с учетом изменения концентрации ионов NO_3^- было получено уравнение следующего вида ²:

$$a \lg(1 - \alpha) + \frac{\alpha}{1 - \alpha} = bD \quad (5)$$

(где $\alpha = \frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{NO}_3^-]_0}$, a и b — постоянные и D — поглощенная доза), которое

оказалось применимым для описания накопления нитрита в KNO_3 .

В работе Каннингэма и Хила ³³, в которой использованы дозы выше 10^{33} эВ/г, кинетика радиолиза нитрата калия описывается уравнением

$$\alpha = 1 - e^{bD} \quad (6)$$

где α — доля разложившегося нитрата, D — поглощенная доза, b — постоянная.

Для описания кинетики радиолиза AgNO_3 не удалось найти подходящего уравнения из схемы разложения по реакциям (1) — (3).

Отмечавшаяся во многих работах ^{1, 8, 10, 17, 34—36} независимость $G(\text{NO}_2^-)$ от дозы для отдельных нитратов наблюдается лишь при использовании небольших доз, различных для разных нитратов. Нетрудно заметить, что все три кинетические уравнения (4, 5, 6) при достаточно низких дозах вырождаются в выражение вида $[\text{NO}_2^-] = bD$ (7), что согласуется с начальным линейным участком кривых накопления ионов NO_2^- .

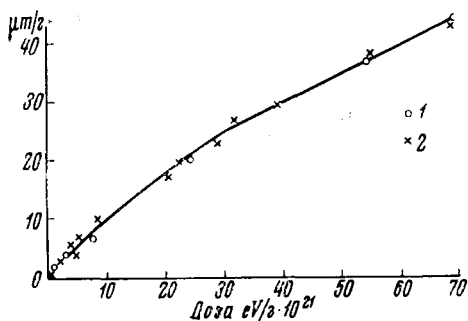


Рис. 4. Образование нитрита ² в NaNO_3 . 1— $[\text{NO}_2^-]$, 2— $1/2[\text{O}_2]$. Кривая рассчитана по уравнению (4)

6. *Влияние мощности дозы и ЛПЭ.* Влияние мощности дозы на радиолитиз нитратов изучали в работах ^{10,33,35,37}. В случае нитратов калия, натрия, цезия и свинца ³⁷ не было обнаружено изменения $G(\text{NO}_2^-)$, при варьировании мощности дозы от 10^{17} до 10^{20} eV/гсек, как не было обнаружено и в работах ^{10,33,35} в области других мощностей доз и других видов излучений. Независимость выхода нитрита от мощности дозы в широком интервале значений (от $\sim 10^{15}$ до 10^{20} eV/гсек) позволили однозначно интерпретировать результаты по влиянию вида излучения на $G(\text{NO}_2^-)$. В табл. 5, заимствованной из работы Хоханаделя ¹⁰, приведены величины $G(\text{NO}_2^-)$, полученные при радио-

ТАБЛИЦА 5

Влияние ЛПЭ на $G(\text{NO}_2^-)$ в нитратах¹⁰

Облучаемая соль	α -частицы 3,4 MeV		γ -лучи CO^{60}		Рентгеновские лучи с энергией 44,5 keV	
	25°	120°	30°	150°	15°	150°
LiNO_3	0,7		0,02—0,2	0,03—0,4	0,02	
NaNO_3	1,3	1,1	0,27	1,0	0,4	1,1
KNO_3	2,2		1,5	3,0	2,0	3,0
CsNO_3	1,4		1,6	2,3	1,4	1,2
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	1,6		1,8	1,6	1,8	1,8

лизе нитратов под действием различных излучений. Близость величин $G(\text{NO}_2^-)$, полученных в случае действия рентгеновских и γ -лучей при 150°, к значениям $G(\text{NO}_2^-)$, полученным в случае действия α -лучей при 25°, позволила автору сделать заключение об образовании тепловых клиньев в треках α -частиц. Увеличение радиационно-химического выхода нитрита с увеличением ЛПЭ было приписано локальному разогреву в треках тяжелых частиц. Следует отметить, однако, что совсем недавно было показано отсутствие образования тепловых клиньев при радиолитизе некоторых солей протонами ³⁸.

в. *Роль природы катиона.* С первых же работ, посвященных рассматриваемому вопросу, была замечена определенная зависимость $G(\text{NO}_2^-)$ от природы катиона в нитратах. Общепринятым объяснением в настоящее время является учет влияния свободного объема решетки на вероятность обратных реакций. Этот вопрос более подробно рассмотрен ниже.

г. *Влияние других факторов.* Полученные различными авторами величины $G(\text{NO}_2^-)$ (см. ¹) весьма сильно различаются.

Одной из возможных причин различия может быть неодинаковая дисперсность облучаемых нитратов ^{2,8}. Размеры облучаемых кристаллов оказывают непосредственное влияние на удерживание газообразных продуктов радиолитиза внутри решетки. Количество же удержанных газов влияет на скорость обратных реакций продуктов радиолитиза (см. разд. VI).

Было также изучено влияние гетерофазных примесей полупроводниковых окислов ⁸ на скорость радиолитиза KNO_3 и NaNO_3 . Так как изменение скорости радиолитиза окислами коррелируется с работой выхода электрона из них, влияние добавок на радиолитиз было связано с донорно-акцепторными по отношению к нитратам свойствами окислов. Уменьшение скорости радиолитиза нитрата натрия в присутствии ионов Ag^+ в решетке нитрата натрия Каннингэмом ^{19,34} также было отнесено к акцепторным свойствам Ag^+ . В соответствии с этим введение ионов Tl^+ , являющихся

донорами электронов, как показано в работе ³⁹, ускоряет радиолиз KNO_3 . Хотя экспериментальных данных пока недостаточно, чтобы делать однозначные выводы о механизме влияния примесей, можно констатировать, что чистота облучаемой соли, также как и дисперсность кристаллов, оказывает существенное влияние на радиационно-химическую устойчивость.

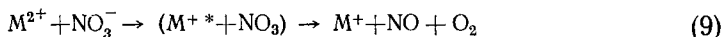
3. Механизм радиолиза

Хотя кривые накопления ионов нитрита удовлетворительно описываются кинетическими уравнениями, основанными на реакциях (1) — (3), однако работы Каннингэма ^{4, 7, 19, 34} и данные по спектрам ЭПР в облученных нитратах, рассмотренные выше, убедительно показывают существенно большую сложность как первичных, так и вторичных радиационно-химических процессов при облучении нитратов.

В качестве первичных процессов следует назвать процессы ионизации и возбуждения:



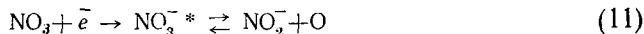
Нужно отметить, что NO_3 может образоваться, по-видимому, не только в результате реакции 8a, но и за счет последующей реакции:



что подтверждается рассмотренным выше влиянием природы катиона на величину выхода. Вследствие большой степени возбуждения катиона реакция (9), по-видимому, не останавливается на стадии образования NO_3 , а идет до более глубокого разложения аниона. Образующиеся по реакции 8a радикалы NO_3 неустойчивы уже при 77°K (при комнатной температуре наличие NO_3 предполагается лишь в нитрате свинца ¹⁶) и могут разлагаться по реакциям:



или служат ловушками термализованных электронов



Так как стационарные концентрации NO_3 и термализованных электронов незначительны, реакция (11), как можно думать, маловероятна. Каннингэм ^{3, 7} определил, что NO является первичным продуктом, а NO_2 появляется лишь при больших значениях поглощенной дозы. В работах ^{21, 22} также указано, что NO_2 является вторичным продуктом. Поэтому, реакции (10a) и (11) представляются маловероятными в отличие от (10б). Так как сродство к электрону NO_3 превышает энергию связи $\text{N}—\text{O}^{40}$, осколочный атом кислорода должен иметь избыточную кинетическую энергию $\sim 0,2$ eV, если считать, что энергия сродства к электрону радикала NO_3 локализуется на определенной связи. С другой стороны, в

* Здесь и далее M^+ означает нормальный катион (Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+}) и т. д., а M^{2+} — ионизованный катион, т. е. потерявший дополнительный электрон (Na^{2+} , K^{2+} , Sr^{3+} , Ba^{3+} и т. д.).

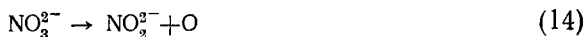
твердом теле должен проявляться эффект клетки в максимальной мере. Вследствие названных причин энергия возбуждения NO_3^{*-} частично будет рассеиваться по кристаллической решетке, а часть NO_3^{*-} будет распадаться на нитрит и атомы кислорода.

Вторичный электрон, термализуясь в ходе неупругих соударений, стабилизируется в какой-нибудь ловушке. Такими ловушками могут быть первоначально имеющиеся в решетке дефекты, продукты ионизации катиона или аниона, продукты радиолитического распада, получающиеся при вторичных (см. ниже) процессах (O , O_2 , NO_2 и др.), и, наконец, нормальные узлы решетки. В последнем случае естественно ожидать для нитратов щелочных и щелочно-земельных металлов, что термализованный электрон будет стабилизироваться на анионе, а не на катионе, так как окислительно-восстановительный потенциал $\text{N}^{+5}/\text{N}^{+4}$ гораздо выше, чем для M^{+}/M . Следовательно, вторым первичным продуктом, кроме NO_3 , будет стабилизированный на анионе электрон: ^{3-5, 12, 13, 19, 21, 25, 29}



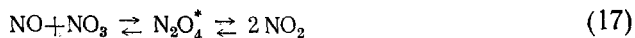
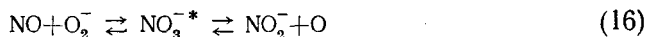
или в случае AgNO_3 , где катион также является эффективным акцептором электронов, $\text{AgNO}_3 + e^- \rightarrow [\text{Ag}(\text{NO}_3)]^-$.

В нитратах калия и натрия полоса поглощения и спектр ЭПР, приписываемые NO_3^{2-} , полностью исчезают при прогреве облученных кристаллов до 300°K . При этой температуре устойчивы лишь полосы оптического поглощения, приписываемые $\text{N}_2\text{O}_3^{2-}$ и NO_2 ^{4, 19}. Следовательно, в образовании конечных продуктов радиолитического распада, кроме радикала NO_3 , должны вносить вклад и частицы с избытком электронов:



Относительный вклад в выход конечных продуктов радиолитического распада реакций (8)—(11), (12)—(14) пока трудно оценить. Весьма вероятно, что эти две группы реакций приводят к различным продуктам. Как уже отмечалось выше, относительная значимость отдельных реакций внутри каждой группы также неодинакова.

По нашему мнению, пространственные факторы должны в большей степени сказываться на вторичных процессах, включающие взаимодействие продуктов реакций (8)—(14). Из рис. 3 видно, что концентрация NO в NaNO_3 достигает предельного значения уже при дозе $1 \cdot 10^{21}$ $\text{eV}/\text{моль}$, тогда как в KNO_3 соответствующая доза примерно в два раза выше, причем стационарная концентрация NO в NaNO_3 также ниже, чем в KNO_3 . Это показывает, что реакции NO зависят от параметров решетки. Такими реакциями, по Каннингэму, могут быть:



Реакция (17) идет только при больших дозах, когда возможно образование NO и NO_3 по соседству⁷.

Рассмотренный выше механизм радиолиза нитратов щелочных металлов можно, по-видимому, перенести на нитраты щелочноземельных металлов. Что же касается нитратов тяжелых металлов или металлов, проявляющих переменную валентность, то в этом случае могут идти совершенно другие электронно-ионные процессы, важность которых вытекает из рассмотрения влияния примесей на радиолиз нитратов^{8, 19, 24, 39}.

III. РАДИОЛИЗ НИТРИТОВ

Нитриты щелочных металлов — соединения весьма устойчивые к действию радиации⁴¹. Единственными обнаруженными при облучении NaNO_2 продуктами являются парамагнитные молекулы NO_2 и N_2O_4 ⁻⁴¹⁻⁴⁴. Сигнал, обнаруженный после облучения при 77°K (сильно анизотропный триплет), авторы^{42,43,45} относят к молекулам NO_2 , лежащим в плоскости *bc* кристалла. Эти частицы гибнут при прогреве кристаллов до комнатной температуры.

Однако NaNO_2 , облученный при 20°C дозами ~ 100 Мрад, также дает отчетливый сигнал ЭПР, состоящий из анизотропного триплета и накладывающегося на него квинтета. В работах⁴¹⁻⁴⁴ показано, что первый сигнал дает NO_2 , лежащая в плоскости *ac* кристалла, а второй относится к иону N_2O_4^- , последний образуется в результате перехода аниона NO_2^- или, что более вероятно, молекулы NO_2 в соседнюю катионную вакансию (с поворотом на 180°) с образованием связи N—N между этой перешедшей молекулой и соседним нормальным анионом.

Результаты по оптическим спектрам поглощения в видимой и ИК области⁴⁵⁻⁴⁷ подтверждают эту точку зрения.

IV. РАДИОЛИЗ ХЛОРАТОВ, БРОМАТОВ И ИДАТОВ

1. Спектры ЭПР и оптические спектры в облученных солях

В настоящее время относительно подробно исследованы спектры ЭПР лишь в облученных сравнительно небольшими дозами ($< 10^6$ рад) хлоратах калия и натрия. Данные о сигналах в CsClO_3 и RbClO_3 крайне ограничены, что касается броматов и иодатов, то имеется лишь общее указание на возможность наблюдения сигналов парамагнитных частиц в этих солях и краткое описание их формы в порошкообразных материалах⁴⁸.

Спектр ЭПР в облученных хлоратах щелочных металлов имеет сложный вид (см. рис. 5 и 6). По поводу идентификации каждого сигнала в спектре в литературе имеются разноречивые мнения (см. табл. 6).

В поздних работах, посвященных спектрам ЭПР в облученном NaClO_3 ^{49,54-56}, показано, что при дозах облучения до $\sim 10^5$ рентген видны три парамагнитных центра, при дальнейшем облучении число их возрастает. Наибольшее внимание авторов привлекает наблюдаемый почти во всех работах сложный сигнал, состоящий из четырех анизотропных кваттетов.

В работах^{51, 53, 54} этот сигнал приписывают группировке $\text{ClO} - \text{ClO}_3^-$; автор работы⁴⁹ относит его к радикалу ClO_3 . Анализ сигнала, приведенного в⁴⁹, показывает, однако, что по своим параметрам (величине

Наблюдаемый в ряде работ характерный дублет все авторы относят к ClO_2 , остальные линии спектра ЭПР этого радикала (он имеет кваттет) маскируются другими сигналами, не имеющими к нему отношения. Следует указать, однако, что параметры сигнала, приписанного в⁵⁵ ClO_2 , отличаются от найденного в работе⁵².

Кроме перечисленных идентифицированных частиц, ряд авторов наблюдал в облученных при комнатной температуре хлоратах в спектрах ЭПР линии, принадлежащие различным неидентифицированным центрам^{49,52,55}.

Результаты, полученные в работе⁵⁴, показывают, что характер спектров ЭПР в порошкообразных солях, облученных при комнатной температуре, качественно подобен во всех хлоратах щелочных и щелочно-земельных металлов.

В работах^{48,50} из спектров ЭПР хлоратов щелочных металлов, облученных и записанных при 123°K и 77°K, впервые получены данные о кинетике накопления и закономерностях отжига сигналов в ряде хлоратов и о связи скорости накопления с параметрами кристаллической решетки. Облучение солей при низких температурах большими дозами (до 10^8 рад) дало возможность впервые получить сигналы в броматах и иодатах и наблюдать ранее не обнаруженные сигналы в KClO_3 .

В работах⁵⁹⁻⁶¹, имеющих характер кратких сообщений, описаны сигналы ядерного квадрупольного резонанса на ядрах Cl^{35} в хлоратах калия и натрия. Искажение в этих солях решетки вблизи продуктов радиолиза приводит к появлению широких и пока не расшифрованных сигналов.

Сведения об оптических спектрах поглощения в облученных слоях типа MNaIO_3 тоже весьма ограничены.

Хилл, исследовавший спектры поглощения тонких монокристаллических пластинок KClO_3 ⁶², облученных рентгеновскими лучами до высоких доз (10^{23} eV/g), установил наличие в спектрах трех полос поглощения — при 260 $\text{m}\mu$, 310 $\text{m}\mu$ и в области $\sim 450 \text{ m}\mu$. По аналогии с положением полос поглощения хлоркислородных анионов в водных растворах (см. ⁶³), он отнес эти полосы соответственно к ClO_2^- , ClO^- и Cl_2O_6 , присутствие которых подтвердил анализом раствора облученной соли. В отличие от данных Хилла, в работах^{52,64-66} в облученном KClO_3 была замечена лишь одна полоса с максимумом при 461 $\text{m}\mu$, устойчивая при комнатной температуре. При действии света на облученные рентгеновскими лучами кристаллы появляется добавочная полоса при 340 $\text{m}\mu$ (одновременно и новый сигнал в спектре ЭПР), отнесенная в⁶⁵ к Cl_2^- . При тех же условиях в NaClO_3 в⁶⁴ наблюдали два пика поглощения, сдвинутые в коротковолновую область спектра.

Более детальное изучение окрашивания NaClO_3 и KClO_3 при комнатной температуре, выполненное в^{67,68}, показало, что в спектре облученного NaClO_3 имеются три области поглощения: при длинах волн меньших 260 $\text{m}\mu$ и с максимумами при 302 — 310 и 420 $\text{m}\mu$. Наблюдаемый спектр авторы⁶⁸ считают состоящим из отдельных полос с максимумами, расположенными при 228, 260, 310, 360 и 420 $\text{m}\mu$ у NaClO_3 ; 216, 260, 310, 360 и 450 $\text{m}\mu$ у KClO_3 . Поглощение при 260, 310 и 360 $\text{m}\mu$ естественно отнести к ClO_2^- , ClO^- и ClO_2 соответственно. За полосу поглощения при 216 — 220 $\text{m}\mu$ авторы⁶⁸ считают ответственным переход электрона от ClO_2^- на дефект решетки (аналог α -полосы в кристаллах галогенидов щелочных металлов), поглощение в области 420 — 450 $\text{m}\mu$ приписывают Cl_2O_6 , O_3^- , либо совместному поглощению этими частицами. Характер термического и оптического отбеливания полос поглощения, изученный в^{67,68}, подтверждает предположение⁶⁷ о структуре центров поглощения.

Перечисленные выше модели центров, ответственных за оптическое поглощение в облученных хлоратах, являются, по-видимому, наиболее вероятными. Наряду с изложенными существуют, однако, и другие предположения о структуре центров поглощения^{51,54}.

2. Состав стабильных продуктов радиолиза

В первых работах по радиолизу хлоратов^{64,68} было установлено наличие среди продуктов кислорода, Cl^- и ClO_2^- . Состав продуктов радиолиза был подробно исследован Хиллом⁶². Путем анализа растворов облученного KClO_3

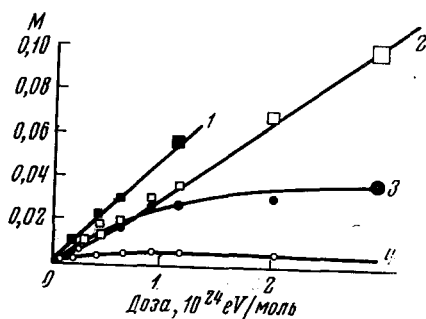


Рис. 7. Кривые накопления основных продуктов радиолиза в KClO_3 при комнатной температуре⁶² 1 — O_2 ; 2 — Cl^- ; 3 — ClO_2^- ; 4 — ClO^-

и из спектров поглощения кристаллов он определил следующие стабильные продукты: O_2 , Cl^- , ClO^- , ClO_2^- , ClO_4^- , и в небольших количествах Cl_2O_6 и ClO_2 .

Величины начальных радиационно-химических выходов G_0 основных продуктов радиолиза хлоратов и броматов щелочных металлов по данным работ⁶⁹⁻⁷⁷ сведены в табл. 7. На рис. 7 показаны кривые накопления продуктов при радиолизе KClO_3 ⁶².

В работах по радиационной химии броматов⁷⁰⁻⁷⁵ было установлено, что облучение их в ядерном реакторе смешанным излучением (γ -лучи, быстрые и медленные нейтроны) и γ -лучами Co^{60} приводит к накоплению продуктов радиолиза Br^- , Br_2 , BrO^- , BrO_2^- т. е. состав продуктов восстановления ионов бромата аналогичен составу продуктов, найденных при радиолизе хлоратов. Среди продуктов есть также O_2 , наличие же BrO_4^- окончательно

ТАБЛИЦА 7

Выходы основных продуктов радиолиза солей типа MNaIO_3

Облучаемое соединение	Продукты					Ссылки на литературу	Примечания
	G (Hal^-)	G (HalO^-)	G (HalO_2^-)	G (O_2)	G ($-\text{HalO}_3^-$)		
NaClO_3	2,14	—	—	—	—	76	α -частицы
KClO_3	0,4	—	1,2	1,57	—	64, 69	комнатная температура, рентгеновские лучи
LiBrO_3	0,13	0,21	—	—	0,23	72	комнатная температура
NaBrO_3	0,88	0,64	—	—	1,48	γ -лучи Co^{60}	
KBrO_3	1,07	0,46	—	—	1,53		
RbBrO_3	1,02	0,82	—	—	1,85		
CsBrO_3	2,23	0,49	—	—	2,73		
Li^7BrO_3	—	—	—	—	0,47		
NaBrO_3	0,59	0,22	0,59	—	1,4	74	комнатная температура
							смешанное излучение реактора
KBrO_3	0,63	0,20	0,54	—	1,3		
RbBrO_3	0,96	2,23	0,31	—	2,4		
CsBrO_3	0,61	—	—	—	3,4		
LiBrO_3	0,58	0,26	0,47	—	1,4		

не установлено. В водных растворах облученных броматов щелочноземельных металлов авторы⁷⁸ также обнаружили BrO^- , BrO_2^- , Br^- , O_2 и BrO_2 (последний предположительно).

3. Кинетические закономерности радиолиза

Характерными для хлоратов являются постоянная скорость накопления Cl^- и O_2 и сложная форма кривых накопления ClO_2^- и ClO^- . Для более подробно изученного KClO_3 характерно также незначительное влияние температуры в области 77 — 300° К на величину $G(-\text{ClO}_3^-)$ и вероятное образование в заметных количествах ClO_4^- или Cl_2O_6 .

К работам по радиолизу хлоратов примыкает группа работ по исследованию эффекта Сцилларда-Чалмерса в этом классе соединений⁷⁹⁻⁸¹. Среди продуктов в облученных нейтронами хлоратах отмечается присутствие Cl^- , ClO_2^- , ClO^- , Cl_2 и ClO_4^- .

Радиолиз броматов щелочных металлов наиболее подробно исследован в работах Бойда с соавторами^{72-75,82} (см. табл. 7). Накопление Br^- , линейное в начальной стадии радиолиза (ориентировочно до $1 \cdot 10^{23} \text{eV/g}$), далее начинает протекать с постепенно уменьшающейся скоростью для всех броматов, кроме LiBrO_3 , степень отклонения от линейности возрастает по ряду от LiBrO_3 к CsBrO_3 .

В интервале температур 77—358° К скорость радиолиза лишь очень слабо зависит от температуры облучения. Для CsBrO_3 скорость накопления Br^- практически не зависит и от мощности дозы облучения.

Одним из центральных выводов работы⁷² является установление авторами корреляции между величиной свободного объема в броматах и радиационной стабильностью. Такая корреляция имеет место для ряда других неорганических солей³⁸.

В работе⁷³ Бойд с соавторами установили, что некоторые кинетические параметры радиолиза LiBrO_3 под действием нейтронов отличаются от описанных ими для случая γ -облучения. Величины радиационных выходов в этом случае, в частности, значительно выше (см. табл. 7). Для всех же прочих броматов выходы продуктов при γ - и реакторном облучении весьма близки. Увеличение выхода для LiBrO_3 связано с высокой эффективностью захвата нейтронов ядрами Li^6 . Таким образом, изотопный состав при использовании смешанного излучения реактора влияет на скорость процесса радиолиза.

Из броматов щелочных металлов радиолиз наиболее детально исследован для CsBrO_3 ⁷⁵. Некоторые сведения о кинетике накопления продуктов при радиолизе броматов щелочноземельных металлов сообщаются в работе⁷⁸, где отмечено изменение выходов с дозой для всех продуктов, являющееся следствием вторичных реакций термолиза и отжига продуктов радиолиза.

4. О механизме радиолиза

Приводимые выше данные дают основания для построения предположительного механизма радиационного разложения хлоратов щелочных металлов.

При радиолизе хлоратов вероятны следующие элементарные реакции:

1. $\text{ClO}_3^- \xrightarrow{h\nu} \text{ClO}_3^{*-}$
 - $\rightarrow \text{ClO}^- + \text{O}_2$ (а)
 - $\rightarrow \text{ClO}_2^- + \text{O}$ (б)
 - $\rightarrow \text{Cl}^- + 3/2 \text{O}_2$ (в)
 - $\rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2^-$ (г)
 - $\rightarrow \text{ClO}_2 + \text{O}^-$ (д)
2. $\text{ClO}_3^- \xrightarrow{h\nu} \text{ClO}_3 + e^-$ (а)
 $\text{M}^+ \xrightarrow{h\nu} \text{M}^{2+} + e^-$ (б)
 $\text{M}^{2+} + \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{M}^{2+*} + \text{ClO}_3^*$ (в)
3. $e^- \rightarrow e^-$
4. $\text{ClO}_3^*, \text{ClO}_3^- \rightarrow$
 - $\text{ClO}_2 + \text{O}$ (а)
 - $\text{ClO} + \text{O}_2$
 - $\text{Cl} + \text{O}_2 + \text{O}$ (б)
5. $\text{ClO}_3 + e \rightarrow$ | продукты 1 а — 1 д | (а)
 $\text{ClO} + \text{ClO}_3^- \rightarrow (\text{ClO} - \text{ClO}_3^-)$ (б)
6. $\text{O}_2^- + \text{O} \rightarrow \text{O}_3^-$ (а)
 $\text{O}_2 | \square a + e^- \rightarrow \text{O}_2^- | \square a$ (б)
7. $\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$ (а)
 $\text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$ (б)
8. $\text{ClO}_2^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{O}_2$ (а)
 $\text{ClO}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{O}$ (б)
9. $\text{ClO}_2^- + \text{O} \rightarrow \text{ClO}_3^-$ (а)
 $\text{ClO}^- + \text{O} \rightarrow \text{ClO}_2^-$ (б)
10. $\text{ClO}_3^- + \text{O} \rightarrow \text{ClO}_4^-$ (а)
11. $\text{ClO}_3 + \text{ClO}_3 \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_6$ (а)
 $\text{Cl}_2\text{O}_6 + e \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{ClO}_3$ (б)

В первичной стадии происходят как возбуждение (1), так и ионизация (2) анионов. При диссоциации возбужденных ClO_3^{*-} могут образовываться различные хлоркислородные продукты (1а—1д). Образование хлоркислородных анионов (1а—1в) является, однако, более вероятным, чем реакции 1г и 1д — в силу более высокого сродства к электрону окислов хлора по сравнению с кислородом⁴⁰.

Экспериментальными фактами, подтверждающими ионизацию в хлоратах, являются следующие: 1) наличие при низких температурах в облученных NaClO_3 и KClO_3 сигнала, относящегося, вероятнее всего, к ClO_3^{50} ; 2) образование при радиолизе небольших количеств Cl_2O_6 ⁷⁶, получающиеся при бимолекулярном взаимодействии ClO_3 (стадия 11а).

После акта ионизации возбужденный электрон теряет свою энергию (стадия термализации электрона 3), после чего захватывается какой-нибудь ловушкой.

По-видимому, также протекают процессы 2б—2в — ионизация катиона и последующий переход на M^{2+} под действием сильного поля электрона от соседнего аниона. Получающийся при этом возбужденный радикал ClO_3^* распадается; из возможных продуктов его распада пока обнаружен только радикал ClO_2 .

Ввиду высокого сродства радикала ClO_3 к электрону ($E=3,96$ eV по ⁴⁰) их рекомбинация (5) может также приводить к разрыву связей внутри радикала. Возможность этого определяется в значительной мере соотношением между энергией сродства ClO_3 к электрону и энергией разрыва связей $Cl-O$ в хлорате. Последняя величина составляет в $KClO_3$ $2,38$ eV ¹¹. Принятие пары $ClO-ClO_3^-$ в качестве одного из парамагнитных центров в хлоратах предполагает реакцию 5б.

В спектрах ЭПР облученных хлоратов один из синглетов отнесен к кислородному радикалу — это дает основание для введения реакции 6а, при этом, судя по позднейшим работам, более вероятной является стадия 6б.

По аналогии с броматами можно считать, что отжиг продуктов радиолиза, имеющий место и в самом процессе радиолиза при средних и высоких температурах, проходит как по пути термического превращения нестабильных продуктов (реакции 8 а, б), так и с обратным окислением хлоркислородных продуктов атомарным кислородом (реакция 9 а, б), образующимся при распаде возбужденных частиц (реакции 1, 4, 5).

Определить дальнейшую судьбу образующихся в стадии 2 радикалов ClO_3 (распад или диссоциативная рекомбинация с электроном) в настоящее время трудно. Однако первые полученные данные по термическому и оптическому отбеливанию ClO_3 при низких температурах ⁵⁰ позволяют предположить, что более вероятным процессом является реакция 5, хотя возможны реакция 11а и последующая реакция 11б.

В соответствии с изложенным выше, можно думать, что в хлоратах образование нейтральных хлорокисных радикалов (ClO , ClO_2) и анионов ClO^- , ClO_2^- происходит по разным реакциям (соответственно 2, 4 и 1, 5).

Поскольку в ряде работ было показано присутствие в продуктах радиолиза хлоратов аниона ClO_4^- , а в работе ⁸⁰ содержится утверждение об образовании ClO_4^- путем доокисления хлора в хлорат-анионе, в качестве предположительной следует ввести реакцию 10.

Образование радикалов и конечных продуктов при радиолизе броматов щелочных металлов изучено гораздо менее подробно, чем в случае хлоратов. В литературе в достаточной степени освещен лишь вопрос о накоплении бромида и бромкислородных анионов с низкой степенью окисления брома. В связи с этим приводимый в ^{73,74} механизм радиолиза броматов выглядит менее определенным и обоснованным, чем совокупность элементарных стадий, которую можно представить для хлоратов. Как можно предполагать (а сопоставление состава молекулярных продуктов радиолиза хлоратов и броматов подтверждает это), механизм радиолиза $MBrO_3$, в основном, подобен механизму радиолиза хлоратов. Имеющиеся же для этих двух групп солей различия в механизме радиолиза могут быть определенно установлены лишь при тщательном сравнительном изучении оптических и ЭПР спектров солей.

V. РАДИОЛИЗ ПЕРХЛОРАТОВ

Радикальные продукты радиолита KClO_4 и NH_4ClO_4 были определены и изучены методом ЭПР в ряде работ⁸³⁻⁹⁰.

В облученном при комнатной температуре KClO_4 установлено присутствие парамагнитных ClO_2 и O_3^{-} ^{83, 84} и определены некоторые кинетические характеристики их накопления и термического разрушения⁸³. Облучение и снятие спектров при пониженных температурах дает возможность наблюдать дополнительно еще два сигнала, один из которых авторы⁸³ приписали O_3^{-} , а второй — не идентифицировали. При работе в области температур 77—100° К обнаружены еще два сигнала ЭПР, отнесенные предположительно к радикалу ClO_4^{\cdot} ⁹⁰.

В облученном NH_4ClO_4 обнаружены и четко идентифицированы относительно устойчивые ClO_3 и NH_3^+ в⁸⁵ при низких температурах наблюдали также неустойчивый синглет, приписанный авторами электрону, локализованному на дефекте решетки.

Из всех перечисленных радикалов довольно подробно исследовано лишь поведение NH_3^+ в NH_4ClO_4 . Спектроскопические и кинетические характеристики других парамагнитных центров не изучены, не исследованы также спектры ЭПР в каких-либо других перхлоратах.

Оптическое поглощение продуктов радиолита в твердых перхлоратах изучалось лишь в NH_4ClO_4 ^{63, 91}.

В облученном при 77 и 300° К NH_4ClO_4 обнаружены полосы поглощения с максимумами, расположенными вблизи 260, 300, 360 $m\mu$, неотчетливо выраженным поглощением около 420 $m\mu$ и поглощением при $\lambda < 220 m\mu$. Из сопоставления со спектрами облученных хлоратов, спектрами водных растворов соответствующих соединений и результатами анализа стабильных продуктов радиолита NH_4ClO_4 авторы отнесли эти полосы соответственно к ClO_3^- , ClO_2^- , O_3^- (Cl_2O_6) и Cl_2^- .

В качестве стабильных продуктов радиолита перхлората калия после растворения облученной соли в воде Хилл⁹² идентифицировал Cl^- , ClO_3^- и O_2 . Баберкин⁶⁹ сообщил, однако, что хлорид появляется лишь после прогрева облученных образцов выше 370° К. В работе⁹² было высказано предположение об образовании ионов гипохлорита и хлорита, наличие которых в облученных перхлоратах щелочных и щелочноземельных металлов экспериментально было показано позднее⁹³⁻⁹⁶ наряду с образованием в качестве продуктов также ClO_2 и окислов металлов. Накопление основных продуктов радиолита с поглощенной дозой мало отличается от линейного. Отклонения от линейности при больших дозах облучения вызваны вторичными реакциями отжига и термолита продуктов. Величины радиационно-химических выходов продуктов радиолита перхлоратов различных металлов приведены в табл. 8.

Как видно из табл. 8, основными продуктами радиолита перхлоратов являются хлорат и кислород. Остальные продукты образуются с относительно небольшими выходами. В работах⁹³⁻⁹⁵ показано, что $G(-\text{ClO}_4^-)$ в KClO_4 и NaClO_4 почти не зависят от температуры в широком интервале температур.

Относительное содержание и кинетика накопления стабильных продуктов радиолита, обнаруживаемых после растворения облученного перхлората аммония в воде, отличаются от приводимых для перхлоратов щелочных металлов. В работах^{63, 91, 97, 98} показано, что основными продуктами радиолита являются Cl^- , ClO_3^- и Cl_2 , вопрос о наличии ClO_2^- и ClO^- в водных растворах облученного перхлората аммония остается открытым (см. табл. 9).

ТАБЛИЦА 8

Радиационно-химические выходы продуктов радиолиза перхлоратов при комнатной температуре

Соль	$G(\text{ClO}_3^-)$	$G(\text{ClO}_2^-)$	$G(\text{ClO}_2)$	$G(\text{ClO}^-)$	$G(\text{Cl}^-)$	$G(\text{O}_2)$	$G(-\text{ClO}_4^-)$	Ссылки на литературу
LiClO_4	2,80	0,15	0,59	0,10	0,12	2,15	3,76	94
NaClO_4	3,57	0,17	0,11	0,09	0,42	2,96	4,36	94
NaClO_4	2,8	0,75	0,08	0,1	0,43	—	4,2	93
KClO_4	2,99	0,18	0,12	0,09	0,45	2,68	3,83	94
KClO_4	—	—	—	—	0,94	—	3,46	96
RbClO_4	4,06	0,20	0,12	0,14	0,75	3,84	5,27	94
RbClO_4	—	—	—	—	1,14	—	4,86	96
CsClO_4	5,28	0,22	0,10	0,17	1,07	5,28	6,84	94
CsClO_4	—	—	—	—	1,94	—	8,84	96
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	4,29	0,14	0,07	0,03	0,15	2,62	4,67	94
$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	3,44	0,00	0,51	0,08	0,12	1,99	4,15	94
$\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$	3,90	0,19	0,14	0,11	0,19	2,61	4,58	94
$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	1,76	0,84	0,42	0,12	0,06	2,18	3,20	94

ТАБЛИЦА 9

Начальные выходы продуктов радиолиза NH_4ClO_4 при комнатной температуре

Вид излучения	$G(\text{ClO}_3^-)$	$G(\text{ClO}^- + \text{Cl}_2)$	$G(\text{Cl}^-)$	$G(-\text{ClO}_4^-)$	Ссылки на литературу
Рентген, 200 kV	$1,78 \pm 0,15$	$0,78 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$	$4,36 \pm 0,15$	63
Протоны 4,7 MeV	$1,8 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	2,7	$6,8 \pm 0,15$	91
γ -лучи Co^{60}	1,3	1,65	2,5	—	98

Накопление продуктов — нелинейное, что связано с термолизом в процессе облучения (даже при комнатной температуре) хлоркислородных продуктов радиолиза, общий же выход $G(-\text{ClO}_4^-)$ в процессе радиолиза остается постоянным. В ^{63,91} обращено внимание на влияние ЛПЭ на выходы продуктов радиолиза.

Состав газообразных продуктов радиолиза установлен масс-спектрометрически лишь для NH_4ClO_4 в работах ^{63,99}. В облученных кристаллах обнаружены задержанные решеткой O_2 , HCl и N_2O ⁹⁹ в процессе радиолиза из кристаллов выделяются N_2O , NO , O_2 и H_2O ⁶³.

В ряде работ рассматриваются послерадиационные изменения свойств (в основном — термостабильность) перхлората аммония ^{100–105}. Ответственными за увеличение скорости термолиза облученного NH_4ClO_4 следует, вероятно, считать конечные стабильные продукты радиолиза, катализирующие термическое разложение.

Имеющиеся в настоящее время данные о составе и свойствах промежуточных и отчасти конечных продуктов радиолиза недостаточны для построения обоснованных схем радиолиза перхлоратов при различных температурах. В связи с этим, предлагаемые в работах ^{63,83,91,94–96,106} схемы отдельных промежуточных стадий радиолиза перхлоратов следует рассматривать как предположительные.

Основные положения, выдвигаемые при построении этих схем, следующие. Предполагается, что первичными продуктами радиолиза являются, в основном, Cl^- , O_2 и ClO_3^- . На образование при радиолизе перхлората аммония в качестве первичного продукта преимущественно ClO_3^- указано в работах ^{63,91}. Данные по влиянию примесей полупро-

водников на радиолиз NH_4ClO_4 ^{63,107,108} позволяют предполагать, что образование продуктов происходит при диссоциативном присоединении электрона к радикалам ClO_3 и ClO_4 . В¹⁰⁶ указано на важную роль при радиолизе перхлоратов щелочных металлов взаимодействия излучения с катионом, приводящего к образованию двух и болеекратно заряженных катионов.

VI. ОТЖИГ И ВЗАИМНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ РАДИАЦИОННЫХ НАРУШЕНИЙ

Рядом исследователей в основном в последние годы было предпринято изучение процессов восстановления свойств и стехиометрического состава облученных материалов под влиянием разного рода воздействий на облученные соединения. Часто в работах подобного плана наряду с собственно отжигом изучаются одновременно процессы термоллиза и взаимных превращений продуктов радиолиза. Выполненные в этом направлении работы составляют две группы исследований, с несколько различной постановкой вопроса.

Большинство работ посвящено изучению отжиговых явлений в препаратах (в основном неорганических кислородсодержащих радиационно-нестабильных солях), облученных медленными нейтронами. Рассмотрены в основном вопросы разделения изотопов с использованием эффекта Сцилларда—Чалмерса и изменение во времени распределения изотопов между отдельными химическими формами в облученных материалах (см. обзоры^{109–111}).

Сравнительно небольшое число публикаций посвящено вопросам изменений при послерадиационном отжиге концентрации продуктов радиолиза в твердых солях. Основная часть этих работ выполнена с использованием в качестве объектов нитрата калия и нитратов некоторых тяжелых металлов. Имеющийся в литературе материал посвящен почти исключительно кинетике термического отжига^{10, 14, 15, 39, 94, 112–118}, послерадиационные изменения продуктов под влиянием других факторов изучены крайне слабо.

Отжиг в нитратах аппроксимируют к реакциям окисления азотно-кислородных продуктов (в основном NO_2^-) радиолитическим кислородом^{112,113}. На скорость и глубину этого процесса существенно влияет всякого рода обработка соли: прессование^{113,114,116}, растирание¹¹⁵, введение в решетку гетеровалентных ионов³⁹. Отжиг значительно ускоряется при температурах модификационных переходов¹¹⁷; в некоторых нитратах он протекает по схемам, видимо, более сложным, чем просто окисление NO_2^- захваченным решеткой кислородом. Механизм влияния на термический отжиг предварительных воздействий должен быть различным^{114,115}.

Из случаев нетермического отжига известны уменьшение в $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ радиолитического NO_2^- при прессовании нитрата¹¹⁴ и облучении препарата УФ светом.

Малоустойчивые продукты радиолиза галогенкислородных солей также могут претерпевать изменения в процессе отжига облученных соединений^{72, 75, 76, 94, 119–121}. При этом, согласно^{72, 75, 111, 121–123}, идут две группы реакций — рекомбинация хлор- или бромкислородных продуктов с кислородом (т. е. собственно отжиг) и термоллиз их до хлоридов.

В броматах щелочных и щелочноземельных металлов эти реакции протекают в самом процессе облучения уже при комнатной температуре и приводят к непостоянству величин выходов продуктов по ходу радиолиза.

VII. ОБ ИЗМЕНЕНИЯХ РАДИАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ В РЯДАХ ОДНОТИПНЫХ СОЛЕЙ

В настоящее время твердо установлено, что радиационная устойчивость неорганических соединений (в том числе кислородсодержащих солей) определяется как макросвойствами их — в частности, структурными и энергетическими⁹⁴⁻⁹⁶, так и характером и типом нарушений кристаллической решетки^{107, 124}.

Одна из наиболее четко установленных корреляционных связей между стабильностью и макросвойствами однотипных солей состоит в том, что в рядах солей с одним анионом при замене катиона величина радиационного выхода продуктов изменяется плавно и параллельно с изменением по ряду важнейших характеристик кристаллической решетки (свободного объема и энергии решетки, электронной доли ионов и т. д.).

Изучение рядовых зависимостей радиолиза в широком интервале температур^{48, 50, 125}, рядовых зависимостей отжига в нитратах¹¹⁸, а также изучение радиолиза водно-перхлоратных систем¹⁰⁶ позволяет рассмотреть этот вопрос более детально. В частности, становится возможным выделить три температурные области, в которых причины формирования рядов стабильности и сам характер рядовых зависимостей могут быть различающимися между собой.

При низких температурах (77°K) накопление в броматах и хлоратах щелочных металлов радикалов — продуктов ионизации анионов — идет с выходом, возрастающим в рядах параллельно с увеличением электронной доли аниона⁵⁰.

Одновременно в этих условиях стабилизируются другие радикалы, выход которых по рядам растет в обратном направлении, т. е. параллельно с ростом электронной доли катиона и свободного объема в решетке.

В области температур более высоких (от 120 до 150°K) радикалы первого вида гибнут, выход же вторых возрастает. Поэтому, начиная с названных температур, общая скорость накопления продуктов в рядах с изменяющимся катионом или анионом (например, во втором случае в ряду $\text{KClO}_3\text{—KBrO}_3\text{—KIO}_3$) возрастает симбатно с увеличением свободного объема и электронной доли катиона. Аналогичная зависимость наблюдается и в накоплении конечных, молекулярных продуктов радиолиза, анализируемых химически.

Подобные соотношения (по стабильным продуктам) были установлены рядом авторов для галогенидов, азидов, нитратов, хлоратов, броматов, перхлоратов, перманганатов щелочных и (в ряде случаев) щелочноземельных металлов^{38, 50, 78, 106, 126}, и являются, видимо, общими для неорганических солей, облучаемых при температурах, близких к комнатной. До последнего времени в литературе принималось, что существование такого типа рядовых зависимостей в качестве непосредственной причины связано с изменением в рядах солей только *свободного объема кристаллов*. С ростом свободного объема эффект клетки и вероятность обратных реакций промежуточных продуктов радиолиза уменьшается, что и вызывает возрастание радиационных выходов продуктов.

Однако, в последнее время появились указания, что изменение свободного объема не следует рассматривать в качестве единственной причины построения рядов в рассматриваемой области температур. Согласно^{3, 4, 93, 106} в выход продуктов радиолиза существенный вклад должно вносить взаимодействие с излучением катионов соли. Подобная точка

зрения впервые экспериментально была подтверждена на примерах AgNO_3 и перхлоратов щелочных металлов соответственно в ¹² и ¹⁰⁶. Взаимодействие излучений с катионами, протекающее с вероятностью, пропорциональной электронной доле последних, приводит к образованию дополнительно ионизованных катионов (в основном M^{2+}), кулоновское поле которых может быть достаточным для отрыва электрона с соседнего аниона ¹⁰⁶. Выделяющаяся при присоединении к M^{2+} энергия может вызвать разложение соседних радикалов и анионов.

Наконец, при радиоллизе в области повышенных температур (различных для разных солей) целесообразно учесть влияние отжиговых процессов, протекающих во время облучения, на выходы продуктов и на формирование в этих условиях рядов радиационной стабильности.

Согласно данным ¹¹⁸, скорость и глубина отжига в нитратах щелочных металлов заметно возрастает по ряду от NaNO_3 к CsNO_3 , изменяясь, таким образом, симбатно с ростом свободного объема, т. е. с улучшением условий диффузии продукта радиоллиза. Энергия активации отжига в нитратах значительно выше энергии активации процессов, происходящих при радиоллизе. В связи с этим изменение радиационной стабильности в ряду этих солей при повышенных температурах должно быть менее заметным, а возможно, если этому не помешает термоллиз, и обратным по сравнению с изменением радиационной стабильности при низкой температуре ¹¹⁸.

В перхлоратах, хлоратах и броматах скорости отжига (обратного окисления) и термоллиза галогенкислородных продуктов также зависят от свободного объема ^{78,94}. Этот эффект должен накладываться на формирование рядов радиационной устойчивости солей при повышенных температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Свиридов, Фотохимия и радиационная химия твердых неорганических веществ, Изд. Высш. школа, Минск, 1964.
2. T. H. Chen, E. R. Johnson, J. Phys. Chem., **66**, 2249 (1962).
3. J. Cunningham, J. Phys. Chem., **66**, 779 (1962).
4. J. Cunningham, J. Phys. Chem. Solids, **23**, 843 (1962).
5. R. Livingston, H. Zeldes, J. chem. Phys., **41**, 4011 (1964).
6. Ю. А. Кулюпин, А. Ф. Яценко, Физ. тв. тела, **5**, 3334 (1963).
7. J. Cunningham, J. phys. Chem., **67**, 1772 (1963).
8. Ю. А. Захаров, В. А. Невоструев, ЖФХ, **41**, № 12 (1967).
9. S. R. Logan, Nature, **199**, 369 (1963).
10. C. J. Hochanadel, Rad. Res., **16**, 286 (1962).
11. G. Hennig, R. Lees, M. Matheson, J. chem. Phys., **21**, 664 (1953).
12. W. C. Mosley, W. G. Moulton, Там же, **43**, 1207 (1965).
13. K. Zdansky, Z. Sroubek, Czech. J. Phys., **B14**, 121 (1964).
14. S. R. Mohanty, S. R. Upadhyay, J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 309 (1963).
15. S. R. Mohanty, S. R. Upadhyay, Nature, **201**, 921 (1964).
16. R. M. Golding, M. Henchman, J. Chem. Phys., **40**, 1554 (1964).
17. E. R. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4460 (1958).
18. P. Pringsheim, J. Chem. Phys., **23**, 369 (1955).
19. J. Cunningham, Там же, **41**, 3522 (1964).
20. M. Daniels, J. Phys. Chem., **70**, 3023 (1966); T. W. Martin и другие, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2595 (1964); G. W. Adams и другие, Trans. Faraday Soc., **61**, 1674 (1965).
21. H. Zeldes, в сб. Paramag Resonance, vol. 2, Academ. Press, 1963, стр. 764.
22. H. Zeldes, R. Livingston, J. chem. Phys. **37**, 3017 (1962).
23. W. B. Ard, J. Chem. Phys., **23**, 1967 (1955).
24. R. Adde, C. r., **256**, 4862 (1963).
25. K. Gesi, V. U. Kazumata, J. phys. Soc. Japan, **19**, 1981 (1964).
26. R. Adde, C. r., **260**, 504 (1965).
27. R. Adde, C. r., **260**, 2781 (1965).
28. R. Adde, C. r., **261**, 685 (1965).

29. K. Zdansky, Z. Sroubec, *Phys. Stat. Solidi*, **7**, 167 (1964); **10**, 571 (1965).
30. C. Jaccard, *Phys. Rev.*, **124**, 60 (1961).
31. P. W. Atkins, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4794.
32. E. R. Johnson, J. Forten, *Disc. Faraday Soc.*, **31**, 238 (1957).
33. J. Gunningham, H. G. Heal, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1355 (1958).
34. J. Cunningham, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3716 (1963).
35. C. J. Hochanadel, T. W. Lewis, *J. Chem. Phys.*, **27**, 333 (1957).
36. J. Cunningham, *J. Phys. Chem.*, **65**, 628 (1961).
37. E. R. Johnson, Там же, **66**, 755 (1962).
38. А. Н. Обливанцев, Кандид. диссерт., Томский политехн. ин-т, Томск, 1966.
39. В. В. Болдырев, В. М. Лыхин, А. Н. Обливанцев, К. М. Салихов, *Кинетика и катализ*, **7**, 432 (1966).
40. Справочник «Энергии разрыва связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону», Изд. АН СССР, 1962.
41. N. M. Atherton, R. N. Dixon, G. N. Kirby, *Nature*, **206**, 83 (1966).
42. H. Zeldes, R. Livingston, *J. Chem. Phys.*, **35**, 563 (1961).
43. P. W. Atkins, N. Keen, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, **1966**, 2873.
44. J. Tateno, K. Gesi, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1317 (1964).
45. N. M. Atherton, R. N. Dixon, J. N. Kirby, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1688 (1964).
46. K. Gesi, J. Takagi, *Japan. J. Appl. Phys.*, **3**, 1267 (1964).
47. L. Zisen, *Acta Chem. Scand.*, **12**, 578 (1958).
48. Л. В. Сериков, Ю. А. Захаров, А. А. Воробьев, *Химия высоких энергий*, **1**, 495 (1967).
49. F. T. Gamble, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3542 (1965).
50. Ю. А. Захаров, Л. В. Сериков, Тезисы докл. межвуз. конф. по радиац. физике, Изд. ТГУ, Томск, 1967, стр. 71.
51. T. E. Nasty, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **3**, 299 (1958).
52. C. Ramasastry, S. Sastry, I. V. Murthy, *J. Phys. Soc. Japan*, **19**, 770 (1964).
53. P. W. Atkins, J. A. Brivati, N. Keen, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4785.
54. Г. И. Субботин, *Оптика и спектроск.*, **18**, 175 (1965).
55. J. Fayet, B. Thieblemont, *C. r.*, **261**, 1501 (1965).
56. J. Fayet, B. Thieblemont, Там же, **261**, 5420 (1965).
57. T. Nasty, *J. Phys. Chem.*, **123**, 167 (1962).
58. T. Nasty, W. B. Ard, W. G. Moulton, *Phys. Rev.*, **116**, 1459 (1959).
59. L. Rendall, W. G. Moulton, *J. Chem. Phys.*, **31**, 730 (1959).
60. В. С. Грецишкин, *Природа*, **8**, 85 (1959).
61. J. Depireux, J. Dushesue, *Nature*, **181**, 759 (1958); **208**, 382 (1965).
62. H. G. Heal, *Canad. J. Chem.*, **37**, 979 (1959).
63. В. А. Невоструев, Ю. А. Захаров, см. ⁵⁰, стр. 101.
64. W. E. Webb, W. J. Moulton, W. B. Ard, *Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II*, **4**, 389 (1959).
65. J. Fayet, B. Thieblemont, *C. r.*, **262**, 360 (1966).
66. A. Czerwonko, J. Z. Damm, *Nucleonika*, **10**, 531 (1965).
67. S. B. S. Sastry, C. Ramasastry, *J. Phys. Soc. Japan*, **18**, 1220 (1963).
68. C. Ramasastry, S. B. S. Sastry, *Indian, J. pure Appl. Phys.*, **3**, 414 (1965).
69. А. С. Баберкин, М. А. Проскурнин, В. О. Орехов, Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 193.
70. G. Boyd, J. Cobble, S. Wekler, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 237 (1952).
71. J. Cobble, G. Boyd, Там же, **74**, 1272 (1952).
72. G. Boyd, E. W. Graham, Q. V. Larson, *J. phys. Chem.*, **66**, 300 (1962).
73. G. Boyd, Там же, **68**, 3809 (1964).
74. G. Boyd, Q. V. Larson, Там же, **68**, 2627 (1964).
75. G. Boyd, Q. V. Larson, Там же, **69**, 1414 (1965).
76. C. J. Hochanadel, Там же, **67**, 2229 (1963).
77. G. Boyd, Y. Cobble, Там же, **63**, 919 (1959).
78. J. Chase, G. Boyd, Там же, **70**, 1031 (1966).
79. K. J. McCallum, O. S. Holmes, *Canad. J. Chem.*, **29**, 91 (1951).
80. L. J. Sharman, K. J. McCallum, *J. Chem. Phys.*, **29**, 597 (1955).
81. C. W. Owens, F. S. Rowland, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 133 (1962).
82. I. W. Chase, G. Boyd, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1031 (1965).
83. А. В. Дубовицкий, Г. Б. Манелис, *Кинетика и катализ*, **6**, 828 (1965).
84. T. Cole, *Proc. Nat. Acad. Sci. (U. S.)*, **46**, 506 (1960).
85. Ю. М. Боярчук и другие, *Кинетика и катализ*, **5**, 823 (1964).
86. T. Cole, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1169 (1961).
87. А. В. Дубовицкий, И. Я. Бубен, Г. Б. Манелис, *Ж. структ. химии*, **5**, 41 (1964).

88. J. S. Hyde, E. S. Freeman, J. Phys. Chem., **65**, 1636 (1961).
89. M. Fujimoto, J. R. Morton, Canad. J. Chem., **43**, 1012 (1965).
90. I. R. Morton, J. Chem. Phys., **45**, 1800 (1966).
91. В. А. Невоструев, Л. Т. Бугаенко, Ю. А. Захаров, Химия высоких энергий, **1**, 406 (1967).
92. H. G. Neal, Canad. J. Chem., **31**, 91 (1953).
93. В. Н. Белевский, Автореферат кандид. дисс., МГУ, Москва, 1965.
94. L. A. Prince, E. R. Johnson, J. Phys. Chem., **69**, 359 (1965).
95. L. A. Prince, Thesis Hoboken. N. S. Stev. Inst. of Technol., 1963, 268.
96. А. Н. Обливанцев, В. М. Лыхин, В. В. Болдырев, ЖВХО им. Менделеева, **10**, 598 (1965).
97. В. А. Невоструев, Г. Н. Баженова, Ю. А. Захаров, В Сб. тр. конф. молодых ученых г. Томска, Изд. ТГУ, 1967, стр. 63.
98. G. Odian, T. Acker, T. Pletzke, J. Phys. Chem., **69**, 2477 (1965).
99. E. Freeman, D. A. Anderson, Там же, **63**, 1344 (1959).
100. Ю. А. Захаров, В. А. Невоструев, Р. Н. Исаев, Г. Т. Шечков. См.⁵⁰, стр. 68.
101. L. L. Bircumshaw, R. R. Phillips, J. Chem. Soc., **1957**, 4741.
102. E. S. Freeman и другие, J. Phys. Chem., **63**, 1344 (1959); **64**, 1727 (1960); **65**, 662 (1961).
103. В. Ф. Комаров, В. В. Болдырев, В. П. Журавлев, Г. В. Иванов, Кинетика и катализ, **7**, 788 (1966).
104. R. I. Herlly, T. W. Levy, Nature, **211**, 1287 (1966).
105. E. S. Freeman, D. A. Anderson, Proc. Sympos. on chem. Phys. Effect of H.-Energy, Philad., 1964, стр. 58.
106. Ван Вень-синь, Л. Т. Бугаенко, В. Н. Белевский, ЖФХ, **40**, 2764 (1966).
107. Ю. А. Захаров, В. А. Невоструев, Тр. I Всес. совещ. по радиац. физике, Изд. АН УССР, Киев, 1967, стр. 218.
108. Ю. А. Захаров, Г. Г. Савельев, См.⁵⁰, стр. 70.
109. М. А. Мурин, Р. В. Богданов, С. М. Томилов, Усп. химии, **33**, 619 (1964).
110. S. R. Mohanty, J. Scient. Res. Banaras. Univ., **12**, 211 (1961—1962).
111. S. R. Mohanty, J. Sci. Ind. Res., **24**, 63 (1965).
112. A. G. Maddock, S. R. Mohanty, Nature, **182**, 1797 (1958).
113. A. G. Maddock, S. R. Mohanty, Disc. Faraday. Soc., **31**, 193 (1961).
114. S. R. Mohanty, S. R. Upadhyay, Nature, **199**, 169 (1963).
115. S. R. Mohanty, S. R. Upadhyay, Indian. J. Chem., **1**, 456 (1963).
116. S. R. Mohanty, S. R. Upadhyay, Nature, **201**, 921 (1964).
117. A. G. Maddock, S. R. Mohanty, Radiochem. Acta, **1**, 85 (1963).
118. Ю. А. Захаров, А. А. Воробьев, В. А. Невоструев, Л. В. Сериков, ЖФХ, **41**, № 11 (1967).
119. P. F. Patrick, K. J. McCallum, Nature, **194**, 767 (1962).
120. T. Andersen, Naturwiss., **52**, 937 (1965).
121. T. Andersen, Nature, **200**, 1094 (1963).
122. T. Andersen, Trans. Faraday Soc., **62**, 2409 (1966).
123. S. R. Mohanty, Naturwiss., **52**, 301 (1965).
124. Ю. А. Захаров, Тезисы Всес. совещ. по хим. реакциям в тв. телах, Изд. АН СССР, М., 1965, стр. 51.
125. Ю. А. Захаров, В. А. Невоструев, Л. В. Сериков, см.⁵⁰, стр. 69.
126. А. С. Баберкин, Проблемы физ. химии, **2**, 163 (1959).

Томский политехнический
институт