

А. О. АЛЛЕН

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Перевод с английского

канд. хим. наук А. К. ПИКАЕВА и канд. хим. наук В. И. ШУБИНА

Под редакцией д-ра хим. наук П. И. ДОЛИНА



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО ЛИТЕРАТУРЫ
ПО АТОМНОЙ НАУКЕ И ТЕХНИКЕ
ГОСУДАРСТВЕННОГО КОМИТЕТА
ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ СССР

Москва 1963

THE RADIATION CHEMISTRY OF WATER AND AQUEOUS SOLUTIONS

Augustine O. ALLEN, Ph. D.

D. Van Nostrand Company, Inc.
Princeton, New Jersey

Toronto

London

New York

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Давно назрела потребность в монографии, обобщающей на основе единой теории обширный материал по радиационной химии водных растворов. Эта задача успешно решена с выходом книги А. О. Аллена. Ценность монографии возрастает еще и оттого, что ее автор является одним из основоположников теории радиационной химии водных растворов, много и успешно работающим над ее развитием.

В основу указанной теории положено представление о распаде воды под действием излучения на активные частицы, реакции с которыми определяют все изменения в растворе. С этой точки зрения, общепринятой для разбавленных растворов, изложен весь материал монографии.

В книге кратко рассмотрены главнейшие физические процессы взаимодействия излучения с молекулами воды, приводящие к их распаду на свободные радикалы, сформулированы основные положения свободнорадикальной теории радиоллиза воды. Кратко описаны экспериментальные приемы радиационной химии водных растворов. Подробно рассмотрены методы определения выходов молекулярных и радикальных продуктов радиоллиза воды, а также факторы, влияющие на величину выходов. Описаны методы кинетического анализа экспериментальных результатов, применяемые для выяснения механизма радиационнохимических реакций. Обсуждены результаты изучения водных растворов, начиная от простых неорганических систем вплоть до сложных органических соединений, имеющих важное биологическое значение.

В книге освещен материал, опубликованный в литературе до 1959 г. включительно. Полученный после этого новый материал, который накапливается очень быстро, естественно, не учтен в монографии. В отдельных, немногих, случаях мы считали целесообразным указать в примечании на новые работы по наиболее важным вопросам, не вошедшие в монографию. Замеченные в книге несущественные опечатки исправлены при переводе без указания на них.

Выход книги А. О. Аллена на русском языке несомненно окажется полезным для научных сотрудников, работающих в области радиационной химии и в смежных отраслях, а также для преподавания этих дисциплин в высшей школе.

П. И. Долгин

*Посвящается памяти дорогого
друга и вдохновляющего коллеги —
Николая Миллера*

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Научное развитие радиационной химии в настоящее время протекает очень быстро, и для полного раскрытия этой темы нужна книга много большего объема, чем эта. В самом деле, понимание основ радиационной химии, особенно газов и органических веществ, продвигается так быстро, что, вероятно, еще не время суммировать сведения. Однако в одной области благодаря усилиям ученых разных лабораторий достигнута такая степень стройности и понимания, которая делает настоящую публикацию своевременной. Радиационная химия водных растворов должна, видимо, сегодня занять место среди наиболее изученных проблем в химической кинетике.

Книга предназначена для читателей, имеющих некоторые познания в химии, но не требует хорошего знакомства со свойствами высокоэнергетических излучений.

Я хотел бы выразить свою признательность много лет работающему совместно со мной коллеге Гарольду Шварцу, чьи частые творческие дискуссии по вопросам радиационной химии помогли достигнуть ясности в понимании многих проблем и способствовали отчасти разработке многих высказанных в книге идей. Он собрал большинство данных, приведенных в гл. V. Огромную благодарность я выражаю своей жене — Агнессе Аллен. Книга обязана своим существованием ее энтузиазму и поддержке, а также ее технической помощи.

Августин О. Аллен

ГЛАВА I

ИЗЛУЧЕНИЯ: КАК РАССЕИВАЕТСЯ ИХ ЭНЕРГИЯ

Эта книга посвящена рассмотрению химических превращений, происходящих в воде и водных растворах под действием излучений больших энергий.

Прежде чем переходить к главной теме, рассмотрим кратко, что такое излучения и как они действуют. Здесь не будет подробно рассматриваться радиационная физика, как это делается во многих других книгах. Мы в общих чертах опишем процесс передачи энергии различных типов излучения в жидкой воде. Все рассматриваемые здесь излучения передают свою энергию веществу через посредство быстрых заряженных частиц, и мы можем разделить излучения на легкие и тяжелые в зависимости от того, являются эти частицы электронами или атомными ионами.

ЛЕГКИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ

Проникающие электромагнитные колебания — рентгеновы и γ -лучи — характеризуются величиной длины волны. Энергия кванта или энергия фотона E этих лучей обратно пропорциональна длине волны λ ; $E\lambda = 12\,400$, если E выражено в эв и λ в Å.

Рентгеновы лучи возникают, когда пучок ускоренных электронов наталкивается на металлическую мишень. Максимальная энергия кванта, которую они могут иметь, равна напряжению ускорения падающих электронов, но большинство источников дает излучения с заметно большими длинами волн. γ -Лучи испускаются ядрами в процессе радиоактивного распада. Данный источник испускает γ -лучи с квантами только вполне определенных энергий. Излучения более длинноволновые (с меньшей энергией) проникают через вещество с большим трудом и называются «мягкими»; высокоэнергетические излучения проникают легче и называются «жесткими». Для данного излучения скорость поглощения при прохождении через вещество постоянна и равна

$$\frac{dI}{dx} = -\mu I,$$

где I — интенсивность излучения; x — глубина проникновения в вещество и μ — общий коэффициент поглощения данного излучения в веществе. Интегрируя это уравнение, находим

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x}.$$

Значения μ для поглощения излучений различных длин волн в воде приведены на рис. 1. Из этого рисунка видно, что мягкие рентгеновы лучи с энергией в несколько тысяч электронвольт почти нацело поглощаются в первом миллиметре вещества, тогда как жесткие с $E = 1$ Мэв и больше могут проходить несколько сантиметров воды без заметного снижения интенсивности.

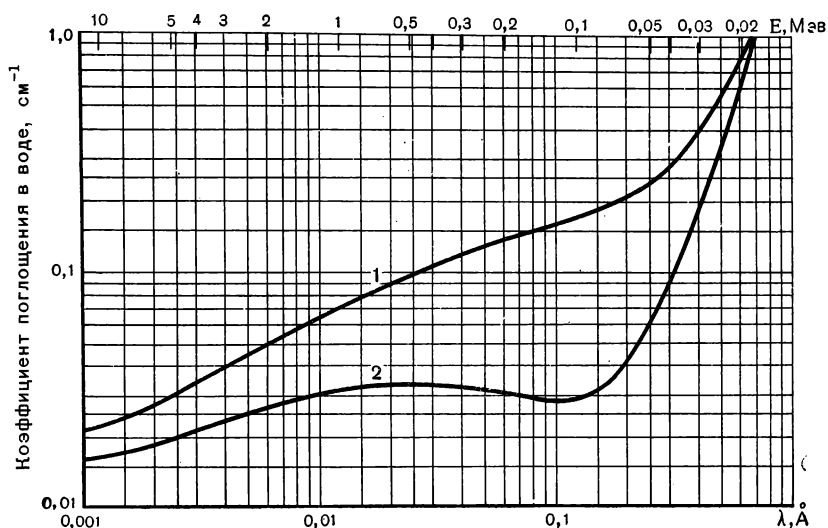


Рис. 1. Общий коэффициент ослабления и коэффициент поглощения рентгеновых и γ -лучей в воде в зависимости от длины волны или энергии кванта:

1 — общий коэффициент ослабления; 2 — коэффициент поглощения.

Поглощение этих лучей обусловлено несколькими совершенно различными процессами, которые могут протекать и одновременно, но в разной степени в зависимости от длины волны. При больших длинах волн все поглощение обусловлено фотоэлектрическим эффектом, где энергия фотона целиком передается одному электрону вещества. Эта энергия много больше энергии связи электрона в атоме. Для удаления наиболее сильно связанного электрона в молекуле воды — K -электрона — требуется 532 эв, тогда как энергия кванта рентгеновых лучей равна многим тысячам электронвольт. Весь избыток энергии, составляющий большую часть энергии фотона, перейдет поэтому в кинетическую энергию выбитого электрона, и, следовательно, электрон будет вырван со своей орбиты и будет двигаться с большой скоростью

сквозь воду до тех пор, пока не будет замедлен вследствие взаимодействия с молекулами воды.

При энергиях выше нескольких килоэлектронвольт преобладающим становится другой процесс — эффект Комптона. Здесь фотон при взаимодействии с электроном передает ему не всю свою энергию, а только часть ее; остаток появляется как рассеянный фотон с большей длиной волны (меньшей энергией). Этот рассеянный фотон обычно имеет достаточную проникающую способность, чтобы избежать абсорбции в слабом поглотителе. Поэтому, хотя первоначальный фотон исчезает и первоначальный пучок при этом ослабляется, образом поглощается не вся энергия, а только переданная упомянутому электрону. В результате обычно различают «общий» коэффициент абсорбции, соответствующий доле фотонов, взаимодействующих с веществом на единице длины пути, и «действительный», равный общему коэффициенту, умноженному на долю энергии, переданную электронам. Эта доля в зависимости от вещества может изменяться от 0 до 1; относительная вероятность различных отдельных потерь, а следовательно, и среднее значение является функцией начальной длины волны.

При энергиях больше 1 Мэв приобретает значение еще один процесс — образование пар. Когда такие высокоэнергетические фотоны проходят в непосредственной близости от атомного ядра, они с определенной степенью вероятности могут превращаться в пару электрон—позитрон. Эта вероятность тем больше, чем больше заряд ядра, и, следовательно, много меньше в воде, чем в веществах, содержащих тяжелые элементы. Для экспериментов, обсуждаемых в этой книге, процессом образования пар можно пренебречь.

Вследствие того что одновременно имеют место комптоновский и фотоэлектрический эффекты, монохроматическое излучение дает вторичные электроны со сложным спектром начальных кинетических энергий. Конечно, на практике сами фотоны рентгеновых и γ -лучей могут иметь широкий спектр энергий, так что действительное распределение вторичных электронов по энергиям трудно точно рассчитать.

ПОТЕРЯ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНАМИ В ВОДЕ

Является ли начальное излучение проникающим электромагнитным колебанием, подобно γ -лучам, или заряженными частицами, подобно β -лучам, или, наконец, потоком электронов, ускоренных на высоковольтной машине, агент, который воздействует на воду, всегда один и тот же, а именно быстро движущийся электрон. При энергиях, которые нас интересуют, эти электроны могут иметь скорости, близкие к скорости света; соотношения между их массой, скоростью и энергией описываются на основании релятивистских концепций. Быстрый электрон при прохож-

Дении через вещество постепенно теряет свою энергию вследствие взаимодействия его заряда с зарядами электронов и атомов вещества. Когда движущийся электрон проходит через молекулу со скоростью, близкой к скорости света, электроны в молекуле получают импульс от поля движущегося заряда, причем величина импульса зависит от степени удаленности этого заряда. Большинство возбужденных таким образом электронов быстро возвращается обратно в свое нормальное состояние, и молекула остается неизменной, но иногда один из электронов остается в состоянии, имеющем больше энергии, чем нормальное. Этот избыток энергии будет получен от движущегося заряда, который при этом несколько затормозится. В конце концов эти потери приведут к полной остановке движущегося заряда. Вероятность передачи энергии в таком процессе будет увеличиваться, если частица движется медленно, потому что тогда заряд будет оставаться в непосредственной близости к молекуле более продолжительное время; таким образом, скорость потери энергии увеличивается, когда частица замедляется.

Часто энергия, получаемая электроном вещества, так велика, что он вырывается из молекулы, частью которой он является, оставляя положительный ион и улетаая, причем энергия его может быть достаточна для дальнейшей ионизации. Такой вторичный электрон обычно выбрасывается с энергией много меньшей, чем у первичного, вследствие чего расстояние между производимыми им актами ионизации много меньше, чем в треке первичной частицы. Трек быстрого электрона, таким образом, должен представляться как последовательность групп вторичных ионизаций переменных размеров, которые размещаются вдоль следа первичной частицы. Расстояние между этими группами уменьшается к концу трека.

Скорость, с которой движущийся электрон теряет энергию, является единственной точно известной величиной, по крайней мере для электронов с энергией, превышающей несколько сот электронвольт. Она обычно выражается количеством энергии, потерянной на единицу длины пути, и обозначается $-dE/dx$. Эту величину физики называют тормозной способностью, а радиобиологи — линейной передачей энергии или ЛПЭ*. Для нерелятивистских электронов, имеющих энергию меньше 50 000 эв, уравнение потери энергии имеет вид

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi e^4 NZ}{E} \ln \frac{E}{I} \sqrt{\frac{\epsilon}{2}},$$

где e — заряд электрона; E — энергия падающего электрона; NZ — количество электронов в единице объема облучаемого вещества; ϵ — основание натуральных логарифмов и I — числен-

* В иностранной литературе линейная передача энергии (linear energy transfer) обозначается сокращенно LET. — *Прим. ред.*

ная характеристика каждого вещества, иногда называемая потенциалом ионизации. Элементарный вывод этой формулы дается в обзорной статье Миллера [1], для более подробного ознакомления можно рекомендовать книгу Бете и Ашкина [2].

Так как нет точного теоретического метода расчета величины I для любого выбранного вещества, ее приходится находить эмпирически. Однако известно, что она зависит только от природы участвующих атомов и не зависит от того, как они между собой объединены (закон Брегга); таким образом, ионизационный потенциал воды можно найти из данных по ионизационным потенциалам газообразных кислорода и водорода. Наиболее достоверное значение I для воды составляет 66 эв, по Шулеру и Аллену [3], и 69 эв, по Бёрчу [4]. Из уравнения видно, что изменение I на 5% оказывает незначительное влияние на $-dE/dx$, когда E достаточно велико, чтобы формула была справедлива. Предполагая $I = 66$ эв, получаем

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{1019}{E} \lg \frac{E}{56,6},$$

где E выражено в эв; $-dE/dx$ — в эв/Å. При больших энергиях уравнение несколько изменяется в связи с учетом релятивистского изменения массы электрона

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi e^4 N Z}{m v^2} \left[\ln \frac{m v^2 E}{2 I^2 (1 - \beta^2)} - (2\sqrt{1 - \beta^2} - 1 + \beta^2) \ln 2 + \right. \\ \left. + (1 - \beta^2) + \frac{1}{8}(1 - \sqrt{1 - \beta^2})^2 \right],$$

где $\beta = v/c$ — отношение скорости электрона к скорости света. Релятивистская поправка приводит к увеличению скорости потери энергии при высоких энергиях, поэтому с увеличением энергии ЛПЭ сначала уменьшается, достигает минимального значения и далее медленно растет. Минимальное значение 0,018 эв/Å достигается в области энергий от 1 до 2 Мэв.

При энергиях выше области минимума должны учитываться и другие эффекты. Тормозная способность теперь зависит и от плотности среды (поляризационный эффект); характер зависимости был рассчитан Стернхеймером [5]. Кроме того, начинает играть роль испускание рентгеновых лучей (тормозное излучение). На рис. 2 представлена ЛПЭ для электронов в воде как функция энергии электрона. Величина, нанесенная на график, не включает радиационные потери, так как они не входят в энергию, поглощаемую водой. При прохождении через вещество электроны вследствие столкновений с ядрами атомов часто изменяют направление движения, и потерю энергии следует относить к длине пути, действительно пройденного электроном, а не к расстоянию между начальной и конечной точкой, которое может быть много короче. Вследствие такого рассеяния первоначально

параллельный пучок электронов одной и той же энергии, входящий в вещество, будет размазываться и электроны полностью затормозятся после прохождения в веществе весьма различных расстояний. Полное математическое описание рассеяния первоначально гомогенного пучка электронов еще предстоит разработать.

Обычные рентгеновские установки имеют максимальное напряжение от 15 до 250 кВ. Существует большое количество

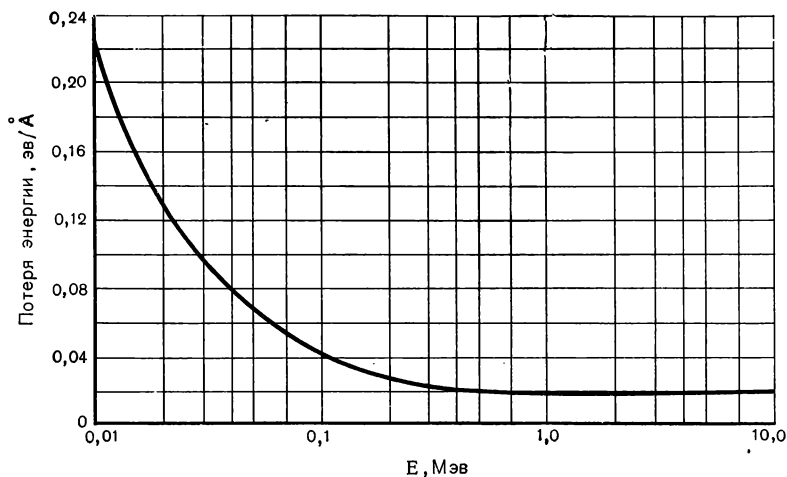


Рис. 2. ЛПЭ для электронов в воде. Указанное значение является скоростью потери энергии вследствие ионизации и возбуждения с учетом поправки на поляризацию (эффект плотности). Потери на тормозное излучение не учитывались.

электростатических генераторов и резонансных преобразователей, работающих при напряжениях от 1000 до 5000 кВ (1—5 МэВ), которые могут быть использованы для получения рентгеновых лучей, электронных пучков или, в некоторых случаях, протонных пучков. Обычно β - и γ -лучи от радиоактивных веществ имеют энергии от 0,3 до 3 МэВ или от 300 до 3000 кэВ. Лишь один имеющий важное значение изотоп — тритий — испускает β -лучи с много меньшей энергией, а именно 18 кэВ максимальной и средней 5,5 кэВ. Существует несколько синхротронных установок, которые могут ускорять электроны до энергий 20—30 МэВ и давать рентгеновые лучи соответствующих энергий. Обнаружено, что вообще действие электронов различных энергий, как и следует ожидать из данных рис. 2, изменяется в зависимости от ЛПЭ. В частности, никакого значительного изменения не наблюдается при переходе от энергий 1 МэВ к более высоким, так как ЛПЭ изменяется очень мало. Химическое действие мягких рентгеновых лучей в водных растворах может заметно отличаться от действия более жестких вследствие эффекта ЛПЭ.

Таким же или еще более интересным, чем среднее значение ЛПЭ, является вопрос о том, как много энергии теряет электрон в каждом отдельном акте. Теория [6] указывает, что вероятность потери любой данной порции энергии наибольшая для малых порций и уменьшается экспоненциально с их ростом. Только для энергетических потерь, превышающих несколько сотен вольт, теория дает искомую вероятность точно. При более низких величинах вероятность зависит от связи электрона с веществом, и ее трудно рассчитать. Были сделаны попытки сосчитать отдельные точки на фотографиях, полученных в камере Вильсона, и таким образом найти среднее число актов ионизации, связанных с каждым первичным актом потери энергии. На основании таких данных Поллард [7] заключил, что средняя потеря энергии в первичном акте составляет 110 эв, однако ошибка в определении составляет около 30%. Кроме того, значение для жидкой воды может сильно отличаться от полученного для пара. Потери энергии, по величине меньшие ионизационного потенциала, должны приводить только к возбуждению молекул. Если потерянная энергия намного превышает ионизационный потенциал, рождается еще один быстрый электрон, который будет нести избыток энергии, достаточный, чтобы в свою очередь производить дальнейшую ионизацию. Параллельно с этими вторичными и третичными ионизациями будет иметь место возбуждение. Таким образом, средний первичный акт, требующий 110 эв, будет давать небольшую гроздь ионизированных и возбужденных молекул, находящихся на расстоянии нескольких ангстрем друг от друга, образованную вторичным электроном, рожденным в первичном ионизационном акте. Так как часть вторичных электронов отклоняется при столкновениях, ионы не будут вытянуты в линию, а расположатся группой в более или менее сферической области. Эти группы иногда сравниваются со шпорами на основном треке первичного электрона. Французы используют более наглядный термин — *ггаррес*, означающий «гроздь фруктов, подобная виноградной, висящая на отростках одного исходного стебля». Если вторичный электрон обладает энергией несколько сотен или больше электронвольт, он будет давать настоящий трек, ответвляющийся от основного; в этом случае он называется δ -лучом.

ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ

Доза рентгеновых лучей обычно измеряется посредством ионизационных камер, причем число ионов, образованных в данном объеме воздуха, пропорционально общей дозе падающего излучения. Практическая единица для оценки энергии рентгеновых лучей, называемая рентгеном (*r*), была взята как доза излучения, которая будет производить заряд, равный одной электростатической единице любого знака в 1 см³ воздуха при нормальных температуре и давлении. Эта единица используется широко, но она не связана

простыми соотношениями с основными физическими характеристиками излучения, как например поток энергии или число фотонов. Однако, с практической точки зрения рентген не связан простыми соотношениями с количеством энергии, поглощенным в облучаемом веществе. Поглощенную энергию, обычно называемую дозой излучения, удобно выражать в эргах на грамм. Итак, 1 р , соответствуя определенному числу ионов в воздухе, соответствует также определенному количеству поглощенной энергии, или дозе, потому что количество энергии, идущей на образование пары ионов в воздухе, вполне определено и равно 34 эв для любых рентгеновых лучей. Энергия, поглощенная любым другим веществом, при дозе в 1 р пропорциональна коэффициенту поглощения этого вещества. Отношение коэффициентов поглощения воды и воздуха изменяется в зависимости от длины волны рентгеновых лучей, так что 1 р мягких лучей будет давать в воде дозу несколько иную, чем 1 р жестких или γ -лучей.

Действительно, согласно новейшим измерениям, 1 р дает в воде дозу $97,3\text{ эрг}$ на 1 г . Так как большинство работающих с излучениями, включая и радиационных химиков, интересуются главным образом дозами излучения, недавно была введена новая единица дозы, названная «рад» и равная 100 эрг/г энергии излучения, поглощенной в веществе. Как видно, с точностью в несколько процентов 1 р γ -лучей будет давать в воде или в живой ткани, которая в основном состоит из воды, дозу, равную 1 рад . Следовательно, для практических целей эти величины можно считать почти взаимозаменяемыми, но они принципиально отличны.

Радиационные химики обычно выражают энергию не в эргах, а в электронвольтах. Общим методом выражения радиационно-химических выходов является указание числа молекул вещества, образовавшихся или исчезнувших, на каждые 100 эв , поглощенные в веществе. Эта величина обозначается G . Радиационные химики часто выражают интегральную дозу в электронвольтах на грамм, несмотря на то что это обычно приводит к очень большим числам, порядка 10^{20} . Чтобы связать между собой указанные выше единицы, отметим, что 1 р γ -лучей передает $6,08 \cdot 10^{13}\text{ эв/г}$ воды, тогда как $1\text{ рад} = 6,24 \cdot 10^{13}\text{ эв}$. Доза в 1000 р γ -лучей изменит концентрацию растворенного в воде вещества на $1,010\text{ мкмоль/л}$ при $G = 1$ и пропорционально больше, если выход больше.

ТЯЖЕЛЫЕ ЧАСТИЦЫ

Потеря энергии заряженной частицей на ионизацию и возбуждение молекул вещества, через которое эта частица проходит, зависит только от ее скорости и величины, но не от знака заряда. Так как протон в 1836 раз, а α -частица в 7296 раз тяжелее электрона, скорости их будут соответственно ниже, чем для

электрона с такой же энергией. Уравнение для ЛПЭ протонов и α -частиц подобно уравнению для электронов

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi e^4 z^2 N Z}{E} \cdot \frac{M}{m} \cdot \ln \frac{4E}{I} \cdot \frac{m}{M},$$

где M и z обозначают массу и число единичных зарядов движущегося иона. Если предположить, что для воды $I = 66 \text{ эв}$, то уравнение превращается в следующие:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{1,870}{E} \lg \frac{E}{0,0605}$$

для протонов и

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{29,735}{E} \lg \frac{E}{0,1203}$$

для α -частиц. Здесь E выражено в $M\text{эв}$, тогда как $-dE/dx$ — в $\text{эв}/\text{\AA}$. Скорость потери энергии дейтонами, которые иногда

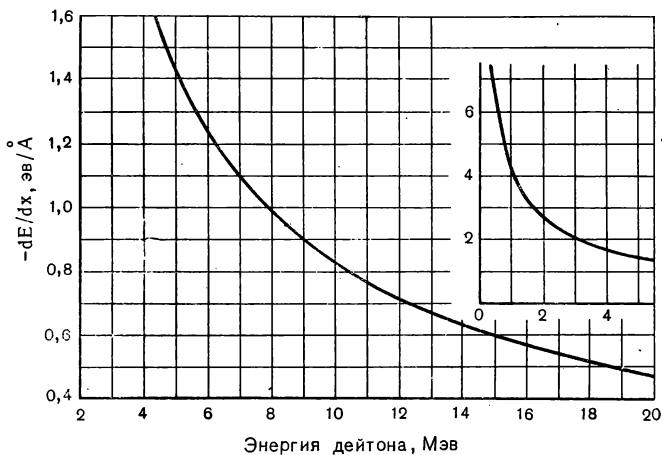


Рис. 3. ЛПЭ для дейтонов в воде.

используются при работе с циклотроном, равна скорости потери энергии протоном, несущим половину энергии дейтона. При очень малых скоростях, согласно уравнению, ЛПЭ должна стать бесконечно большой. В действительности же, если энергия протона становится меньше $1 M\text{эв}$, он может захватывать электрон из облучаемого вещества и превращаться в быстро движущийся нейтральный атом Н. После прохождения какого-то короткого расстояния нейтральный атом потеряет захваченный электрон. Образовавшийся протон может потерять некоторое количество энергии прежде, чем захватит другой электрон. Так как нейтральный атом теряет энергию много медленнее, чем заряженная частица,

такой процесс захвата и потери электрона приведет к уменьшению средней ЛПЭ в самом конце трека таких частиц. Бете [8] рассчитал потерю энергии такими очень медленными частицами в воде. На рис. 3 и 4 показаны величины потери энергий для дейтонов и α -частиц (ионов гелия) в воде.

Быстрые нейтроны, такие, как нейтроны ядерного реактора, теряют свою энергию при соударениях с атомами вещества: чем тяжелее атом, тем меньше энергии передается при каждом соуда-

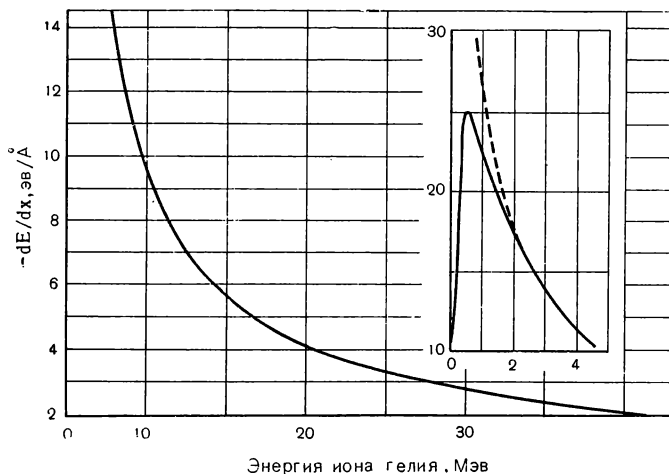


Рис. 4. ЛПЭ для ионов гелия (α -частиц) в воде.

рении. Следовательно, в воде большая часть энергии будет передаваться атомам Н. Нейтрон, сталкиваясь с атомом Н, может передать ему любую долю своей энергии; в среднем будет теряться около половины энергии. Соответствующий атом Н будет вылетать с большой скоростью. Он немедленно лишится своего электрона и превратится в быстрый протон. Подобно тому как воздействие γ -лучами сводится к облучению воды быстрыми электронами, так и воздействие на воду быстрыми нейтронами сводится к облучению быстрыми протонами.

КАРТИНА ОБЛУЧЕННОЙ ВОДЫ

Минимально ионизирующие частицы с ЛПЭ порядка $0,02 \text{ эв/}\text{\AA}$ будут терять свою энергию со средней величиной 100 эв на один акт, поэтому эти центры ионизации будут лежать на среднем расстоянии 5000 \AA . В таких условиях каждая «шпора» будет расширяться независимо от других, и нет никакого смысла говорить о «треке» частицы. С другой стороны, для медленных α -частиц центры ионизации будут лежать на расстоянии только

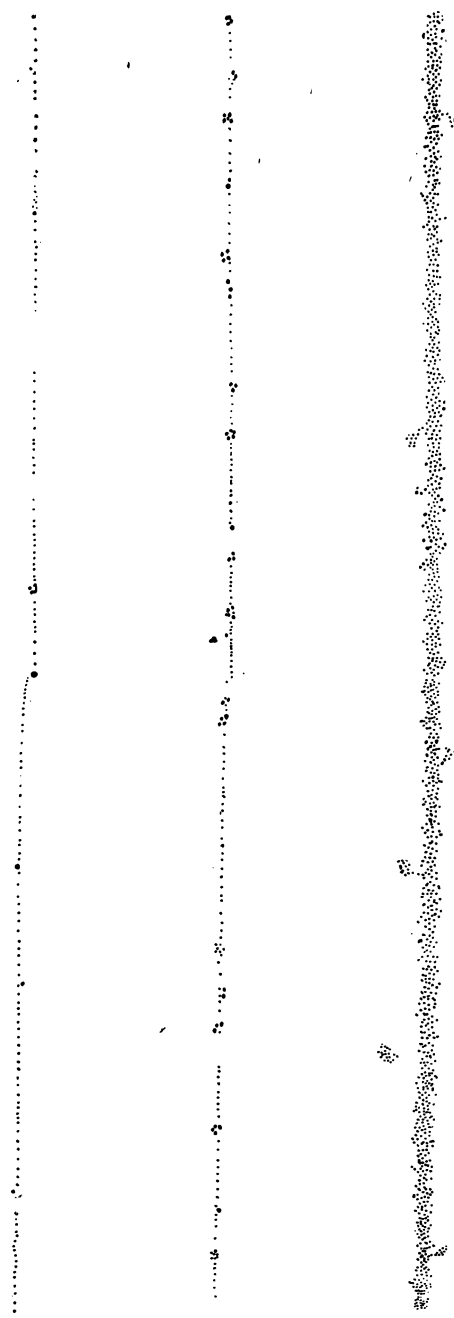


Рис. 5. Схематическая картина разложения воды заряженными частицами. Каждая точка обозначает поглощение 20 эв, или одну разложенную молекулу воды. Верхняя линия: электрон с $E = 40$ кэв и ЛПЭ, примерно равной 0.08 эв/Å; средняя линия: дейтон с $E = 18$ Мэв и ЛПЭ около 0.5 эв/Å; нижняя линия: α -частица с $E = 5.5$ Мэв и ЛПЭ около 9 эв/Å. Электрон с $E = 1$ Мэв в среднем не производил бы ни одной активации на представленном здесь отрезке пути.

нескольких ангстрем и отдельные шпоры будут сливаться в сплошной трек. На рис. 5 показана схематическая картина распределения энергии, теряемой заряженной частицей при различных скоростях. Каждая точка изображает переданную воде порцию энергии в 20 эв. Как мы увидим в последующих главах, это соответствует энергии разложения одной молекулы воды. Очевидно, что химическое действие различного вида излучений на воду по существу одно и то же, а главное различие между ними лежит в геометрическом распределении (в молекулярном масштабе) энергии, перешедшей к воде. Неоднородное распределение активных форм по объему является одной из главных отличительных черт радиационной химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Miller N. Rev. Pure and Appl. Chem. Royal Australian Chem. Inst. **7**, 123 (1957).
 2. Bethe H. A. and Ashkin J., in Segré E. Experimental Nuclear Physics, **1**, 166, John Wiley and Sons, Inc., N. Y., 1953.
 3. Schuler R. H. and Allen A. O. J. Am. Chem. Soc. **79**, 1565 (1957).
 4. Burch P. R. Rad. Res., **6**, 289 (1957).
 5. Sternheimer R. M. Phys. Rev., **88**, 851 (1952).
 6. Moller C. Ann. Physik, **14**, 531 (1932).
 7. Pollard E. Advances in Biological and Medical Physics, **3**, 153 (1953).
 8. Bethe H. A. Revs. Modern Phys., **22**, 213 (1950).
-

ГЛАВА II

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И ДОЗИМЕТРИЯ

ИСТОЧНИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ

Среди источников излучения высокой энергии, применяемых в настоящее время, наиболее удобным и простым в обращении является источник γ -излучения Co^{60} . Его работа основывается лишь на самопроизвольном испускании лучей радиоактивным препаратом. Поэтому в нем нет каких-либо сложных устройств. Он не требует специального ухода, и образцы могут облучаться на нем в течение любого времени без какого-либо особого присмотра. Другое преимущество состоит в том, что если кобальт помещен внутри цилиндра, длина которого больше диаметра, то интенсивность излучения внутри этого цилиндра распределена равномерно с точностью до 1%, за исключением точек, расстояние от которых до поверхности меньше 5% радиуса.

В настоящее время используется весьма большое число источников γ -излучения Co^{60} различной конструкции. Главная проблема при конструировании заключается в том, чтобы кобальт был одинаково хорошо защищен со всех сторон при наличии устройства, позволяющего вносить образец для облучения. Некоторые установки, в которых предусмотрена возможность облучения крупных образцов, снабжены большой защищенной полостью, в которую кобальтовый источник вводится из колодца или ниши. В других установках тяжелый блок свинца, содержащий образец, передвигается в такое положение, при котором образец может быть помещен в источник. Для исследований в области радиационной химии, где имеют дело с небольшими образцами, совершенно не требуются большие объемы, дорогостоящие и громоздкие подвижные системы. Шварцем и Аллепом [1] и Бертоном, Гормлеем и Хоханаделем [2] описаны источники, имеющие по существу лишь канал в блоке, в нижней части которого находится кобальт, причем защита обеспечивается или просто свинцовой пробкой, или путем заполнения канала водой.

Образец помещается в коробку, которая прикрепляется к концу специального стержня и погружается в источник. Продолжительность экспозиции и положение образца относительно источника можно точно контролировать. Легко достигается воспроизводимость с точностью 1%.

Первоначально источники рентгеновского излучения были более дешевыми, чем источники γ -излучения. Однако в настоящее время, когда источники γ -излучения Co^{60} стали легкодоступными, преимущество рентгеновских установок быстро исчезает. Рентгеновская аппаратура, особенно при высоких напряжениях, требует специального ухода и соблюдения особых мер предосторожности. Поле излучения даже в малых объемах неравномерно, поэтому, чтобы определить общую дозу, полученную образцом, часто требуется проводить сложное геометрическое интегрирование. Для обычных рентгеновских установок интенсивность излучения не выше, чем при используемых в настоящее время источниках γ -излучения Co^{60} . С точки зрения использования в радиационной химии преимущества полностью на стороне γ -излучения, которое завоевывает все большую популярность.

Пучки заряженных частиц создают интенсивности излучения на много порядков выше, чем рентгеновы и γ -лучи, но в значительно меньших объемах. Используется много типов машин, генерирующих различные виды частиц с очень широким диапазоном значений ЛПЭ. К машинам, создающим пучки электронов с весьма высокой энергией (от 20 до 30 Мэв), относится электронный синхротрон. Большей мощности на выходе можно достигнуть при более низких энергиях электронов в электростатическом генераторе, или генераторе Ван де Граафа, и линейном ускорителе. Генератор Ван де Граафа, который может дать максимальное напряжение от 0,5 до 5 Мв в зависимости от его размеров, генерирует потоки электронов с током в пределах от 10^{-10} до 10^{-4} а или выше, которые возможно точно контролировать. Ток абсолютно постоянен во времени и не имеет переменной компоненты. Большая часть используемых в настоящее время генераторов Ван де Граафа работает при напряжении около 2 Мв. При таком напряжении электроны проникают в воду менее чем на 1 см, т. е. облучению подвергается лишь малый объем. Диаметр самого пучка обычно меньше 1 см, однако если применить быструю магнитную развертку пучка, то он будет покрывать площадь, равную многим квадратным сантиметрам. Как следует из получаемых величин тока и напряжения, на этой установке возможно получить интенсивность излучения порядка 1 *вт/г*, или сотен тысяч рад в 1 сек, тогда как лишь самые мощные источники γ -излучения Co^{60} дают 10^6 рад/ч. В радиационнохимических исследованиях максимальная интенсивность практически никогда не используется, так как при этом выделяется слишком большое количество тепла.

Линейные ускорители генерируют очень кратковременные импульсы (их продолжительность около 1 мксек) весьма интенсивного излучения. Интервалы между импульсами гораздо продолжительнее — от миллисекунды до многих секунд. Линейные ускорители лишь совсем недавно стали общедоступными. Однако в будущем они должны сыграть важную роль при изучении механизма радиационнохимических реакций. Интенсивность при кратковременном импульсе может достигать фантастически высоких значений — до 10^{12} рад/сек , или 10^7 вт/г . Поэтому в радиационной химии эта машина может играть такую же роль, какую играют высокоинтенсивные импульсные источники света в фотохимии. Во время импульса свободные радикалы и другие неустойчивые промежуточные продукты должны возникать при высокой концентрации, благодаря чему они, вероятно, могут быть определены спектроскопически. Высокие мощности дозы позволяют также более детально, чем это было возможно до сих пор, исследовать кинетику радикальных или ионных реакций.

Тяжелые частицы, имеющие относительно низкие значения ЛПЭ, представляют большой интерес для радиационной химии. Шестидесятидюймовый циклотрон служит удобным источником пучков дейтронов с энергией до 20 Мэв и ионов гелия с энергией до 40 Мэв , имеющих значения ЛПЭ, промежуточные между величинами ЛПЭ для рентгеновых лучей и α -частиц, испускаемых природными радиоактивными элементами. Если на пути частиц, прежде чем они достигнут образца, поместить металлическую фольгу нужной толщины, то энергию частиц, входящих в раствор, можно уменьшить до любой желаемой величины. Проникающая способность этих частиц в воде весьма мала (обычно меньше 1 мм), и, для того чтобы в облучаемую зону поступало сравнительно большое количество раствора, его необходимо во время облучения интенсивно перемешивать. Такие пучки создают некоторое количество радиоактивности во многих элементах. Поэтому при работе нужно соблюдать меры предосторожности, поскольку радиоактивность индуцируется в металле и стекле, с которыми обычно имеют дело при проведении радиационнохимического эксперимента. Интенсивность излучения за счет этой радиоактивности слишком мала, чтобы оказать какое-либо существенное химическое действие в облучаемом растворе по сравнению с эффектами первичного пучка.

Существуют циклотроны, генерирующие частицы со значительно большей энергией, но они не представляют интереса для радиационной химии. Эти частицы имеют такие же величины ЛПЭ и производят те же эффекты, что и легкодоступные электроны или рентгеновы лучи. Генераторы Ван де Граафа часто используются для генерации пучков протонов или ионов гелия с энергией от 2 до 3 Мэв . Однако эти излучения имеют настолько малую проникающую способность, что они не применяются широко в радиационной химии.

Во всех машинах, которые генерируют пучки заряженных частиц, последние образуются в вакууме и испускаются наружу, обычно в горизонтальном направлении, через тонкую металлическую фольгу. Ячейка, содержащая раствор, подлежащий облучению, должна иметь тонкое окно, обычно из стекла или слюды, которое помещается против окна установки, изготовленного из алюминиевой фольги. В раствор погружается проволока, которая через амперметр с нужной чувствительностью соединена с землей. Поток частиц полностью замедляется в растворе, и весь заряд уходит в землю через прибор. Если измеренный ток проинтегрировать во времени, то можно определить число частиц, прошедших через раствор. Если энергия частицы известна, то можно рассчитать абсолютное количество энергии, или «дозу излучения», переданную пучком образцу. Однако, как показывает тщательное рассмотрение, в отсчет тока должны быть внесены многие поправки. Когда первичный пучок падает на какую-либо поверхность, некоторые вторичные электроны выбиваются с этой поверхности, обуславливая тем самым ошибку в измерении тока, которая должна быть точно учтена [3]. Другой источник ошибки кроется в существовании электрических утечек из раствора на землю не через прибор. Если пучок проходит через какой-либо слой воздуха, то последний ионизируется и может явиться причиной такой утечки. Эффект переноса заряда состоит в том, что в изоляции окна ячейки образуются вторичные электроны, которые вылетают в направлении первичного пучка и попадают в раствор [4]. Этот эффект уменьшает собранный заряд для пучков положительных ионов и увеличивает его при работе с электронными пучками. Детальное обсуждение источников ошибки проведено в нескольких статьях [3—6]. В этих статьях также рассмотрена проблема точного определения энергии частиц, поэтому здесь она не будет обсуждаться.

Часто в качестве источников излучения в радиационнохимических экспериментах применяют радиоактивные соединения. Они могут или размещаться снаружи образца, или использоваться как внутренние источники путем растворения соединения радиоактивного элемента. Имеется несколько статей, посвященных исследованию эффектов β -лучей P^{32} , S^{35} , C^{14} и трития. Эти лучи производят такие же эффекты, как и γ -лучи, рентгеновы лучи или электроны из внешних источников. Последние к тому же, как правило, более удобны в работе. Гораздо более важным является применение α -излучателей, а именно Po^{210} (энергия 5,3 Мэв, период полураспада 138,5 дня), Sr^{242} (энергия 6,1 Мэв, период полураспада 162 дня), и эманация радия. Они могут быть использованы в качестве внутренних источников излучения в растворе. При работе с такими растворами должны соблюдаться особые меры предосторожности, поскольку α -излучатели чрезвычайно вредны. Более удобно применять их в качестве внешних источников. Однако α -лучи проникают в воду менее чем на 0,1 мм.

В настоящее время доступны полониевые источники в виде дисков, на которых размещен полоний и которые покрыты очень тонкой металлической фольгой. Благодаря этому полоний стал удобен в работе и безопасен в обращении. Естественные α -излучатели позволяют работать с излучениями в такой области значений ЛПЭ, которые трудно получить другим путем.

Нейтроны представляют интерес потому, что они, подобно γ -лучам, могут проходить через большие количества вещества без заметного ослабления интенсивности. Пучки заряженных частиц являются источниками нейтронов. Однако в этом случае потоки нейтронов имеют слишком малую интенсивность, чтобы они могли представлять какой-либо интерес для радиационной химии. Конечно, главным источником нейтронов является ядерный реактор. Образец, помещенный в реактор, поглощает энергию трех видов излучения: 1) быстрых нейтронов, возникших при делении, которые замедляются и термализуются при столкновениях с атомами присутствующего материала; 2) γ -лучей, которые в основном образуются при делении, а также испускаются продуктами деления; 3) β -лучей, которые могут образоваться за счет радиоактивности, индуцированной в самом материале. Энергетический спектр нейтронов зависит от типа реактора и изменяется от точки к точке внутри одного и того же реактора. Обычно спектр известен далеко не полностью. Непосредственно в процессы ионизации и возбуждения вкладывают энергию лишь быстрые нейтроны. Тепловые нейтроны, которые присутствуют в наибольших количествах почти во всех типах реакторов, передают свою энергию косвенным путем, через радиоактивность, которую они индуцируют в некоторых образцах. Энергия быстрых нейтронов, переданная воде в результате столкновений с образованием протонов, имеет величину ЛПЭ порядка $1 \text{ эв}/\text{\AA}$, которая лежит между значениями ЛПЭ для γ - и α -лучей. Ядерный реактор — источник излучения высокой интенсивности. Однако точные значения интенсивности, а также энергия излучения известны в редких случаях. Кроме того, в области радиационной химии реакторы мало используются при проведении точных количественных исследований. Тем не менее они удобны для качественных исследований. Наиболее важным является их применение при изучении радиационных эффектов в таких материалах, как металлы. Последние не изменяют своих свойств в результате электронного возбуждения и ионизации, но подвергаются изменению за счет лобовых столкновений нейтронов с их атомами.

Особенно интересны три примера косвенного действия тепловых нейтронов. Первый представляет собой эффект атомов отдачи при делении, образующихся в результате действия тепловых нейтронов на раствор, содержащий U^{235} или другой изотоп, способный к делению. Делящееся ядро распадается на пару частиц, одна из которых значительно тяжелее другой, разлетающихся в противоположных направлениях с общей кинетической энер-

гией около 185 Мэв. Суммарный пробег обеих частиц в воде равен всего примерно 0,1 мм, а ЛПЭ этих атомов отдачи имеет высокое среднее значение — 180 эв/Å. Это в семь раз больше, чем максимальное значение, которое возможно получить для α-частиц. Если ионизация происходит только в геометрическом треке движущейся частицы, то каждая молекула воды, через которую прошел атом отдачи, должна быть ионизована многократно. В действительности же молекулы в соответствии с большим значением ЛПЭ должны ионизоваться на значительных расстояниях от траектории частицы. Несмотря на более высокие значения ЛПЭ, атомы отдачи, возникшие при делении, разлагают воду в известной степени весьма сходно с α-лучами [7].

Вторая интересная реакция тепловых нейтронов — это реакция с бором: $B^{10} + n \rightarrow Li^7 + He^4$. α-Частицы и атомы отдачи Li разлетаются с общей энергией 2,35 Мэв и со средним значением ЛПЭ около 20 эв/Å. Эта энергия несколько ниже, чем энергия большинства типов природных α-лучей. Третья реакция, представляющая интерес, — это реакция нейтронов с литием: $n + Li^6 \rightarrow He^4 + H^3$. В этом случае общая энергия равна 4,78 Мэв, а средняя начальная величина ЛПЭ составляет 3 эв/Å.

Описанные выше реакции представляют собой важный метод получения α-лучей во всем объеме раствора, причем в этом случае нет необходимости иметь дело с радиоактивными веществами. Раствор, содержащий литий или бор, помещается в поле тепловых нейтронов. Оно может находиться во внутренней части реактора. Однако часто для точной работы лучше использовать «тепловую колонну» вне активной зоны реактора, где интенсивность γ-лучей минимальна [8]. Растворы для облучения заливаются в ампулы из плавленого кварца, который поглощает меньше тепловых нейтронов, чем другие виды стекла. Нейтронный поток в той области, где проводится облучение, можно определить, измеряя радиоактивность, образующуюся в стандартных золотых фольгах. Другой возможный метод состоит в использовании в качестве вторичных стандартов отдельных проб раствора ферросульфата, содержащего различные известные концентрации бора или лития. Выход окисленных ионов двухвалентного железа для этих видов излучения был определен рядом исследователей [8—10] и оказался равным 4,2 молекулы на 100 эв для реакции $B(n, \alpha) Li$ и 5,7 молекулы на 100 эв для реакции $Li(n, \alpha) T$. Если наряду с тепловыми нейтронами имеется высокий фон γ-излучения, что наблюдается в реакторе, то относительные количества энергии, поглощенной раствором при излучениях с низким и высоким значениями ЛПЭ, могут быть просто изменены путем варьирования концентрации бора или лития. В результате непрерывного изменения качества излучения этим методом были получены интересные данные о разложении воды. [11].

ОЧИСТКА ВОДЫ

При проведении любой точной работы в области радиационной химии водных растворов, а особенно при исследовании разложения чистой воды, должна быть достигнута очень высокая степень чистоты воды и реакционных сосудов или ячеек. Причина этого состоит в том, что излучение разлагает молекулы воды на очень реакционноспособные свободные радикалы, которые и обуславливают исследуемые реакции. Любая присутствующая примесь будет конкурировать за реакцию с этими радикалами и тем самым искажать результаты. Органические соединения являются наиболее важными среди подобных примесей. Большая часть методов очистки воды, описанных в литературе по физической химии, имела своей целью получение воды с низкой проводимостью и состояла поэтому в удалении всех неорганических примесей. Однако даже вода с очень низкой проводимостью может содержать органические примеси и быть непригодной для радиационнохимических экспериментов.

В Брукхейвенской национальной лаборатории чистая вода была получена путем повторной перегонки обычной дистиллированной воды сначала из кислого раствора бихромата, затем из щелочного раствора перманганата и, наконец, без добавки реактива в приемник, изготовленный из плавленого кварца. Каждая перегонка осуществлялась через колонку с насадкой из стеклянных спиралей. Небольшая секция в верхней части колонки нагревалась снаружи, чтобы разрушить пленку воды внутри колонки и исключить попадание примесей в результате явления капиллярности. Дистиллированная вода, которая использовалась при дальнейшей очистке, вводилась через трубки, изготовленные только из металла и стекла; она не должна находиться в контакте с каучуком или пластиком. Перегонные аппараты были защищены от пыли и наружного воздуха трубками с активированным углем. Каждая из этих мер предосторожности, как было найдено экспериментально, необходима.

В других лабораториях, работающих в этой области, соблюдаются аналогичные меры предосторожности. Харт [12], кроме того, для сжигания органических примесей пропускает пар во время перегонок через трубку, нагретую до нескольких сотен градусов Цельсия. Даже после такой обработки вода все еще содержит примеси, которые оказывают влияние на такие реакции, как например образование перекиси водорода в воде, насыщенной воздухом. Вероятно, самая чистая вода получается при γ -облучении трижды перегнанной воды, содержащей воздух. В результате облучения образуется перекись водорода и разрушается органическое вещество. После этого перекись разлагают ультрафиолетовым светом из ртутной резонансной лампы [13].

Даже наиболее тщательная очистка воды бесполезна без такой же очистки сосудов или ячеек для облучения. Очевидно,

стеклянные изделия, будучи выставлены на воздух, собирают пленку жира или другого органического вещества. Большая ее часть остается на поверхности и может быть удалена моющим раствором, но некоторая часть, по-видимому, проникает в микроскопические поры и трещины, где она не подвергается воздействию обычных реагентов. При действии рентгеновых или γ -лучей эта часть переходит в воду и реагирует со свободными радикалами. Поэтому необходимо предварительно облучать ячейки или сосуды, наполненные очищенной водой, используя дозу излучения 10^6 p и выше или же облучая до тех пор, пока стекло под действием излучения не окрасится. После этого ячейки ополаскиваются очищенной водой и хранятся до использования заполненными водой. Ячейки перед облучением полезно очищать струей пара, полученного из кипящей очищенной воды.

ДОЗИМЕТРИЯ

Раньше излучения высокой энергии использовались в основном в медицине. Поэтому энергию, поглощенную образцом при облучении, обычно называют дозой излучения, а ее измерение — дозиметрией. В зависимости от типа излучения могут быть использованы различные физические методы определения дозы. Так, интенсивность рентгеновского или γ -излучения может быть определена с помощью небольших ионизационных камер. Потоки заряженных частиц определяются путем измерения тока, как это было описано выше. Наиболее трудно измерить потоки быстрых нейтронов, так как они специфически взаимодействуют с каждым изотопом, присутствующим в образце. Любой вид излучения, очевидно, может быть измерен калориметрическими методами, если, конечно, интенсивность достаточно высока, чтобы нагревание изолированного образца происходило с заметной скоростью. Калориметрические методы дозиметрии, вероятно, находят наиболее широкое применение в ядерных реакторах, где дозу трудно определить каким-либо другим способом. Калориметры, сконструированные для этой цели, описаны Андерсоном и Уайтом [14] и Ричардсоном и Алленом [15]. Наиболее удобный калориметрический метод для дозиметрии излучений реактора был разработан Гормлеем. Он описан в докладе, представленном в 1955 г. на Женевскую конференцию по мирному использованию атомной энергии [7]. В этом методе небольшой тонкостенный сосуд, содержащий воду или другой исследуемый материал, подвешивается внутри эвакуированного алюминиевого кожуха. Температура воды первоначально устанавливается несколько ниже, чем температура кожуха. Как в воде, так и в кожухе имеются термпары. Все устройство погружается в реактор, и вода, и алюминиевый кожух начинают нагреваться. Внутренний сосуд, находясь в вакууме, нагревается быстрее, чем кожух, и через несколько минут температура воды становится равной темпе-

ратуре ко́жуха, а затем и превышает ее. В тот момент, когда обе температуры равны, тепло не может передаваться между внутренним сосудом и ко́жухом вследствие теплопроводности или радиационным путем. Следовательно, скорость роста температуры воды в этот момент, измеренная по наклону кривой зависимости температуры от времени, служит непосредственной мерой скорости поглощения энергии в воде.

Для большинства радиационнохимических целей наиболее удобно сравнивать степень химического превращения в изучаемом растворе со степенью превращения в стандартной системе, радиационнохимический выход в которой тщательно определен с помощью первичных физических стандартов. Было предложено использовать в качестве «химических дозиметров» большое число таких растворов [16]. Однако было найдено, что лишь один из них является универсальным. Это насыщенный воздухом раствор ферросульфата в 0,8*N* H₂SO₄. Его называют дозиметром Фрике, потому что в 1927 г. Фрике [17] первым опубликовал статью о его свойствах. В этой системе ионы двухвалентного железа окисляются до ионов трехвалентного железа. Первоначально Фрике определял количество окисленного железа титрованием. Позже количество исчезнувших ионов двухвалентного железа стали измерять колориметрически с помощью *o*-фенантролинового комплекса. Существенное усовершенствование в методы определения степени окисления внес Хардвик [18]. Он отметил, что число ионов трехвалентного железа можно определить прямым измерением оптического поглощения раствора при длине волны 305 мк с помощью ультрафиолетового спектрофотометра. При этой длине волны поглощение света ионами трехвалентного железа в серной кислоте является максимальным, а поглощение за счет ионов двухвалентного железа ничтожно. Этот метод весьма удобен и отличается высокой чувствительностью. Было найдено, что эта величина очень сильно увеличивается при возрастании температуры (0,7% на градус Цельсия). Поэтому при оптических измерениях нужно знать температуру раствора. В табл. 1 приведены значения коэффициента экстинкции, определенные в разных лабораториях.

Для большинства радиационнохимических исследований дозиметр Фрике в течение продолжительного времени останется главным стандартом. Один из его недостатков — чувствительность к органическим примесям, которые обуславливают увеличение выхода по сравнению со стандартным значением. Дьюхерст [19] обнаружил, что добавка хлорида натрия почти полностью подавляет влияние примесей, обеспечивая тем самым правильное значение выхода. Поэтому совершенно необязательно использовать очень чистую воду для приготовления этого раствора. Дозиметрический раствор, как было рекомендовано в работе [20], целесообразно готовить по следующей прописи: «Растворяется 2 г FeSO₄ · 7H₂O или Fe (NH₄)₂ (SO₄)₂ · 6H₂O, 0,3 г NaCl и 110 см³

**Опубликованные значения молярного коэффициента поглощения
ионов трехвалентного железа в 0,8N H₂SO₄ при 25° С**

Учреждение	Исследова- тель	Значение коэффициента
Аргоннская национальная лаборатория	Харт	2225
Кембриджский университет	Свалоу	2167
Брукхейвенская национальная лаборатория	Аллен	2195
Эдинбургский университет	Миллер	2201
Ок-Риджская национальная лаборатория	Хоханадель	2240
Слоэн-Кеттерингский институт	Лафлин	2172
Лаборатория в Париже	Лефор	2205
Среднее значение		2201
Стандартное отклонение		0,4%

концентрированной (95—98%-ной) H₂SO₄ (аналитической степени чистоты) в количестве дистиллированной воды, достаточном, чтобы получить 5 л раствора». Определение точного абсолютного значения выхода для дозиметра Фрике явилось чрезвычайно трудной задачей. Над ее решением в течение ряда лет работали в различных лабораториях. Полученные результаты были в некоторой степени противоречивы. Выход окисленного железа в этом растворе был определен для всех видов излучения. Для γ -лучей, рентгеновых лучей, генерируемых при высоком напряжении (выше 1 Мв), и потоков электронов, получаемых при напряжении 1 Мв или выше, все значения должны соответствовать друг другу, так как в каждом случае превращение обусловлено главным образом электронами с энергией, близкой к минимальной. Для излучений этих видов сравнение концентрации окисленного железа с количеством поглощенной энергии проводилось при использовании ионизационных камер, калориметрическими методами и путем интегрирования тока пучка. Некоторые ранние измерения с помощью ионизационных камер [18, 21] дали величину выхода, равную примерно 20 молекулам окисленного железа на 100 эв. Хоханадель [22] калориметрическим методом получил величину выхода 15,6 для γ -излучения. Более тщательное измерение с использованием пучка частиц дало значение 15,45 [5]. Позднее путем ионизационных измерений [23], в которых использовалось исправленное значение величины энергии, необходимой для образования пары ионов в воздухе, были получены значения выхода, хорошо согласующиеся с величинами, определенными другими методами. Принятое сейчас значение равно $15,6 \pm 0,2$. Приведенные в этой книге радиационнохими-

ческие выходы для γ -лучей отнесены обычно к номинальному значению выхода в дозиметре Фрике, равному 15,5.

Для излучений с более высокими величинами ЛПЭ значения выхода менее абсолютны. Для рентгеновых лучей со средней эффективной энергией 56; 33 и 10 кэв были сообщены [24, 25] значения 15,0, 14,7 и 13,4 соответственно, а для циклотронных пучков и α -частиц получены еще более низкие значения (см. гл. V).

Диапазон доз, в котором можно использовать дозиметр Фрике, ограничивается израсходованием растворенного кислорода. В насыщенном воздухом растворе кислород расходуется при дозе около 40 000 р. Диапазон измеряемых доз можно расширить примерно в пять раз, если использовать раствор, насыщенный кислородом.

Чтобы измерить еще более высокие дозы, можно применять другие химические системы. Одной из таких систем является раствор сернокислого окисного церия, в котором четырехвалентный церий восстанавливается до трехвалентного. Выход восстановления равен примерно 2,34 молекулы на 100 эв для γ -лучей [26, 27] и несколько зависит от концентраций присутствующих ионов четырех- и трехвалентного церия. Однако эта система чрезвычайно чувствительна к примесям. В двух недавних статьях [28, 29] показано, что цериевый дозиметр может быть весьма полезен, если измерения проводить на основе тщательно отработанной методики, а выход восстановления проверять с помощью ферросульфата или другого стандарта. Другая система, которая может найти применение, представляет собой раствор, полученный добавлением 0,1 М сульфата меди к дозиметру Фрике [30]. В этом растворе, как было найдено [31], выход окисления железа равен лишь 0,66, причем он не зависит от наличия в растворе кислорода. По этой причине раствор может быть использован при измерении весьма больших доз. Для определения доз до 80 Mr был также рекомендован раствор формиата натрия [32].

При дозах менее 5000 р возможность использования дозиметра Фрике ограничивается чувствительностью методов определения концентрации сульфата окиси железа. Для измерения доз в таком диапазоне, который представляет особый интерес для медиков и биологов, могут быть применены растворы хинина или подобных флуоресцентных веществ [33]. Измеряя флуоресценцию этих веществ, возможно обнаруживать их при таких низких концентрациях, как 10^{-8} М. При облучении они превращаются в нефлуоресцентные формы. Дальнейшая разработка методов использования подобных растворов для целей химической дозиметрии позволит определять такие малые дозы, как 10 р или даже меньше.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schwarz H. A. and Allen A. O. Nucleonics, **12**, No. 2, 58 (1954).
2. Burton M., Ghormley J. A. and Hochanadel C. J. Nucleonics, **13**, No. 10, 74 (1955).

3. Saldick J. and Allen A. O. J. Chem. Phys., **22**, 438 (1954); **22**, 1777 (1954).
 4. Schuler R. H. and Allen A. O. Rev. Sci. Instr. **26**, 1128 (1955).
 5. Schuler R. H. and Allen A. O. J. Chem. Phys., **24**, 56 (1956).
 6. Hart E. J., Ramler W. J. and Rocklin S. R. Rad. Res., **4**, 378 (1956).
 7. Бойл, Хоханадель, Сворский, Гормлей и Киффер. В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955. Т. 7 — Ядерная химия и действие излучений». М., Госхимиздат, 1958, стр. 700.
 8. Schuler R. H. and Barr N. F. J. Am. Chem. Soc., **78**, 5756 (1956).
 9. McDonnell W. R. and Hart E. J. J. Am. Chem. Soc., **76**, 2121 (1954).
 10. Ehrenberg L. and Saelland E. JENER Publications No. 8 (1954); Acta Chem. Scand., **6**, 1133 (1952).
 11. Харт, Мак-Доннел и Гордон. В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955. Т. 7 — Ядерная химия и действие излучений». М., Госхимиздат, 1958, стр. 718.
 12. Hart E. J. J. Am. Chem. Soc., **73**, 68 (1951).
 13. Allen A. O. and Holroyd R. A. J. Am. Chem. Soc., **77**, 5852 (1955).
 14. Anderson A. R. and Waite R. J. J. Sci. Instr., **33**, 46 (1956).
 15. Richardson D. M., Allen A. O. and Boyle J. W. Proc. 1st Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva (1955), **14**, 209.
 16. Weiss, Jerome. Int. J. Appl. Radiation and Isotopes, **4**, 89 (1958).
 17. Fricke H. and Morse S. Am. J. Roentgenol. Radium Therapy, **18**, 430 (1927); Phil. Mag., **7**, 129 (1929).
 18. Hardwick T. J. Can. J. Chem., **30**, 17 (1952).
 19. Dewhurst H. A. Trans. Farad. Soc., **48**, 905 (1952).
 20. Weiss, Jerome, Allen A. O. and Schwarz H. A. Proc. 1st Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva (1955), **14**, 179.
 21. Miller N. J. Chem. Phys., **18**, 79 (1950).
 22. Hochanadel C. J. and Ghormley J. A. J. Chem. Phys., **21**, 880 (1953).
 23. Weiss, Jerome, Bernstein W., Kuper J. B. H. J. Chem. Phys., **22**, 1593 (1954).
 24. Haybittle J. L., Saunders R. D. and Swallow A. J. J. Chem. Phys., **25**, 1213 (1956).
 25. Cottin M. and Lefort M. J. Chim. Phys., **53**, 267 (1956).
 26. Barr N. F. and Schuler R. H. J. Phys. Chem., **63**, 808 (1959).
 27. Sworski T. J. J. Am. Chem. Soc., **76**, 4687 (1954).
 28. Harlan J. T. and Hart E. J. Nucleonics, **17**, No. 8, 102 (1959).
 29. Taimuty S. I. Towle L. H. and Peterson D. L. Nucleonics, **17**, No. 8, 103 (1959).
 30. Hart E. J. and Walsh P. D. Rad. Res., **1**, 342 (1954).
 31. Swope H. G. Rad. Res., **9**, 191 (1958).
 32. Hardwick T. J. and Guentner W. S. J. Phys. Chem., **63**, 896 (1959).
 33. Barr N. F. and Stark M. B. Rad. Res., **9**, 89 (1958).
-

ГЛАВА III

ТЕОРИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

КОСВЕННОЕ ДЕЙСТВИЕ

Основным наблюдением, сделанным при облучении разбавленных водных растворов легкими частицами, явилось то, что химическое изменение претерпевает преимущественно растворенное вещество, тогда как вода мало или совсем не разлагается [1, 2]. Так как вода — основной компонент раствора — первоначально поглощает почти всю энергию излучения, должен существовать некий путь переноса этой энергии к молекулам растворенного вещества. Фрике, начавший подробное изучение указанных эффектов около 30 лет назад, предположил, что вода под действием излучения переходит в состояние, названное им «активированной водой», которое является химически активным и в то же время достаточно долгоживущим, чтобы продиффундировать через раствор и прореагировать с растворенным веществом. Согласно современным представлениям, активированная вода представляет собой осколки молекул — свободные радикалы H и OH , возникающие при разрушении молекул воды [3]. Воздействие излучения на один из компонентов, обусловленное поглощением энергии другим компонентом, называется косвенным действием излучения.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И РАДИКАЛЬНЫЕ ВЫХОДЫ

С другой стороны, облучение тяжелыми частицами приводит к интенсивному разложению воды на водород, перекись водорода и кислород, тогда как действие на растворенные вещества значительно меньше, чем при легком излучении таких же энергий [4]. Стабильные продукты разложения воды часто называют молекулярными продуктами разложения, чтобы отличить их от короткоживущих свободных радикалов. Обнаружено, что молекулярные продукты образуются и при облучении легкими частицами, хотя и в количестве, много меньшем, чем одновременно возникающие свободные радикалы.

В некоторых из ранних работ образование свободных радикалов и молекулярных продуктов маскировалось вторичными химическими процессами. Например, было найдено, что чистая вода

в запаянных сосудах при облучении рентгеновыми или γ -лучами совершенно стабильна, поэтому не обнаруживаются вовсе продукты ее разложения [1, 2]. Сейчас предполагают [5], что эта кажущаяся устойчивость является результатом реакций свободных радикалов с молекулярными продуктами (H_2 и H_2O_2), приводящих окончательно к образованию воды. В другой ранней работе [6] приводились результаты, полученные при облучении рентгеновыми лучами воды, находившейся в контакте с большим эвакуированным объемом, куда мог выделяться образующийся водород. В этих опытах было отмечено разложение чистой воды, что, казалось, находится в противоречии с предыдущими результатами. Теперь стало очевидным, что наблюдаемый эффект зависит только от того, остается ли водород, с которым будут взаимодействовать радикалы, в воде или он может уходить из раствора. Таким образом, нет никакого разногласия или ошибки ни в одной из цитированных работ. Для α -лучей количество молекулярных продуктов разложения слишком велико, чтобы они могли полностью превратиться обратно в воду при взаимодействии с относительно небольшими количествами свободных радикалов. В результате при всех условиях происходит непрерывное разложение воды. Более детально эти процессы будут обсуждаться в следующих главах.

Хотя кислород присутствует среди продуктов разложения, он, по-видимому, образуется не непосредственно из воды, а в результате действия радикалов на перекись водорода. Таким образом, действие излучения на водные растворы можно свести к образованию определенных количеств H_2 и H_2O_2 и радикальных продуктов разложения, а также к последующим реакциям этих продуктов при данных конкретных условиях облучения в растворе.

Указанные количества обычно выражают в числе молекул или радикалов, образованных на 100 эв поглощенной энергии излучения, и обозначают символами G_H , G_{OH} , G_{H_2} , $G_{H_2O_2}$. Для тяжелых частиц имеется основание считать, что происходит независимое образование еще одного радикала — HO_2 , — поэтому необходимо ввести пятую величину G_{HO_2} . Несмотря на то что для объяснения химических реакций в облученных растворах можно принять независимыми пути образования радикальных и молекулярных продуктов, в действительности считают, что оба типа продуктов являются результатом одного и того же процесса, а различие между тяжелым и легким излучением обусловлено различным пространственным расположением возникающих радикалов. Мы видели, что быстрый электрон передает свою энергию воде порциями в среднем около 100 эв. Этого достаточно, чтобы разложить несколько молекул воды, причем образуется небольшая группа свободных радикалов, расположенных вблизи друг друга, вероятно, внутри сферы с радиусом 10—20 Å. Так как эти радикалы диффундируют беспорядочно, большинство из них будет

30

уходить в объем и реагировать как свободные радикалы с любым растворенным веществом, которое им встретится, но часть радикалов испытает столкновения друг с другом прежде, чем выйдет из области непосредственной близости. При встрече разноименных радикалов их рекомбинация приводит к образованию воды так, что их существование не обнаруживается. Одноименные радикалы при встрече ($\text{H} + \text{H}$ и $\text{OH} + \text{OH}$) будут образовывать молекулы H_2 и H_2O_2 , которые и являются наблюдаемыми «молекулярными продуктами». Чем больше число радикалов в группе, тем больше доля радикалов, которые будут рекомбинировать, вместо того чтобы уходить в объем раствора. При тяжелом излучении группы радикалов образуются вдоль трека частицы так близко друг от друга, что некоторые из них перекрываются и образуют в результате этого группы больших размеров. Следовательно, когда возрастает ЛПЭ излучения, доля радикалов, рекомбинирующих с образованием молекулярных продуктов, возрастает, в то время как доля радикалов, уходящих в объем раствора и проявляющих себя как свободные радикалы, уменьшается.

Радикальные и молекулярные выходы в различных растворах будут одни и те же, строго говоря, только в бесконечно разбавленных растворах. Найдено, что в растворах окисляющих агентов выход H_2 постепенно уменьшается с ростом концентрации окислителя; подобным же образом восстановители снижают выход H_2O_2 [7]. В то же время наблюдаемый выход свободного радикала возрастает [8]. Такой эффект следует ожидать, так как молекулы растворенного вещества, присутствующие в шпорах, могут реагировать с радикалами прежде, чем они продиффундируют друг к другу и рекомбинируют; вероятность такого процесса будет увеличиваться с ростом концентрации растворенного вещества. Вещество, находящееся в растворе или специально введенное в него для того, чтобы захватывать и уничтожать свободные радикалы, обычно называется акцептором.

РЕАКЦИОННЫЕ СХЕМЫ

Существование радикалов, таким образом, обнаруживается по тем химическим реакциям, в которые они вступают с растворенным веществом. Не только свойства, но и число образуемых радикалов должны определяться из этих химических реакций. Реакции, в которые эти радикалы будут вступать с любым растворенным веществом, по большей части заранее неизвестны, хотя некоторые сведения о них можно получить, изучая реакции с радикалами, полученными другими методами.

Чтобы определить число образованных радикалов, следует сделать предположения о реакциях, в которые вступают радикалы H и OH в данной системе. Радикалы H и OH могут осуществлять совершенно различные, а иногда прямо противоположные реакции. Начальные продукты реакций, вероятно, являются

неустойчивыми и реагируют дальше, а возникающая в радиоллизе перекись водорода также может вступать в реакцию. Отсюда видно, что предполагаемый механизм может быть весьма сложным. Из принятого механизма следует ожидать появления определенных конечных продуктов в определенных стехиометрических соотношениях, и, если эксперимент показывает, что такие продукты действительно образуются в указанных соотношениях, его можно считать правдоподобным.

На основании принятого механизма можно определить число свободных радикалов, образованных излучением, если определена степень протекания химической реакции. Подобное же определение числа образованных радикалов может быть сделано для растворов других веществ на основании других правдоподобных для данного случая реакционных схем. Если предполагаемые схемы действительно правильны, значения выходов радикалов будут одни и те же для всех растворов. Следовательно, можно считать, что совпадение значений выходов, полученных из совокупности всех изученных разбавленных растворов, означает, во-первых, что предполагаемые реакционные схемы были правильными и, во-вторых, что значения выходов, полученные для совокупности различных растворов, действительно представляют количества радикалов и молекул, образованных при действии излучения на воду. Будучи однажды установлены, эти величины могут быть далее использованы при истолковании процессов, протекающих в других исследуемых растворах.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ И СТРОЕНИЕ РАДИКАЛОВ

Несмотря на то что формулы свободных радикалов обычно записываются в виде H и OH , их действительное строение неизвестно. Попытки определить его непосредственно, например наблюдением их абсорбционных спектров в интенсивно облученной воде, до настоящего времени успеха не имели. Очевидно, что один из них является мощным окисляющим, а другой — восстанавливающим агентами и что они могут реагировать друг с другом с образованием молекул H_2 и H_2O_2 . Оказывается, что в полярной среде, такой, как вода, растворенные вещества часто существуют в кислой или основной формах, что соответствует приобретению или потере протона. Таким образом, радикал OH мог бы, возможно, существовать в своей основной форме — O^- или в кислой — H_2O^+ . Подобно этому радикал, называемый H , мог бы в действительности существовать как сольватированный электрон, который будет основной формой H или в кислой форме H_2^+ . Имеется целый ряд доказательств, что форма H_2^+ может существовать в сильноокислых растворах [10]; но является ли форма, участвующая в реакциях в нейтральном растворе, действительно атомом H или это сольватированный электрон, пока неясно.

Свободные радикалы должны вести начало от процессов ионизации и возбуждения молекул, производимых излучением. Первоначальным результатом любого ионизационного процесса в воде будет образование свободного электрона и иона H_2O^+ , которые, как мы видели, могут рассматриваться соответственно как основная форма радикала Н и кислая форма радикала ОН. Неясно только, могли бы они сохраняться в такой первоначальной форме достаточно долго, чтобы принять участие в химических реакциях, или они превращаются очень быстро в более стабильные формы, прежде чем вступают в какую-либо другую реакцию.

Излучение будет вызывать также возбуждение молекул воды до различных энергетических уровней. Считается, что большинство этих возбужденных состояний распадается на нейтральные радикалы Н и ОН, по крайней мере когда вода существует в виде разреженного пара [11—15]. Однако природа возбужденных состояний и процесс их распада весьма сложны и известны только отчасти даже для изолированных молекул воды. Для жидкой воды с ее высокой полярностью природа возбужденных состояний весьма неясна. Возможно даже, что возбуждение до любого более высокого, чем основной, электронного уровня в жидкой воде приводит к ионизации.

До некоторой степени удивительным является то, что нет никаких указаний на возникновение при диссоциации каких-либо других частиц, кроме Н и ОН, или их химических эквивалентов. Масс-спектрометрические исследования показывают присутствие значительных количеств иона OH^+ , который химически эквивалентен атому О. Можно было ожидать, что и некоторые из возбужденных состояний диссоциируют с образованием атома О, а также возможно возникновение молекул H_2 при диссоциации возбужденных молекул или при электронном ударе [16]. Однако нет никаких химических указаний на существование атомов О, и весь или почти весь обнаруживаемый при облучении воды водород, по-видимому, возникает при рекомбинации атомов Н. Радиационные химики могут радоваться тому, что процессы, приводящие к образованию других активных частиц, протекают только в пренебрежимо малой степени и что весь предмет радиационной химии водных растворов можно свести к единственному первичному акту.

РЕАКЦИОННАЯ КИНЕТИКА

Если определенный тип радикалов реагирует только с одним из присутствующих в растворе веществ, то количество прореагировавшего вещества будет эквивалентно числу образованных радикалов и, следовательно, пропорционально интегральной дозе и не будет зависеть от интенсивности излучения и концентрации реагирующего вещества. Если присутствуют два различных вещества, А и В, каждое из которых может реагировать с одним и тем же радикалом, и константы скорости этих реакций

суть k_A и k_B , то вероятность, что данный радикал будет реагировать с A , пропорциональна $k_A(A)$, а с B — $k_B(B)$, где выражения в скобках указывают концентрацию вещества в молях на литр.

Если реакции с A и B единственные, в которые вступает этот радикал, сумма двух этих вероятностей должна быть равна 1 и вероятность реакции с A можно записать

$$\frac{k_A(A)}{k_A(A) + k_B(B)}$$

или

$$\frac{1}{1 + k_B(B)/k_A(A)},$$

тогда как вероятность реакции с B будет

$$\frac{1}{1 + k_A(A)/k_B(B)}.$$

Если число радикалов, производимых излучением на единицу поглощенной энергии (100 эв), есть G_R , то действительный выход исчезновения вещества A на единицу поглощенной энергии будет

$$G(-A) = \frac{G_R}{1 + k_B(B)/k_A(A)}.$$

Если механизм более сложен, например продукт реакции может реагировать в каких-либо последующих стадиях, полученная дробь, возможно, должна быть умножена на другую дробь такого же типа, что в результате даст более сложное выражение.

По мере того как радикалы выходят из области, в которой они возникают, вероятность их реакции с другими радикалами, происходящими из той же самой области, уменьшается очень быстро. Далее они обычно будут исчезать в реакциях с растворенными веществами. Если концентрация растворенного реакционно-способного вещества очень мала, в растворе будет создаваться заметный фон радикалов. В весьма чистой воде радикалы могут исчезать в результате реакций друг с другом [17]. При любых обычных мощностях дозы и в любой другой среде, кроме особо очищенной воды, этим процессом, вероятно, можно полностью пренебречь*. Обычная концентрация радикалов чрезвычайно низка. Вероятно, радикалы будут исчезать по реакции друг с другом при каждом столкновении, что соответствует константе скорости около 10^9 л/моль·сек. Приняв эту константу скорости, можно увидеть, что обычные мощности дозы γ -лучей могут приводить к концентрациям радикалов максимум 10^{-8} М или меньше.

* Опыты Эршлера и Фирсова [«Докл. АН СССР», 138, 884; 139, 662 (1961)], показывают, что такие процессы в определенных условиях имеют существенное значение. — Прим. ред.

Таким образом, по-видимому, эти радикалы не реагируют друг с другом в присутствии любого постороннего вещества в концентрациях 10^{-6} М или больше *. Часто оказывается, что выход превращения растворенного вещества уменьшается, когда его концентрация становится ниже некоторой величины — порядка 10^{-2} или 10^{-3} М [18]. Некоторые исследователи предполагали, что это снижение представляет начало бимолекулярной рекомбинации радикалов, конкурирующей с реакцией с растворенным веществом. Если это так, то снижение выхода зависело бы от интенсивности излучения, или мощности дозы, причем было бы более заметным при больших интенсивностях, при которых условия протекания бимолекулярной реакции между радикалами становятся относительно выгодными. Фактически же ни о каком влиянии интенсивности на концентрационную зависимость никогда не сообщалось (исключая случаи чрезвычайно высоких интенсивностей, достигнутых на линейных ускорителях) **. При низких концентрациях добавленного вещества радикалы могут начать реагировать с молекулярными H_2 и H_2O_2 или с примесями. За исключением цепных реакций, кинетика радиационнохимических процессов в обычных растворах определяется только конкуренцией различных растворенных веществ за радикалы и может быть исчерпывающе списана с помощью рассмотренных выше уравнений.

ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

Свободные радикалы могут быть определены как молекулы, содержащие нечетное число электронов, тогда как обычные молекулы содержат их четное число. Поэтому, когда радикал реагирует с молекулой, общее число участвующих электронов должно быть нечетным и продукты реакции должны, следовательно, включать новый свободный радикал. Новый радикал обычно менее реакционноспособен, чем первичный, и фактически может быть совершенно стабильным, подобно иону Fe^{3+} , который действительно обладает нечетным числом электронов, хотя обычно и не считается свободным радикалом. Часто образуются радикалы, которые не способны реагировать далее с присутствующими в растворе веществами, и они в конце концов просто встречаются друг с другом и рекомбинируют. Изредка, однако, образуются радикалы достаточно активные, чтобы вступать в дальнейшие

* Чтобы сделать такой вывод, необходимо принять довольно высокие значения констант скоростей реакций радикалов с растворенным веществом. Достоверных значений этих констант, полученных из опыта, очень мало, однако они, как правило, значительно меньше, чем ранее предполагалось. Поэтому реакции между радикалами, возникшими в различных треках, возможны при концентрации растворенного вещества значительно большей, чем 10^{-6} М. — *Прим. ред.*

** В опытах Эршлера и Фирсова (см. примечание на стр. 34) такая зависимость наблюдалась при обычных мощностях дозы, т. е. порядка 10^{15} — 10^{17} эв/мл·сек. — *Прим. ред.*

реакции и генерировать другие новые радикалы. Может случиться, что генерируется тот же самый исходный радикал, что дает возможность процессу продолжаться до бесконечности. В таких растворах рождение одного радикала может вести к превращению большого числа молекул, что приводит к высокому выходу реакции. Цепи обычно обрываются реакциями радикалов друг с другом, это проявляется в зависимости выхода от мощности дозы и концентраций реагентов. Такие кинетические характеристики служат для того, чтобы выделять цепные процессы из большинства других реакций в радиационнохимических исследованиях. Ряд примеров цепных реакций будет рассмотрен в последующих главах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Risse O. Strahlentherapie, **34**, 578 (1929).
 2. Fricke H. and Brownscombe E. R. Phys. Rev., **44**, 240 (1933).
 3. Weiss J. Nature, **153**, 749 (1944).
 4. Dale W. M. Gray L. H. and Meredith W. J. Phil. Trans., **A242**, 33 (1949).
 5. Allen A. O. Farad. Soc. Discussion, **12**, 79 (1952).
 6. Gunther P. and Holzapfel L. Z. Phys. Chem., **44B**, 374 (1939).
 7. Schwarz H. A. J. Am. Chem. Soc., **77**, 4960 (1955).
 8. Donaldson D. M. and Miller N. Rad. Res., **9**, 487 (1958).
 9. Hart E. J., Gordon S. and Hutchinson D. A. J. Am. Chem. Soc. **74**, 5548 (1952); **75**, 6165 (1953).
 10. Rigg T., Stein G. and Weiss J. Proc. Roy Soc., **A211**, 375 (1952).
 11. Hayakawa G. Proc. Phys. Math. Soc. Japan, **26**, 78 (1944).
 12. Niira K. J. Phys. Soc. Japan, **4**, 230 (1949).
 13. Horie T., Honda Y. and Nagura T. Busseiron Kenkyu, **23**, 18 (1950).
 14. Laidler K. J. J. Chem. Phys., **22**, 1740 (1954).
 15. Fiquet-Fayard F. and Moore F. J. chim. phys., **54**, 274 (1957).
 16. Haissinsky M. and Magat M. Compt. rend., **233**, 954 (1951).
 17. Ghormley J. A. Rad. Res., **5**, 247 (1956).
 18. Fricke H., Hart E. J. and Smith H. P. J. Chem. Phys., **6**, 229 (1938).
-

Г Л А В А IV

РЕАКЦИИ, ИНДУЦИРОВАННЫЕ γ -ИЗЛУЧЕНИЕМ В НЕКОТОРЫХ ПРОСТЫХ РАСТВОРАХ. ВЕЛИЧИНЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ И РАДИКАЛЬНЫХ ВЫХОДОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

Мы видели, что радиационная химия воды описывается числом радикалов \underline{H} и OH и молекул H_2 и H_2O_2 , образующихся на единицу поглощенной энергии излучения. Очевидно, определение этих четырех выходов является основой для количественного объяснения радиолитических превращений.

Изучен радиоллиз растворов ряда неорганических окислителей и восстановителей в $0,8N$ H_2SO_4 , включая стандартный ферросульфатный дозиметрический раствор. Для сравнения исследованы многие другие растворы в кислоте той же концентрации. Некоторые авторы в этих исследованиях использовали рентгеновые лучи различной энергии. Это обстоятельство затрудняло интерпретацию результатов, поскольку выходы продуктов разложения воды зависят от энергии этого вида излучения. Недавно в различных лабораториях в связи с широким применением источников γ -излучения Co^{60} проведена серия определений выходов многих реакций, что позволило получить надежные значения выходов продуктов разложения воды для этого вида радиации. Хотя наиболее надежно определены выходы в $0,8N$ H_2SO_4 , найдены также выходы и для нейтральной воды и растворов промежуточной кислотности. На величины радикальных выходов заметно влияет изменение pH.

Выходы радиационных реакций выражаются числом молекул, испытывающих превращения при поглощении системой 100 эв энергии. Для их обозначения используется символ G . В настоящей книге наблюдаемый выход образования вещества под действием излучения обозначается буквой G с формулой вещества в круглых скобках: $G(H_2O_2)$. Выходы веществ, образующихся первоначально из воды, обозначаются символом G с формулой вещества в подстрочном индексе. $G(H_2O_2)$ представляет собой реальное количество перекиси водорода, образующейся в результате реакции

и определяемой в растворе после облучения методами химического анализа, тогда как $G_{H_2O_2}$ есть количество перекиси водорода, которая образуется непосредственно из воды под действием излучения. Часто $G(H_2O_2)$ меньше $G_{H_2O_2}$, поскольку перекись водорода, образующаяся из воды, обычно частично или полностью разлагается в результате реакции с радикалами. Однако если в растворе присутствует кислород, то перекись может образоваться за счет восстановления O_2 , так что $G(H_2O_2)$ становится значительно больше $G_{H_2O_2}$.

Четыре величины — G_H , G_{OH} , G_{H_2} и $G_{H_2O_2}$ — связаны уравнением материального баланса

$$G_H + 2G_{H_2} = G_{OH} + 2G_{H_2O_2},$$

так что лишь три параметра из четырех являются независимыми. Поэтому в расчетах часто удобно использовать такие обозначения, которые включают только три константы. В научной литературе известно несколько типов подобных обозначений. В системе, применявшейся в Брукхейвенской национальной лаборатории (США), G_{H_2} обозначается как F , $G_{H_2O_2}$, который для большинства видов излучения больше G_{H_2} , приравнивается к $F + E$ и G_{OH} обозначается через R . Из уравнения материального баланса видно, что $G_H = R + 2E$. Хотя эта система обозначений с тремя константами и более удобна для расчетов, более наглядна и понятна система с четырьмя константами. Поэтому она и будет в основном использоваться в настоящей книге.

ВЫХОД ВОДОРОДА

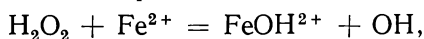
Наиболее прямым методом определен G_{H_2} . Хотя в чистой воде или растворах инертных веществ молекулярный водород подвергается воздействию радикалов OH и превращается в воду, добавление любого из растворенных веществ, подобных бромиду, нитриту или солям меди, которые реагируют с радикалами OH , защищает водород от этого воздействия. Во всех таких растворах измеренный выход водорода $G(H_2)$ равен G_{H_2} . Для γ -лучей $G_{H_2} = 0,45$ как в нейтральном [1], так и в кислом [2] растворах. Сделанные ранее [3] выводы о том, что G_{H_2} несколько меньше в кислых растворах, чем в нейтральных, ошибочны, поскольку измерения в кислых растворах производились в присутствии кислорода или других окислителей, которые немного снижают выход водорода вследствие процесса акцептирования.

В предыдущей главе было сказано, что увеличение концентрации реакционноспособного растворенного вещества вызывает уменьшение молекулярного выхода при соответствующем возрастании радикальных выходов. Данное явление обусловлено конкуренцией реакций растворенных веществ с обычными процессами рекомбинации в шпорах. Значения выходов, которые обсуждаются в этой главе, в действительности представляют собой

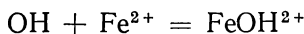
предельные значения. Они получены путем экстраполяции величин выходов при различных концентрациях растворенного вещества до его нулевой концентрации. Для некоторых растворенных веществ, подобных ионам Fe^{2+} , которые реагируют с радикалами не слишком быстро, значения выходов продуктов разложения воды, найденные для миллимолярных растворов, почти идентичны с экстраполированными величинами. Однако в случае таких весьма реакционноспособных веществ, как кислород, уменьшение выхода может быть заметно при 10^{-4} М концентрации. Нереакционноспособные нейтральные соли типа Na_2SO_4 не оказывают влияния на G_{H_2} даже при таких высоких концентрациях, как 2 М [4].

ОКИСЛЕНИЕ ФЕРРОСУЛЬФАТА: ВЫХОД АТОМАРНОГО ВОДОРОДА

Величину G_{H} мы можем определить из выхода окисления ферросульфата. В этой системе, когда концентрация ионов Fe^{2+} равна миллимолярной или превышает ее, образующаяся перекись водорода окисляет железо по реакции



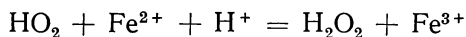
за которой немедленно следует реакция



В этом растворе, а часто и в других подобных растворах ионы данного окислительного состояния могут существовать в нескольких комплексных или гидролизированных формах, находящихся в равновесии одна с другой. Для того чтобы указать окислительное состояние, можно использовать формулу одной из этих форм. Так, в вышеприведенном уравнении железо окисляется из двухвалентного в трехвалентное. Трехвалентное железо записано в виде продукта первой ступени гидролиза FeOH^{2+} , который является доминирующей формой при обычных значениях рН. Однако с равным успехом продукт реакции можно записать в виде Fe^{3+} или FeSO_4^+ .

Окисление Fe^{2+} перекисью водорода является реакцией второго порядка с константой скорости около 56 л/моль·сек при комнатной температуре [5]. Тогда, если концентрация ионов Fe^{2+} равна 10^{-3} М, то перекись, образующаяся в растворе, имеет среднюю продолжительность существования примерно 18 сек. Большинство экспериментов с использованием γ -излучения длится многие минуты или часы. Поэтому данная реакция за время облучения полностью закончится и каждая молекула перекиси водорода, возникшей в растворе, окислит два иона Fe^{2+} .

Атомы Н будут взаимодействовать с присутствующим кислородом, образуя радикалы HO_2 , которые окисляют Fe^{2+} :



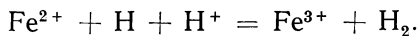
Возникшая в результате этой реакции H_2O_2 затем окислит дополнительно два иона Fe^{2+} . Таким образом, каждый атом Н обуславливает окисление трех ионов Fe^{2+} . Каждый радикал ОН будет окислять по одному иону Fe^{2+} . Поэтому общее количество окисленных молекул Fe^{2+} равно

$$G(\text{Fe}^{3+}) = 2G_{\text{H}_2\text{O}_2} + 3G_{\text{H}} + G_{\text{ОН}} = 15,5.$$

Подставляя уравнение материального баланса в это выражение, получаем, что выход $G(\text{Fe}^{3+})$ равен $2G_{\text{H}_2} + 4G_{\text{H}}$. Поскольку $G_{\text{H}_2} = 0,45$, то $G_{\text{H}} = 3,65$.

Выход ионов Fe^{3+} зависит лишь от общего числа атомов Н, образующихся из воды, и от доли атомов Н, рекомбинирующих друг с другом с образованием H_2 , и не зависит от доли радикалов ОН, рекомбинирующих в H_2O_2 . Действительно, из записанного выше механизма окисления Fe^{2+} видно, что каждый радикал ОН независимо от того, является ли он свободным или вступившим в рекомбинацию с другим радикалом ОН и реагирующим с Fe^{2+} в виде H_2O_2 , окисляет одну молекулу Fe^{2+} . Зависимость выхода Fe^{3+} лишь от G_{H} и G_{H_2} можно более наглядно продемонстрировать при использовании системы обозначений выходов с тремя константами. В этой системе $2G_{\text{H}_2\text{O}_2} + G_{\text{ОН}} + 3G_{\text{H}}$ равно $2F + 2E + R + 3(R + 2E)$ или $2F + 4R + 8E$, или $2F + 4(R + 2E)$, или $2G_{\text{H}_2} + 4G_{\text{H}}$, т. е. $G(\text{Fe}^{3+})$ зависит только от G_{H} и G_{H_2} .

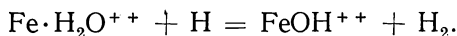
Выход окисленного железа в деаэрированных растворах ферросульфата, согласно последним данным [6, 7], равен 8,2, причем отношение выходов в растворе, насыщенном воздухом, и деаэрированном растворе равно 1,9. Исходя из соображений материального баланса, окисление Fe^{2+} должно сопровождаться восстановлением воды до газообразного водорода. Действительно, наблюдается возникновение эквивалентного количества газообразного водорода — $G_{\text{H}_2} = 4,1$. Чтобы объяснить такой выход водорода, Ригг, Штейн и Вейс [8] предположили, что атом Н в кислом растворе может действовать как в качестве восстановителя, так и в качестве окислителя и, следовательно, может окислять Fe^{2+} до Fe^{3+} , причем общая реакция записывается в следующем виде:



Указанные авторы предположили далее, что механизм этого необычного окисления включает образование в кислой среде иона H_2^+ , который, по-видимому, является более сильным окислителем, чем сам Н. Этот механизм не есть единственно возможный *. Атом Н может отнять электрон непосредственно у иона

* В работе Шубина и Долина получены результаты, которые рассматриваются как доказательство участия в процессе окисления ионов Fe^{2+} частицы H_2^+ [«Докл. АН СССР», 138, 169 (1961); 139, 154 (1961)]. — Прим. ред.

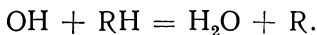
Fe^{2+} , при этом возникает ион H^- . Возникший гидрид-ион сразу же взаимодействует с водой, образуя H_2 . Более вероятно, как это предположил Харт [9], реакция с участием воды в гидратной оболочке иона Fe^{2+} . Эта реакция может быть записана так:



Независимо от того, какая реакция в действительности протекает, можно утверждать, что ионы Fe^{2+} в таких растворах окисляются как H , так и OH (конечно, и H_2O_2) и что выход окисленного железа $G(\text{Fe}^{3+}) = 2G_{\text{H}_2\text{O}_2} + G_{\text{OH}} + G_{\text{H}}$ или $2G_{\text{H}_2} + 2G_{\text{H}}$. Учитывая приведенные выше значения G_{H} и G_{H_2} , получаем, что выход Fe^{3+} в деаэрированном растворе равен 8,2. Это находится в соответствии с экспериментальными данными.

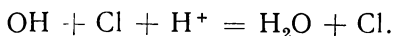
Возможность окисления ионов Fe^{2+} атомами H была показана с помощью специальных экспериментов [9, 10]. В этих экспериментах газообразный водород, который был частично превращен в атомарный в результате электрического разряда, барботировался через раствор ферросульфата. Наблюдавшееся окисление железа было обусловлено атомарным водородом. Согласно Коульсону [11], H_2^+ энергетически устойчив в кислых растворах.

Приведенный механизм окисления ферросульфата под действием ионизирующего излучения в настоящее время является общепринятым. Однако, прежде чем эта реакция была объяснена, было выполнено много различных исследований и выдвинут ряд гипотез относительно ее механизма. До недавнего времени главная трудность заключалась в необходимости приготовления растворов, совершенно не содержащих органических примесей. Как отмечалось в гл. II, эту трудность удалось преодолеть путем повторной перегонки используемой воды и предварительного облучения реакционных сосудов или ячеек с целью разрушения какой-либо пленки органической природы, которая может быть на стекле. Влияние органических веществ состоит в уменьшении выхода окисленного железа в деаэрированном растворе и увеличении выхода в растворе, насыщенном воздухом. В обоих случаях эффект, по-видимому, объясняется реакцией радикалов OH с молекулами органических веществ:



В отсутствие воздуха органические радикалы R в основном восстанавливают ионы Fe^{3+} , а не окисляют ионы Fe^{2+} . В результате радикал-окислитель (OH) превращается в радикал-восстановитель (R). В присутствии кислорода органический радикал реагирует с O_2 , образуя радикал RO_2 . Последний может или гидролизаться до HO_2 , или реагировать с ионами Fe^{2+} , образуя трехвалентное железо и перекись водорода, которая затем окисляет еще два иона Fe^{2+} . Говоря другими словами, радикал OH , который может окислить лишь один ион Fe^{2+} , превращается в радикал, способный окислить три иона Fe^{2+} . Поскольку органические

примеси оказывают противоположное влияние на растворы, насыщенные воздухом, и деаэрированные растворы, то отношение двух выходов весьма сильно изменяется в присутствии этих примесей. Влияние примесей может быть полностью исключено добавлением к раствору $10^{-3} M$ хлорид-ионов. Можно считать, что в кислой среде хлорид-ион реагирует с радикалом $\text{OH}\cdot$:



Образующиеся атомы хлора, по-видимому, окисляют ионы Fe^{2+} быстрее, чем молекулы органических веществ. Следовательно, в присутствии хлорид-ионов $G(\text{Fe}^{3+})$ является постоянной величиной, так как каждый радикал $\text{OH}\cdot$ окисляет один ион Fe^{2+} независимо от наличия в растворе органических примесей. При соблюдении соответствующих мер предосторожности надежные данные получены почти каждым исследователем, работающим в этой области, и приведенный выше механизм в настоящее время является общепризнанным.

Проскурнин [12], видимо, получил некоторые данные, которые противоречат рассматриваемому механизму. Его работа посвящена в основном исследованию радиолиза довольно концентрированных растворов. Он считает, что, хотя в разбавленных растворах некоторая часть возбужденных излучением молекул воды не принимает участия в химических реакциях, в концентрированных растворах возбужденные молекулы могут вызвать химические превращения растворенных веществ. Высокие выходы радиолиза он объясняет дополнительным участием этих молекул в радиационных реакциях. Этой причиной обусловлены, по его мнению, высокие выходы, отмеченные в растворах ферросульфата в присутствии органических веществ. Автор настоящей книги считает, что Проскурнин, возможно, прав, предполагая важную роль возбужденных молекул воды в радиолизе концентрированных растворов. В следующей главе будет показано, что эта идея, по-видимому, подтверждается характером зависимости молекулярных выходов от вида излучения. Однако в разбавленных растворах выходы окисления железа при различных условиях, включая присутствие органических веществ, хорошо согласуются с величинами молекулярных и радикальных выходов, приведенными выше.

Рассматриваемая схема реакций подтверждается радиационно-химическим поведением растворов ферросульфата при очень низких концентрациях (от 10^{-4} до $10^{-6} M$). В этих растворах реакция Fe^{2+} с H_2O_2 становится настолько медленной, что H_2O_2 остается после облучения и ее присутствие проявляется в медленном окислении ионов Fe^{2+} после прекращения облучения. Количественно исследовав эту медленную реакцию в деаэрированном растворе, Дейнтон и Сэттон [13] измерили молекулярный выход перекиси $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$. Аналогичное исследование постэффекта в раство-

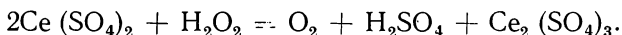
рах, насыщенных воздухом, позволило определить сумму $G_{\text{H}_2\text{O}_2} + G_{\text{H}}$. Работать с такими низкими концентрациями чрезвычайно трудно. Тем не менее Дейнтону и Сэттону удалось независимым методом определить величину $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ СУЛЬФАТА ОКСИ ЦЕРИЯ:

ВЫХОДЫ OH и H_2O_2

Исследуя восстановление растворов сульфата Ce^{4+} под действием излучения, можно более точно определить $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$ и G_{OH} . Выход для этой системы много ниже, чем для растворов ферросульфата. По последним данным [14], наиболее точное значение $G(\text{Ce}^{3+})$ для γ -лучей равно 2,34. Выход здесь также сильно зависит от присутствия весьма малых количеств примесей. Воспроизводимые результаты можно получить лишь в том случае, если для приготовления растворов использована тщательно очищенная вода, если исходные растворы сульфата Ce^{4+} разбавлены не водой, а раствором серной кислоты с добавкой небольшого количества сульфата Ce^{4+} для окисления примесей и, наконец, если реакционные сосуды или ячейки тщательно обработаны паром и предварительно облучены. Как и для других систем, воспроизводимость результатов достигается гораздо легче, если вместо γ -лучей используются потоки заряженных частиц, так как в этом случае облучению подвергается непосредственно лишь очень небольшая часть площади стенок сосуда или ячейки. Для получения воспроизводимых результатов, по-видимому, необходимо также наличие в растворе ничтожно малых количеств продукта реакции — ионов Ce^{3+} . Сульфат Ce^{4+} быстро восстанавливается перекисью водорода. Однако наблюдающийся выход слишком велик, чтобы его можно было объяснить лишь величиной молекулярного выхода перекиси водорода, и слишком мал, если принять, что атомы Н полностью участвуют в восстановлении. Подобно растворам ферросульфата, выход восстановления Ce^{4+} не зависит от концентрации раствора при изменении ее по крайней мере в 100 раз. Это указывает на то, что в растворе нет каких-либо веществ, способных активно конкурировать с ионами Ce^{4+} за атомы Н.

Автор этой книги одним из первых [15] отметил, что выходы G_{H} и G_{OH} несколько отличаются друг от друга и что из величины выхода радиолитического восстановления сульфата Ce^{4+} и других окислителей можно непосредственно получить величину этой разницы, а также значение молекулярного выхода перекиси водорода $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$. Согласно этой гипотезе, каждый атом Н восстанавливает один ион Ce^{4+} до Ce^{3+} , тогда как каждый радикал OH , которому не с чем реагировать, кроме Ce^{3+} , обратно окисляет ион Ce^{3+} до Ce^{4+} . Перекись водорода восстанавливает ионы Ce^{4+} по общеизвестной реакции



Отсюда выход восстановления Ce^{4+} равен

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

По этой гипотезе все радикалы OH участвуют в окислении ионов Ce^{3+} и не реагируют с молекулярным водородом. Это и наблюдается на опыте. Было найдено, что в рассматриваемой системе газообразный водород образуется в количестве, соответствующем G_{H_2} [16].

Гипотеза была полностью подтверждена опытами Мастерса и Челленджера [17] по обмену радиоактивным церием между Ce^{4+} и Ce^{3+} в сернокислых растворах. Подобно другим исследователям, они нашли, что если радиоактивная соль Ce^{3+} смешивается с сульфатом Ce^{4+} и оставляется стоять в течение некоторого времени, то в ионах Ce^{4+} вследствие самопроизвольного электронного обмена между ионами рассматриваемых валентных состояний появляется радиоактивность. Под действием интенсивных γ -или β -излучений скорость обмена возрастает. Выход обмена на 100 эв поглощенной энергии излучения за вычетом величины обмена в результате самопроизвольной реакции, как было найдено, равен примерно 3. Это точно соответствует тому значению, которое можно было ожидать, если допустить, что каждый радикал OH окисляет ион трехвалентного церия до четырехвалентного.

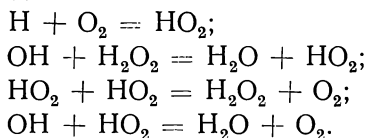
Для растворов других окислителей выход восстановленных эквивалентов равен выходу восстановления ионов Ce^{4+} [18]. Так, при облучении растворов ионов бихромата образуется трехвалентный хром. Выход, выраженный числом молекул на 100 эв, точно равен одной трети выхода трехвалентного церия, образующегося при действии того же вида излучения. Поскольку восстановление 1 моля соли хрома соответствует восстановлению трех эквивалентов, то число эквивалентов хрома равно числу эквивалентов церия. Механизм, по-видимому, включает реакции последовательного восстановления шестивалентного хрома до пяти-, четырех- и, наконец, трехвалентного. Хотя на каждой стадии этого процесса происходит, по всей вероятности, обратное окисление радикалами OH , перекись водорода окисляется до кислорода промежуточными валентными состояниями хрома. Трехвалентный таллий и трехвалентный кобальт также восстанавливаются под действием γ -лучей с тем же выходом, если он выражен в эквивалентах.

Если к раствору достаточно высокой концентрации добавлен восстановитель, самопроизвольно не реагирующий с ионами Ce^{4+} , то он успешно конкурирует с ионами Ce^{3+} за радикалы OH , и общий выход восстановления церия по этой причине возрастает. Как было показано Сворским [19], такое влияние оказывают ионы одновалентного таллия. В этом случае радикалы OH , по-видимому, окисляют ионы Tl^+ до неустойчивых двухвалентных ионов, которые сразу же окисляются ионами Ce^{4+} до стабильного трехвалентного таллия. Ионы Ce^{4+} при этом восстанавливаются.

Следовательно, добавление ионов Tl^+ обуславливает превращение радикала OH из радикала-окислителя в радикал-восстановитель. При достаточно высокой концентрации ионов Tl^+ каждый образующийся радикал должен восстановить по одному иону Ce^{4+} и общий выход должен быть $2G_{H_2O_2} + G_H + G_{OH}$, т. е. равен выходу окисления ферросульфата в дезаэрированном растворе. Сворский нашел предельное значение выхода — примерно 7,9 (ожидаемое значение 8,2). Точно такой же выход был получен при добавлении ионов Tl^+ к раствору бихромата [20], если, конечно, выход восстановления бихромата измеряется в эквивалентах, а не в молях. Если раствор сульфата окиси церия насытить водородом или окисью углерода, то выход возрастает до 4,7 [21], но не до 8. Вероятно, предельное значение выхода может быть достигнуто при высоких давлениях этих или других газов, являющихся восстановителями.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА

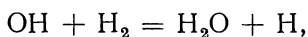
Более общий интерес представляют растворы кислорода (или воздуха) в кислоте. Их поведение аналогично поведению растворов сульфата окиси церия [15]. Продуктом восстановления кислорода является перекись водорода. Атомы H должны восстанавливать кислород до радикала HO_2 , который в отсутствие другой возможной реакции реагирует с другим радикалом HO_2 , образуя одну молекулу H_2O_2 и регенерируя одну молекулу кислорода. Радикал OH должен обратно окислять одну молекулу H_2O_2 до HO_2 . Если концентрация H_2O_2 очень низка, что наблюдается в начальной стадии реакции, то радикал OH может непосредственно взаимодействовать с радикалом HO_2 , окисляя его обратно до кислорода:



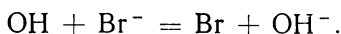
Отсюда каждый атом H обуславливает восстановление одного эквивалента кислорода до половины молекулы перекиси водорода, в то время как каждый радикал OH осуществляет действие, обратное действию атома H . Поэтому выход перекиси равен

$$G(H_2O_2) = G_{H_2O_2} + 1/2 [G_H - G_{OH}].$$

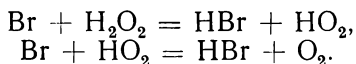
Это точно соответствует половине выхода восстановления ионов Ce^{4+} . Если выход перекиси выражен в эквивалентах, то он точно равен выходу восстановления церия, так как каждый моль H_2O_2 соответствует двум восстановительным эквивалентам. Молекулярный водород, образующийся в результате этой реакции, усложняет картину, поскольку он конкурирует с перекисью за радикалы OH :



что приводит к возрастанию выхода перекиси. Чтобы избежать этой ошибки при определении $G(\text{H}_2\text{O}_2)$, Сворский [22] добавлял к раствору весьма малое количество бромид-ионов. Эти реакционно-способные ионы захватывают все радикалы OH и в результате превращаются в атомы Br :



Атомы Br не реагируют с H_2 , но, очевидно, подобно радикалам OH могут окислить либо H_2O_2 , либо HO_2 :



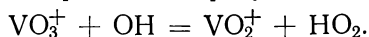
Сворский нашел, что выход образования H_2O_2 в $0,8 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ в присутствии малых количеств бромид равен 1,17, т. е. точно половине выхода восстановления ионов Ce^{4+} . Эта величина была принята равной $G_{\text{H}_2\text{O}_2} + 1/2 [G_{\text{H}} - G_{\text{OH}}]$, или $F + 2E$ в системе обозначений с тремя константами. Учитывая приведенные выше результаты, получаем для γ -излучения следующие значения выходов в $0,8 \text{ N H}_2\text{SO}_4$: $G_{\text{H}} = 3,65$; $G_{\text{OH}} = 2,95$; $G_{\text{H}_2} = 0,45$ и $G_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,8$, или в системе обозначений с тремя константами: $F = 0,45$; $R = 2,95$ и $E = 0,35$ (с возможными ошибками около 3%). Недавнее повторное определение [2] полностью подтвердило эти значения.

ВАНАДИЕВАЯ СИСТЕМА

Значения выходов, приведенные выше, соответствуют величинам выходов, обнаруженным при исследовании многих других систем, рассматриваемых в последующих главах. Однако одна из этих систем будет описана в этой главе. При ее изучении были получены значения всех выходов продуктов разложения воды в сернокислых растворах с помощью системы уравнений, полностью отличающихся от уравнений для ферросульфата и сульфата Ce^{4+} . Эта система, представляющая собой растворы солей четырех- и пентавалентного ванадия, была изучена Пюшо и Феррадини [23, 24]. Ион пентавалентного ванадия VO_2^+ быстро реагирует с перекисью водорода, образуя надванадиевую кислоту, которая может существовать в растворе в форме VO_3^+ :



По-видимому, реакция радикала OH с ионом VO_3^+ протекает так, как если бы ион VO_3^+ был просто продуктом присоединения H_2O_2 к VO_2^+ . В результате реакции образуется HO_2 :

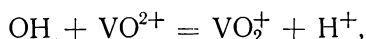


Поскольку VO_2^+ является довольно сильным окислителем, он количественно восстанавливается HO_2 до четырехвалентного состояния:



Поэтому в растворе, содержащем значительное количество VO_2^+ и мало VO_3^+ и насыщенном воздухом или кислородом, каждый атом Н и каждый радикал ОН превращаются в HO_2 ; выход образования четырехвалентного ванадия $G(\text{VO}^{2+}) = G_{\text{H}} + G_{\text{ОН}} = 6,5$, а выход исчезновения надванадиевой кислоты $G(-\text{VO}_3^+) = G_{\text{ОН}} - G_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,9$.

Если к раствору первоначально добавлен четырехвалентный ванадий в значительном количестве (0,02M), то все радикалы ОН окисляют VO_2^+ до VO_3^+ :



в то время как в отсутствие воздуха атомы Н восстанавливают ионы пятивалентного ванадия:



Тогда каждая молекула H_2O_2 реагирует с VO_2^+ , образуя VO_3^+ . Поэтому выход исчезновения пятивалентного ванадия, который наиболее легко измерить спектрофотометрически, равен

$$G(-\text{VO}_3^+) = G_{\text{H}} - G_{\text{ОН}} + G_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,8.$$

Если в растворе первоначально содержится пятивалентный ванадий, то надванадиевая кислота образуется лишь до достижения небольшой стационарной концентрации, при этом главной реакцией является восстановление до VO_2^+ . Это говорит о том, что радикалы ОН взаимодействуют с надванадиевой кислотой по реакции, приведенной выше. Отсюда следует, что каждая молекула H_2O_2 расходует один радикал ОН с суммарным образованием одного иона VO_2^+ . Каждый атом Н восстанавливает один ион VO_2^+ , так что первоначально должно восстановиться $G_{\text{H}} + G_{\text{H}_2\text{O}_2}$ молекул VO_2^+ . Остающиеся радикалы ОН (в количестве $G_{\text{ОН}} - G_{\text{H}_2\text{O}_2}$), поскольку отсутствует какая-либо другая реакция, обратно окисляют VO_2^+ до VO_3^+ . Поэтому общий выход восстановления VO_2^+ равен

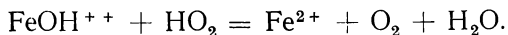
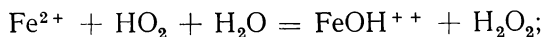
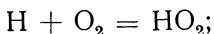
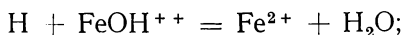
$$\begin{aligned} G(\text{VO}_2^+) &= G_{\text{H}} + G_{\text{H}_2\text{O}_2} - [G_{\text{ОН}} - G_{\text{H}_2\text{O}_2}] = \\ &= G_{\text{H}} - G_{\text{ОН}} + 2G_{\text{H}_2\text{O}_2}, \end{aligned}$$

т. е. $G(\text{VO}_2^+)$ должен быть точно таким же, как выход восстановления сульфата окиси церия или бихромат-ионов. Действительно, Пюшо обнаружил выход, равный 2,7, который лишь несколько выше, чем недавно полученные в американских лабораториях значения $G(\text{Ce}^{3+})$. В этом случае было найдено, что выход кислорода, который непосредственно дает величину $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$, равен 0,9, в то время как выход газообразного водорода составлял 0,45 и был принят за меру G_{H} . Эти величины согласуются со значениями,

которые можно было ожидать на основе измерений выходов окисления и восстановления ванадия в различных растворах. Окончательные значения выходов, полученные при исследовании ванадиевой системы, следующие: $G_H = 3,7$; $G_{OH} = 2,8$; $G_{H_2} = 0,45$ и $G_{H_2O_2} = 0,90$. Как видно, они хорошо согласуются с приведенными выше стандартными значениями, полученными при изучении цериевой и ферросульфатной систем. Исключение составляет лишь $G_{H_2O_2}$, который в случае ванадиевой системы несколько выше. Это различие непосредственно обусловлено некоторым несоответствием сообщенных выходов восстановления ионов Ce^{4+} или $Cr_2O_7^{2-}$, с одной стороны, и VO_2^+ , с другой.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОТЫ

Для определения влияния величины рН на выход разложения воды возможно исследовать те же реакции, но при более низких концентрациях кислоты. Однако диапазон исследованных величин рН ограничен образованием осадков гидроокисей металлов при понижении кислотности. Так, трехвалентное железо, образующееся в результате окисления ферросульфата, осаждается при $pH=3$, что, очевидно, мешает определениям. Другое явление, осложняющее картину в частном случае ферросульфатного раствора, состоит в том, что в $0,8N$ H_2SO_4 вторичные реакции с участием ионов Fe^{3+} играют малую роль, тогда как при уменьшении концентрации кислоты их роль значительно возрастает. Для более разбавленной кислоты кривая, выражающая зависимость количества окисленного железа от дозы, не является прямой линией, так как скорость окисления уменьшается по мере протекания процесса. В результате детального изучения зависимости выхода от концентрации ионов Fe^{3+} и кислорода было обнаружено [7, 25, 26], что уменьшение скорости обусловлено двумя различными эффектами: во-первых, конкуренцией между ионами Fe^{3+} и кислородом за атомы Н и, во-вторых, конкуренцией между ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} за радикалы HO_2 , образующиеся в результате реакции атомов Н с кислородом:



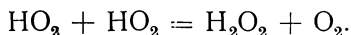
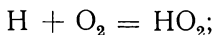
Причина этой зависимости от рН, по-видимому, заключается в образовании гидролизованного иона $FeOH^{2+}$, который, вероятно, реагирует с радикалами-восстановителями значительно быстрее, чем ион $FeSO_4^+$, являющийся основной частицей при более высокой концентрации кислоты. При наличии таких обратных реакций важно знать форму кривой. В этом случае путем экстраполяции подобных кривых можно получить начальный выход, а отсюда

и величину G_H при различных значениях pH. В результате аналогичных исследований дезаэрированных растворов были получены независимые значения G_H , которые хорошо согласуются со значениями, найденными для растворов, насыщенных воздухом. Подобное исследование окисления феррохлорида в соляной кислоте [27] показало, что в этой системе обратные реакции ионов Fe^{+} имеют гораздо большее значение, чем в сульфатных растворах. Если учесть обратные реакции, то начальные выходы, а отсюда и значения G_H при одной и той же величине pH одинаковы как для хлоридных, так и для сульфатных растворов.

Аллен, Хоген и Ротшильд [25], а также Шварц [27] сообщили, что добавка нейтральных солей к растворам не оказывает никакого влияния на выход, если величина pH остается неизменной. Однако Гилат и Штейн [28] обнаружили некоторое влияние добавленной соли. Правда, это влияние мало по сравнению с влиянием pH.

ВЫХОДЫ В НЕЙТРАЛЬНОМ РАСТВОРЕ

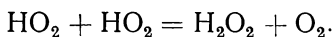
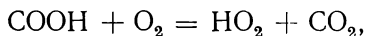
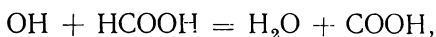
Реакции окисления или восстановления растворов ионов металлов невозможно использовать с целью определения выходов разложения воды при еще более низкой кислотности. Однако выход водорода, как это уже отмечалось, можно легко определить при любом pH. Было показано, что $G_{H_2} = 0,45$ независимо от pH. Выход перекиси водорода в воде, насыщенной воздухом или кислородом, также был определен как в кислой, так и в нейтральной средах. Он дает величину $1/2 (G_H - G_{OH}) + G_{H_2O_2}$ или $2G_{H_2O_2} - G_{H_2}$ (или $F + 2E$), из которой можно найти $G_{H_2O_2}$. Для определения значений радикальных выходов необходимо было найти другую реакцию. Такая реакция была открыта Хоханаделем [39]. Он обнаружил, что в воде, содержащей как растворенный водород, так и кислород, при действии γ -лучей образуется перекись водорода с выходом $G(H_2O_2) = 3,2$, не зависящим от концентрации растворенных газов в довольно широком диапазоне. Это говорит о том, что все радикалы OH реагируют с растворенным H_2 . Образующийся в результате этой реакции атомарный водород, а также атомарный водород, образовавшийся при разложении воды, взаимодействуют с кислородом, давая радикалы HO_2 , которые затем рекомбинируют с образованием перекиси водорода:



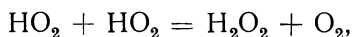
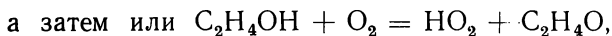
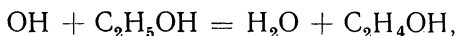
Отсюда следует, что каждый свободный радикал, возникающий в этой системе, должен образовывать половину молекулы перекиси водорода. Учитывая также молекулярный выход перекиси, получаем $G(H_2O_2) = 1/2 (G_H + G_{OH}) + G_{H_2O_2}$, или $G_H + G_{H_2}$ (или $F + R + 2E$). В более поздней работе Берра [30] был под-

твержден выход, равный 3,2. Однако в этой работе было также показано, что в рассматриваемой системе выход несколько зависит от концентрации H_2 .

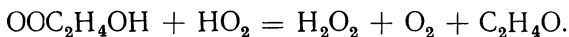
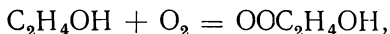
Наряду с этим в ряде работ, посвященных исследованию систем, содержащих растворенный кислород и некоторые простые органические вещества, было обнаружено, что выход перекиси водорода близок к 3,2, хотя он и несколько выше. Когда в растворе присутствует достаточное количество кислорода, все атомы H реагируют с O_2 , тогда как радикалы OH взаимодействуют с органическим веществом. Образующийся органический радикал затем вступает в реакцию с кислородом, давая либо непосредственно HO_2 , либо, возможно, радикал RO_2 , который в дальнейшем ведет себя аналогично HO_2 . Так, для растворов муравьиной кислоты — наиболее детально изученной системы этого вида — имеем [31]:



Очевидно, эта система точно эквивалентна системе водород—кислород, за исключением того, что, кроме H_2O_2 , образуется CO_2 . При использовании этилового спирта [32] наряду с H_2O_2 возникает ацетальдегид. Механизм должен быть следующим:

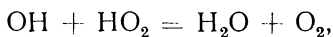


или



В любом случае результат одинаков, и выход перекиси водорода должен быть таким же, как в системе водород—кислород. В действительности выходы, определенные в органических системах, по-видимому, несколько выше.

Согласно последним данным [33], $G(H_2O_2) = 3,54$ при действии γ -излучения на растворы как этилового спирта, так и молочной кислоты, насыщенные кислородом. Исследования, проведенные с использованием циклотронных пучков, дающих высокую локальную интенсивность или скорость ввода энергии в раствор, показали, что в растворе водорода и кислорода выход перекиси водорода уменьшается при увеличении интенсивности. Однако для раствора спирта и кислорода никакого подобного эффекта не наблюдается. По-видимому, наиболее важную роль играет реакция



поскольку среди радикалов самую высокую концентрацию имеют радикалы HO_2 , а концентрация H_2 — другого вещества, реагирующего с радикалами OH — равна лишь $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$. В растворах спирта концентрация составляет 10^{-2}M и выше. Поэтому все радикалы OH взаимодействуют со спиртом. Выход в растворах водорода и кислорода, возможно, занижен вследствие реакции OH с HO_2 даже в случае менее интенсивного γ -излучения. Следовательно, для оценки G_{H} предпочтительнее использовать

более высокие выходы, сообщенные для растворов органических веществ. Необходимо помнить, что все эти значения относятся к растворам, насыщенным кислородом или по крайней мере воздухом, и что кислород является весьма активным акцептором атомов H . Действительно, значение G_{H_2} , как это было найдено Гормлеем и Хоха-надемом [34], уменьшается примерно на 0,05 при насыщении воды кислородом. Поэтому акцептированные атомы H будут включены в величину G_{H} , которая, следовательно, возрастает на 0,1, так что в присутствии кислорода $G_{\text{H}} + G_{\text{H}_2}$ увеличится на 0,05. Исходя из имеющихся в настоящее время данных относительно радиолиза нейтральной воды (рН от 5 до 7), наиболее реальное значение $G_{\text{H}} + G_{\text{H}_2}$, экстраполированное до нулевой концентрации кислорода, равно $3,5 \pm 0,15$. Поскольку $G_{\text{H}_2} = 0,45$, получаем $G_{\text{H}} = 2,9$.

Из величин выходов перекиси водорода в воде, насыщенной воздухом, можно найти $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$. Алленом и Холройдом [35] (после небольшой поправки, внесенной Алленом и Шварцем [36]) было найдено, что $G_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,71$. Тогда из уравнения материального баланса получаем $G_{\text{OH}} = 2,4$.

По-видимому, возможны более прямые методы определения G_{OH} . Однако в действительности они, вероятно, менее точны, чем метод определения по разнице, описанный выше. Так, выходы CO_2 из растворов формиата натрия и ацетальдегида из растворов спирта должны непосредственно дать величину G_{OH} . Однако

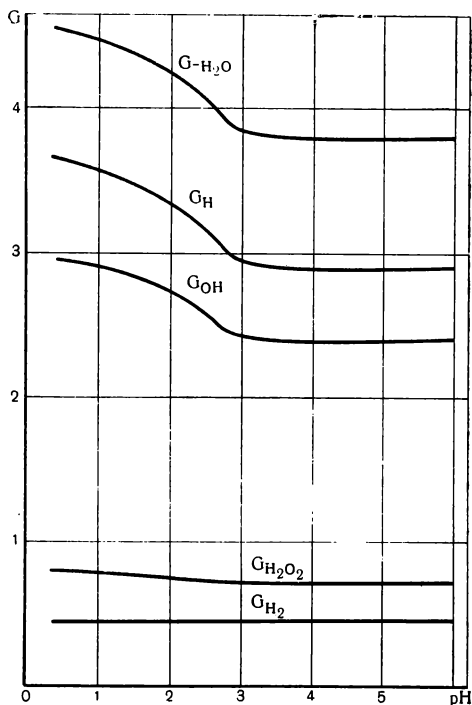


Рис. 6. Зависимость выходов разложения воды под действием γ -лучей от величины рН [18, 22, 31].

в обоих случаях сообщенные выходы, по всей вероятности, зависят от концентрации. Имеющиеся данные непригодны для соответствующей экстраполяции до нулевой концентрации акцептора. Кроме того, точность определений ниже, чем это желательно при проведении расчетов.

Было проведено [33] независимое определение $G_{H_2O_2}$ путем использования воды, меченной изотопом O^{18} . Растворы, содержащие кислород и спирт или молочную кислоту, подвергались воздействию γ -лучей, и в образующейся перекиси определялось содержание O^{18} . Поскольку лишь та часть перекиси, которая образуется в результате разложения воды, содержит O^{18} , то этим методом можно непосредственно определить $G_{H_2O_2}$. Измерения проводились при различных концентрациях растворенного вещества. Экстраполяция до нулевой концентрации акцептора дала значение $G_{H_2O_2} = 0,73 \pm 0,03$, которое находится в полном соответствии со значениями, приведенными выше.

На рис. 6 показана зависимость наиболее достоверных значений выходов разложения воды от pH в диапазоне от 0,4 до 6. К сожалению, соответствующих данных для нахождения этих значений для щелочных растворов нет.

ВЛИЯНИЕ ДРУГИХ ПАРАМЕТРОВ

Все измерения, описанные в этой главе, были проведены при температуре 20—25° С. Однако изменение температуры, по-видимому, оказывает очень малое влияние на величины выходов. Так, Шварц [37] показал, что в пределах экспериментальной ошибки выход окисления ферросульфата не зависит от температуры в диапазоне от 5 до 65° С. Неопубликованные данные, полученные Хоханаделем и сотр., показывают, что радикальные и молекулярные выходы вообще изменяются не более чем на 2% при возрастании температуры от точки замерзания воды до точки ее кипения.

Определялись также выходы в тяжелой воде D_2O . Точные результаты, экстраполированные до нулевой концентрации акцептора, доступны лишь для растворов в 0,8N H_2SO_4 . Сообщены следующие значения выходов [2]: $G_{D_2} = 0,38$; $G_{D_2O_2} = 0,81$; $G_D = 3,99$; $G_{OD} = 3,14$; $G_{-D_2O} = 4,75$. Радикальные выходы выше в тяжелой воде, тогда как молекулярные выходы изменяются лишь незначительно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schwarz H. A., Losee J. P., Jr., and Allen A. O. J. Am. Chem. Soc. **76**, 4693 (1954).
2. Mahlm an H. A. and Boyle J. W. J. Am. Chem. Soc., **80**, 773 (1958).
3. Аллен, В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955. Т. 7 — Ядерная химия и действие излучений». М., Госхимиздат, 1958, стр. 623.
4. Mahlm an H. A. J. Chem. Phys., **28**, 1256 (1958).
5. Dainton F. S. Rad. Res. Suppl., **1**, I (1959).
6. Barr N. F. and King C. G. J. Am. Chem. Soc., **78**, 303 (1956); **76**, 5565 (1954).

7. Allen A. O. and Rothschild W. G. Rad. Res., **7**, 591 (1957).
 8. Rigg T., Stein G. and Weiss J. Proc. Roy. Soc., **A211**, 375 (1952).
 9. Davis T. W., Gordon S. and Hart E. J. J. Am. Chem. Soc., **80**, 4487 (1958).
 10. Czapski G. and Stein G. Nature, **182**, 598 (1958); J. Phys. Chem. **63**, 850 (1959).
 11. Coulson C. A. J. Chem. Soc., 778 (1956).
 12. Чернова А. И., Орехов В. Д. и Проскурнин М. А. Труды I Все-союзного совещания по радиационной химии. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 55.
 13. Dainton F. S. and Sutton H. C. Trans. Farad. Soc., **49**, 1011 (1953).
 14. Barr N. F. and Schuler R. H. J. Phys. Chem. **63**, 808 (1959).
 15. Allen A. O. Rad. Res., **1**, 85 (1954).
 16. Johnson E. R. and Allen A. O. J. Am. Chem. Soc., **74**, 4147 (1952).
 17. Challenger G. E. and Masters B. J. J. Am. Chem. Soc., **77**, 1063 (1955); J. Phys. Chem., **59**, 1093 (1955).
 18. Lefort M. J. chim. phys., **54**, 782 (1957).
 19. Sworski T. J. Rad. Res., **4**, 483 (1956).
 20. Sworski T. J. J. Phys. Chem., **63**, 823 (1959).
 21. Johnson E. R. and Weiss J. J. Chem. Phys., **22**, 752 (1954).
 22. Sworski T. J. J. Am. Chem. Soc., **76**, 4687 (1954).
 23. Pucheault J. and Ferradini C. J. Chim. Phys., **54**, 659 (1957).
 24. Ferradini C. and Pucheault J. J. Chim. Phys., **55**, 772 (1958); Rad. Res., **9**, 168 (1958).
 25. Allen A. O., Hogan V. D. and Rothschild W. G. Rad. Res., **7**, 603 (1957).
 26. Rothschild W. G. and Allen A. O. Rad. Res., **8**, 101 (1958).
 27. Schwarz H. A. J. Am. Chem. Soc., **79**, 534 (1957).
 28. Gilat Y. and Stein G. Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva (1958), **29**, 43.
 29. Hochanadel C. J. J. Phys. Chem., **56**, 587 (1952).
 30. Barr N. F. and Allen A. O. J. Phys. Chem., **63**, 928 (1959).
 31. Hart E. J. J. Phys. Chem., **56**, 594 (1952).
 32. Jayson G. G., Scholes G. and Weiss J. J. Chem. Soc., 1358 (1957).
 33. Backhurst J. D., Johnson G. R. A., Scholes G. and Weiss J. Nature, **183**, 176 (1959).
 34. Ghormley J. A. and Hochanadel C. J. Rad. Res., **3**, 227 (1955).
 35. Allen A. O. and Holroyd R. A. J. Am. Chem. Soc., **77**, 5852 (1955).
 36. Allen A. O. and Schwarz H. A. Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva (1958), **29**, 30.
 37. Schwarz H. A. J. Am. Chem. Soc., **76**, 1587 (1954).
-

ГЛАВА V

ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ И РАДИКАЛЬНЫХ ВЫХОДОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВИДА ИЗЛУЧЕНИЯ И КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА

ДАННЫЕ ПО ДЕЙСТВИЮ α -ЛУЧЕЙ

Наблюдение, что вода быстро разлагается под действием α -лучей, относится к первым дням открытия явления радиоактивности. Первые исследователи [1] отметили, что количество молекул воды, разложившихся на водород и кислород, было того же порядка, что и число ионов, возникающих в воздухе при действии α -лучей. Еще в 1913 г. Дюаном и Шеером [2] были опубликованы результаты исследований разложения α -лучами радона воды в трех ее состояниях — твердом, жидком и газообразном. Они отметили, что вместе с водородом образуются значительные количества перекиси водорода, а также кислорода. Несколько позже Ланнинг и Линд [3] сообщили, что при разложении α -лучами растворов таких химически активных веществ, как H_2O_2 и KMnO_4 , скорость образования водорода была почти такой же, как в чистой воде, но выход кислорода значительно уменьшался в растворах H_2O_2 и возрастал в растворах KMnO_4 . Это свидетельствовало о важной роли, которую играет образование H_2O_2 при разложении воды. Совсем недавно Лефор [4] определил выход водорода при действии α -лучей на большое число растворов и нашел, что он по существу везде один и тот же и равен 1,7.

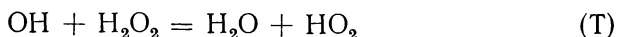
Тот факт, что выход водорода при действии α -лучей в чистой воде почти столь же высок, как в растворах химически активных соединений, находится в резком контрасте с результатами, сообщенными для рентгеновых и γ -лучей. Очевидно, выход свободных радикалов OH , способных превращать молекулярный водород обратно в воду, для α -лучей должен быть весьма мал. Свободные радикалы в треках α -частиц должны возникать так близко, что почти все они рекомбинируют с образованием H_2 , H_2O_2 или воды. С такой точки зрения относительные величины радикальных и молекулярных выходов должны быть главным образом функцией плотности трека или линейной передачи энергии излучения (ЛПЭ). Поэтому для излучений с различной ЛПЭ величина отношения

радикальных выходов к молекулярным должна возрастать с уменьшением ЛПЭ, и в то же время общий выход разложения воды (G_{-H_2O}) должен увеличиваться вследствие уменьшения первичной рекомбинации разноименных радикалов.

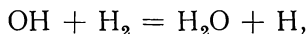
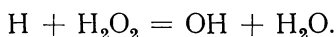
Чтобы проверить это предположение, в последние годы было проведено много работ с целью как можно более точно определить радикальные и молекулярные выходы для излучений различных видов. В большинстве этих исследований изучались различные растворы, содержащие 0,8N H_2SO_4 , потому что, как считают, реакционные схемы для таких растворов более определены, чем для растворов в нейтральной воде. Появилось также некоторое число работ, касающихся нейтральных растворов.

Нужно признать, что концепция независимости радикальных и молекулярных выходов, которая является удовлетворительным приближением для рентгеновых и γ -лучей, менее подходит для α -лучей. На самом деле и для γ -лучей радикальные и молекулярные выходы несколько зависят от концентрации акцептора, используемого для захвата радикалов. Изменение их с концентрацией, однако, не очень значительно, поэтому легко произвести экстраполяцию к нулевой концентрации. Для α -лучей зависимость выходов от концентрации более резкая и не так проста, как можно было бы ожидать [5]. При использовании γ -лучей мы имеем дело в основном с изолированными группами, содержащими небольшое число радикалов, первоначально расположенными вокруг некоторых центров в пространстве. Можно показать, что диффузия радикалов в трех направлениях из такой области (одновременно в этой области происходит рекомбинация радикалов) приводит к тому, что определенная доля радикалов, остающихся свободными и нерекombинировавшими, уходит на бесконечное расстояние, даже если не введено никаких веществ для захвата радикалов. Для цилиндрического же трека возможны только два направления диффузии; концентрация вначале падает менее резко по мере удаления от центра трека, чем при трехмерной диффузии, рекомбинация протекает быстрее, и никаких радикалов, избежавших рекомбинации, не должно остаться на бесконечном расстоянии. Согласно этой модели, величина выхода свободных радикалов для плотного трека α -частицы или ядра отдачи в действительности не есть неотъемлемое свойство излучения или воды, но целиком зависит от концентрации растворенного вещества, введенного для обнаружения этих радикалов. Такие математические модели являются идеализацией действительного положения вещей, так как наблюдаемые выходы при действии α -лучей на различные растворы много более чувствительны к концентрации акцептора, чем при действии γ -лучей. Значения G_H и G_{OH} , приводимые для плотноионизирующих излучений, на самом деле относятся только к отдельному изученному раствору и не должны рассматриваться как постоянные величины.

Другая сложность при использовании α -лучей заключается в наличии внутри трека реакций «третьего порядка» (Т). Наиболее важная из них имеет место, когда перекись водорода, образовавшаяся при рекомбинации двух радикалов OH , встречается в треке с третьим радикалом OH . Реакция



требует некоторой энергии активации и протекает не при каждом соударении. Однако концентрация радикалов в треках α -частиц настолько высока, что большинство молекул H_2O_2 претерпевает многократные столкновения с радикалами OH до того, как они смогут выйти из трека. Кроме того, в плотном треке непосредственно после его образования температура может быть значительно выше, чем в окружающей воде, вследствие чего скорости реакций могут быть больше, чем обычно. Сейчас имеется много доказательств того, что реакция (Т) играет важную роль при использовании α -лучей и что независимый выход радикалов HO_2 должен приниматься во внимание [6, 7]. Следовательно, для частиц с высокой ЛПЭ мы имеем пять начальных выходов: G_{H_2} , $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$, G_{H} , G_{OH} и G_{HO_2} . Наблюдаемый выход разложения воды $G_{-\text{H}_2\text{O}}$ теперь меньше действительного выхода разложения воды на радикалы не только вследствие образования воды при первичной рекомбинации H и OH , но также из-за образования воды в реакции третьего порядка (Т) и в других реакциях подобного типа:



в которых, однако, не образуется никаких новых продуктов. Уравнение материального баланса в данном случае, очевидно, не так просто составить. Его можно получить, учитывая, что общее число атомов H во всех образованных продуктах на 100 эв поглощенной энергии равно числу водородных атомов в наблюдаемом выходе разложения воды. Таким же образом можно написать уравнение для кислородных атомов:

$$2G_{-\text{H}_2\text{O}} = 2G_{\text{H}_2} + 2G_{\text{H}_2\text{O}_2} + G_{\text{H}} + G_{\text{OH}} + G_{\text{HO}_2},$$

$$G_{-\text{H}_2\text{O}} = 2G_{\text{H}_2\text{O}_2} + G_{\text{OH}} + 2G_{\text{HO}_2}.$$

Исключая $G_{-\text{H}_2\text{O}}$, находим

$$2G_{\text{H}_2} + G_{\text{H}} = 2G_{\text{H}_2\text{O}_2} + G_{\text{OH}} + 3G_{\text{HO}_2},$$

что дает нам искомое соотношение между выходами пяти продуктов.

ВЫХОДЫ В СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗО—ЦЕРИЙ

Наиболее популярными системами для определения выходов разложения воды при γ -излучении являются, как мы видели, растворы сульфатов Fe (II) и Ce (IV). Достаточно определить выходы окисления Fe^{2+} в присутствии и в отсутствие воздуха и восстановления Ce^{4+} , чтобы получить три величины, из которых можно вывести все начальные выходы разложения воды, так как можно предполагать, что для γ -лучей $G_{\text{НО}_2}$ пренебрежимо мал. Кроме того, протекание реакции (Т) не влияет ни на выход окисления железа, ни на выход восстановления церия. Продукт реакции НО_2 так же окисляет три эквивалента Fe^{2+} , как и реагенты, из которых он возникает. В случае иона Ce^{4+} перекись водорода восстанавливает два, а радикал ОН обратно окисляет один эквивалент, поэтому их суммарное восстановительное действие равно одному эквиваленту, т. е. точно такое же, что и для НО_2 . Используя два выхода окисления Fe^{2+} , можно получить величины G_{I} и G_{H} , и первая должна быть сопоставлена с наблюдаемым количеством водорода; но, зная только выходы железа и церия, нельзя определить $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$, $G_{\text{ОН}}$, $G_{\text{НО}_2}$ или $G_{-\text{H}_2\text{O}}$, так как все эти величины зависят от протекания реакции (Т).

Наиболее удобным источником излучений с большим выбором задаваемых, точно известных ЛПЭ является циклотрон. Эта установка производит пучки ионов He^{++} , D^+ или H^+ с большой энергией (несколько десятков мегаэлектронвольт), причем энергия может быть снижена до любой желаемой величины пропусканием пучка через металлические фольги; при этом можно получить значения начальных ЛПЭ от 0,5 до 5 эв/Å. К сожалению, в кислых растворах при действии ионных пучков были определены только выходы окисления двухвалентного железа и восстановления четырехвалентного церия. Обширные результаты исследования этих реакций, по которым можно определить изменения G_{H_2} и G_{H} с изменением ЛПЭ, получены Шулером и Алленом [8], Берром и Шулером [9], а также Хартом, Рамлером и Роклином [10]. Для высоких значений ЛПЭ имеются данные по выходам окисления Fe^{2+} и восстановления Ce^{4+} при действии α -лучей полония [7] и осколочного ($\alpha + \text{Li}$)-излучения [11] от реакции В (n, α). Абсолютная дозиметрия в работах на циклотроне не столь точна, как при работе с γ -лучами, и результаты Харта с сотр. отличаются от результатов Шулера и Аллена на 8%, хотя наблюдавшийся характер изменения выхода с ЛПЭ согласуется очень хорошо. В ранней работе с α -лучами полония различия в выходах окисления железа достигали 20%, но недавние измерения двух различных лабораторий [7, 12] согласуются в пределах 6%.

В опытах с более низкими ЛПЭ были использованы β - и рентгеновы лучи различных энергий. Природные β -лучи имеют некий спектр распределения по энергиям, в котором E_{β} изменяется от максимума до нуля. Так как выход изменяется с изменением

энергии электрона, использование для характеристики выходов средней ЛПЭ едва ли оправдано. К тому же начальный спектр ЛПЭ в растворе, облученном рентгеновыми лучами, обычно известен весьма приблизительно. Мы можем, однако, приписать некое грубо усредненное значение ЛПЭ различным рентгеновым

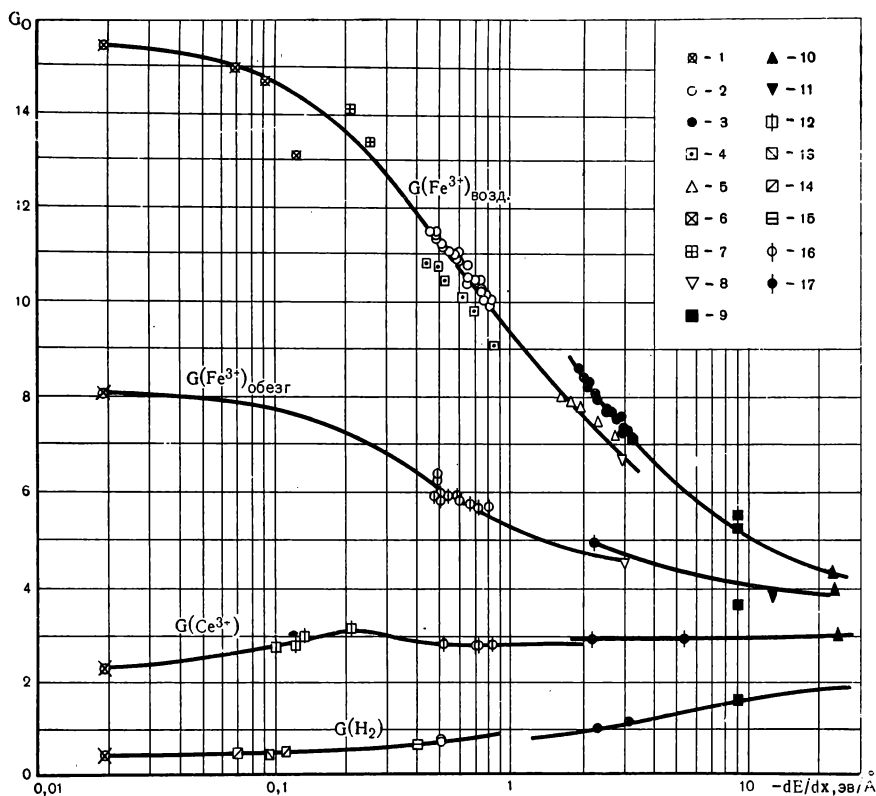


Рис. 7. Зависимость выходов Fe^{3+} , Ce^{3+} и H_2 от ЛПЭ: Данные, полученные на циклотроне при самой низкой энергии пучка, не учитывались из-за большого разброса. Средняя начальная ЛПЭ для различных рентгеновых лучей оценена лишь приблизительно:

1 — γ -лучи и др. излучения (многие авторы); 2 — дейтроны [8]; 3 — ионы гелия [8]; 4 — дейтроны [10]; 5 — ионы гелия [10]; 6 — рентгеновые лучи [13]; 7 — рентгеновые лучи [14]; 8 — T^+ из реакции $\text{Li}(n, \alpha)$ [11]; 9 — α -лучи Po^{210} [7, 12]; 10 — осколочное излучение В (n, α) [11]; 11 — α -лучи с $E = 3,4 \text{ МэВ}$ [5]; 12 — рентгеновые лучи [15]; 13 — рентгеновые лучи [16]; 14 — рентгеновые лучи [17]; 15 — рентгеновые лучи [18]; 16 — дейтроны [9]; 17 — ионы гелия [9].

лучам для того, чтобы получить функциональную зависимость между выходами и ЛПЭ. На рис. 7 представлены выходы окисления ферросульфата в присутствии и в отсутствие воздуха, а также восстановления сульфата Ce^{4+} и образования молекулярного водорода в $0,8N \text{ H}_2\text{SO}_4$ в функции от начальной ЛПЭ использованных излучений. Указанные выходы относятся к растворам

$3 \cdot 10^{-4} M$ Ce^{4+} или O_2 и $10^{-3} M$ двухвалентного железа. Многие из определений, использованных при построении этого графика, требовали создания шкалы абсолютной дозиметрии для применяемых излучений; на рисунке представлены результаты огромного числа работ, выполненных в ряде лабораторий в течение многих лет. Результаты соответствуют среднему значению выхода на участке, где скорость частицы падает от начальной до нуля.

Ионы гелия — двухзарядные, тогда как дейтоны, протоны и электроны — однозарядные. Влияние двухзарядной частицы распространяется на большее расстояние, чем однозарядной. Таким образом, если мы рассматриваем α -частицу и однозарядный ион, движущиеся с такими скоростями, что они теряют энергию одинаково быстро и, следовательно, имеют равную ЛПЭ, эффективность α -частиц в образовании возбужденных и ионизованных состояний распространяется на большее расстояние. Поэтому эффективный диаметр трека α -частицы больше, чем диаметр трека электрона или протона, и для данной ЛПЭ начальная концентрация активированных состояний в треке α -частиц меньше. Поэтому при данной ЛПЭ величина отношения выходов радикалов к выходам молекулярных продуктов несколько больше для α -частиц, чем для протонов, дейтонов или электронов, и выход окисления двухвалентного железа, следовательно, также несколько выше. Различие четко выявляется в данных, полученных на циклотроне.

ВЫЧИСЛЕНИЯ ВЫХОДОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ЛПЭ

Выход HO_2 в кислых растворах непосредственно определяется [19] путем измерения выхода кислорода в растворах, содержащих смесь сульфатов Fe^{2+} и Cu^{2+} . В этом случае, как мы видели, HO_2 восстанавливает Cu^{2+} до Cu^+ , окисляясь при этом до O_2 . Пользуясь этой системой, Дональдсон и Миллер [6] определили, что G_{HO_2} для α -лучей полония равно 0,23. Лефор и Тараго [7], по-видимому, подтвердили эту цифру при изучении восстановления сульфата Ce^{4+} в присутствии сульфата Tl^+ . Для выхода восстановления Ce^{4+} в присутствии и в отсутствие Tl^+ , а также для выхода окисления $FeSO_4$ и выхода H_2 (все в присутствии воздуха) мы получаем следующие функции от выходов продуктов разложения воды:

$$G(Ce^{3+}) = 2G_{H_2O_2} + G_H + G_{HO_2} - G_{OH};$$

$$G(Fe^{3+}) = 2G_{H_2O_2} + 3G_H + G_{OH} + 3G_{HO_2};$$

$$G(Ce^{3+})_{Tl^+} = 2G_{H_2O_2} + G_H + G_{OH} + G_{HO_2};$$

$$G(H_2) = G_H = G_{H_2O_2} + 1/2 G_{OH} - 1/2 G_H + 3/2 G_{HO_2}.$$

Из этих четырех выходов можно получить значения G_H , G_{OH} , G_{HO_2} , $G_{H_2O_2}$, а также G_{-H_2O} .

Лефор и Тараго нашли, что выход восстановления церия при добавлении Tl^+ становится заметно выше обычного значения 3,2. Выход изменяется от 3,9 при $3 \cdot 10^{-5} M Tl^+$ до 4,25 при $7 \cdot 10^{-3} M Tl^+$. При этом $G(H_2)$ остается постоянным и равным 1,57. Результаты трактуются как свидетельство небольшого изменения выходов разложения воды вследствие сильных акцептирующих свойств Tl^+ . В изученном интервале концентраций Tl^+ G_{OH} возрастает от 0,4 до 0,8; G_{HO_2} уменьшается от 0,20 до 0,02, а G_H остается постоянным и равным 0,59. Таким образом, значение для низкой концентрации акцептора, по-видимому, хорошо согласуется с данными Миллера и Дональдсона для того же излучения. Однако Джером Вейсс, работая с α -частицами меньшей энергии, обнаружил зависимость выхода восстановления церия от концентрации Tl^+ , весьма отличавшуюся от сообщенной Лефором и Тараго. Он нашел, что выход в присутствии $10^{-5} M Tl^+$ тот же самый, что и в его отсутствие. При концентрации Tl^+ , примерно равной $10^{-3} M$, выход увеличивается, однако при больших концентрациях снова падает. Очевидно, с этой системой требуется дальнейшая работа.

Пюшо и Феррадини [21] изучили действие α - и γ -лучей на растворы ионов ванадия, но выход радикала HO_2 при этом не был определен. Эксперименты показали, что при облучении раствора пятивалентного ванадия VO_2^+ выход восстановления $G(VO^{++}) = 1,20$, а выход образования VO_3^+ равен 1,25; в то же время при облучении раствора VO^{++} происходит его окисление с выходом $G(VO_2^+) = 2,1$. Из этих результатов можно найти следующие значения выходов продуктов разложения воды:

$$G_{OH} = 0,20, \quad G_{H_2O_2} = 1,45.$$

$$G_H + G_{HO_2} = 1,00.$$

Последняя цифра значительно больше, чем следует из экспериментальных данных Лефора и Тараго или Дональдсона и Миллера, возможно вследствие эффективного захвата атомов H соединениями ванадия. Каждый, кто в последнее время касался этого вопроса, подчеркивал трудность сравнения результатов, полученных в различных системах. Существует мнение, что реакция третьего порядка (Т) и реакции с образованием воды между OH и H_2 , а также H и H_2O_2 подавляются при добавлении много меньших концентраций растворенного вещества, чем требуется для оказания аналогичного влияния на образование H_2 и H_2O_2 . Это разумно, потому что реакции третьего порядка должны во времени протекать позже, чем реакции, образующие H_2 и H_2O_2 , и вследствие диффузии будут, вообще говоря, протекать на значительно большем расстоянии от центра трека, а следовательно, будут более чувствительны к присутствию активных примесей.

По-видимому, нет никаких данных о выходе HO_2 для излучений с ЛПЭ промежуточного значения между γ - и α -лучами

полония. Хотя Харт, Рамлер и Роклин [10] изучали действие ионных пучков на систему $\text{FeSO}_4 - \text{CuSO}_4$, они не определяли образования кислорода в обезгаженном растворе. Не имея никакой информации, мы можем только предполагать, что G_{HNO_2} , обусловленный реакцией третьего порядка, должен возрастать с ростом ЛПЭ более резко, чем выходы G_{H_2} или $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$.

В нейтральных растворах единственной реакцией, которая была тщательно изучена при высоких ЛПЭ в дополнение к разложению чистой воды и измерению G_{H_2} в различных растворах, является реакция образования перекиси в воде, содержащей растворенный кислород, с добавками или без добавок водорода или спирта, исследованная Шварцем, Джефреем и Сколсом [22] при облучении пучками ускоренных на циклотроне частиц. Эти эксперименты дали интересные сведения, но оказались недостаточными для вычисления величины G_{HNO_2} . Напомним, что в насыщенных кислородом растворах каждый восстанавливающий радикал Н или HO_2 образует полмолекулы H_2O_2 . Каждый окисляющий радикал разрушает полмолекулы H_2O_2 . В присутствии добавок водорода или органического соединения каждый ОН трансформируется в восстанавливающий радикал, который дает полмолекулы перекиси. Тогда мы имеем:

$$G(\text{H}_2\text{O}_2)_{(\text{только } \text{O}_2)} = 1/2 G_{\text{H}} + 1/2 G_{\text{HNO}_2} - 1/2 G_{\text{ОН}} + G_{\text{H}_2\text{O}_2};$$

$$G(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{O}_2 + \text{RH}} = 1/2 G_{\text{H}} + 1/2 G_{\text{HNO}_2} + 1/2 G_{\text{ОН}} + G_{\text{H}_2\text{O}_2};$$

$$G(\text{H}_2) = G_{\text{H}_2} = G_{\text{H}_2\text{O}_2} - 1/2 G_{\text{H}} + 1/2 G_{\text{ОН}} + 3/2 G_{\text{HNO}_2}.$$

Разница между этими двумя выходами H_2O_2 равна $G_{\text{ОН}}$. Сопоставление с измеренной величиной G_{H_2} дает значение разности $G_{\text{H}} - G_{\text{HNO}_2}$, но ни одна из этих величин не может быть определена отдельно. Можно также найти сумму $G_{\text{H}_2\text{O}_2} + G_{\text{HNO}_2}$. Наблюдаемый выход разложения воды $G_{-\text{H}_2\text{O}}$ дается выражением $G_{\text{H}_2} + G(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{O}_2 + \text{RH}}$.

На рис. 8 представлены наиболее достоверные из имеющихся данных по наблюдаемым выходам разложения воды и выходам продуктов разложения в $0,8N \text{ H}_2\text{SO}_4$. Величина G_{HNO_2} оценена из предположения, что отношение $G_{\text{HNO}_2}/G_{\text{H}_2}$ с увеличением ЛПЭ должно расти примерно так же быстро, как и отношение $G_{\text{H}_2}/G_{\text{H}}$. Рис. 9 дает наиболее достоверные величины для нейтральных растворов.

Мы предположили, что величина G_{HNO_2} одинакова для кислых и нейтральных растворов. Для ЛПЭ выше $8 \text{ эв}/\text{\AA}$ мы использовали данные Сенвара и Харта [23]. При более низких ЛПЭ величины выходов рассчитывались из данных Шварца [22] с использованием предполагаемого значения G_{HNO_2} . Определенные ими значения выходов радикалов не были приняты во внимание, так как они кажутся неоправданно малыми. Хотя полученные кривые и не претендуют на высокую точность, предполагается, что вероятное отклонение от истинных значений не превышает 20%.

Выход перекиси в аэрированной воде $2G_{H_2O_2} - G_{H_2}$, равный $1/2G(Ce^{3+})$, имеет неожиданный максимум при ЛПЭ около $0,2 \text{ эВ}/\text{Å}$ в $0,8N \text{ H}_2\text{SO}_4$, а возможно, также и в $0,1N \text{ H}_2\text{SO}_4$ [24].

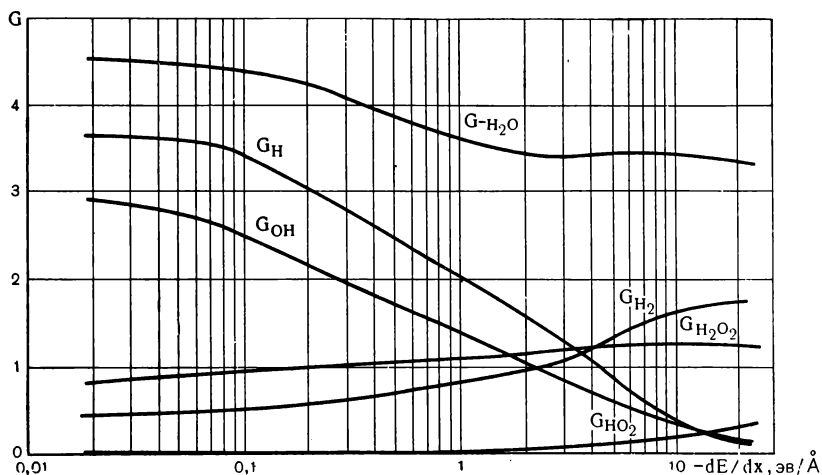


Рис. 8. Выходы разложения воды в $0,8 N \text{ H}_2\text{SO}_4$ в зависимости от начальной $-dE/dx$ (G_{HO_2} вычислено). Кривые для $G(H_2)$, $G(Fe^{3+})$ и $G(Ce^{3+})$ рассчитаны из данных рис. 7 по формулам:

$$4G_H = G(Fe^{3+}) \text{ возд} - 2G_{H_2}; \quad G_{-H_2O} = 2G_{H_2} + G_H - G_{HO_2}; \quad 4G_{H_2O_2} = G(Ce^{3+}) + 2G_{H_2} - 4G_{HO_2}; \quad G_{OH} = G_{-H_2O} - 2G_{H_2O_2} - 2G_{HO_2}.$$

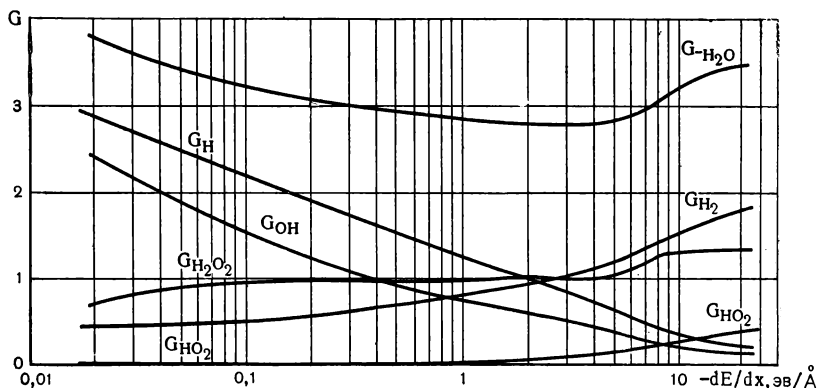


Рис. 9. Выходы разложения воды в нейтральных растворах в зависимости от начальной $-dE/dx$.

Аналогичный эффект (в соответствии с неопубликованной работой Сколса, выполненной в Брукхейвенской лаборатории) имеет место в нейтральных растворах. Причиной этого является быстрый рост величины $G_{H_2O_2}$ с увеличением ЛПЭ при низких абсолютных ЛПЭ, тогда как G_{H_2} возрастает медленнее. При более высоких ЛПЭ

$G_{H_2O_2}$ остается почти постоянным, тогда как G_{H_2} догоняет его. Различие в поведении G_{H_2} и $G_{H_2O_2}$ не согласуется с теоретическими предсказаниями, и причины этого неизвестны.

Поведение G_{-H_2O} как функции ЛПЭ удивительно, особенно в нейтральных растворах. Как в кислых, так и в нейтральных растворах величина G_{-H_2O} должна плавно изменяться в направлении, противоположном направлению G_{H_2} и $G_{H_2O_2}$. По мере того как с ростом концентрации радикалов увеличивается доля реакций рекомбинации $H + H$ и $OH + OH$, пропорционально должна возрасти доля реакции рекомбинации разноименных радикалов и соответственно наблюдаемый выход разложения воды должен уменьшаться. Вместо этого мы наблюдаем, что при величине ЛПЭ больше 3 эВ/Å G_{-H_2O} в кислых растворах остается постоянным, а в нейтральных даже возрастает, несмотря на то что G_{H_2} и $G_{H_2O_2}$ все время увеличиваются. Это значит, что при плотных треках должен возникать некий новый путь разложения воды, не реализующийся при более низких ЛПЭ. Возможно, источник такого дополнительного разложения кроется в существовании многочисленных первичных актов, в которых быстрая заряженная частица передает количество энергии, достаточное для диссоциации только одной молекулы воды. Такие случаи должны быть весьма частыми, даже если в среднем на каждый акт приходится энергия, достаточная для диссоциации шести или больше молекул, потому что вероятность передачи данного количества энергии E уменьшается экспоненциально с ростом E , как мы видели в гл. I.

При малой ЛПЭ возникающая в результате пара радикалов H и OH будет изолирована от любых других радикалов. Они могут образовываться настолько близко друг к другу, что вероятность рекомбинации этих радикалов в воду будет значительно больше вероятности выхода в объем раствора вследствие диффузии. В любом случае они, вероятно, не могут образовывать H_2 или H_2O_2 при малых ЛПЭ, хотя могут образовывать свободные радикалы. Далее, с увеличением ЛПЭ эти изолированные пары будут все чаще и чаще образовываться вблизи значительных групп радикалов и могут реагировать с радикалами соседней группы. Часть радикалов из таких одиночных возбуждений, которые, будучи изолированы, рекомбинировали бы обратно в воду, могут теперь давать H_2 и H_2O_2 . Этот процесс должен приводить к увеличению общего наблюдаемого выхода разложения воды, несмотря на то что при этом увеличивается образование H_2 и H_2O_2 .

При дальнейшем развитии этой идеи принимается, что большинство или все радикалы в группе, образованной в единичном первичном акте, могут вначале быть спарены указанным образом, причем в среднем H и OH будут лежать ближе, чем OH и OH или H и H . Такое распределение должно возникать, если выбитые электроны, согласно предположению Бертона, Маги и Самюэля [25], очень быстро замедляются и возвращаются к положительным

ионам, нейтрализуя их и образуя в результате сильно возбужденную нейтральную молекулу воды, которая немедленно диссоциирует на радикалы. При расширении такой конфигурации вследствие диффузии реакция $\text{H} + \text{OH}$ несомненно должна наблюдаться значительно чаще, чем реакция $\text{H} + \text{H}$ или $\text{OH} + \text{OH}$. Такая ситуация должна существовать до тех пор, пока с возрастанием ЛПЭ плотность трека не станет настолько большой и гроздь радикалов не будут так полно перекрываться, что среднее расстояние между центрами пар $\text{H} - \text{OH}$ станет меньше расстояния между H и OH внутри каждой пары. Тогда вероятность рекомбинации подобных радикалов из различных пар должна увеличиваться с соответствующим ростом $G_{-\text{H}_2\text{O}}$ параллельно с возрастанием G_{H_2} и $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$.

Нарисованная картина образования радикалов главным образом в виде ассоциированных пар $\text{H} - \text{OH}$ не может быть абсолютно истинной, так как она не объясняет, почему $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$ больше, чем G_{H_2} , или почему эта разница много больше для мягких рентгеновых лучей, чем для γ -лучей. Тем не менее необходимо предположить некоторую степень корреляции положений H и OH для объяснения аномального поведения при высоких ЛПЭ.

ВЛИЯНИЕ АКЦЕПТОРОВ НА ВЫХОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ДЕЙСТВИИ γ -ЛУЧЕЙ

Рассмотрим теперь подробнее изменение выходов молекулярных продуктов в зависимости от концентрации, наиболее детально изученное для γ -лучей. Первое тщательное изучение этого эффекта было проделано Сворским [26], который измерил выход перекиси водорода в кислых насыщенных воздухом растворах в зависимости от концентрации бромидов. Было известно, что в этих растворах G_{H_2} не зависит от концентрации бромидов, и наблюдаемый выход перекиси $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ был представлен как $2G_{\text{H}_2\text{O}_2} - G_{\text{H}_2}$. С увеличением концентрации бромидов $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ уменьшается, уменьшается аналогичным образом и расчетная величина $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$. Эмпирически было найдено, что $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$ уменьшается пропорционально корню кубическому из величины концентрации бромидов. Позднее Сворский обнаружил, что добавки хлорид-иона в кислых растворах производят подобный, хотя и меньший, эффект, который возрастает при увеличении кислотности. Затем Шварц [27] исследовал влияние концентрации на выход водорода. Он обнаружил, что выход водорода может быть сильно снижен увеличением концентраций нитрита калия и сульфата меди. Позднее он нашел, что выход перекиси в растворах нитрита калия также снижается. С тех пор обнаружено много других примеров.

На рис. 10 и 11 даны кривые зависимости выхода молекулярных продуктов от корня кубического из величины концентрации для ряда веществ. Когда выход становится менее 60% своего верхнего предела, прямолинейная зависимость нарушается. Кривые совершенно одинаковы как для H_2O_2 , так и для растворов ионов,

что показывает незначительность влияния ионной силы. Как уже отмечалось, предельное значение $G_{H_2O_2}$ зависит от концентрации кислоты. На рис. 10 показан этот эффект. Нужно сказать, что раствор нитрита — единственный, в котором $G_{H_2O_2}$ было определено в отсутствие кислорода, — дает предельное значение выхода на 0,04 меньше, чем все другие. Возможно, $G_{H_2O_2}$

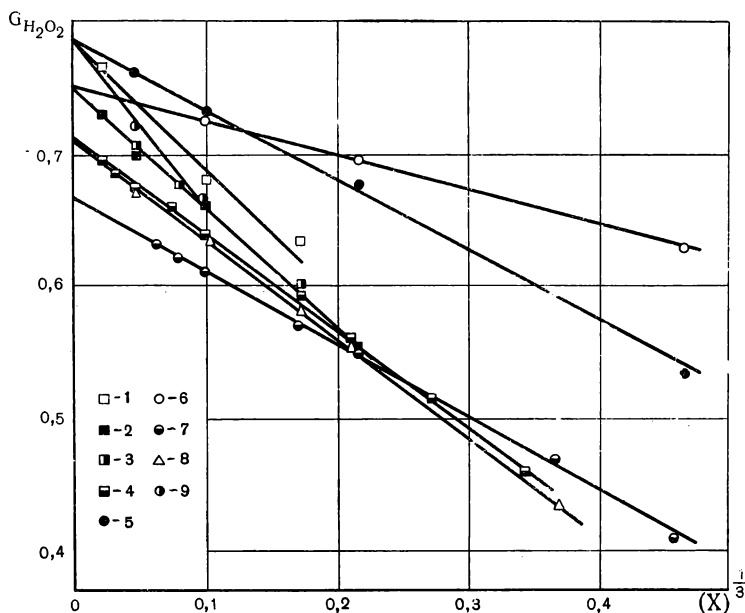
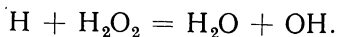


Рис. 10. Снижение $G_{H_2O_2}$ с увеличением концентрации (X) различных растворов веществ:

1 — Br^- , насыщенный воздухом 0,4 М раствор H_2SO_4 [26]; 2 — Br^- , насыщенный воздухом 10^{-2} М раствор H_2SO_4 [26]; 3 — Br^- , насыщенный воздухом 10^{-2} М раствор H_2SO_4 [28]; 4 — Br^- , нейтральный раствор [28]; 5 — Cl^- , насыщенный воздухом 0,4 М раствор H_2SO_4 [26]; 6 — Cl^- , насыщенный воздухом 10^{-2} М раствор H_2SO_4 [26]; 7 — NO_2^- , обезгаженный нейтральный раствор [29]; 8 — J^- , насыщенный воздухом нейтральный раствор (Хайон, неопублик.); 9 — TI^+ , насыщенный воздухом 0,4 М раствор H_2SO_4 [30].

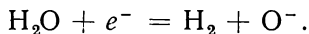
уменьшается на эту величину вследствие протекания в треке реакции



Кислород подавляет эту реакцию. Предполагалось, что влияние концентрации кислорода на $G_{H_2O_2}$, если оно объясняется трековой реакцией третьего порядка, будет ярче выражено при более высоких ЛПЭ [22].

Было найдено, что при очень высоких концентрациях нитрат-иона выход образования водорода при действии излучения ядерного реактора падает до величины 0,05 или меньше [35]. Этот

результат дает наилучшее подтверждение того, что огромное большинство молекулярного водорода возникает при рекомбинации атомов H , а не вследствие прямого вырывания H_2 из молекулы воды в таком процессе, как



Ион Tl^+ уменьшает $G_{H_2O_2}$ в кислых растворах [30], а трехвалентное железо снижает G_{H_2} [33]. Кислород и H_2O_2 весьма

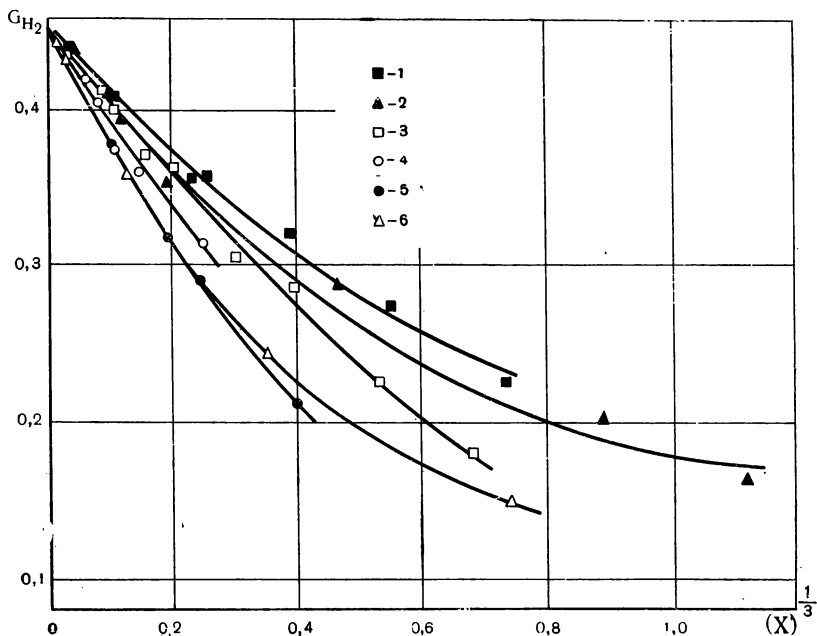
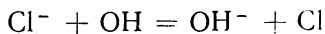


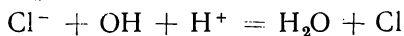
Рис. 11. Снижение G_{H_2} с увеличением концентрации (X) различных веществ:

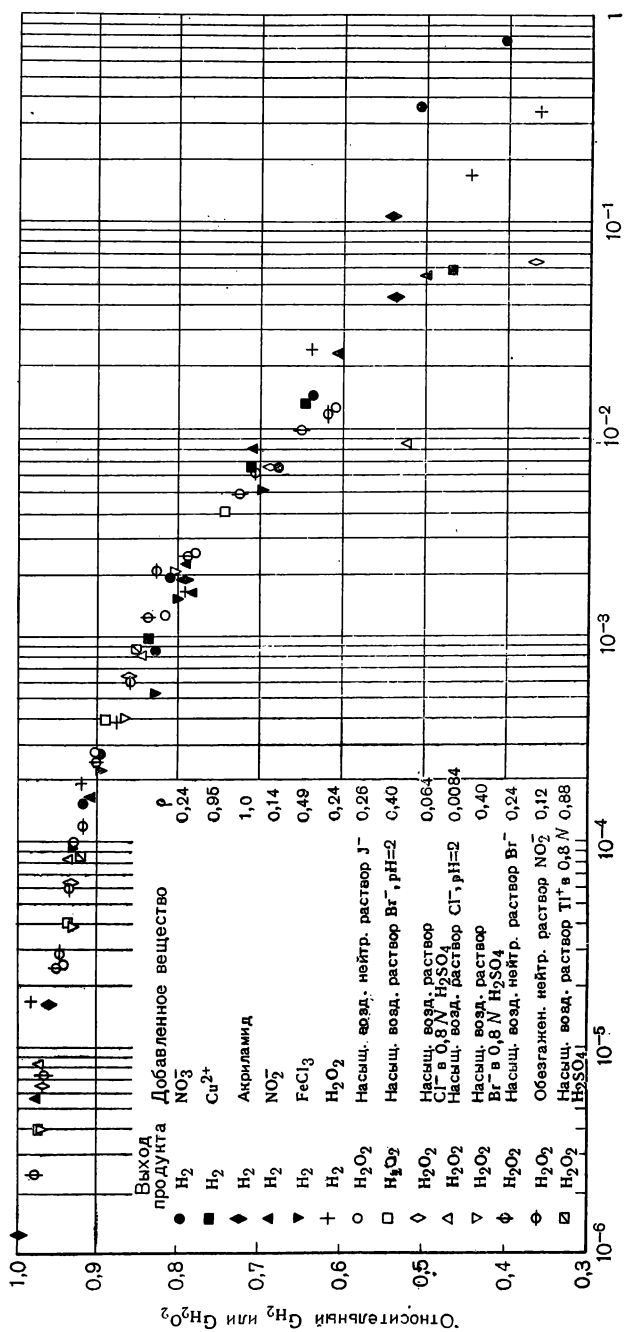
1 — NO_2^- [27]; 2 — H_2O_2 [31]; 3 — NO_3^- [32]; 4 — $FeCl_3$ в 0,4 М HCl [33]; 5 — Cu^{2+} [27]; 6 — $CH_2 = CH - CONH_2$ [34].

эффективно подавляют G_{H_2} [31]. Акриламид, полимеризованная форма которого легко реагирует со свободными радикалами, снижает как G_{H_2} , так и $G_{H_2O_2}$ [34]. Вещество, о котором известно или предполагается, что оно легко реагирует с атомом H , всегда уменьшает G_{H_2} , тогда как то, которое по предположениям реагирует с OH , уменьшает $G_{H_2O_2}$. Вещества, которые могут реагировать с обоими радикалами, снижают и G_{H_2} , и $G_{H_2O_2}$. Хлорид-ион с трудом реагирует с OH в нейтральном растворе, вероятно, потому, что реакция



эндотермична. Однако реакция





$p \times \text{концентрация, } M$

Рис. 12. График Шварца, показывающий относительное снижение выходов молекулярных продуктов в зависимости от концентрации, умноженной на p —константу, подобранную так, чтобы данные для всех веществ ложились на одну кривую (данные взяты из рис. 10 и 11).

экзотермична, и, как мы видели при рассмотрении вопроса об окислении сульфата двухвалентного железа, Cl^- реагирует с OH^- в кислом растворе. Поэтому следует ожидать, что скорость реакции Cl^- с OH^- будет увеличиваться с ростом концентрации кислоты, и в соответствии с этим найдено [26], что Cl^- тем более эффективно снижает $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$, чем выше кислотность. Впоследствии Шварц [27] обнаружил, что если относительную величину снижения молекулярного выхода откладывать в функции от логарифма концентрации, то получается ряд имеющих одну и ту же форму кривых, которые можно совместить путем умножения концентрации на некоторую соответствующим образом выбранную величину. Таким образом, снижение молекулярных выходов как H_2 , так и H_2O_2 до 60% от начального значения при действии большого числа веществ в кислой и нейтральной средах может быть представлено одной и той же кривой. Такая кривая, включающая данные, использованные в работе Шварца, и значительное количество данных, полученных позже, представлена на рис. 12. Эта зависимость должна отражать конкуренцию бирадикальной реакции рекомбинации и монорадикальной реакции гибели в то время, когда радикалы диффундируют от центра образования. Математическая обработка этого явления излагается в гл. VI.

Как мы уже видели, выходы, по-видимому, изменяются более резко с изменением концентрации растворенного вещества при более высокой ЛПЭ. Бертон и Кюриен [36] показали, что $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$ в кислом растворе падает линейно с ростом степени концентрации Br^- или Cl^- тем быстрее, чем выше ЛПЭ. Для γ -лучей показатель степени равен 1/3, для 50 кэ рентгеновых лучей — 0,26, а для 3,4 Мэв α -лучей — 0,15. Эти результаты согласуются с приближенной радикально-диффузионной моделью Гангули и Маги, которая будет обсуждаться в гл. VI. Мы уже видели, однако, что влияние акцептора на молекулярные выходы для α -лучей — весьма сложный процесс, который включает радикальные реакции третьего порядка и бирадикальные реакции рекомбинации. Поэтому было бы удивительным, если бы для описания всех результатов, полученных с различными акцепторами, годился один и тот же степенной закон.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cameron A. T. and Ramsay W. J. Chem. Soc., **93**, 992 (1908).
2. Duane W. and Scheuer O. Le Radium, **10**, 33 (1913).
3. Lanning F. C. and Lind S. C. J. Phys. Chem., **42**, 1229 (1938).
4. Lefort M. J. chim. phys., **51**, 351 (1954).
5. Miller N. Rad. Res., **9**, 633 (1958).
6. Donaldson D. M. and Miller N. Trans. Farad. Soc., **52**, 652 (1956).
7. Lefort M. and Tarrago X. J. Phys. Chem., **63**, 833 (1959).
8. Schuler R. H. and Allen A. O. J. Am. Chem. Soc., **79**, 1565 (1957).
9. Barr N. F. and Schuler R. H. J. Phys. Chem., **63**, 808 (1959).
10. Hart E. J., Ramler W. J. and Rocklin S. R. Rad. Res., **4**, 378 (1956).
11. Schuler R. H. and Barr N. F. J. Am. Chem. Soc., **78**, 5756 (1956).

12. Trumbore C. N. J. Am. Chem. Soc., **80**, 1772 (1958).
 13. Haybittle J. L., Saunders R. D. and Swallow A. J. J. Chem. Phys., **25**, 1213 (1956).
 14. Cottin M. and Lefort M. J. chim. phys., **53**, 267 (1956).
 15. Hardwick T. J. Farad. Soc. Discussion, **12**, 203 (1952).
 16. Fricke H. and Hart E. J. J. Chem. Phys., **3**, 596 (1935).
 17. Back M. H. and Miller N. Nature, **179**, 321 (1957).
 18. Lefort M. J. chim. phys., **54**, 782 (1957).
 19. Hart E. J. Rad. Res., **2**, 33 (1955).
 20. Weiss, Jerome and Miller N. J. Phys. Chem., **63**, 888 (1959).
 21. Pucheault J. and Ferradini C. Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva (1958), **29**, 24.
 22. Schwarz H. A., Caffrey J. M. and Scholes G. J. Am. Chem. Soc. **81**, 1801 (1959).
 23. Senvar C. B. and Hart E. J. Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva (1958), **29**, 19.
 24. Backhurst J. D., Johnson G. R. A. Scholes G. and Weiss, Joseph. Nature, **183**, 176 (1959).
 25. Burton M., Magee J. L. and Samuel A. H. J. Chem. Phys., **20**, 760 (1952).
 26. Sworski T. J. Rad. Res., **2**, 26 (1955); J. Am. Chem. Soc., **76**, 4687 (1954).
 27. Schwarz H. A. J. Am. Chem. Soc., **77**, 4960 (1955).
 28. Allen A. O. and Holroyd R. A. J. Am. Chem. Soc., **77**, 5852 (1955).
 29. Schwarz H. A. and Salzman A. J. Rad. Res., **9**, 502 (1958).
 30. Sworski T. J. Rad. Res., **4**, 483 (1956).
 31. Ghormley J. A. and Hochanadel C. J. Rad. Res., **3**, 227 (1955).
 32. Mahlman H. A. and Boyle J. W. J. Chem. Phys., **27**, 1434 (1957).
 33. Schwarz H. A. and Hritz J. M. J. Chem. Am. Soc., **80**, 5636 (1958).
 34. Dainton F. S. Rad. Res., Suppl., **1**, 1 (1959).
 35. Sowden R. G. J. Am. Chem. Soc., **79**, 1263 (1957).
 36. Burton M. and Kurien K. C. J. Phys. Chem., **63**, 899 (1959)
-

ГЛАВА VI

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОБРАБОТКА РАДИКАЛЬНО-ДИФFUЗИОННОЙ МОДЕЛИ

ДИФFUЗИОННОЕ УРАВНЕНИЕ

Допустим, что вещество с концентрацией C диффундирует в направлении координаты r . В одномерной проблеме r есть расстояние вдоль прямой, т. е. диффузия происходит вдоль цилиндра. При двух измерениях r представляет собой расстояние, на которое диффундирует вещество из точки на плоскости или из линейного источника в объем. В случае трех измерений r показывает расстояние в любом направлении, т. е. диффузия происходит из точки в объем во всех направлениях. Из основного закона диффузии следует, что

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} D \frac{\partial C}{\partial r} = D \nabla^2 C. \quad (1)$$

Решением этого уравнения можно получить многие интересные результаты в зависимости от граничных условий, налагаемых рассматриваемой проблемой. Если вещество диффундирует из точки, то его молекулы распределяются в пространстве в результате беспорядочного движения. Поэтому в итоге получится обычная вероятность, или функция распределения ошибок. Действительно, решение уравнения (1) при этих условиях есть функция Гаусса:

$$C = K e^{-r^2/b^2}. \quad (2)$$

Значение константы K зависит от общего количества вещества и числа измерений в рассматриваемой проблеме. Предположим, что общее число молекул вещества равно N , тогда

$$N = \int C dV, \quad (3)$$

где dV есть элемент объема.

Подставив уравнение (2) в выражение (3), мы можем выразить dV через r . В результате получаем различные выражения для двух и трех измерений, а именно:

$$N^{(2)} = \int_0^{\infty} K^{(2)} \cdot 2\pi r dr e^{-r^2/b^2}, \quad (4a)$$

$$N^{(3)} = \int_0^{\infty} K^{(3)} \cdot 4\pi r^2 dr e^{-r^2/b^2} \quad (46)$$

Решая эти интегралы, находим соответственно

$$K^{(2)} = \frac{N}{\pi b^2}, \quad (5a)$$

$$K^{(3)} = \frac{N}{\pi^{3/2} b^3} \quad (56)$$

Ширина распределения b , согласно уравнению (1), увеличивается пропорционально времени процесса диффузии, и мы можем записать

$$b^2 = 4Dt. \quad (6)$$

При сравнении уравнений (5) и (6) с уравнением (2) видно, что, несмотря на формальное сходство, временная зависимость диффузии совершенно различна в двух случаях.

Теперь предположим, что рассматриваемое вещество представляет собой свободные радикалы, которые исчезают в результате рекомбинации по закону второго порядка. Тогда вместо уравнения (1) имеем

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C - kC^2. \quad (7)$$

Это нелинейное дифференциальное уравнение не может быть решено аналитическими методами. Приближенное решение может быть получено, если рекомбинационный член kC^2 мал по сравнению с диффузионным членом $D\nabla^2 C$. Хотя число радикалов уменьшается во времени, форма распределения в этом случае должна оставаться по существу близкой к гауссовской. Это допущение называется приближением Яффе, которое первоначально было применено [1] к диффузии ионов из трека α -лучей в газе. Ли [2] отметил, что такая же обработка может быть использована и в случае свободных радикалов, диффундирующих из трека α -лучей в воде. Самюэль и Маги [3] впервые применили этот метод для расчета радикальных и молекулярных выходов в облученной воде.

Результаты такого расчета будут сильно зависеть от плотности радикалов при их начальном распределении, поскольку рекомбинация пропорциональна квадрату плотности. Обычно предполагают начальное гауссовское распределение. Действительно, это наиболее физически достоверная функция распределения для треков α -лучей, а также для шпор γ -лучей малых или средних размеров, образованных вторичным электроном, претерпевающим беспорядочные изменения направления вследствие упругих столкновений по мере потери своей энергии. Отсюда важным параметром является ширина начального распределения, которую мы можем обозначить b_0 . Примем, что $b_0^2 = 4D\tau$, где τ есть воображаемое время, в течение которого радикалы достигнут своего начального распределения, если они диффундируют

из точки. В своей работе Самюэль и Маги [3] заменили $4D$ на Lv , где L — средний свободный пробег и v — скорость радикалов.

В трехмерном случае вероятность нахождения радикала в элементе объема на расстоянии r от центра шпоры равна

$$\Phi(r) = \frac{e^{-r^2/b^2}}{\pi^{3/2}b^3}, \quad (8)$$

где $b^2 = Lv(t + \tau)$. Если шпора содержит N радикалов, то вероятность нахождения двух радикалов в элементе объема dV равна $N(N-1)\Phi^2(dV)^2$, а вероятность их рекомбинации, а, значит, исчезновения в $\sigma v dV$ раз больше этого значения, где σ — поперечное сечение реакции. Тогда

$$-\frac{dN}{dt} = \sigma v N(N-1) \int \Phi^2 dV = \frac{\sigma v N(N-1)}{(8\pi^3)^{1/2} [Lv(t + \tau)]^{3/2}}. \quad (9)$$

Чтобы определить, будут ли некоторые радикалы удаляться бесконечно далеко, проинтегрируем уравнение (9) от $t = 0$ и $N = N_0$ до $t = \infty$ и $N = N_\infty$. В результате получим

$$\frac{N_\infty}{N_0} = \frac{1}{N_0 - (N_0 - 1)e^{-x}}, \quad (10)$$

где x есть параметр $\sigma/(2\pi^3 L^3 v \tau)^{1/2}$. Следовательно, определенная часть радикалов избегает рекомбинации с другими радикалами из той же шпоры даже в отсутствие растворенного вещества, способного реагировать с ними.

Совершенно аналогичный расчет можно провести и при двухмерной диффузии из трека α -лучей. Здесь, однако,

$$\Phi = \frac{e^{-r^2/b^2}}{\pi b^2}. \quad (11)$$

N и Φ отнесены к единице длины трека α -лучей при допущении, что он имеет приблизительно равномерную линейную плотность. N настолько велико, что $N(N-1)$ можно принять равным N^2 . Тогда

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{\sigma v N^2}{2\pi Lv(t + \tau)}, \quad (12)$$

$$\frac{N}{N_0} = \frac{1}{1 + (\sigma N_0 / 2\pi L) \ln[(t + \tau)/\tau]}. \quad (13)$$

Из уравнения (13) видно, что N приближается к нулю, когда t стремится к бесконечности. Следовательно, это приближение предсказывает весьма существенное различие между двухмерным и трехмерным случаями, несмотря на формальное сходство в их обработке.

РАДИКАЛЬНЫЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЫХОДЫ

Чтобы провести сравнение с экспериментальными данными о радикальных и молекулярных выходах для γ -лучей, необходимо сделать предположение относительно размера шпор, а также величин других параметров. Самюэль и Маги допустили, что начальная полуширина шпоры $r_0 = Lv\tau$ пропорциональна кубическому корню из начального числа радикалов N_0 :

$$r_0 = qN_0^{1/3}, \quad (14)$$

где q — коэффициент пропорциональности. Это значит, что начальный объем шпоры пропорционален N_0 . Тогда отношение N/N_0 зависит лишь от N_0 и безразмерного параметра $x = \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi^3 Lq}}$

Распределение шпор по размерам в облученной воде неизвестно для малых размеров. Самюэль и Маги считают, что частота $f(N_0)$ подобна частоте, найденной с помощью камеры Вильсона для ионов в «роях» в облученном газе при низком давлении:

$$f(N_0) = 0,65e^{-N_0/4}. \quad (15)$$

Для ряда данных значений x и для N_0 , изменяющегося от 2 до 40, были рассчитаны величины отношения молекулярного выхода к общему выходу разложения воды при предположенном распределении N_0 . Значение $x = 0,3$ дает величину 0,24 для доли радикалов, рекомбинирующих в молекулы, что почти соответствует экспериментально полученным величинам $2G_{H_2}/(2G_{H_2} + G_H)$.

Такое совпадение еще не убеждает в правильности радикально-диффузионной теории, так как используется настолько много специально подобранных параметров, что можно привести в соответствие почти любые экспериментальные данные. Более интересные результаты были получены при распространении этой теории на растворы, содержащие реакционноспособные растворенные вещества. В этом случае к уравнению (7) нужно добавить еще один член:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C - kC^2 - k_s CS, \quad (16)$$

где S — концентрация растворенного вещества. k_s — константа скорости. Решение этого уравнения было проведено независимо Фрике [4] и Шварцем [5]. Оба автора получили кривые, свидетельствующие о некотором уменьшении молекулярных выходов с ростом концентрации реакционноспособного растворенного вещества. Математические приближения были несколько различны в этих двух случаях. Однако рассчитанные кривые хорошо совпадают одна с другой. Шварц сравнил свою теоретическую кривую с большим количеством экспериментальных результатов, приведенных на рис. 12. Теоретическая кривая по своей форме подобна кривой, построен-

ной по экспериментальным точкам. Правда, она проходит несколько выше при низких концентрациях и много ниже при высоких. Учитывая сделанные в расчетах приближения, вряд ли можно получить лучшее количественное соответствие. Для очень реакционноспособных растворенных веществ (например, ионов Cu^{2+} или Br^-) падение молекулярных выходов почти равно тому, которое можно ожидать, если принять, что диффундирующие радикалы исчезают при каждом столкновении с молекулой растворенного вещества.

ВЛИЯНИЕ ЛПЭ

Более сложной проверкой теории является рассмотрение зависимости молекулярных выходов от величины ЛПЭ. Это было обсуждено Гангули и Маги [6]. В этом случае оказалось необходимым сделать еще более сложные допущения. Авторы по существу предположили, что трек частицы с высоким значением ЛПЭ состоит из серии шпор, равно отстоящих одна от другой вдоль трека. Рекомбинация радикалов из любой шпоры с радикалами соседних шпор была принята во внимание. Однако более дальним взаимодействием авторы пренебрегли. Это приближение распространяется на раннюю стадию расширения трека до тех пор, пока шпоры не станут полностью перекрытыми, когда уже можно считать, что система испытывает однородное двухмерное расширение. В расчетах учитывалась реакция с акцептором, выражающаяся уравнением типа (16). В результате был получен ряд кривых, дающих для треков электронов, протонов и α -лучей различной энергии долю S радикалов, которые исчезают при реакции с растворенным веществом, в зависимости от эффективной концентрации акцептора, т. е. от истинной концентрации, умноженной на относительную константу скорости его реакции с радикалами. Точное сравнение с экспериментальными данными затруднительно, поскольку для этого недостаточно ни данных, ни расчетов. Однако для широкого набора обсужденных видов излучения доля радикалов, рекомбинирующих при больших разбавлениях, а также изменение этой доли в зависимости от концентрации, по-видимому, в пределах 30% предсказаны правильно. Более детальное сравнение теории Гангули с экспериментальными данными было недавно проведено Шварцем, Кефреем и Сколсом [7] и Бертоном и Кюриеном [8].

Конечно, вряд ли можно ожидать количественного соответствия на основе такой приближенной модели. Теория имеет ряд очевидных недостатков. Главные из них состоят в следующем: рассматривался лишь один вид радикалов; предполагалось, что шпоры равно отстоят одна от другой; радикальные выходы из треков наиболее энергетических вторичных электронов (δ -лучей) не учитывались; при высоких значениях ЛПЭ не принимались во внимание (это, вероятно, наиболее важный недостаток) различные реакции «третьего порядка», обсужденные в предыдущей главе,

Кроме того, использовалось приближение Яффе, которое допускает, что распределение радикалов остается гауссовым в течение всего периода их существования. Это, очевидно, неправильно в том случае, когда происходит значительная рекомбинация. Если учесть, что в теории имеется так много недостатков, кажется удивительным, что расчеты Гангули дают нечто вроде правильного ответа на вопрос о характере изменения радикальных выходов в зависимости от ЛПЭ. Возможность проведения такой обработки и получения с ее помощью результатов, соответствующих эксперименту, является существенным доказательством правильности радикально-диффузионной теории.

Более тщательные расчеты на основе приближения Яффе провел Бёрч [9]. Он учел отдельно реакции атомов Н и радикалов ОН, различные реакции «третьего порядка», происходящие в треке, и эффекты δ -лучей. К сожалению, результаты этих расчетов детально еще не опубликованы*. Будет интересно сравнить их с расчетами Гангули, а также с экспериментальными данными.

РАСЧЕТЫ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОННЫХ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ МАШИН

Чтобы более точно сравнить радикально-диффузионную теорию с экспериментальными данными, ряд исследователей предприняли точное численное интегрирование уравнения (16), используя современные вычислительные машины. Первое преимущество этого метода состоит в том, что с его помощью возможно исключить приближение Яффе и тем самым определить, насколько велика ошибка, вносимая этим приближением. Во-вторых, с помощью счетной машины возможно быстро исследовать влияние различных выбранных параметров в поставленной проблеме и отсюда точно найти, какая комбинация начальной геометрии и относительных коэффициентов диффузии наиболее точно соответствует экспериментальным данным. Это позволит, вероятно, получить детальные сведения о процессах, в результате которых образуются радикалы. Первой публикацией была работа Флендерса и Фрике [10], которые проверили однорадикальную модель, используя уравнение (16). Было найдено, что результаты, полученные на основе приближения Яффе, очень сходны с результатами при точном решении.

Расчеты, более соответствующие истинным условиям в облученной воде, были проведены Дином и Кеннеди [11]. Они использовали двухрадикальную модель. Основные начальные уравнения были следующие:

$$\begin{aligned}\frac{\partial C_1}{\partial t} &= D_1 \nabla^2 C_1 - \frac{N_1 - 1}{N_1} k_{11} C_1^2 - k_{12} C_1 C_2 - k_{1s} C_1 C_s, \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} &= D_2 \nabla^2 C_2 - \frac{N_2 - 1}{N_2} k_{22} C_2^2 - k_{12} C_1 C_2 - k_{2s} C_2 C_s\end{aligned}\quad (17)$$

* В 1959 г. Бёрч опубликовал статью, в которой он детально рассмотрел радиолиз растворов солей Fe^{2+} и Ce^{4+} на основе этой теории [P. R. J. В и г с h. Radiation Res., 11, 481 (1959). — Прим. ред.]

где подстрочные индексы 1 и 2 относятся к радикалам Н и ОН соответственно. Во всех расчетах принималось, что $D_1/D_2 = 4$. Значения констант скорости рекомбинации подбирались на основе формулы

$$k_{12} = A (\sigma_1 + \sigma_2) (D_1 + D_2) \quad (18)$$

и аналогичных выражений для k_{11} и k_{22} . Здесь σ есть диаметр столкновения, причем предполагалось что σ_1 меньше σ_2 . Это озна-

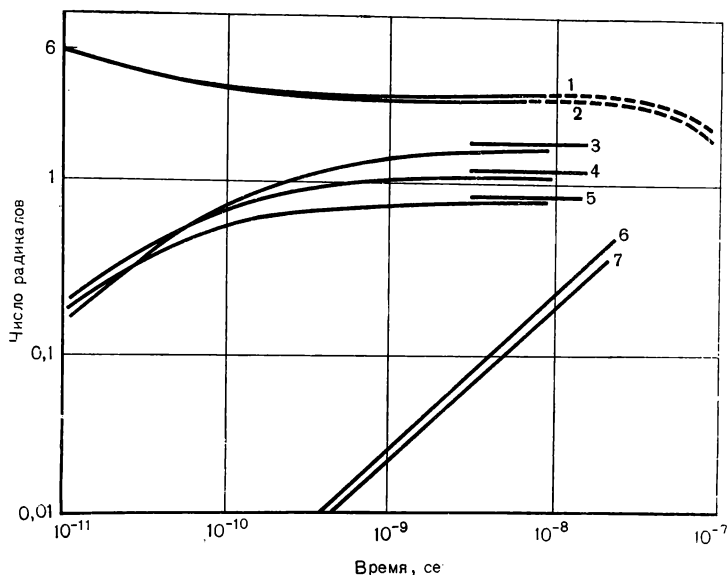


Рис. 13. Зависимость количества радикалов и молекулярных продуктов, находящихся в «средней» шпоре, от времени после прохождения ионизирующей частицы [11]:

1 — остающиеся атомы Н; 2 — остающиеся радикалы ОН; 3 — $G_{H_2O} = 1,75$; 4 — $G_{H_2O_2} = 1,20$; 5 — $G_{H_2} = 0,84$; 6 — акцептированные атомы Н; 7 — акцептированные радикалы ОН.

чает, что для атомов Н отношение константы скорости рекомбинации к коэффициенту диффузии существенно меньше, чем для радикалов ОН. Такое предположение приводит к тому, что в соответствии с экспериментальными данными рассчитанный выход H_2O_2 значительно превышает выход H_2 . Результаты типичного расчета приведены на рис. 13, который показывает эволюцию во времени «средней» шпоры, первоначально содержащей шесть пар радикалов. На этом рисунке цифрами при H_2 и H_2O_2 обозначены соответственно $2G_{H_2}$ и $2G_{H_2O_2}$, тогда как число при H_2O представляет собой число радикалов разного вида, рекомбинирующих с воссозданием воды. Теоретическая кривая, выражающая зависимость молекулярных выходов от концентрации акцептора, соответствует экспериментальным данным не лучше, чем кривая,

полученная на основе приближенной теории Шварца. Недостаток этих расчетов состоит в том, что концентрация акцептора принималась постоянной при расширении шпоры, тогда как в действительности она должна уменьшаться в результате реакции с радикалами.

В настоящее время более исчерпывающие и тщательные расчеты проводятся Купперманом *. В его расчетах учтены все вторичные химические реакции, а также сделано специальное допущение относительно уменьшения концентрации акцептора в шпоре.

Во всех методах обработки, обсужденных в этой главе, концентрация одного или другого вида радикалов рассматривается как самостоятельная переменная величина. Это означает, что имеется определенная вероятность нахождения радикала в данной точке независимо от присутствия других радикалов. В предыдущей главе мы видели, что это всего лишь вероятность. Увеличение G_{-H_2O} при высоких значениях ЛПЭ вряд ли можно объяснить, если не признать наличия значительной корреляции между положениями Н и ОН. Мончик, Маги и Самюэль [12] предприняли попытку разработать математический метод, охватывающий эту корреляцию. Однако эта статья еще не вызвала того интереса, которого она, быть может, заслуживает. Ее чрезвычайно трудно читать из-за новизны идей и использованных обозначений. Как следует из статьи, приложение метода к радиационной химии воды не дает ничего особо нового. Обсуждение в ней ограничивается эффектами γ -лучей. Метод, предложенный в цитируемой статье с целью обработки эффектов корреляции, в будущем может стать полезным применительно к более сложному случаю треков α -лучей. Имеется еще один возможный путь для учета этих эффектов. Он заключается в использовании методов Монте-Карло при расчетах радикальной диффузии на вычислительных машинах.

В настоящее время радикально-диффузионная теория, по-видимому, дает качественное соответствие с экспериментальными результатами при весьма широком наборе переменных. Поэтому вряд ли можно сомневаться в правильности ее основных положений. Несомненно, усовершенствование методов расчета позволит в будущем получить более точное количественное соответствие. Главные вопросы, которые не решены до сих пор, связаны в основном не с механизмом диффузии радикалов, а с истинной природой последних и путем возникновения их в результате процессов ионизации и возбуждения. Исследование изотопных эффектов,

* Результаты этих расчетов частично были недавно опубликованы [A. K u p p e r m a n. Actions chimiques et biologiques des radiations, collection dirigée par M. H a i s s i n s k y, V serie, Paris, 1960, pp. 85—106; A. K u p p e r m a n, G. G. B e l f o r d. J. Chem. Phys., 36, 1412 (1962); J. Chem. Phys., 36, 1427 (1962). — Прим. ред.]

которые, по-видимому, совсем неудовлетворительно объяснены с помощью радикально-диффузионной теории, представляет сейчас наиболее надежный путь решения вопроса о механизме первичных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. J a f f e G. Ann. Physik, **42**, 303 (1913).
 2. L e a D. E. Actions of Radiations on Living Cells, Cambridge Univ Press, N. Y., 1946.
 3. S a m u e l A. H and M a g e e J. L. J. Chem. Phys., **21**, 1080 (1953).
 4. F r i c k e H., Ann. N. Y. Acad. Sci., **59**, 567 (1955).
 5. S c h w a r z H. A. J. Am. Chem. Soc., **77**, 4960 (1955).
 6. G a n g u l y A. K. and M a g e e J. L. J. Chem. Phys., **25**, 129 (1956).
 7. S c h w a r z H. A., C a f f r e y J. M. and S c h o l e s G. J. Am. Chem. Soc., **81**, 1801 (1959).
 8. B u r t o n M. and K u r i e n K. C. J. Phys. Chem., **63**, 899 (1959).
 9. B u r c h P. R. J. Rad. Res., **9**, 96 (1958).
 10. F l a n d e r s D. A. and F r i c k e H. J. Chem. Phys., **28**, 1126 (1958).
 11. D y n e P. J. and K e n n e d y J. M. Can. J. Chem., **36**, 1518 (1958).
 12. M o n c h i c k L., M a g e e J. L. and S a m u e l A. H. J. Chem. Phys. **26**, 935 (1957).
-

ГЛАВА VII

РАЗЛОЖЕНИЕ ВОДЫ ПРИ ДЕЙСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ИЗЛУЧЕНИЯ

ИСТОРИЯ ВОПРОСА

Из всех радиационнохимических реакций, которые были изучены в водном растворе наиболее сложной и загадочной является разложение чистой воды. Уже первые исследователи показали, что при действии α -лучей вода разлагается на водород и кислород с небольшим количеством перекиси водорода. Подробное изучение этой реакции было проведено в 1913 г. Дюаном и Шеером [1], а 25 лет спустя их результаты были подтверждены Лэннингом и Линдом [2]. Тем временем Рисс [3] и Фрике [4] показали, что в запаянном сосуде вода при действии рентгеновых лучей, по-видимому, вовсе не разлагается. Фрике обнаружил следы газа, образующегося при облучении, но при анализе он оказался состоящим из водорода и CO_2 , очевидно, образующихся при разложении органических примесей. Когда вода была очищена более тщательно, двуокись углерода исчезла, но следы водорода обнаруживались всегда, даже при облучении особо тщательно очищенной воды. С другой стороны, Гюнтер и Хольцапфель [5] облучали воду рентгеновыми лучами в эвакуированном сосуде с большим свободным объемом и отметили весьма продолжительное выделение газообразного водорода. Положения с экспериментальными данными по радиолизу воды в 1940 г. было действительно запутанным. Эта путаница отражается во взглядах на природу радиолиза воды, высказанных в книге Ли «Действие излучения на живые клетки», опубликованной в 1946 г. Лучшее понимание предмета было достигнуто уже в работах по Манхэттенскому проекту (Американскому проекту по атомной энергии), но эти материалы в то время не могли быть опубликованы. Работа Аллена, Хоханаделя, Гормли и Дэвиса [7] касалась разложения воды в ядерном реакторе. Эта работа выявила четыре основных положения. Во-первых, обнаружилась чрезвычайная трудность очистки воды, достаточной для получения воспроизводимой степени разложения. Во-вторых, было показано,

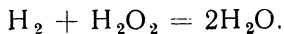
что при длительной экспозиции степень разложения воды, измеряемая по выделению газообразного водорода, не возрастает пропорционально времени, но асимптотически стремится к некоторому, хотя и плохо воспроизводимому, но всегда весьма низкому предельному значению. Имелась заметная тенденция к увеличению степени разложения в том случае, если больший относительный свободный объем оставался над водой в использованных для опытов запаянных трубках. В-третьих, степень разложения, которая могла быть достигнута, резко возрастала при добавлении небольших количеств определенных примесей, таких, как бромид калия, сульфат меди и соляная кислота. И, в-четвертых, степень разложения уменьшалась, причем полученные в запаянной трубке продукты разложения можно было заставить частично рекомбинировать, при уменьшении средней ЛПЭ использовавшегося излучения. Это легко можно сделать, окружая трубку в реакторе слоем парафина, который сильно уменьшает энергию действующих на воду быстрых нейтронов, тогда как γ -лучи проходят почти без изменения. Наоборот, защита сосуда свинцом, который поглощает γ -лучи, увеличивает степень разложения воды.

Эти результаты были достаточны, чтобы выявить основные черты радиоллиза воды, уже приводившиеся в предыдущих главах. Вода разлагается на молекулы H_2 и H_2O_2 , а также на свободные радикалы, вызывающие рекомбинацию молекулярных продуктов в воду. Добавление реакционноспособных примесей уничтожает радикалы и создает возможность накопления молекулярных продуктов. При большой ЛПЭ образование молекулярных продуктов увеличивается по сравнению с образованием радикалов.

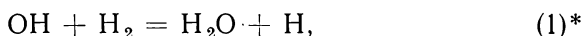
Были также и другие, весьма странные результаты, которые не могли быть объяснены в то время. Было найдено, что добавление газообразного водорода к воде подавляло разложение, словно вступал в действие какой-то эффект действующих масс. Но другие продукты разложения, кислород и перекись водорода, оказывали противоположное действие: будучи первоначально добавлены к воде, они вызывали рост степени разложения воды, как будто были акцепторами радикалов подобно KBr или CuSO_4 .

РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В ПРИСУТСТВИИ ТОЛЬКО ДВУХ ИЗ ТРЕХ ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ

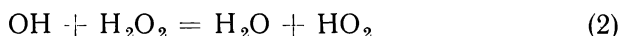
Представлялось очевидным, что радикалы вызывают рекомбинацию молекулярных продуктов разложения H_2 и H_2O_2 . В самом деле, когда разбавленный раствор перекиси водорода, насыщенный водородом, помещался в реактор [7], водород и перекись водорода исчезали в эквимольных количествах с большой хорошо воспроизводимой скоростью, причем суммарная реакция была



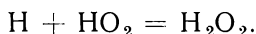
Большая скорость этой реакции позволяла предположить, что это цепной процесс. Было найдено, что реакция протекала тем медленнее, чем выше концентрация перекиси водорода. Такой результат довольно необычен в химической кинетике. Он подсказывал мысль о том, что перекись водорода подвергается двум реакциям с радикалами, одна из которых обрывает цепь, а другая продолжает ее. Реакции, которые продолжают цепь, нетрудно предположить. В связи с подобием ОН атому Cl напрашивается мысль о сходстве с хорошо известной цепной реакцией Нернста между H_2 и Cl_2 ; таким образом, можно предположить, что наша цепь продолжается по реакциям



Кроме того, перекись водорода вступает в какую-то реакцию обрыва цепи, которая, очевидно, невозможна с Cl_2 , так как для Cl_2 реакционные цепи много длиннее и скорость реакции не уменьшается заметно с ростом концентрации Cl_2 . Реакция



обладает всеми свойствами, предполагаемыми для реакции обрыва, и к тому же она была уже предложена много лет назад [9] в связи с другими реакциями с H_2O_2 . Единственная трудность теперь — проследить судьбу HO_2 , который, очевидно, не реагирует с H_2O_2 с продолжением цепи, иначе его образование не обрывало бы цепи. Экспериментально было найдено, что кислород образуется в незначительных количествах — от 4 до 8 $\mu\text{моль/л}$ (сравнительно с сотнями микромолей на литр подвергающейся реакции перекиси водорода). Поэтому казалось лучшим предположить, что HO_2 исчезает по какой-то реакции, не приводящей к образованию кислорода, и было решено, что наиболее подходящей является реакция

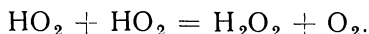
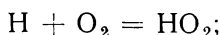
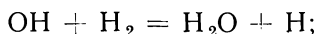


Такой механизм приводит к правильному результату. Однако кажется неправдоподобным, что все HO_2 должны исчезать только по реакции с атомом H. Далее мы увидим, сколько было предложено различных уравнений обрыва цепи, приводящих к тому же самому результату при низких концентрациях перекиси водорода, но также объясняющих появление кислорода при более высоких ее концентрациях, не объяснимое реакцией $\text{H} + \text{HO}_2$.

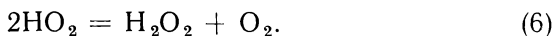
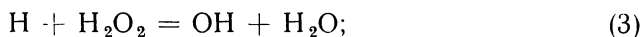
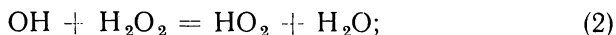
Другие системы, включающие продукты разложения воды, обсуждались в гл. IV. Мы видели, что в системе, содержащей

* Нумерация реакций в этой главе сделана в соответствии с употреблявшейся Алленом и Шварцем [8].

водород и кислород, все OH реагируют с H_2 и все H с O_2 , причем механизм таков:



Начальный выход образования H_2O_2 в воде, содержащей O_2 , уже обсуждался. Здесь можно рассмотреть, что случится, когда концентрация перекиси водорода поднимется до величины, сравнимой с концентрацией кислорода. Предположим теперь, что концентрация H_2 так мала в сравнении с H_2O_2 , что практически все OH исчезают по реакции с H_2O_2 ; тогда механизм можно записать так:



Можно показать на примере, как на основе схемы реакций выводится кинетическое выражение. Анализ предполагает единственное условие: каждый свободный радикал, который образуется, должен как-то исчезнуть. Таким образом, суммарное число радикалов каждого данного сорта, образованных на 100 эв дозы излучения по реакциям в приведенной выше схеме, должно быть равно суммарному числу исчезнувших по другим реакциям. Обозначим скорость реакции, отнесенную к 100 эв, номером реакции, напечатанным курсивом. Тогда для OH

$$G_{\text{OH}} + (3) = (2) \quad (\text{A})$$

$$\text{для } \text{H} \quad G_{\text{H}} = (3) + (4) \quad (\text{B})$$

$$\text{для } \text{HO}_2 \quad (2) + (4) = 2(6) \quad (\text{C})$$

и, кроме того,

$$\frac{(3)}{(4)} = \frac{k_3(\text{H}_2\text{O}_2)}{k_4(\text{O}_2)} \quad (\text{D})$$

Складывая выражения (A), (B) и (C), находим

$$(6) = \frac{G_{\text{H}} + G_{\text{OH}}}{2}$$

Наблюдаемый выход перекиси водорода

$$G(\text{H}_2\text{O}_2) = G_{\text{H}_2\text{O}_2} - (2) - (3) + (6). \quad (\text{E})$$

Из равенств (B) и (D) получаем

$$(\beta) = \frac{G_{\text{H}}}{1 + \frac{k_4(\text{O}_2)}{k_3(\text{H}_2\text{O}_2)}}.$$

Затем, после подстановки

$$G(\text{H}_2\text{O}_2) = G_{\text{H}_2\text{O}_2} + \frac{G_{\text{H}}}{2} - \frac{G_{\text{OH}}}{2} - 2(\beta).$$

Постоянный член в этом выражении с помощью уравнения материального баланса можно превратить в $2G_{\text{H}_2\text{O}_2} - G_{\text{H}_2}$. Эта константа равна начальному выходу перекиси водорода в насыщенной воздухом воде, когда H_2O_2 отсутствует. [В системе обозначений с помощью трех констант F , E и R эта постоянная равна $F + 2E$ и $(6) = R + E$.] Окончательное уравнение для скорости образования перекиси водорода можно записать в следующем виде:

$$G(\text{H}_2\text{O}_2) = 2G_{\text{H}_2\text{O}_2} - G_{\text{H}_2} - \frac{2G_{\text{H}}}{1 + \frac{k_4(\text{O}_2)}{k_3(\text{H}_2\text{O}_2)}} \quad (\text{F})$$

или

$$G(\text{H}_2\text{O}_2) = F + 2E - \frac{2R + 4E}{1 + \frac{k_4(\text{O}_2)}{k_3(\text{H}_2\text{O}_2)}}.$$

Хоханадель [10] описал некоторые эксперименты, в которых система облучалась в течение длительного времени до установления стационарного состояния. Тогда $G(\text{H}_2\text{O}_2) = 0$, и из вышеприведенного уравнения мы видим, что отношение концентраций в стационарном состоянии должно даваться выражением

$$\frac{(\text{O}_2)}{(\text{H}_2\text{O}_2)} = \frac{k_3}{k_4} \left(\frac{2G_{\text{H}}}{2G_{\text{H}_2\text{O}_2} - G_{\text{H}_2}} - 1 \right).$$

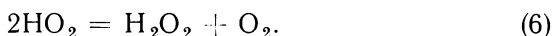
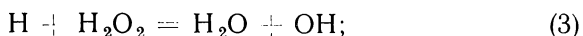
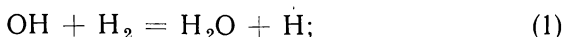
Шварц [8] измерял скорость образования и разложения перекиси водорода в растворах, первоначально содержащих кислород и перекись водорода в различных концентрациях. Как было найдено, результаты очень хорошо подчиняются приведенному выше выражению, если величины G_{H_2} , $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$ и G_{H} брались такими, как в гл. IV, и постоянная k_4/k_3 равна 1,85.

«Н'-ТЕОРИЯ»

Таким образом, по-видимому, достаточно удовлетворительное описание найдено для реакций, протекающих в роде в том случае, когда присутствуют только два из трех продуктов разложения. Когда в растворе присутствуют все три вещества — H_2 , H_2O_2 и O_2 , — система больше не ведет себя, как ожидалось на основании вышеприведенных реакций. Примером подобного

расхождения является работа Хоханаделя с растворами, первоначально содержащими много водорода и относительно мало кислорода в случае, когда концентрация образованной перекиси водорода становится сравнимой с концентрацией кислорода.

Предлагаемый механизм следующий:



В этой системе практически все OH реагируют с H_2 скорее, чем с H_2O_2 , так как водород в большом избытке по сравнению с перекисью водорода и, как ожидается, скорость исчезновения

кислорода в системе постоянна и равна $\frac{G_{\text{OH}}}{2} + \frac{G_{\text{H}}}{2}$. Реакция

(3) будет уменьшать выход перекиси, но не должна изменять выход потребления кислорода, так как OH, образованные в реакции (3), будут реагировать с H_2 по реакции (1), регенерируя H, который может затем реагировать с O_2 . Тогда можно вычислить дозу, при которой будет израсходован весь кислород в растворах, содержащих водород и относительно небольшое количество кислорода. Приблизительно при половине этой дозы концентрации кислорода и перекиси будут равны; в соответствии с описанными выше экспериментами с растворами, содержащими только кислород и перекись, O_2 и H_2O_2 должны конкурировать за H и скорость образования перекиси должна сильно уменьшаться. Уравнение для образования перекиси, согласно вышеуказанному механизму, включающему реакции (1), (3), (4) и (6), с учетом молекулярного выхода и в предположении, что реакцией (2) можно пренебречь, имеет следующий вид:

$$\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{d(\text{доза})} = G_{\text{H}_2\text{O}_2} + (G_{\text{OH}} + G_{\text{H}}) \left[\frac{1}{2} - \frac{k_3(\text{H}_2\text{O}_2)}{k_4(\text{O}_2)} \right], \quad (\text{G})$$

где (O_2) будет даваться выражением $(\text{O}_2)_0 - \frac{1}{2} (G_{\text{OH}} + G_{\text{H}}) \times (\text{доза})$. Данные Хоханаделя [11], полученные с раствором, первоначально содержащим 45 мкмоль O_2 и 440 мкмоль H_2 , вовсе не укладываются на предполагаемую кривую. Его результаты указывают, что образование перекиси продолжается с почти начальной скоростью до момента, когда превышает предпологаемая доза, при которой кислород полностью исчерпывается. Далее концентрация перекиси очень резко падает, по-видимому, вследствие цепной реакции между водородом и перекисью водорода. Казалось, что в присутствии водорода вообще нет конкуренции между O_2 и H_2O_2 , предполагавшейся из экспериментов с растворами, не содержащими водорода.

Берр и Аллен [12] продолжили изучение этой системы и получили результаты, полностью совпадающие с результатами Хоханаделя. На рис. 14, взятом из их работы, показано изменение концентрации перекиси в зависимости от дозы в растворах, первоначально содержащих около 700 мкмоль водорода и от 10 до

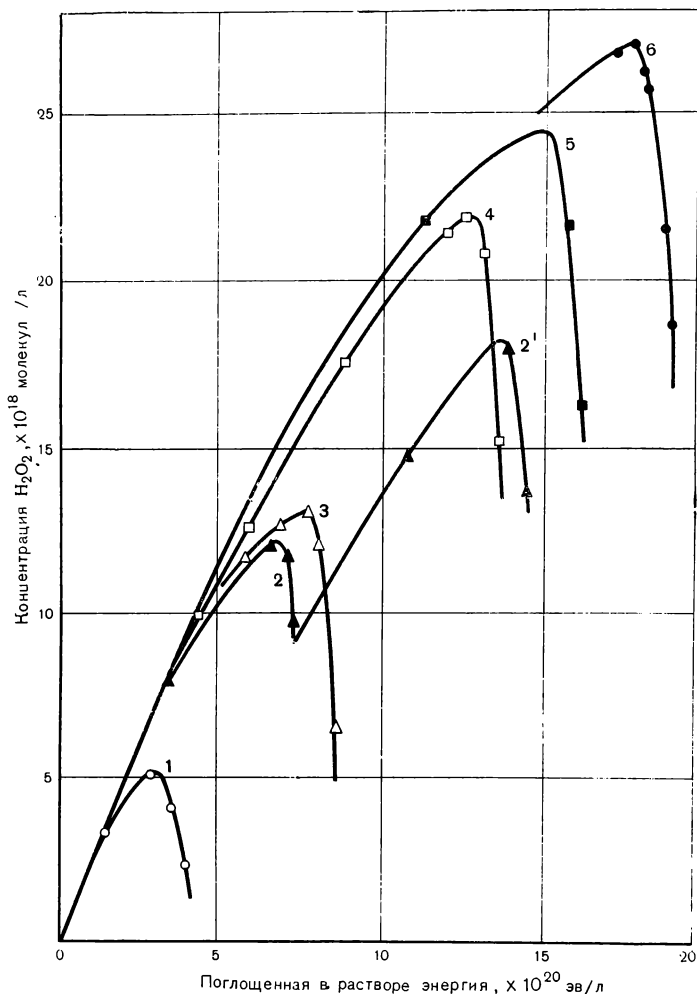


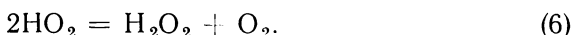
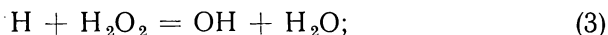
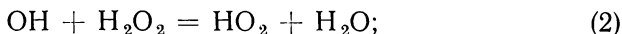
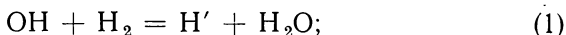
Рис. 14. Зависимость концентрации H_2O_2 от дозы для γ -лучей. Облучаемая вода первоначально содержит $4,3 \cdot 10^{20}$ молекул/л газообразного водорода. Начальные концентрации кислорода даны в табл. 2 [12].

60 мкмоль кислорода. Очевидно, что при действии γ -излучения перекись водорода не реагирует с водородом с образованием воды, пока в системе присутствует кислород. Как только весь кислород

израсходуется, начинается быстрая цепная реакция между H_2 и H_2O_2 , ингибируемая незначительными количествами кислорода. Предполагается, что цепь включает реакции (1) и (3). Тогда, чтобы объяснить ингибирование процесса небольшими количествами O_2 , в соответствии с экспериментальными данными приходится предположить, что носитель цепи H должен реагировать с O_2 много быстрее, чем с H_2O_2 . Однако при облучении воды, содержащей только H_2O_2 и O_2 , эти два вещества реагируют со свободным радикалом-восстановителем H , образованным действием излучения на воду, с приблизительно одинаковыми константами скоростей реакций. Чтобы объяснить это различие, Берр и Аллен были вынуждены заключить, что атом H , рождаемый окислением H_2 по реакции (1), ведет себя отлично от атома H , образованного при радиолизе воды. Оказывается, что это несколько странное предположение не только позволяет описать эксперименты с растворами, содержащими кислород и избыток водорода, но, по-видимому, необходимо также для удовлетворительного объяснения многих других наблюдаемых фактов и что при его использовании, вероятно, может быть получено последовательное описание всех известных экспериментальных данных. В гл. III уже говорилось, что атом H в воде, вероятно, может присоединять протон, образуя кислую форму H_2^+ , или может отдавать протон, причем остается просто сольватированный электрон, который будет основной формой H . Сворский [13] сообщил, что при облучении насыщенных воздухом растворов KBг в $0,01\text{ }N$ H_2SO_4 перекись водорода образуется с постоянной скоростью, не уменьшающейся, как в нейтральных растворах, по мере протекания реакции. Хоханадель [11] также сообщил, что при облучении $10^{-4}M$ раствора H_2O_2 при $\text{pH}=2,7$ кислород не выделяется, хотя при $\text{pH}=7,0-11,7$ перекись разлагается очень быстро с выделением кислорода. Таким образом, в кислых растворах атом H , возникающий при радиолизе, реагирует, по-видимому, предпочтительно по реакции (4). Отсюда следует, что форма атома H , для которой отношение констант скоростей реакций с O_2 и H_2O_2 равно 1,85, является более основной, чем форма, предпочтительно реагирующая с O_2 . Возможно, это форма H , образующаяся при радиолизе нейтральных растворов, — это сольватированный электрон, тогда как в кислых растворах радиолиз дает действительно атом H . Последний также образуется в нейтральном растворе по реакции OH с H_2 . С другой стороны, возможно, что в нейтральных растворах при радиолизе возникает атом H , в то время как форма, существующая в $0,01\text{ }N$ H_2SO_4 , — это H_2^+ , а реакция OH с H_2 также ведет к образованию H_2^+ путем электронного перехода $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2^+ + \text{OH}^-$.

В настоящее время автор склоняется к предположению, что продуктом радиолиза в нейтральной среде является сольватированный электрон. Однако, поскольку вопрос пока не решен,

мы формально различаем эти формы, обозначая продукт радиолиза в воде буквой Н, а продукт окисления H_2 — H'^* . Радиоллиз воды тогда будет описываться следующими уравнениями:



Окончательный анализ вопроса может быть назван « H' -теорией».

Сначала посмотрим, как она описывает данные Берра и Аллена [12], для объяснения которых она была выдвинута. Механизм включает реакции (1) и (3) — (6). Тогда кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$G(\text{H}_2\text{O}_2) = G_{\text{H}_2\text{O}_2} + \frac{1}{2}(G_{\text{OH}} + G_{\text{H}}) - \frac{G_{\text{H}}}{1 + \frac{(k_4)(\text{O}_2)}{k_3(\text{H}_2\text{O}_2)}}. \quad (\text{H})$$

Уравнения (G) и (H) представляют скорость изменения концентрации перекиси, предсказываемую двумя теориями. Как можно видеть, уравнение (G) предсказывает, что с ростом (H_2O_2) и уменьшением (O_2) скорость изменения концентрации перекиси будет проходить через максимум в то время, когда (O_2) еще остается значительной. По уравнению (H) скорость увеличения (H_2O_2) никогда не равна нулю, какой бы низкой ни становилась концентрация кислорода. Следовательно, наблюдаемый максимум должен быть обусловлен еще одной реакцией, протекающей вместо реакции (5), когда (O_2) становится очень низкой. Это, очевидно, реакция



которая не будет протекать, пока O_2 присутствует в количествах, достаточных для реакции с H' . Было бы интересно определить отношение констант скоростей реакций H' с O_2 и H_2O_2 , но данных, исходя из которых могла быть сделана удовлетворительная оценка, пока нет.

* В настоящее время имеется много работ, в которых результаты трактуются как доказательство образования сольватированного электрона при радиоллизе воды (см., например, Weiss J. Nature, **186**, 751 (1960); Hayon E., Weiss J. J. Chem. Soc., 3866 (1960); Hayon E., Allen A. O. J. Phys. Chem., **65**, 2181 (1961); Dainton F. S., Peterson D. B. Proc. Roy. Soc., **A267**, 443 (1962); Czapski G., Schwarz H. J. Phys. Chem., **66**, 471 (1962). — Прим. ред.

Уравнение (Н) дает очень хорошее согласие с экспериментальными данными, тогда как уравнение (G) совершенно с ними не согласуется. В табл. 2 приведены некоторые из численных данных Берра и Аллена, графически представленных на рис. 14. Как видно, и доза, требуемая для достижения максимальной концентрации перекиси, и концентрация последней в точке максимума пропорциональны концентрации кислорода. Отношение начальной концентрации кислорода к интегральной дозе, выраженное в молекулах на 100 эв, должно быть равно $G_H/2 + G_{OH}/2$, или 2,5, а наблюдаемое значение составляет примерно 2,15. Концентрация перекиси, когда кислород расходуется, может быть найдена интегрированием уравнения (Н), как описано в статье. Отношение $(H_2O_2)_{\text{макс}}$ к начальной концентрации кислорода должно быть равно 0,83 (в соответствии с экспериментом). Таким образом, теория Н' дает хорошее описание этой системы, которая без предположения Н' едва ли могла быть рассмотрена количественно.

Т а б л и ц а 2

Зависимость концентрации перекиси водорода от дозы

№ экспери- мента	$(O_2)_0, \times 10^{-18}$ молекул/л	$D_{\text{макс}},$ $\times 10^{-20}$ эв/л	$(O_2)_0/D_{\text{макс}}$ молекул/100эв	$(H_2O_2)_{\text{макс}},$ $\times 10^{-18}$ молекул/л	$\frac{(H_2O_2)_{\text{макс}}}{(O_2)_0}$
1	6,79	3,1	2,19	5,15	0,76
2	15,07	6,9	2,18	12,1	0,80
2'	13,66	6,3	2,17	17,9	—
3	15,56	7,4	2,11	13,0	0,84
4	26,19	12,6	2,08	21,8	0,83
5	32,42	14,8	2,09	24,2	0,75
6	36,97	17,3	2,14	27,2	0,75

Теперь вернемся к рассмотрению реакции между H_2 и H_2O_2 . Подробное изучение протекания этой реакции при действии γ -излучения было осуществлено Хоханаделем [11]. Общая картина напоминает протекание этой реакции под действием излучения котла, уже обсуждавшееся ранее. Однако предложенная ранее реакция обрыва цепи была сомнительной. Мы видели для раствора кислорода и водорода, что все Н, по-видимому, реагируют с O_2 , пока концентрация его не снизится до 10^{-10} мкмоль. HO_2 присутствует в тех же концентрациях, что и в любой другой системе, и исчезает по реакции диспропорционирования. Однако нет и намека на конкуренцию HO_2 с O_2 за Н, которая вызывала бы снижение наблюдаемого выхода перекиси с уменьшением (O_2) . По-видимому, разумно предположить, что в реакции H_2 с H_2O_2 радикалы HO_2 должны также исчезать по реакции (6). Сначала эта реакция была отвергнута потому, что она должна давать кислород, накопления которого в растворах не было обнаружено.

Теперь Н'-теория объясняет отсутствие кислорода. Как только сколько-нибудь заметное количество O_2 образуется по реакции (6), Н' сразу прореагирует с ним. Вместе с тем и восстановление H_2O_2 радикалами Н' идет до конца потому, что по реакции (1) образуется больше Н', чем кислорода по реакции (6), и избытку Н' ничего не остается, как реагировать с H_2O_2 . Такая ситуация возможна только, если реакция (1) много быстрее реакции (2), и так как концентрация перекиси относительно водорода растет, то должна достигаться точка, в которой начинается постоянное выделение кислорода.

При больших величинах отношения $(H_2)/(H_2O_2)$ механизм включает реакции (1)—(3); (3'), (5) и (6), но не (4), которой можно пренебречь, так как $(O_2) \ll (H_2O_2)$. Приравнявая скорости образования и расхода не только для радикалов, но также и для O_2 , находим:

$$\text{для ОН} \quad G_{\text{ОН}} + (3) + (3') = (1) + (2); \quad (I)$$

$$\text{для Н} \quad G_{\text{Н}} = (3); \quad (J)$$

$$\text{для Н}' \quad (1) = (5) + (3'); \quad (K)$$

$$\text{для НО}_2 \quad (2) + (5) = 2(6); \quad (L)$$

$$\text{для О}_2 \quad (6) = (5). \quad (M)$$

Складывая равенства (1) + (J) + (K) + (L) и подставляя уравнение (M), находим:

$$(6) = (5) = (2) = G_{\text{ОН}}/2 + G_{\text{Н}}/2.$$

Имеем

$$G(H_2O_2) = G_{H_2O_2} - (2) - (3) - (3') + (6),$$

тогда как

$$G(H_2) = G_{H_2} - (1).$$

По условиям материального баланса последние два выражения должны быть равны, если кислород не образуется. На самом деле, подстановкой постоянных значений (2) и (3) в уравнение (1) можно показать, что эти выражения действительно равны. Эти манипуляции более просты при использовании констант F , E и R . Напомним, что в этом случае, $G_{\text{ОН}} = R$; $G_{\text{Н}} = R + 2E$; $G_{H_2O_2} = F + E$; $G_{H_2} = F$. Тогда для рассматриваемого случая

$$(6) = (5) = (2) = R + E;$$

$$(3) = R + 2E;$$

$$G(H_2O_2) = G(H_2) = F - (1).$$

Чтобы найти (1), вспоминаем, что $(1)/(2) = k_1(H_2)/k_2(H_2O_2)$, и, так как (2) постоянно и равно $G_{\text{ОН}}/2 + G_{\text{Н}}/2$, окончательно получаем

$$G(H_2O_2) = G(H_2) = G_{H_2} - \left(\frac{G_{\text{ОН}} + G_{\text{Н}}}{2} \right) \frac{k_1(H_2)}{k_2(H_2O_2)}.$$

Опубликованные в 1952 г. Хоханаделем результаты экспериментов с растворами H_2 и H_2O_2 [11] в запаянных трубках в условиях, когда H_2 находился в избытке, показывают хорошее согласие с этим выражением. Оно фактически является тем же выражением, которое было получено в старой теории, когда было предположено, что HO_2 исчезает по реакции с H , так как в данной теории за реакцией (6) всегда следует реакция (5) и суммирование их эквивалентно реакции HO_2 с H' .

Согласно Хоханаделю, $-G(H_2O_2) = -(0,46 + 2,57 \frac{(H_2)}{(H_2O_2)})$; Харт, Мак-Донелл и Гордон [14] нашли $-G(H_2O_2) = -0,46 + 2,47 (H_2)/(H_2O_2)$. Если принять наши величины G_{OH} и G_H , то соответственно получим $k_1/k_2 = 1,02$ и $0,98$. Поэтому возьмем $k_1/k_2 = 1,0$.

Хоханадель нашел, что, когда $(H_2O_2) > (H_2)$, образуется кислород. Это означает, что реакция (1) более не способна поспевать за реакцией (6), т. е. образуется недостаточно H' , чтобы захватывать весь кислород. В этом случае больше нет необходимости рассматривать реакцию (3'). Уравнение (M) больше нельзя считать правильным, но уравнение (I) вместе с уравнением (L) приводит к условию (3') = 0. Далее видно, что, как и раньше, (6) = $G_{OH}/2 + G_H/2$, но (2) больше не равно (5), и из уравнений (I) и (J) следует

$$(1) + (2) = G_{OH} + G_H,$$

$$G(H_2O_2) = G_{H_2O_2} - (2) - (3) + (6).$$

Так как (6) и (3) постоянны, это приводит к $G(H_2O_2) = G_{H_2} - (2)$ вместо $G_{H_2} - (1)$, как было прежде. Зная сумму и отношение (1) и (2), получаем

$$(2) = \frac{G_{OH} + G_H}{1 + \frac{k_1(H_2)}{k_2(H_2O_2)}},$$

$$G(H_2O_2) = G_{H_2} - \frac{G_{OH} + G_H}{1 + \frac{k_1(H_2)}{k_2(H_2O_2)}}.$$

Так как $k_1 = k_2$, оба выражения для $G(H_2O_2)$ становятся равными, когда $(H_2) = (H_2O_2)$. В соответствии с этими выражениями в указанной точке $G(H_2O_2)$ имеет резкий минимум. Данные Хоханаделя [11] по выходу исчезновения H_2O_2 в насыщенных водородом растворах H_2O_2 показывают существование минимума при предполагаемом составе. Более того, кислород, который не появлялся при $(H_2O_2) < (H_2)$, образовывался во всех опытах, в которых (H_2O_2) превышает (H_2) . В самом деле, трудно представить себе любую другую теорию, которая могла бы объяснить такую своеобразную кинетику.

Имеются также работы, в которых во время облучения γ -лучами через раствор с большой скоростью барботировался водород. Если таким способом удавалось полностью удалить весь образующийся кислород, то все H' должны были реагировать с H_2O_2 и механизм должен включать только реакции (1)—(3), (3') и (6). Этот механизм приводит к выражению

$$-G(H_2O_2) = -G_{H_2} + (G_H + G_{OH}) \left(1 + \frac{k_1(H_2)}{k_2(H_2O_2)} \right).$$

Представляя $-G(H_2O_2)$ в виде функции от $(H_2)/(H_2O_2)$, мы должны при достаточно эффективном барботаже получить прямую линию, угловой коэффициент которой равен 5,0 и которая отсекает отрезок, равный +4,6. Если же весь образующийся кислород реагирует с H' (медленный барботаже), то должен быть справедлив механизм, обсуждавшийся ранее, и угловой коэффициент должен быть 2,5, а отрезок —0,4. Опубликованные по этой системе данные, по-видимому, лежат посередине. Так, величина отрезка, полученная Хоханаделем [10], видимо, близка к +1,4, тогда как Долин и Эршлер [15] приводят значение +0,3. По-видимому, в обеих сериях экспериментов при барботаже из раствора удалялась часть, но не весь образующийся кислород.

ОБОБЩЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ

Следует записать общие выражения для $G(H_2)$, $G(H_2O_2)$ и $G(O_2)$, исходя из системы уравнений (1)—(6). Они могут применяться для любого случая радиолиза воды, содержащей O_2 , H_2O_2 и H_2 . Так как присутствует O_2 , реакция (3') не учитывается. Чтобы выражения были применимы для излучений с высокой ЛПЭ, используем величину G_{HO_2} , помня одновременно, что для γ -лучей G_{HO_2} — величина незначительная. Тогда имеем следующие условия:

$$\begin{aligned} \text{для } H' & \quad (1) = (5), \\ \text{для } OH & \quad (1) + (2) = (3) + G_{OH}, \\ \text{для } H & \quad (3) + (4) = G_H, \\ \text{для } HO_2 & \quad G_{HO_2} + (2) + (4) + (5) = 2(6). \end{aligned}$$

Кроме того,

$$\begin{aligned} \frac{(3)}{(4)} &= \frac{k_3(H_2O_2)}{k_4(O_2)} \text{ и } \frac{(1)}{(2)} = \frac{k_1(H_2)}{k_2(H_2O_2)}, \\ G(H_2) &= G_{H_2} - (1), \\ G(H_2O_2) &= G_{H_2O_2} - (2) - (3) + (6), \\ G(O_2) &= (6) - (4) - (5). \end{aligned}$$

Окончательно получаем

$$G(\text{H}_2) = G_{\text{H}_2} - \frac{G_{\text{H}} + G_{\text{OH}} + G_{\text{OH}} \frac{k_4(\text{O}_2)}{k_3(\text{H}_2\text{O}_2)}}{\left\{1 + \frac{k_2(\text{H}_2\text{O}_2)}{k_1(\text{H}_2)}\right\} \left\{1 + \frac{k_4(\text{O}_2)}{k_3(\text{H}_2\text{O}_2)}\right\}}. \quad (\text{N})$$

$$G(\text{H}_2\text{O}_2) = G_{\text{H}_2} + G_{\text{H}} - G_{\text{OH}} - G_{\text{HO}_2} + \frac{G_{\text{H}} + G_{\text{OH}} + G_{\text{OH}} \frac{k_4(\text{O}_2)}{k_3(\text{H}_2\text{O}_2)}}{\left\{1 + \frac{k_2(\text{H}_2\text{O}_2)}{k_1(\text{H}_2)}\right\} \left\{1 + \frac{k_4(\text{O}_2)}{k_3(\text{H}_2\text{O}_2)}\right\}} - \frac{2G_{\text{H}}}{1 + \frac{k_4(\text{O}_2)}{k_3(\text{H}_2\text{O}_2)}}, \quad (\text{O})$$

$$G(\text{O}_2) = -1/2(G_{\text{H}} - G_{\text{OH}} - G_{\text{HO}_2}) - \frac{G_{\text{H}} + G_{\text{OH}} + G_{\text{OH}} \frac{k_4(\text{O}_2)}{k_3(\text{H}_2\text{O}_2)}}{\left\{1 + \frac{k_2(\text{H}_2\text{O}_2)}{k_1(\text{H}_2)}\right\} \left\{1 + \frac{k_4(\text{O}_2)}{k_3(\text{H}_2\text{O}_2)}\right\}} + \frac{G_{\text{H}}}{1 + \frac{k_4(\text{O}_2)}{k_3(\text{H}_2\text{O}_2)}}. \quad (\text{P})$$

Эти три выражения связаны между собой уравнением материального баланса

$$G(\text{H}_2) = G(\text{H}_2\text{O}_2) + 2G(\text{O}_2).$$

При длительном облучении, в случае когда нет избытка H_2 , будет достигаться стационарное состояние, при котором $G(\text{H}_2\text{O}_2) = G(\text{O}_2) = G(\text{H}_2) = 0$. При этом условии общие выражения могут быть легко решены относительно величин $(\text{H}_2)/(\text{H}_2\text{O}_2)$ и $(\text{O}_2)/(\text{H}_2\text{O}_2)$:

$$\frac{(\text{H}_2)}{(\text{H}_2\text{O}_2)} = \frac{2k_2}{k_1} \cdot \frac{G_{\text{H}_2}}{G_{\text{H}} + G_{\text{OH}} - G_{\text{HO}_2}},$$

$$\frac{(\text{O}_2)}{(\text{H}_2\text{O}_2)} = \frac{k_3}{k_4} \left(\frac{G_{\text{H}}}{G_{\text{H}_2\text{O}_2} + G_{\text{HO}_2}} - 1 \right).$$

Таким образом, в стационарном состоянии, какими бы ни были абсолютные значения концентраций продуктов радиолитического распада, отношение их должно быть величиной постоянной. Значения концентраций будут определяться материальным балансом. Это уравнение позволяет определить параметр α с помощью выражения

$$(\text{H}_2) + \alpha = (\text{H}_2\text{O}_2) + 2(\text{O}_2).$$

Для экспериментов, в которых исходным является чистая вода, $\alpha = 0$. В дальнейшем будет видно, что для получения определенных концентраций O_2 или H_2O_2 в стационарном состоянии α должно быть положительным. Подставляя полученные выше

выражения для величин отношений концентраций в уравнение для определения α , получаем

$$\frac{\alpha}{(\text{H}_2\text{O}_2)} = 1 - \frac{2k_1}{k_2} \cdot \frac{G_{\text{H}_2}}{G_{\text{H}} + G_{\text{OH}} - G_{\text{HO}_2}} + \frac{2k_2}{k_4} \left(\frac{G_{\text{H}}}{G_{\text{H}_2\text{O}_2} + G_{\text{HO}_2}} - 1 \right).$$

Хоханаделем [11] в ряде экспериментов были измерены стационарные концентрации при действии γ -лучей на воду, содержащую кислород и водород в различных концентрациях. Эти результаты представлены на рис. 15 вместе с теоретическими кривыми (расхождение, по-видимому, в пределах ошибки опыта). Результаты Долина и Эршлера [15], касающиеся стационарных концентраций, уже обсуждались Алленом и Шварцем [8]. Полученное выше выражение для $\alpha/(\text{H}_2\text{O}_2)$ для γ -лучей положительно. Когда ЛПЭ растет, G_{H_2} увеличивается, а G_{H} уменьшается и, в конце концов, будет достигаться точка, в которой $\alpha/(\text{H}_2\text{O}_2)$ станет равным нулю; таким образом, концентрация H_2O_2 становится неопределенной. Далее,

при более высокой ЛПЭ стационарное состояние отсутствует. Такое рассмотрение справедливо только в случае, когда все радикалы Н и ОН реагируют с H_2 , H_2O_2 или O_2 по уравнениям (1)—(5). Строго говоря, это условие выполняется только в идеальном случае, при высоких концентрациях растворенных веществ и низкой интенсивности излучения. На самом же деле оказывается, что для выполнения его достаточно, чтобы концентрация была 10^{-4} M , а интенсивность 10^6 p/ч . Однако при использовании пучков ускоренных частиц интенсивности настолько

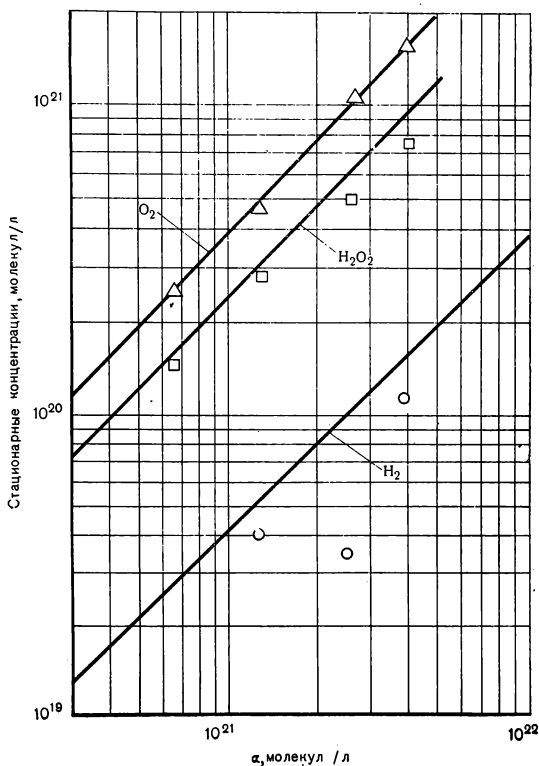


Рис. 15. Стационарные концентрации H_2 , H_2O_2 и O_2 (данные Хоханаделя), отложенные в зависимости от α (избыток окисляющего компонента в системе).

высоки, что необходимо учитывать реакции между радикалами. На этот раз рассматриваются только случаи, которые могут быть точно описаны с помощью реакций (1)–(6).

Теперь обратимся к проблеме действия γ -лучей на насыщенную воздухом воду в том случае, когда принимаются во внимание реакции растворенного водорода, образующегося при действии излучения. Рассмотрим случай вскоре после начала облучения, когда (H_2O_2) еще очень мала сравнительно с (O_2) . В этом случае H может реагировать с O_2 , но OH будут встречать только H_2 и H_2O_2 , образованные при разложении воды, и дополнительное количество H_2O_2 , образованное при восстановлении O_2 . Допуская реакцию (3) и приравнявая G_{HO_2} к нулю, находим

$$G(\text{H}_2) = G_{\text{H}_2} - \frac{G_{\text{OH}}}{1 + \frac{k_2(\text{H}_2\text{O}_2)}{k_1(\text{H}_2)}}$$

и

$$G(\text{H}_2\text{O}_2) = G_{\text{H}_2} + G_{\text{H}} - G_{\text{OH}} + \frac{G_{\text{OH}}}{1 + \frac{k_2(\text{H}_2\text{O}_2)}{k_1(\text{H}_2)}}.$$

Сумма этих двух выходов есть величина постоянная

$$G(\text{H}_2) + G(\text{H}_2\text{O}_2) = 2G_{\text{H}_2} + G_{\text{H}} - G_{\text{OH}} = 1,42.$$

Чтобы проинтегрировать эти уравнения, делим сначала одно уравнение на другое

$$\begin{aligned} \frac{G(\text{H}_2\text{O}_2)}{G(\text{H}_2)} &= \frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{d(\text{H}_2)} = \\ &= \frac{G_{\text{H}_2} + G_{\text{H}} + \frac{k_2}{k_1}(G_{\text{H}_2} + G_{\text{H}} - G_{\text{OH}}) \frac{(\text{H}_2\text{O}_2)}{(\text{H}_2)}}{G_{\text{H}_2} - G_{\text{OH}} + \frac{k_2}{k_1} G_{\text{H}_2} \frac{(\text{H}_2\text{O}_2)}{(\text{H}_2)}}. \end{aligned}$$

Это выражение является примером «линейного дифференциального уравнения», которое рассматривается в любой книге по дифференциальным уравнениям.

Пусть $y = (\text{H}_2\text{O}_2)$, $x = (\text{H}_2)$ и $u = y/x$, тогда уравнение примет следующий вид:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{ax + by}{lx + my},$$

где $a = G_{\text{H}_2} + G_{\text{H}}$, $b = G_{\text{H}_2} + G_{\text{H}} - G_{\text{OH}}$, $l = G_{\text{H}_2} - G_{\text{OH}}$, $m = G_{\text{H}_2}$, если $k_1/k_2 = 1,0$. Тогда

$$x \frac{du}{dx} = \frac{a + (b - l)u - mu^2}{l + mu}.$$

Если $(u - \alpha)$ и $(u - \beta)$ — множители числителя, т. е. корни вспомогательного уравнения $tu^2 - (b - l)u - a = 0$, то $u = \alpha$ и $u = \beta$ — частные решения дифференциального уравнения, так как при подстановке обе части уравнения уничтожаются. Легко видеть, что эти решения единственные, проходящие через начало координат. Так, например, если в исходном растворе $y = x = 0$, то y/x будет оставаться постоянным во время облучения, и так как $x + y$ увеличивается пропорционально дозе, то y и x также должны расти пропорционально дозе. В рассматриваемом случае вспомогательное уравнение следующее:

$$G_{H_2}u^2 - G_Hu - (G_{H_2} + G_H) = 0$$

с положительным корнем $u = (G_{H_2} + G_H)/G_{H_2}$.

Таким образом, для облучения воды, содержащей кислород, при начальном условии $(H_2) = 0$, когда $(H_2O_2) = 0$, найдем, что $(H_2O_2)/(H_2)$ постоянно и равно

$$\frac{(H_2O_2)}{(H_2)} = \frac{G_{H_2} + G_H}{G_{H_2}} = 7,67.$$

Тогда $G(H_2) = 1,42/7,67 = 0,16$, т. е. почти две трети молекулярного водорода разрушается в реакции с ОН. Гормли и Хоханадель [17], используя остроумный метод определения небольших количеств H_2 в большом объеме кислорода, нашли $G(H_2) = 0,20 \pm 0,02$.

РАЗЛОЖЕНИЕ ЧИСТОЙ ВОДЫ

Рассмотрим разложение чистой воды излучениями с высокой ЛПЭ. В этом случае стационарное состояние невозможно; вода будет продолжать разлагаться даже в замкнутой системе. Несомненно, наиболее полезными из опубликованных являются данные Харта, Мак-Донелла и Гордона [14] по разложению в ядерном реакторе воды, содержащей борную кислоту в различных концентрациях. Реакция (n, α) на боре дает излучение с очень высокой ЛПЭ, которое накладывается на излучение с много меньшей ЛПЭ (γ -лучи и быстрые нейтроны). Эффективная ЛПЭ изменяется при изменении концентрации бора. Было найдено, что при концентрациях бора выше некоторой растворы в реакторе разлагаются и образующиеся количества H_2 , H_2O_2 и O_2 увеличиваются пропорционально времени облучения. Скорость разложения возрастает с увеличением концентрации борной кислоты.

Здесь должны быть справедливы общие выражения (N) , (O) и (P) для выходов продуктов разложения. Так как $(H_2) = (H_2O_2) + 2(O_2)$ или $(H_2)/(H_2O_2) = 1 + [2(O_2)/(H_2O_2)]$, они должны быть записаны как функции величины отношения

$v = 2 (O_2)/(H_2O_2)$. Любые два из выражений для выхода будут определять систему. Общие уравнения можно переписать в виде

$$G(O_2) = \frac{a + bv + cv^2}{2 \left(1 + \frac{k_2}{k_1} + v\right) \left(1 + \frac{k_4}{2k_3} v\right)},$$

$$G(H_2O_2) = \frac{d + ev + fv^2}{\left(1 + \frac{k_2}{k_1} + v\right) \left(1 + \frac{k_4}{2k_3} v\right)},$$

где константы a, b, \dots, f являются функциями $k_2/k_1, k_4/k_3$, и выходов продуктов разложения воды. Если $2\dot{G}(O_2)$ разделить на $G(H_2O_2)$, получим дифференциальное уравнение

$$2 \frac{d(O_2)}{d(H_2O_2)} = v + (H_2O_2) \frac{dv}{d(H_2O_2)} = \frac{a + bv + cv^2}{d + ev + fv^2},$$

откуда

$$(H_2O_2) \frac{dv}{d(H_2O_2)} = \frac{a + (b - d)v + (c - e)v^2 - fv^3}{d + ev + fv^2}. \quad (Q)$$

После подстановки в коэффициенты кубического уравнения в числителе величин соответствующих выходов молекулярных и радикальных продуктов и величин отношений констант скоростей видно, что $f, (d - b)$ и $(e - c)$ — положительные числа, тогда как a положительно при $k_1 = k_2$. Поэтому вспомогательное уравнение

$$fv^3 + (e - c)v^2 + (d - b)v - a = 0$$

имеет только одно положительное решение, которое обозначим через r . Следовательно, числитель в правой части уравнения (Q) может быть записан в виде произведения $(v - r)(fv^2 + pv + q)$. Частное решение (Q) есть $v = r = \text{const}$. Мы видим, что так как скорости изменения (O_2) и (H_2O_2) являются функциями только их отношения, то как только это отношение становится фиксированным, они должны продолжать расти с постоянной скоростью, так что $v = r$ должно быть единственным разумным решением. Фактически можно доказать, что $v = r$ является в действительности единственным положительным решением уравнения при условии $(O_2) = 0$, когда $(H_2O_2) = 0$. Таким образом, v является константой и, так как выходы всех трех продуктов являются функциями только v , они должны все быть постоянными. Следовательно, накопление всех продуктов пропорционально дозе, что доказано экспериментально.

Когда Харт, Мак-Донелл и Гордон изменяли качественный состав излучения, варьируя концентрацию борной кислоты, скорость разложения воды, измеряемая скоростью выделения водорода, менялась. В нашей системе уравнений мы можем решить

вспомогательное уравнение относительно v и подставить полученное значение в уравнение (N), чтобы определить скорость выделения водорода. Для применения этих уравнений нужно знать относительные величины выходов продуктов разложения воды для осколочного излучения реакции $B(n, \alpha) Li$. В соответствии с материалом, рассмотренным в гл. V, принимаем

$$\frac{G_{H_2O_2}}{G_{H_2}} = 0,74; \quad \frac{G_H}{G_{H_2}} = 0,13; \quad \frac{G_{OH}}{G_{H_2}} = 0,06; \quad \frac{G_{HO_2}}{G_{H_2}} = 0,20.$$

Харт с соавторами определил обусловленную реакцией (n, α) скорость образования H_2 равной $2,0$ ммоль/мин на каждый моль на литр растворенного бора. Постоянное фоновое излучение от реактора давало $0,0075$ ммоль/мин H_2 . В использованном реакторе доля быстрых нейтронов по сравнению с γ -лучами была невелика, поэтому можно вычислить скорости образования H , OH , HO_2 , H_2 и H_2O_2 , обуславливаемые фоновым излучением котла. Эти скорости можно использовать вместо величин G , необходимых для формул (N), (O), (P) и (Q). Значения $(O_2)/(H_2O_2)$, вычисленные таким путем из вспомогательного уравнения, изменяются от $0,06$ при $0,03$ М бора до $0,11$ при неопределенно высокой концентрации бора, т. е. в случае чистых α -лучей.

Дюан и Шеер [1], используя α -лучи радона, пропущенные через стекло разной толщины, нашли что $(O_2)/(H_2O_2)$ заметно изменяется, но остается близким к 10. Однако они отмечали, что имели незамкнутую систему и, по-видимому, O_2 и H_2 уходили из раствора. Так как H_2O_2 является единственным продуктом, остававшимся в растворе, все радикалы должны реагировать с ней. Механизм должен включать реакции (2), (3) и (6) и давать следующее выражение:

$$G(H_2O_2) = G_{H_2} - G_H - G_{OH} - G_{HO_2},$$

что является низкой величиной для α -лучей средних энергий. Лефор [18], используя α -лучи, нашел, что для замкнутой системы $(O_2)/(H_2O_2) = 0,42$. Следы примесей, таких, как ионы галоидов, должны ингибировать реакцию (1) и давать большие значения $(O_2)/(H_2O_2)$, чем предполагалось. Совсем недавно Синвар и Харт [19] измерили это отношение для α -лучей Po^{210} , энергия которых была уменьшена до $3,5$ Мэв в отсутствие газовой фазы, и нашли $(O_2)/(H_2O_2) = 0,08 \pm 0,01$ в хорошем согласии с предсказанным значением.

Далее значения $(O_2)/(H_2O_2)$ для различных концентраций бора подставляют в уравнение (N) для определения скорости разложения воды, определяемой по скорости выделения водорода. При самых низких концентрациях бора получается отрицательное значение, которое указывает, что вода не разлагается при действии γ -лучей. При более высоких концентрациях бора начинается образование H_2 , скорость которого растет почти (но не

стро́го) пропорционально увеличению концентрации бора. Пороговая концентрация бора, необходимая для начала разложения, и величина прироста выхода разложения с увеличением концентрации бора, как видно из рис. 16, находятся в прекрасном

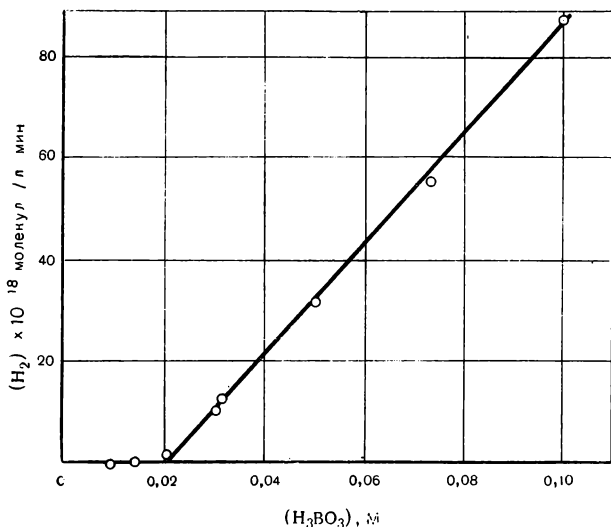


Рис. 16. Скорость выделения водорода при облучении обезгаженных растворов борной кислоты на ядерном реакторе СР-3 Аргоннской национальной лаборатории (кривая теоретическая [8]).

согласии с экспериментом. Заслуживает внимания, что вычисление было сделано с единых позиций, причем все значения многочисленных констант были определены из других экспериментов.

РАЗЛОЖЕНИЕ ВОДЫ ПРИ ВЫСОКИХ МОЩНОСТЯХ ДОЗЫ

Предшествовавший анализ теряет смысл при рассмотрении действия на воду излучений с низкой ЛПЭ, таких, как излучение реактора, электронный пучок или γ -лучи. Уравнения предсказывают отсутствие разложения [$G(\text{H}_2)$ отрицательный], но в действительности обнаруживаются низкие стационарные концентрации продуктов разложения. Аналогично уравнения предсказывают отсутствие разложения воды, насыщенной водородом, даже в случае излучений с высокой ЛПЭ, однако разложение происходит. Причина в том, что радикалы, диффундируя из разных шпор или треков и встречая мало или вовсе не встречая молекул акцепторов, будут реагировать друг с другом в объеме раствора. В таком случае, кроме реакций (1) — (6), необходимо рассмотреть еще девять реакций четырех радикалов — H , H' ,

ОН и HO_2 — самих с собой и друг с другом. Кинетический анализ такой системы в общем виде слишком сложен, но в определенных условиях важную роль играет только одна или несколько реакций рекомбинации, и с помощью таких систем можно было бы получить очень интересные сведения о скоростях реакций радикалов. Однако это направление пока развивалось слабо. Признаком того, что реакции рекомбинации конкурируют с реакциями (1) — (5) или другими реакциями между радикалами и акцептором, служит зависимость наблюдаемого выхода реакции от интенсивности излучения, или мощности дозы. Радикалы из разных треков будут рекомбинировать в объеме раствора, только если в растворе создается заметная их концентрация (R). В этом случае скорость рекомбинации пропорциональна $(R)^2$, тогда как скорость реакции с растворенным веществом пропорциональна (R) и равна $k_s (R) (S)$. Учитывая что радикалы образуются со скоростью, пропорциональной мощности дозы, а скорости образования и исчезновения должны быть равны, получаем

$$G_R I = k_s (R) (S) + k (R)^2,$$

откуда

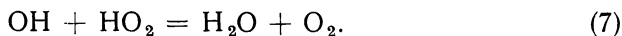
$$R = -\frac{k_s (S)}{2k} + \sqrt{\frac{k_s^2 (S)^2}{4k^2} + \frac{G_R I}{k}}.$$

Если продукт P образуется по реакции $R + S$, тогда $G(P) = k_s (R) (S)/I$. Если $k(R)$ пренебрежимо мало, то $G(P) = G_R$, если нет, то

$$G(P) = -\frac{k_s^2 (s)^2}{2kI} + \sqrt{\frac{k_s^4 (s)^4}{4k^2 I^2} + \frac{k_s^2 (s)^4 G_k}{kI}}$$

и уменьшается с ростом I .

Иллюстрацией является наблюдение Шварца, Кеффрея и Сколса [20], которые пришли к выводу, что выход образования H_2O_2 при действии пучка циклотрона на раствор, содержащий H_2 и O_2 , уменьшается с ростом мощности дозы. Причина эффекта заключается в относительной медленности реакции между ОН и H_2 , обуславливающей возможность протекания реакции рекомбинации



Из экспериментальных данных, применяя описанный выше способ анализа, можно найти величину отношения $k_7^2/k_1 k_2 k_6 = 0,002 \text{ моль} \cdot \text{сек/л}$.

Гормли [21] опубликовал интересные результаты по облучению воды пучком электронов. Были обнаружены стационарные концентрации H_2O_2 до $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, увеличивавшиеся с ростом

тока пучка. В этих условиях нужно учитывать реакции (1)—(7), а также



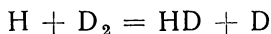
Далее, можно показать, что (H_2O_2) должна возрастать пропорционально квадратному корню из тока пучка. В экспериментах Гормли строгой пропорциональности не соблюдалось. Возможно, что отклонение было обусловлено методикой эксперимента. Чтобы получить достаточно раствора для точного анализа, Гормли проводил облучение проточной воды. Вследствие рассеяния граница электронного пучка размывалась и вода на выходе из зоны облучения должна была проходить через область, в которой интенсивность излучения была ниже, чем в центральной части. В этой области продукты разложения должны частично рекомбинировать, что может исказить результаты.

Кроме того, Гормли получал методом вращающегося сектора пульсирующий пучок, причем время облучения составляло 10%, а промежуток между импульсами 90%. Это старая уловка фотохимиков, имеющая целью определение средней продолжительности жизни свободных радикалов в реакции, где выход изменяется с изменением интенсивности. При высоких скоростях вращения сектора, когда длительность импульса мала сравнительно с временем жизни радикалов, система ведет себя, как будто интенсивность уменьшилась в 10 раз. При низких скоростях вращения, когда продолжительность импульса много больше среднего времени жизни, система ведет себя, как при непрерывном облучении. Гормли определил стационарные концентрации при малой и большой скоростях вращения сектора. Оказалось, что их отношение вместо предполагаемого значения $\sqrt{10}$ было всего лишь 2,3. Возможно, что эти результаты также искажены наличием эффекта рассеяния. В настоящее время Шварц и автор проводят подобные опыты по разложению чистой воды и воды, насыщенной водородом, однако окончательные результаты пока еще не получены.

Дейнтон и Рауботтом [22] применяли метод вращающегося сектора для цепного фотолиза H_2O_2 под действием ультрафиолетовых лучей и пришли к выводу, что константа скорости k_6 реакции диспропорционирования радикалов HO_2 примерно равна $1,5 \cdot 10^6$ л/моль·сек. Близкое значение для k_6 в кислом растворе получается также в неопубликованной работе Пржибельского в Брукхейвенской национальной лаборатории. Тогда из вышеприведенного значения $k_7^2/k_1k_2k_6 = k_7^2/k_1^2k_6$ находим $k_7/k_1 \simeq 77$.

Риз и Харт [23] определили отношение констант скоростей реакций H с D_2 и с Fe^{3+} в 0,01N растворе H_2SO_4 , изучая выходы восстановления Fe^{3+} и образования HD при действии γ -лучей.

Из другой работы известно отношение констант скоростей реакции Н с трехвалентным железом и кислородом; для последней реакции опубликовано также много данных по отношениям констант скоростей. Риз и Харт предположили, что константа скорости реакции



не должна изменяться при переходе от газовой фазы ($4 \cdot 10^4$ л/моль·сек) к водной. Тогда константа скорости для реакции Н с O_2 равна 10^9 л/моль·сек, что вполне приемлемо для реакции, протекающей при каждом соударении. Если Н, существующий в кислых растворах, по физическим свойствам подобен атомарному Н в газовой фазе, то полученные значения отличаются от истинных не более чем в два раза. Но если Н в действительности является сложным образованием, вроде H_2^+ или чего-то подобного, то абсолютные значения могут быть совсем другими. Будет интересно для сравнения когда-нибудь определить эти абсолютные значения независимым импульсным методом *

ЛИТЕРАТУРА

1. Duane W. and Scheuer O. *Le Radium*, **10**, 33 (1913).
2. Lanning F. C. and Lind S. C. *J. Phys. Chem.* **42**, 1229 (1938).
3. Risse O. *Strahlentherapie*, **34**, 578 (1929).
4. Fricke H. and Brownscombe E. R. *Phys. Rev.*, **44**, 240 (1933).
5. Guenther P. and Holzapfel L. *Z. Phys. Chem.*, **44B**, 374 (1939).
6. Lea D. E. *Actions of Radiations on Living Cells*, Cambridge Univ. Press, N. Y. (1946).
7. Allen A. O., Hochanadel C. J., Ghormley J. A. and Davis T. W. *J. Phys. Chem.*, **56**, 575 (1952).
8. Allen A. O. and Schwarz H. A. *Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva (1958), **29**, 30.
9. Haber F. and Weiss J. *Proc. Roy. Soc.*, **A147**, 332 (1934).
10. Хоханадель. В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955. Т. 7 — Ядерная химия и действие излучений». М., Госхимиздат, 1958, стр. 633.
11. Hochanadel C. J. *J. Phys. Chem.*, **56**, 587 (1952).
12. Barr N. F. and Allen A. O. *J. Phys. Chem.*, **63**, 928 (1959).
13. Sworski T. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4687 (1954).
14. Харт, Мак-Доннел и Гордон. В кн. «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955. Т. 7 — Ядерная химия и действие излучений». М., Госхимиздат, 1958, стр. 718.
15. Долин П. И. и Эршлер Б. В. В кн.: «Исследования в области геологии, химии и металлургии». Доклады советских ученых на Международной

* В настоящее время высокие мощности дозы, создаваемые импульсным электронным излучением, широко используются для выяснения механизма и кинетики радиационных реакций и идентификации промежуточных продуктов радиолитиза [см., например, Rotblat J., Sutton H. C. *Nature*, **180**, 1332 (1957); *Proc. Roy. Soc.*, **A255**, 490 (1960); Пикаев А. К., Глазунов П. Я. «Докл. АН СССР», **130**, 1051 (1960); в сб.: «Труды II Всесоюзного совещания по радиационной химии». М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 109; Dorfman L. M., Taub T. A., Bühler R. E. *J. Chem. Phys.*, **36**, 3051 (1962)]. — *Прим. ред.*

конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955.
М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 293.

16. Ince E. L. Integration of Ordinary Differential Equations, Oliver & Boyd, Ltd., Edinburgh, Scotland (1939).
 17. Ghormley J. A. and Hochanadel C. J. J. Am. Chem. Soc., **76**, 335 (1954).
 18. Lefort M. J. chim. phys., **48**, 339 (1951).
 19. Senvar C. B. and Hart E. J. Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva (1958), **29**, 19.
 20. Schwarz H. A., Caffrey J. M. and Scholles G. J. Am. Chem. Soc., **81**, 1801 (1959).
 21. Ghormley J. A. Rad. Res., **5**, 247 (1956).
 22. Dainton F. S. and Rowbottom V. Trans. Farad. Soc., **49**, 1160 (1953).
 23. Riesz P. and Hart E. J. J. Phys. Chem., **63**, 858 (1959).
-

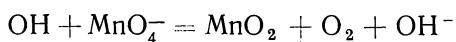
ГЛАВА VIII РАСТВОРЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ОКИСЛИТЕЛИ

В гл. IV было показано, что растворы многих окислителей восстанавливаются под действием γ -излучения с выходом около 2,3 эквивалента на 100 эв. Если выход выразить числом молекул на 100 эв, то в зависимости от того, сколько эквивалентов участвует в процессе восстановления, он может быть равен половине или одной трети этой величины. Было доказано, что выход равен $2G_{H_2O_2} + G_H - G_{OH}$, так как в этих растворах H_2O_2 действует как двухэлектронный восстановитель, H восстанавливает один эквивалент, в то время как OH обратно окисляет один эквивалент восстановленного продукта. Лефор [1] показал, что такая картина наблюдается при радиолизе кислых растворов четырехвалентного церия, шестивалентного хрома, трехвалентного таллия и трехвалентного кобальта. Все эти соединения являются сильными окислителями, которые в кислом растворе легко окисляют перекись водорода. Однако в щелочном растворе они являются менее сильными окислителями и могут быть получены действием перекиси водорода на восстановленные формы. По-видимому, это явление наблюдается и при облучении, так как было сообщено [2], что трехвалентный церий в виде карбонатного комплекса окисляется в щелочном растворе под действием рентгеновых лучей с выходом 1,8.

Для раствора перманганата калия, как это было первоначально отмечено более 20 лет назад Кларком и Коэ [3], были получены совершенно иные результаты. Недавно Симонов [4] опубликовал более детальное исследование радиолиза этого раствора. Выход, выраженный числом восстановленных эквивалентов на 100 эв, может быть сравнительно высоким (до 12,5). Истинное число восстановленных молекул $KMnO_4$ зависит от конечного валентного состояния. Продукт представляет собой смесь двухвалентного марганца и коллоидального четырехвалентного MnO_2 со средней валентностью, изменяющейся от 3,8 до 2,8 при возрастании концентрации серной кислоты от 0,01 до 8N. Медленное обесцвечивание раствора перманганата продолжалось и после облучения, вероятно вследствие реакции между MnO_4^- и Mn^{2+}

Поскольку выход такой высокий, то радикалы ОН являются, вероятно, восстановителями. Это предположение подтверждается тем, что добавление к раствору органических веществ, подобных бензолу, приводит к уменьшению выхода вместо ожидаемого увеличения его. Органические вещества реагируют с радикалами ОН, образуя органические свободные радикалы, которые действуют как восстановители с одноэлектронным переходом. Высокий выход восстановления перманганата, по-видимому, объясняется тем, что каждый радикал ОН может восстановить три эквивалента марганца. При введении в раствор органического вещества радикал ОН превращается в радикал, который может восстановить лишь один эквивалент. Процесс трехэквивалентного восстановления можно записать различными способами. Из них простейшим является следующий:



При более высоких концентрациях кислоты выход уменьшается, так как MnO_2 частично восстанавливается до Mn^{2+} , а процесс окисления этого иона радикалами ОН конкурирует с процессом восстановления ими перманганата.

Другим веществом, восстанавливающимся с высоким выходом, является нитрат-ион. Согласно исследованиям Бах и сотр. [5], выход нитрита $G(\text{NO}_2^-) = 3$ в нейтральном растворе. Другие продукты реакции — H_2O_2 с выходом 2,6 и O_2 с выходом 0,2* Проскурным и Колотыркиным [6] были сообщены еще более высокие выходы нитрита в щелочном растворе. По их данным, $G(\text{NO}_2^-)$ постоянен и равен 2,2 при $\text{pH} = 14$ в области концентраций от 0,001 до 1 М, но при более высоких концентрациях возрастает почти в два раза**. Увеличение выхода в концентрированных растворах, по-видимому, объясняется эффектом «прямого действия», т. е. поглощением энергии излучения непосредственно нитрат-ионом. Этот эффект начинает играть важную роль в том случае, когда процентное содержание нитрата в растворе становится высоким, и обуславливает разложение этого вещества с большим выходом, чем при действии радикалов, образующихся из воды.

За счет эффекта прямого действия образуется некоторое количество газообразного азота, причем этот процесс, по-видимому, играет более важную роль при излучениях с высокими значениями линейной передачи энергии. Потеря азота из раствора является

* Согласно работе [5], $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ равен 1,6 молекулы на 100 эв, а $G(\text{NO}_2^-)$ — примерно 2 иона на 100 эв. — *Прим. ред.*

** По данным этой работы, $G(\text{NO}_2^-)$ постоянен в области концентраций от $5 \cdot 10^{-4}$ до 10^{-2} М. В более концентрированных растворах выход возрастает и вновь становится постоянным (4—4,5 иона на 100 эв) в 1—6 М растворах. — *Прим. ред.*

важным процессом для некоторых систем, предложенных для ядерных реакторов. Он был детально изучен Бойлем и Мальманом [7]. Выход разложения нитрата, обусловленный, по-видимому, эффектом прямого действия, в 8 М водных растворах гораздо выше, чем в твердых нитратах или даже в расплаве $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [6]. Вероятно, эффект прямого действия включает взаимодействие нитрат-ионов с окружающими молекулами воды, но его нужно отличать от свободнорадикальных реакций, которые имеют важнейшее значение в разбавленных растворах.

Механизм свободнорадикальных реакций нитрат-ионов еще далеко не полностью понят. Бах и др. [5] считают, что H_2O_2 , являющаяся главным продуктом реакции, образуется в результате рекомбинации двух радикалов OH . Однако маловероятно, чтобы эти радикалы могли существовать достаточно долго и рекомбинировать в присутствии нитрита, возникающего в результате реакции. Кроме того, выход перекиси водорода слишком высок, чтобы его можно было объяснить с помощью этой гипотезы. В некоторых неопубликованных экспериментах Гормли и автора этой книги было замечено, что облученные растворы азотной кислоты выделяют кислород в течение нескольких минут после окончания облучения. Это указывает на образование неустойчивых перекисных соединений. Вероятно, радикал OH реагирует с нитрат-ионом, давая гидратированную форму радикала NO_3 , который затем взаимодействует с образованием H_2O_2 или других перекисей в зависимости от кислотности раствора. В этой связи дальнейшие исследования в области радиационной химии нитратов представляют большой интерес.

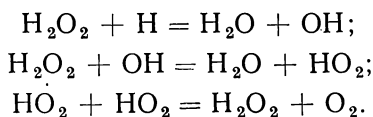
Другим окислителем, исследованным Кларком и Коз [3], является иодат-ион. Однако до настоящего времени механизм его радиолитических превращений еще более неясен, чем механизм реакций нитрат-иона. Согласно Тодду и Уитчеру [8], одним из основных продуктов восстановления иодата, особенно в кислых растворах, является перекись водорода. Свободный иод также образуется в результате реакции. Однако он появляется в значительно меньших количествах, чем это можно ожидать, исходя из количества исчезнувшего иодата. Другие продукты реакции не были идентифицированы. В присутствии воздуха выход исчезновения иодата в кислом растворе выше, но в нейтральном и щелочном растворах — меньше.

Хлорная кислота или перхлорат-ион разлагаются под действием излучения [9]. Все кривые, выражающие зависимость величин G различных продуктов от концентрации перхлората, проходят непосредственно через начало координат, что указывает на эффект прямого действия. По данным Котэна [10], как хлорид, так и хлорат образуются с выходами, которые при любой данной концентрации не зависят от кислотности и присутствия воздуха. Экстраполяция до чистого твердого перхлората натрия дает $G(\text{ClO}_3^-) + G(\text{Cl}^-) = 4$, тогда как Хил [11] для твердого KClO_4

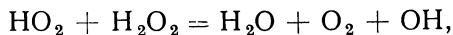
нашел величину G , равную примерно 5. Однако в водных растворах хлорной кислоты выходы хлората и хлорида уменьшаются при концентрациях выше 4 M и приближаются к нулю при концентрациях около 8 M . Другими продуктами реакции являются H_2 и H_2O_2 , которые в деаэрированных растворах при концентрациях ниже 1 M образуются с выходами, пропорциональными концентрации хлорной кислоты. Котэн сообщил, что в растворах, насыщенных воздухом, $G(H_2O_2) = 1,1$ независимо от концентрации кислоты. Однако в деаэрированных растворах выход перекиси, который при очень низких концентрациях близок к нулю, для 1 M раствора равен 0,75. По-видимому, хлорная кислота защищает молекулярные продукты разложения воды от воздействия радикалов. Роль эффектов прямого и косвенного действия в перхлоратных растворах остается невыясненной*.

Серная кислота в отличие от азотной и хлорной относительно устойчива к действию излучения. В разбавленных или умеренно концентрированных растворах образуются надсерные кислоты [12], причем обнаружены как H_2SO_5 , так и $H_2S_2O_8$. Образование SO_2 не наблюдалось, и единственным продуктом восстановления был водород. Однако при барботировании гелия во время облучения концентрированных растворов SO_2 была обнаружена [13], причем $G(SO_2)$ увеличился от 0 до 1,0 при возрастании концентрации серной кислоты от 58 до 100 вес. %. Добавление перекиси водорода или кислорода сильно ингибирует образование SO_2 . Природа продуктов, которые возникают вместе с SO_2 , не установлена.

Перекись водорода [14, 15] или персульфаты [16] при высоких концентрациях разлагаются с большим трудновоспроизводимым выходом, что указывает на цепную реакцию. В предыдущей главе отмечалось, что при концентрациях раствора ниже $10^{-3} M$ H_2O_2 разлагается со скоростью, не зависящей от концентрации и равной по величине такой, которую можно ожидать, исходя из механизма



При более высоких концентрациях раствора величина G возрастает и при любой данной концентрации обратно пропорциональна корню квадратному из интенсивности излучения [14, 17]. Вероятно, в том случае, когда концентрация H_2O_2 становится достаточно высокой, чтобы радикалы HO_2 реагировали с H_2O_2 , а не рекомбинировали друг с другом



* Этот вопрос подробно разобран в работе Л. Т. Бугаенко (см. Б у г а е н - к о Л. Т. В сб.: «Труды II Всесоюзного совещания по радиационной химии». М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 144). — *Прим. ред.*

происходит цепная реакция. Такая же цепь наблюдается при фотолизе H_2O_2 [18], если концентрация раствора не слишком мала, а интенсивность света не слишком высока. Реакция между HO_2 и H_2O_2 катализируется большинством твердых поверхностей, и получить воспроизводимые данные о разложении перекиси необычайно трудно [17]. Цепное разложение персульфат-иона $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$, вероятно, протекает через стадию образования радикала SO_4^- [19].

Двуокись углерода в водных растворах обычно не подвергается воздействию излучения. Однако при действии потока заряженных частиц из циклотрона на водные растворы CO_2 в присутствии ферросульфата, добавленного для защиты продукта реакции от обратного окисления радикалами OH , было отмечено [20] образование с очень малыми выходами муравьиной кислоты, формальдегида и щавелевой кислоты.

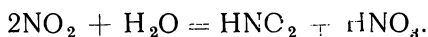
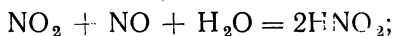
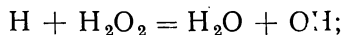
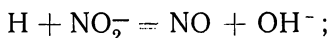
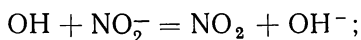
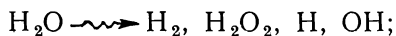
Хассельстром и Генри [21] сообщили, что растворы бикарбонатов натрия, аммония и кальция восстанавливаются до щавелевой кислоты под действием γ -лучей, причем для 0,1 %-ных растворов этих солей начальные выходы составляют примерно 0,4, 0,3 и 1,7 соответственно. Значения G несколько ниже в более концентрированных растворах и при больших дозах. Оксалат совсем не образуется в растворах карбоната натрия. Другие продукты реакции не определены, а роль растворенного кислорода не установлена. Возможно, реакция включает восстановление бикарбонат-иона HOCO_2^- радикалами H или HO_2 . В результате образуется вода и радикал CO_2^- , который может димеризоваться, давая оксалат-ион $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$. Реакция представляет интерес. Поэтому необходимы дальнейшие исследования ее.

Если α -излучающие элементы типа плутония, нептуния или америция [22] в виде соли одного из их высших валентных состояний растворены в воде, то вода, конечно, разлагается под действием α -частиц. Наряду с разложением воды наблюдается также восстановление растворенных ионов металлов. Это явление, описанное в некоторой степени радиохимики, которые интересуются методами обращения с такими материалами, обычно называется «самовосстановлением». Реакции весьма сложны, так как эти элементы могут существовать в нескольких взаимопревращающихся валентных состояниях. Частный случай радиолитических превращений плутония был недавно описан Пеже и Гайсинским [23]. Детальное рассмотрение этих превращений завело бы нас слишком далеко в химию растворов актинидов. Поэтому здесь мы отметим лишь, что самовосстановление, вероятно, обусловлено в основном реакциями ионов металла с перекисью водорода и, возможно, HO_2 , которые образуются при разложении воды под действием α -лучей. Из трека α -частицы диффундирует малое число радикалов H и OH . Поэтому их вклад в рассматриваемую реакцию, по всей вероятности, незначителен.

ВОССТАНОВИТЕЛИ

Более 20 лет тому назад Фрике и Харт [24, 25] подвергли воздействию рентгеновых лучей деаэрированные растворы ряда обычных восстановителей, включая нитрит, арсенит, сульфит, ферроцианид, бромид и иодид. Величина рН многих из этих растворов изменялась в широком диапазоне (от 2 до 11). Для всех растворов был обнаружен одинаковый выход газообразного водорода, который, как оказалось после соответствующих расчетов, проведенных на основе современных дозиметрических данных, составляет $G(\text{H}_2) = 0,5$. В большинстве случаев восстановитель претерпевает окисление, выход которого эквивалентен выходу образующегося водорода. Однако для растворов бромид и иодида окисления восстановителя не наблюдалось, а происходило лишь разложение воды, причем главным продуктом в щелочных растворах был кислород, а в кислых — перекись водорода. Позже почти все эти растворы исследовались более детально, и наблюдаемые эффекты были объяснены в некоторой степени на основе гипотезы об участии радикалов Н и ОН в радиационных реакциях. В ряде случаев благодаря исследованию растворов, насыщенных воздухом, были получены также некоторые сведения о поведении радикалов HO_2 .

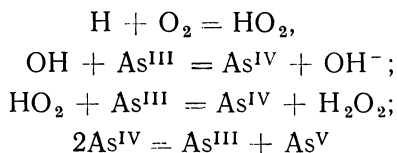
Растворы нитрита исследовались Шварцем и Алленом [26]. Шварц и Зальцман [27] получили дополнительные результаты по радиолизу этой системы, а также расширили интерпретацию экспериментальных данных. Как показало детальное исследование, образование H_2 и нитрата происходит не в результате первичной реакции, как это предполагалось первоначально. Более вероятно, что сначала образуются водород и перекись водорода, а нитрат появляется позднее за счет реакции между нитрит-ионами и перекисью, индуцированной свободными радикалами. Исследовалась кинетика реакции нитрита с перекисью под действием γ -лучей. Полученные результаты согласуются со следующим механизмом:



При облучении раствора нитрита образующаяся NO_2 полностью реагирует с NO . При увеличении дозы в растворе накапливается перекись водорода. Она взаимодействует с атомами Н, и с этого момента окисление нитрита радикалами ОН протекает

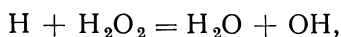
с большей скоростью, чем его восстановление атомами Н. Поэтому некоторое количество NO_2 образуется в избытке по сравнению с NO . Эта избыточная двуокись азота диспропорционирует, образуя азотную кислоту, как это показано последним уравнением в вышеприведенной схеме реакций. При более высоких дозах кинетика процесса еще больше усложняется, так как происходит восстановление нитрат-ионов атомами Н. Если это явление учтено, то экспериментальные данные количественно согласуются с предложенным механизмом. Было найдено, что атомы Н реагируют примерно с равной скоростью как с H_2O_2 , так и с NO_3^- , тогда как их реакция с NO_2^- протекает приблизительно в два раза медленнее. Реакции в присутствии воздуха полностью еще не объяснены.

В растворах арсенита в отсутствие воздуха, как было показано Гайсинским и Лефором [28], под действием излучения устанавливается стационарное соотношение между трех- и пятивалентным мышьяком. Смесь ионов мышьяка в этих двух валентных состояниях в соответствующем соотношении не претерпевает ни общего окисления, ни восстановления, а образуются лишь газообразные водород и кислород. Механизм превращений не был детально разработан. Даниэльс и Вейс [29] исследовали реакцию в присутствии воздуха и подробно обсудили ее механизм. В кислых растворах арсенита образуется арсенат с выходом около 3 и появляется перекись, выход которой близок к 4. Поскольку свободно-радикальный механизм должен включать одноэлектронные окислительные переходы, то мышьяк должен превращаться, проходя через промежуточное свободнорадикальное состояние, которое можно назвать четырехвалентным мышьяком, или As^{IV} . Чтобы не писать точные ионные формы, в которых арсенит и арсенат могут существовать при различных экспериментальных условиях, обозначим их просто As^{III} и As^{V} . Выходы при рН от 2 до 8 согласуются со следующим механизмом:



Ожидаемые выходы равны $G(\text{H}_2\text{O}_2) = G_{\text{H}} + G_{\text{H}_2\text{O}_2}$ и $G(\text{As}^{\text{V}}) = = 1/2 (G_{\text{H}} + G_{\text{OH}})$.

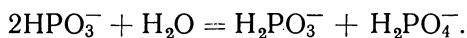
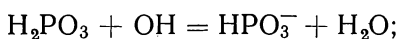
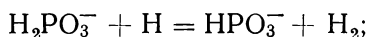
В кислых растворах при высоких дозах, когда весь кислород израсходован, перекись остается в растворе, но при рН = 8 H_2O_2 исчезает при полном израсходовании кислорода, а выход As^{V} увеличивается. Очевидно, это обусловлено реакцией



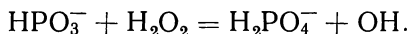
которая, как было отмечено в предыдущей главе, вероятно, вследствие изменения природы атома Н протекает весьма быстро в нейтральном растворе, но не в кислой среде. При $pH = 12$ и выше перекись больше не образуется, а $G(As^V)$ резко возрастает, по-видимому, в результате протекания цепной реакции.

Другим восстановителем, который ведет себя в некоторой степени сходно с описанным выше, является теллуристая кислота [30]. В деаэрированном растворе образуются как теллурат, так и H_2O_2 с суммарным выходом, равным ожидаемому выходу G_{H_2} или несколько меньшим его. В присутствии воздуха и теллурат, и H_2O_2 появляются с равными выходами (от 1,8 до 1,9) как в кислом, так и в щелочном растворе.

В отличие от рассмотренных выше восстановителей в растворах фосфита выход водорода в широкой области pH значительно выше, чем молекулярный выход [31]. В равном количестве образуется фосфат; значения G зависят от следующих pH : 3,15 в 0,8 N H_2SO_4 , 2,5 при $pH = 3,2$ и 1,8 при $pH = 10,8$. Можно заключить, что как радикалы OH , так и атомы Н окисляют фосфит. Начальный продукт имеет форму четырехвалентного фосфора, который затем может диспропорционировать до фосфита и фосфата. Реакцию с атомами Н можно рассматривать как отрыв водорода от фосфит-иона $H_2PO_3^-$, подобно реакции атомов Н с органическими веществами. Если вспомнить, что один атом Н в фосфите, как считают, присоединен к атому фосфора, а не кислорода, то это предположение становится гораздо более правдоподобным. Связь $P-N$ должна быть более слабой, чем связь $O-N$, поэтому она более чувствительна к воздействию радикалов. Отсюда можно написать следующий механизм:



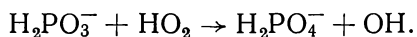
Перекись водорода не обнаружена в облученных растворах, а если она предварительно добавлена к раствору фосфита, то быстро исчезает в результате облучения. Возможно, промежуточный P^{IV} взаимодействует с H_2O_2 по реакции



Выходы в кислой среде находятся в хорошем количественном соответствии с этим механизмом. В нейтральных растворах они, по-видимому, несколько ниже, чем ожидаемые. Это говорит о том, что атомы Н в нейтральных растворах частично могут действовать как восстановители.

В присутствии кислорода протекает цепная реакция окисления фосфита до фосфата с высоким выходом $G(H_2PO_4^-)$, равным 30.

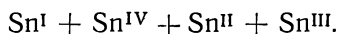
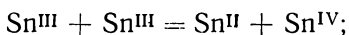
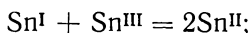
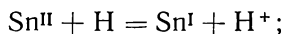
Гайсинский и Котэн [32] предположили, что P^{IV} может окисляться кислородом до P^V с образованием HO_2 . Радикал HO_2 затем может окислять фосфит до фосфата с выделением радикала OH , который и ведет цепь



Цепь может обрываться в результате реакции между P^{IV} и HO_2 . Если это происходит в действительности, то выход должен зависеть от интенсивности излучения. Однако этот эффект не был проверен. Значения G для окисления фосфита под действием α -частиц много ниже, чем для рентгеновых или γ -лучей, как это и ожидалось, исходя из свободнорадикального механизма реакций.

Радиолиз растворов ферроцианида [33] более сложен, чем радиолиз систем, описанных выше. Главным продуктом является ферроцианид-ион. Было найдено, что сначала ферроцианид исчезает с высокой скоростью, соответствующей $G = 5,4$. Однако при дальнейшем облучении скорость быстро уменьшается до ожидаемого значения, составляющего примерно 0,95, что равно удвоенному молекулярному выходу водорода. Если облучение прекращено, а затем вновь возобновлено через 1—2 мин, то достигается выход 0,95. Если же облучение прекращается на несколько минут, то при возобновлении облучения вновь наблюдается этот начальный участок с высокой скоростью. Очевидно, в этой системе радикалы реагируют с образованием неустойчивого промежуточного продукта, который захватывает радикалы, но исчезает в течение нескольких минут после прекращения облучения. Природа этого промежуточного продукта неизвестна. Это не перекись водорода. В этих растворах она реагирует с ферроцианидом гораздо медленнее.

Согласно исследованиям Бойля, Вайнера и Хоханаделя [34], ионы двухвалентного олова (Sn^{II}) в 0,8 N H_2SO_4 под действием γ -лучей окисляются до Sn^{IV} . Детально было изучено действие излучения на смеси ионов Sn^{II} , Fe^{2+} и Fe^{3+} . Результаты показывают, что Sn^{II} в таких кислых растворах реагирует как с атомами H , так и с радикалами OH быстрее, чем любая форма железа. Можно написать следующие реакции:



Перекись водорода легко восстанавливается ионами олова, находящимися в любом из неустойчивых валентных состояний (Sn^I или Sn^{III}).

Если в растворе присутствуют ионы Fe^{3+} , то олово в обоих неустойчивых валентных состояниях быстро восстанавливает Fe^{3+} до Fe^{2+} . Добавление нескольких процентов ионов двухвалентного олова к раствору ферросульфата полностью ингибирует обычное окисление ионов Fe^{2+} , которое, как мы видели, протекает с выходом 8,2, соответствующим использованию в реакции как атомов Н, так и радикалов ОН. Радикалы более предпочтительно реагируют с оловом, и единственным эффектом является окисление Sn^{II} до Sn^{IV} с небольшим выходом, равным G_{H_2} (0,45). При длительном облучении, когда почти все олово будет окислено, начинается окисление железа, протекающее обычным путем.

Радиолиз бромидных растворов уже рассматривался в предыдущих главах. В деаэрированных растворах в кислой среде единственные продукты — водород и перекись водорода, а в нейтральных или щелочных растворах главные продукты — водород и кислород [25]. Количественно процесс перехода от перекиси к кислороду не был изучен. Почти при всех условиях молекулярный бром не появляется, хотя радикалы ОН, несомненно, быстро взаимодействуют с бромид-ионами с образованием атомов брома. Очевидно, атомы Н настолько быстро реагируют с Br_2 , что стационарная концентрация последнего ничтожна*.

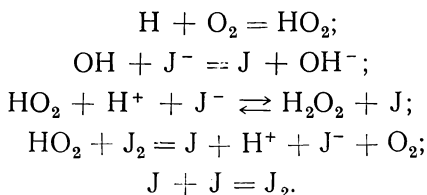
Иодидные растворы по своим реакциям очень похожи на бромидные. Однако имеются интересные особенности [35]. Эта система была исследована более детально. Шварц, Лози и Аллен [36] наблюдали, что при облучении нейтрального деаэрированного раствора иодида J_2 образуется с очень малым выходом, тогда как в 0,8 N H_2SO_4 образование J_2 происходит с большим выходом. По-видимому, в кислых растворах как радикалы ОН, так и атомы Н окисляют ионы J^- , причем выход совершенно аналогичен выходу окисления ионов Fe^{2+} . Однако вскоре быстрый рост концентрации J_2 прекращается. Это говорит о том, что атомы Н восстанавливают J_2 быстрее, чем окисляют J^- . Детальное исследование иодидной системы в настоящее время проводится доктором Хэйном в лаборатории автора этой книги. Механизм превращений в деаэрированных растворах полностью еще не установлен, хотя здесь и достигнут определенный прогресс. В нейтральных растворах, насыщенных воздухом, стационарная концентрация иода такая же низкая, как и в отсутствие кислорода, а выход перекиси равен ее выходу для разбавленных бромидных растворов: $G(\text{H}_2\text{O}_2) = 2G_{\text{H}_2\text{O}_2} - G_{\text{H}_2}$. В кислых растворах выходы значительно выше. Иод образуется с начальным выходом, близким к 3, который очень быстро уменьшается по мере роста концентрации иода. Выход перекиси изменяется аналогично

* Образование молекулярного брома было обнаружено в растворах бромистого калия (Брусеицева С. А., Долин П. И. В сб.: «Труды I Всесоюзного совещания по радиационной химии». М., Изд-во АН СССР, 1958. стр. 39). — *Прим. ред.*

выходу иода, и разница между этими двумя выходами всегда постоянна:

$$G(\text{H}_2\text{O}_2) - G(\text{J}_2) = 2G_{\text{H}_2\text{O}_2} - G_{\text{H}_2}.$$

Выход $G(\text{J}_2)$ возрастает при увеличении концентрации как J^- , так и H^+ . Результаты позволяют предположить, что в растворе быстро устанавливается равновесие между атомами иода и H_2O_2 , с одной стороны, и HO_2 , H^+ и J^- , с другой; механизм можно выразить следующими реакциями:

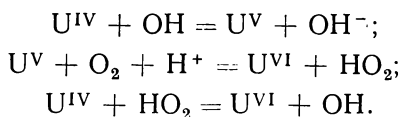


В кислых растворах равновесие в третьей реакции сдвинуто вправо, что обуславливает большие выходы H_2O_2 и J_2 . Возрастающие концентрации J_2 подавляются четвертой реакцией. В нейтральных растворах равновесие полностью сдвинуто влево. В результате получается, что каждый радикал OH разлагает одну молекулу H_2O_2 . В этом случае все атомы J исчезают вследствие данной реакции, и их рекомбинации, включенной в схему реакций, не происходит. Вместо этого остается избыток радикалов HO_2 , которые рекомбинируют с образованием H_2O_2 , как это было показано в предыдущих главах. По-видимому, обратимостью третьей реакции возможно объяснить многие особенности радиационной химии иодидных растворов.

Окисление четырехвалентного урана в кислых растворах под действием γ -лучей было изучено Гайсинским и Дюфло [37]. В деаэрированных растворах выход U^{VI} возрастает до 2,1 при увеличении концентрации U^{IV} . Полученные результаты Гайсинский интерпретировал следующим образом.

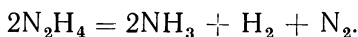
Уран окисляется лишь радикалами OH , тогда как атомы H ни с чем не реагируют, а рекомбинируют с образованием H_2 . Независимо эту реакцию исследовали Фирсов и Эршлер [38], которые, по-видимому, также в качестве важной реакции ввели в механизм рекомбинацию первичных радикалов. Исходя из наличия многих веских доказательств высокой реакционной способности радикалов H и OH , кажется маловероятным, чтобы эти радикалы в присутствии таких химически активных веществ, как соли урана, могли иметь продолжительность существования, достаточную для их рекомбинации. Более вероятно, что атомы H могут восстанавливать U^{IV} до известного валентного состояния U^{III} и могут также окислять U^{IV} по механизму, подобному описанному для окисления ионов Fe^{2+} или J^- этими радикалами в кислом

растворе. Полностью эта реакция еще не объяснена. В присутствии воздуха наблюдается гораздо более высокий выход, который зависит от интенсивности излучения, причем эта зависимость имеет такой же характер, как при цепной реакции. Правдоподобный механизм предложен Гайсинским:



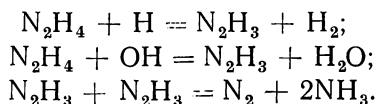
Цепь может обрываться в результате реакции U^V с HO_2 .

Растворы гидразина были исследованы независимо Дьюхерстом и Бертоном [39] и Лефором и Гайсинским [40]. Стехиометрия реакции, протекающей под действием γ -лучей в деаэрированных растворах, точно выражается следующим уравнением:

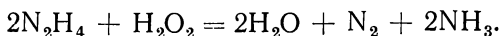


Выходы не зависят от концентрации гидразина лишь выше 10^{-2} M, где $G(NH_3) = -G(N_2H_4) = 5,1$. Они не зависят от кислотности в пределах pH от 0,4 до 8, но несколько уменьшаются в щелочных растворах. Добавление H_2O_2 вызывает резкое падение $G(H_2)$ до величины молекулярного выхода 0,45. Более высокие концентрации H_2O_2 (выше 10^{-3} M) обуславливают уменьшение $G(NH_3)$, но на $G(N_2)$ присутствие перекиси совершенно не оказывает влияния. В присутствии воздуха выход разложения гидразина остается неизменным, аммиак совсем не образуется, а выход азота в два раза больше, чем в деаэрированном растворе. Среди продуктов радиолитического разложения никакие другие азотсодержащие вещества не были обнаружены.

Выход разложения гидразина в кислом растворе примерно равен $G_H + G_{OH}$. Это говорит о том, что радикалы обоих видов взаимодействуют с гидразином и что механизм основных процессов следующий:

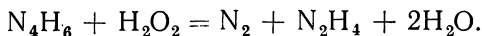


Эти уравнения не объясняют судьбу перекиси водорода, образующейся из воды под действием излучения. Результаты, полученные при исследовании растворов с добавкой малых количеств перекиси, показывают, что между N_2H_4 и H_2O_2 протекает реакция, индуцированная свободными радикалами, причем суммарное уравнение имеет следующий вид:

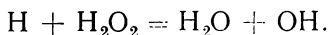


Механизм реакции с перекисью точно не установлен. Дьюхерст и Бертон предположили, что в результате реакции двух радикалов N_2H_3 образуется долгоживущий комплекс N_4H_6 , который

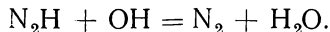
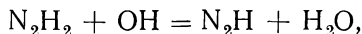
в отсутствие окислителей разлагается на $N_2 + 2NH_3$, а в присутствии больших количеств перекиси реагирует с ней:



При низких концентрациях перекиси атомы Н, по-видимому, предпочтительнее реагируют с H_2O_2 , чем с N_2H_4 :



Однако на примере как бромидных, так и арсенитных растворов мы видели, что эта реакция в кислом растворе протекает не так быстро. Поскольку эффект перекиси проявляется в кислых растворах при очень низких концентрациях, более вероятно, по-видимому, что с H_2O_2 быстро взаимодействует один из азотсодержащих радикалов (быть может, N_2H_3). Однако природа продукта подобной реакции остается полностью не выясненной. Лефором и Гайсинским образование N_4H_6 не постулировалось. Они считают возможным протекание следующих реакций:

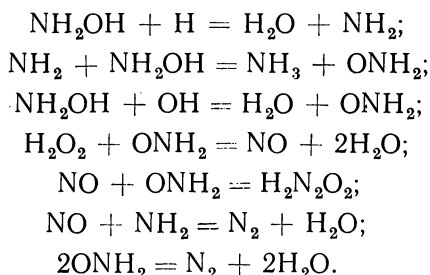


По мнению автора настоящей книги, специфические реакции второго порядка с участием неустойчивых короткоживущих радикалов вряд ли более достоверны, чем образование N_4H_6 , вместо которого и были постулированы рассматриваемые реакции. Лефор и Гайсинский исследовали также радиолитические превращения гидразина под действием α -лучей полония. Как и ожидалось, главными продуктами радиолиза являются H_2 , O_2 и H_2O_2 . Разложение N_2H_4 происходит с низким выходом. Последнее объясняется сравнительно малым выходом свободных радикалов, избежавших рекомбинации в треках этих частиц. Выход разложения гидразина заметно возрастает при увеличении концентрации N_2H_4 . Это еще раз говорит о том, что свободные радикалы могут легко акцептироваться в треках α -лучей.

При радиолизе растворов гидроксилamina, как было показано Лефором и Тарраго [41], возникает более сложный набор продуктов, чем для гидразина. Согласно их исследованию, для деаэрированных растворов при $pH = 4$, подвергнутых воздействию γ -лучей, $G(NH_2OH) = 6,8$, $G(NH_3) = 2,25$; $G(N_2) = 2,0$, $G(H_2N_2O_2) = 0,33$, $G(H_2) = 0,45$.

Нитрит, нитрат и гидразин не образуются. Однако в присутствии воздуха выход аммиака уменьшается, и вместо NH_3

возникает нитрат. Авторы предложили следующий механизм для объяснения основных особенностей этого процесса:

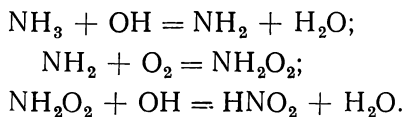


С помощью этого механизма возможно количественно объяснить экспериментальные результаты. Так, из него следует, что должны выполняться следующие равенства:

$$\begin{aligned}G(\text{NH}_2) - G(\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2) &= G_{\text{H}} - G_{\text{H}_2\text{N}_2}, \\ G(\text{N}_2) + G(\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2) &= 1/2 (G_{\text{OH}} + G_{\text{H}}).\end{aligned}$$

Для использованных в цитированной работе величин рН значение G_{H} определено недостаточно точно. Однако в пределах этой неточности экспериментальные и теоретические значения G совпадают. Если исходить из энергетических соображений, то реакция, предложенная для объяснения образования ONH_2 , вызывает некоторые сомнения. Обычно считают, что связь $\text{O}-\text{H}$ более прочная, чем связь $\text{N}-\text{H}$. Изобретательность авторов, написавших такую сложную схему, которая хорошо согласуется с экспериментальными данными, конечно, заслуживает всяческой похвалы. Однако, прежде чем допустить возможность существования радикала ONH_2 в этой системе, хотелось бы иметь какое-либо независимое подтверждение.

Сам аммиак, как было найдено Риггом, Сколсом и Вейсом [42], окисляется под действием рентгеновых лучей в присутствии воздуха при значениях $\text{pH} > 5$. Обнаружено, что единственным продуктом радиоллиза является нитрит. Выход $G(\text{NO}_2^-)$ возрастает от 0 до 1,3 при увеличении рН от 5 до 13, а также несколько зависит от концентрации NH_3 . Предложен следующий механизм:



В отсутствие воздуха обычно не наблюдаются какие-либо превращения. Проскурнин и Колотыркин [6] сообщили, что в этой реакции кислород может быть заменен нитрат-ионом или, говоря другими словами, выход нитрита, образующегося в результате облучения растворов нитрата, увеличивается при добавлении аммиака.

Растворы окиси углерода, как было найдено Фрике [43], дают при облучении водород и CO_2 . Однако количество образующейся CO_2 меньше, чем количество исчезающей CO . Некоторая часть CO , по-видимому, восстанавливается до органических веществ, природа которых не была установлена. Представляют интерес дальнейшие исследования в этой области.

Сероводород [44] под действием рентгеновых лучей окисляется до серы. Однако реакция не была исследована количественно.

КОЛЛОИДНЫЕ И ДРУГИЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Сразу же после открытия явления радиоактивности было обнаружено, что под действием ионизирующих излучений происходит коагуляция коллоидных растворов. В последующие годы этот эффект отмечался в ряде работ. Однако сообщенные результаты не всегда совпадали. Некоторые авторы, подобно Хопвуду и Филлипсу [45], сообщали, что при действии излучения стабильность положительно заряженных коллоидных частиц уменьшается, тогда как отрицательно заряженные золи становятся более устойчивыми. Другие авторы (например, Аннетс [46]) отмечали, что как положительно заряженные, так и отрицательно заряженные золи в результате облучения становятся менее стабильными. Этот эффект наблюдался для β - и γ -лучей и нейтронов. Чтобы установить механизм этого явления, Кроузером и коллегами в Ридингском университете были проведены тщательные исследования. Этими экспериментами не было достигнуто какого-либо простого решения рассматриваемой проблемы. Однако был открыт неожиданный эффект, который до настоящего времени остается не объясненным. Он состоит в периодическом увеличении и уменьшении электростатического потенциала коллоидных частиц при очень малых дозах излучения. Чтобы получить надежные воспроизводимые результаты и точно измерить подвижность частиц в электрическом поле, эксперименты были проведены чрезвычайно тщательно. Большое внимание было уделено также приготовлению абсолютно чистых препаратов.

Первыми были исследованы водные золи графита [47]. Потенциал сначала увеличивается, достигая максимального значения примерно на 10% выше начального при дозах рентгеновского излучения, изменяющихся от 6 до 25 p в зависимости от условий, а затем уменьшается до минимального значения на 3—5% ниже исходного, вновь возрастает до второго максимума, равного первому при дозах от 15 до 80 p , опять снижается до второго минимума, и так далее, до бесконечности. Влияние излучения продолжается длительное время; золь сохраняет свою изменяющуюся подвижность в течение недель. Если облучение затем возобновлено, то его подвижность продолжает изменяться таким образом, как будто бы никаких прекращений облучения и не было. Минимумы и максимумы сохраняются при тех же значениях вплоть до доз порядка тысяч рентген, но доза, необходимая для перехода

от одного максимума к следующему, со временем возрастает. Периодические флуктуации потенциала обнаружены также для зольей двуокиси кремния, покрытой альбумином [48], и чистого золота [49]. Это определенно свидетельствует о том, что флуктуации не связаны со специфическими химическими свойствами твердого вещества. Позднее более тщательно были выполнены эксперименты [49] с золями золота, приготовленными специальным методом, благодаря которому все частицы имели одинаковый размер. Главное отличие от графита состоит в том, что подвижность сначала уменьшается до минимального значения, затем возрастает до максимума и в этом порядке изменяется далее. Другое отличие заключается в том, что величина потенциала в точке минимума недостаточна для сохранения вещества во взвешенном состоянии, и если в этой точке облучение прекращается, то через несколько часов золь коагулирует. Если облучение возобновляется, то подвижность частиц вновь возрастает и золь становится устойчивым. Чем меньше размер частицы, тем больше доза, необходимая для достижения первого минимума, и тем больше уменьшение потенциала в точке минимума. Это уменьшение изменяется от 42,5% для частиц с радиусом $1,74 \cdot 10^{-6}$ см до 2,2% для частиц с радиусом $6,15 \cdot 10^{-6}$ см. Во всех случаях максимум наблюдается при подвижности на 7,5% больше начальной. Доза в точке первого минимума составляет лишь 1,2 р для частиц с радиусом $6,15 \cdot 10^{-6}$ см, причем первый максимум достигается при дозе 1,8 р. Этот эффект является самым чувствительным физико-химическим эффектом радиации среди описанных. Доза, необходимая для достижения данного изменения подвижности, приблизительно обратно пропорциональна квадрату радиуса частицы. Величина изменения подвижности в точке первого минимума была сравнена с теоретическим выражением, связывающим подвижность с величиной заряда частицы данного размера. Из этого сравнения следует, что первый минимум достигается в том случае, если каждой частицей теряется одинаковый заряд, равный примерно 20 электронным зарядам. Для достижения данной точки на кривой подвижности при низких температурах требуется гораздо большая доза, чем при высоких. Зависимость подвижности от абсолютной температуры выражается уравнением $D = Ae^{\omega/kT}$, где $\omega = 0,09$ эв для графита и 0,11 эв для золота.

До настоящего времени природа этих удивительных эффектов остается не выясненной. Когда началась война, эти эксперименты были прекращены. Возможно, если бы работа была продолжена, то Кроузер сформулировал бы теорию этого эффекта. С тех пор исследования в этой области не проводились, вероятно, вследствие, больших экспериментальных затруднений, связанных с получением точных и воспроизводимых результатов при изучении каталитической подвижности. По-видимому, эффект обусловлен изменением величины двойного электрического слоя на поверх-

ности частицы в результате воздействия свободных радикалов или электронов, образующихся при облучении. Причины попеременного увеличения и уменьшения потенциала не известны. Особенно удивителен тот факт, что, например, в случае золя графита небольшая доза излучения обуславливает сначала увеличение его потенциала до максимума, а затем уменьшение до начального значения. Если в этой точке облучение прекращено, то мы будем иметь золь, все физические свойства которого, по-видимому, идентичны со свойствами необлученного образца. Однако, когда золь вновь облучается малой дозой, потенциал уменьшается, а не возрастает. Еще никто не пытался выдвинуть какую-либо гипотезу для объяснения различий между двумя золями. В целом это явление, вероятно, может играть существенную роль при объяснении радиационных эффектов в биологически важных системах, в которых важное значение с точки зрения структуры имеют эффекты поверхности и двойные электрические слои и в которых весьма малые дозы могут вызвать значительные изменения. Результатами, полученными Кроузером и Либманом, должны заинтересоваться физико-химики и ученые, исследующие радиационные эффекты. Очевидно, дальнейшие исследования в этой области крайне необходимы.

Другое интересное явление, которое до настоящего времени еще мало исследовано, но которое, несомненно, будет детально изучено, состоит во влиянии суспендированного твердого тела на химические реакции, протекающие в растворе при облучении. Суспендированное твердое тело может либо защищать растворенное вещество от воздействия радиации, либо ускорять наблюдающуюся химическую реакцию. Эффект защиты был продемонстрирован на примере растворов фермента дезоксирибонуклеазы [50]. Любое из многих органических или минеральных твердых тел, добавленное к раствору фермента, защищает последний от деструкции под действием рентгеновых лучей. Этот эффект, как было показано, обусловлен не каким-либо специфическим влиянием твердого тела на механизм реакции, а просто адсорбцией фермента на его поверхности. Вследствие этого фермент удаляется из сферы действия значительной части образующихся в растворе свободных радикалов, которые в результате вступают в реакцию с другими присутствующими веществами. Если количество твердого тела в системе достаточно для адсорбции лишь некоторой части фермента, то адсорбированная часть почти совсем не подвергается воздействию рентгеновых лучей, тогда как другая часть, остающаяся в растворе, разлагается с обычным выходом.

Более интересен эффект ускорения радиационнохимических реакций. До настоящего времени такое влияние твердого тела обнаружено лишь для перекиси водорода, образующейся при восстановлении кислорода. В течение ряда лет было известно, что суспензия окиси цинка сенсibiliзирует восстановление растворенного кислорода до перекиси под действием ультрафио-

летового света. Подобное явление, как это было показано Веселовским [51], наблюдается и для γ -лучей. Выход перекиси, по крайней мере в щелочных растворах, возрастает в 2—3 раза в присутствии суспензии окиси цинка. Веселовский считает, что увеличение выхода полностью обусловлено переходом электронов из окиси цинка в раствор, где они и осуществляют восстановление растворенного кислорода. Однако если бы эффект был целиком обусловлен малым количеством энергии, поглощенной непосредственно твердым телом, то величина G для этого эффекта была бы весьма большой (порядка 80), что маловероятно. Возможно, окись цинка оказывает некоторое влияние на радикалы $\text{OH}\cdot$, образующиеся из воды, частично ингибируя их реакцию с H_2O_2 и вызывая тем самым возрастание суммарного выхода перекиси водорода. Веселовский нашел, что такое же влияние оказывает суспензия Al_2O_3 . Индуцированное γ -лучами разложение концентрированных растворов перекиси, наоборот, заметно ингибируется окисью цинка.

Гайсинский и Дюфло [52] нашли, что выход окисления иод-ионов или ионов четырехвалентного урана под действием γ -лучей значительно возрастает для 0,3%-ной суспензии ряда веществ: TiO_2 , ThO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 и CoS . Величина эффекта зависит от химической природы твердого тела. Увеличение выхода наблюдается только в присутствии кислорода. Окисление продолжается и после облучения. Это говорит о том, что в каждом случае эффект, по-видимому, обусловлен возрастанием выхода перекиси водорода, которая затем медленно реагирует с иод-ионами или ионами четырехвалентного урана. Постэффект наблюдается и при восстановлении комплекса трехвалентного железа с *о*-фенантролином. Возможно, и здесь он вызван перекисью водорода. Таким образом, французские авторы, по-видимому, исследовали ту же реакцию, что и Веселовский. Механизм этого эффекта установлен еще неполностью. Несомненно, при исследовании действия излучения на гетерогенные системы будет сделано много интересных открытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lefort M. J. chim. phys., **54**, 782 (1957).
2. Haissinsky M. Lefort M. and Le Bail H. J. chim. phys., **48**, 208 (1951).
3. Clark G. L. and Coe W. S. J. Chem. Phys., **5**, 97 (1937).
4. Simonoff G. J. chim. phys., **55**, 547 (1958).
5. Бах Н. А., Медведовский В. И., Ревина А. А. и Битюков В. Д. Труды I Всесоюзного совещания по радиационной химии. М. Изд-во АН СССР, 1958, стр. 45.
6. Проскурнин М. А. и Колотыркин Я. М. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Доклады советских ученых. Т. 4 — Химия радиоэлементов и радиационных превращений» М., Атомиздат, 1959, стр. 211.
7. Boyle J. W., Mahlman H. A. Nucl. Sci. and Engng., **2**, 492, 500 (1957).
8. Todd N. R. and Whitcher S. L. J. Chem. Phys., **20**, 1172 (1952).
9. Milling B., Stein G. and Weiss J. Nature, **170**, 710 (1952).
10. Cottin M. J. chim. phys., **53**, 903 (1956).

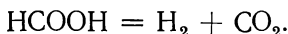
11. Heal H. G. Can. J. Res., **31**, 91 (1953).
12. Daneils M., Lyon J. and Weiss J. J. Chem. Soc., 4388 (1957).
13. Hochanadel C. J., Ghormley J. A. and Sworski T. J. J. Am. Chem. Soc., **77**, 3215 (1955).
14. Fricke H. J. Chem. Phys., **3**, 364 (1935).
15. Risse O. Z. physik. Chem., **140A**, 133 (1929).
16. Glocker R. and Risse O. Z. Physik, **48**, 845 (1928).
17. Hart E. J. and Matheson M. S. Farad. Soc. Discussion, **12**, 169 (1952).
18. Черных В. Я. Труды I Всесоюзного совещания по радиационной химии. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 83.
19. Tsao M. S. and Wilmarth W. K. J. Phys. Chem., **63**, 346 (1959).
20. Garrison W. M. and Rollefson G. K. Farad. Soc. Discussion, **12**, 155 (1952).
21. Hasselstrom T. and Henry M. C. Science, **123**, 1038 (1956).
22. Яковлев Г. Н. и Косяков В. Н. В сб.: «Исследования в области геологии, химии и металлургии». Доклады советских ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955). М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 237.
23. Pagès M. and Haissinsky M. Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva (1958), **29**, 44.
24. Fricke H. and Hart E. J. J. Chem. Phys., **3**, 365 (1935).
25. Fricke H. and Hart E. J. J. Chem. Phys., **3**, 596 (1935).
26. Schwarz H. A. and Allen A. O. J. Am. Chem. Soc., **77**, 1324 (1955).
27. Schwarz H. A. and Salzman A. J. Rad. Res., **9**, 502 (1958).
28. Haissinsky M. and Lefort M. J. chim. phys., **48**, 429 (1951).
29. Daniels M. and Weiss J. J. Chem. Soc., 2467, (1958).
30. Haissinsky M. and Ghosh-Mazumdar A. S. J. chim. phys., **53**, 782 (1956).
31. Cottin M. J. chim. phys., **53**, 917 (1956).
32. Cottin M. and Haissinsky M. J. chim. phys., **50**, 195 (1953).
33. Tarrago X., Masri E. and Lefort M. Compt. rend., **245**, 343 (1957).
34. Boyle J. W., Weiner S. and Hochanadel C. J. J. Phys. Chem., **63**, 892 (1959).
35. Johnson E. R. J. Chem. Phys., **21**, 1417 (1953).
36. Schwarz H. A., Losee J. P., Jr., and Allen A. O. J. Am. Chem. Soc., **76**, 4693 (1954).
37. Haissinsky M. and Duflo M. J. chim. phys., **53**, 970 (1956).
38. Фирсов В. Г. и Эршлер Б. В. Труды I Всесоюзного совещания по радиационной химии. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 60.
39. Dewhurst H. A. and Burton M. J. Am. Chem. Soc., **77**, 5781 (1955).
40. Lefort M. and Haissinsky M. J. chim. phys., **53**, 527 (1956).
41. Lefort M. and Tarrago X. Compt. rend., **247**, 454 (1958).
42. Rigg T., Scholes G. and Weiss J. J. Chem. Soc., 3034 (1952).
43. Fricke H., Hart E. J. and Smith H. P. J. Chem. Phys., **6**, 229 (1938).
44. Loiseleur J. Compt. rend., **215**, 536 (1942).
45. Hopwood F. C. and Phillips J. T. Nature, **136**, 1026 (1935).
46. Annetts M. J. Phys. Chem., **39**, 509 (1935).
47. Crowther J. A. a. o. Phil. Mag., **26**, 120 (1938).
48. Crowther J. A. and Liebmann H. Nature, **143**, 598 (1939).
49. Crowther J. A., Liebmann H. and Jones R. Phil. Mag., **28**, 64 (1939); **29**, 391 (1940).
50. Fletcher G. and Okada S. Rad. Res., **11**, 291 (1959).
51. Веселовский В. И. В сб.: «Исследования в области геологии, химии и металлургии». Доклады советских ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 320.
52. Гайсинский, Дюфло. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых. Т. 5 — Химия радиоэлементов и радиационных превращений». М., Атомиздат, 1959, стр. 701.

ГЛАВА IX

РАСТВОРЫ ПРОСТЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

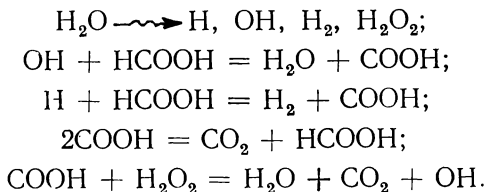
МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА

Действие рентгеновых лучей на растворы муравьиной кислоты было изучено в ранних работах Фрике и Харта [1]. Было найдено, что HCOOH в кислых растворах с концентрацией $10^{-3}M$ и меньше разлагается с выделением эквимольных количеств водорода и углекислого газа



В отсутствие воздуха перекись водорода не образуется. При концентрациях $10 \cdot 10^{-3}M$ и больше выход водорода оставался прежним, а выход CO_2 заметно увеличивался. При $\text{pH} > 3$ выходы CO_2 и H_2 уменьшаются, причем первый более резко, так что при $\text{pH} \geq 8$ углекислый газ не образуется вовсе. Выход водорода в щелочных растворах равен примерно половине выхода в кислых растворах. Предполагалось, что в щелочных растворах образуется оксалат, тогда как в кислых при высоких концентрациях продуктом является формальдегид, но определение этих продуктов не проводилось. Муравьиная кислота, по-видимому, реагировала со свободными радикалами быстрее любого другого из органических соединений, изученных Фрике; выход реакции снижался мало или вовсе не снижался при низких концентрациях, а в смесях муравьиная кислота была активнее любого из испытанных акцепторов.

Позже Харт [3] изучал эту систему снова, уже используя γ -лучи. Было предположено, что при тех концентрациях и pH , при которых H_2 и CO_2 являлись единственными продуктами, механизм таков:



Последняя реакция должна быть очень быстрой, так как попытки обнаружить присутствие H_2O_2 при облучении обезгаженных растворов были тщетны. Существование этой реакции подтверждается опытами с добавками H_2O_2 к растворам муравьиной кислоты. Как и следует из приведенного механизма, имело место цепное окисление муравьиной кислоты с выходами образования CO_2 до 50 и больше. Для растворов чистой муравьиной кислоты механизм предсказывает следующий выход разложения муравьиной кислоты:

$$G(-\text{HCOOH}) = G(\text{CO}_2) = G(\text{H}_2) = \\ = G_{\text{H}_2\text{O}_2} + \frac{1}{2}(G_{\text{H}} + G_{\text{OH}}) = G_{\text{H}_2} + G_{\text{H}}.$$

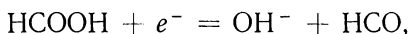
Наблюдаемое значение 3,2 хорошо совпадает с этим предсказанием.

Возникает вопрос, с какого конца молекула кислоты атакуется радикалом? Следует ли радикал, возникающий из муравьиной кислоты, записывать как COOH или как HCOO ? Вопрос был частично разрешен [4] при облучении дейтеро-муравьиной кислоты DCOOH . Было найдено, что в этом случае выделяющийся из раствора водород на 65% состоит из HD . 35% легкого водорода могли образоваться частично за счет молекулярного водорода при радиоллизе воды, а частично за счет загрязнения COOH обычной муравьиной кислотой. Позднее эти эксперименты были повторены Баксенделом и Смитисом [5], которые получили аналогичные результаты и нашли, что их целиком можно объяснить реакцией H с водородом, связанным с углеродом.

Недавно Харт [6] обнаружил, что в растворах муравьиной кислоты возникает также окись углерода с выходом 0,25 в 0,1*N* и 0,5 в 1*N* растворах. Это зарождение новой реакции при повышенных концентрациях, можно объяснить действием электронов, которые в этих условиях могут взаимодействовать непосредственно с органическими молекулами, прежде чем будут захвачены ионами H^+ с образованием атомов H . Как мы увидим дальше, различие в характере протекания реакции при повышенных концентрациях по сравнению с низкими для органических кислот часто наблюдается и может быть вполне удовлетворительно объяснено действием электронов.

Существует различие во взглядах на энергетическое состояние электронов в момент инициирования этой реакции. Харт считает, что реакция обуславливается так называемыми «недовозбужденными» электронами, которые не имеют достаточно энергии для возбуждения самого низкого уровня в молекуле воды, но имеют достаточно энергии, чтобы перевести молекулу муравьиной кислоты в возбужденное состояние, подобное возникающему при ее фотолизе ультрафиолетовым светом. С этой точки зрения

электрон после возбуждения молекулы кислоты должен высвободиться, идти дальше и захватываться молекулой воды с образованием атома Н. С другой точки зрения электрон, как и обычно, захватывается водой с образованием сольватированного электрона — активной частицы, — в радиационной химии обычно обозначаемой Н, которая легко реагирует с рядом веществ, включая муравьиную кислоту. В сильноокислых растворах электрон может реагировать с H^+ , образуя атомы Н, которые далее атакуют муравьиную кислоту с образованием H_2 . В растворах муравьиной кислоты с концентрацией 0,1 М и выше возникает конкуренция за электроны между ионом H^+ и НСООН ; реакция с последней приводит к захвату электрона и образованию радикала НСO^\bullet



который далее реагирует с выделением окиси углерода.

Реакция захвата электрона была впервые предложена Смитисом [7]. Эта гипотеза хорошо согласуется с выдвинутым в предыдущей главе представлением что Н, образующийся при радиоллизе, в действительности является электроном, тогда как форма H' — это настоящий атомарный водород. Если правильна гипотеза о недовозбужденных электронах, то реакция, приводящая к образованию СО, должна давать дополнительный выход разложения муравьиной кислоты, без уменьшения величины, обусловленной реакциями свободных радикалов. Недавно Смитис и Харт [8] изучили эту реакцию до концентраций НСООН 26 М (чистая муравьиная кислота). Было найдено, что при увеличении концентрации кислоты до 5 М выход H_2 падает до 2,3, тогда как выход СО увеличивается примерно до 0,6. При дальнейшем увеличении концентрации выходы изменяются незначительно. Таким образом, по-видимому, выход СО возрастает за счет выхода H_2 , как и следует ожидать, исходя из представления о захвате электрона, но отнюдь не на основании гипотезы о недовозбужденных электронах. При повышенных концентрациях картина осложняется к тому же протеканием другой реакции, образующей CO_2 , которая, как мы уже видели, была впервые отмечена Фрике и Хартом. Согласно Смитису, этот дополнительный выход CO_2 увеличивается с уменьшением мощности дозы и обусловлен цепной реакцией.

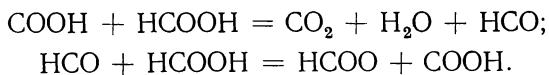
Гаррисон с сотр. [9, 10] обнаружил, что при облучении растворов муравьиной кислоты пучком ускоренных протонов или гелионов образуется целый ряд новых продуктов. Большинство из них не появлялось при действии полученных с помощью специальной насадки нейтронов, несмотря на то, что ЛПЭ нейтронного излучения близко к ЛПЭ ионных пучков. Несомненно, что разница проистекает из различия в мощности дозы излучения в слое, где последнее поглощается. Для ионных пучков мощность в несколько сот раз выше, чем для нейтронов. В продуктах обнаруживаются

соединения с цепочкой из двух атомов углерода: щавелевая кислота — $(\text{COOH})_2$, глиоксиловая кислота HCOCOOH , глиоксаль $(\text{CHO})_2$ — все с выходами порядка 0,1—0,2 и гликолевая кислота HOCH_2COOH с выходом 0,02. Кроме того, были обнаружены соединения с тремя углеродными атомами — тартроновая кислота $\text{HCOH}(\text{COOH})_2$ с выходом 0,2, и с четырьмя углеродными атомами — винная кислота $(\text{HOHCCOH})_2$ с небольшим выходом. Выход формальдегида был исчезающе мал.

Эти продукты, вероятно, образуются при рекомбинации радикалов, когда последние присутствуют в высоких концентрациях, как это имеет место при высоких мощностях дозы. При более низких мощностях дозы радикалы подвергаются другим реакциям. По-видимому, затруднительно таким способом объяснить образование щавелевой кислоты, так как считалось, что при низких мощностях дозы H_2 и CO_2 образуются по реакции между двумя радикалами COOH . Возможно, что непосредственно после образования COOH будут реагировать с образованием щавелевой кислоты, но с течением времени они переходят в форму, реагирующую с выделением H_2 и CO_2 . Гаррисон предполагает, что COOH изомеризуется в HCOO . Глиоксиловая кислота и глиоксаль, вероятно, образуются при реакции радикала HCO и COOH или с каким-либо другим радикалом. Трехуглеродная мезоксалева кислота может возникнуть частично за счет вторичных реакций, в которых соединения с двумя углеродными атомами атакуются радикалами, а частично — за счет трирадикальных реакций.

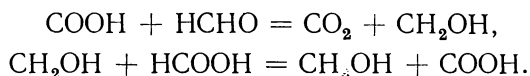
Гаррисон нашел, что в щелочных растворах при нейтронном облучении основным продуктом является оксалат с небольшими количествами глиоксалата. Это согласуется с наблюдениями Фрике и Харта [1], что под действием рентгеновых лучей при высоких pH CO_2 не образуется. В опытах с ионными пучками выход перекиси водорода составлял 0,3—0,4, тогда как для нейтронов она вовсе не образовывалась. Радикалы в зоне облучения образуются в таких высоких концентрациях, что они рекомбинируют друг с другом, прежде чем успеют прореагировать с перекисью.

Смитсом и Хартом [8] было предположено, что цепная реакция, обуславливающая дополнительный выход CO_2 при высоких концентрациях HCOOH , включает радикал HCO :



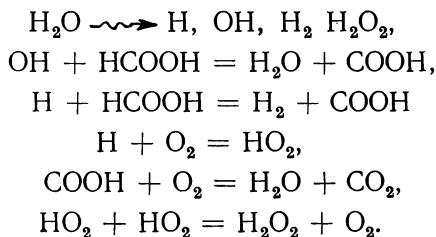
Однако едва ли HCO может участвовать в этой цепной реакции и одновременно в реакции образования CO , так как выход реакции, дающей CO_2 , зависит от дозы, тогда как выход CO — нет. Одна из этих реакций могла бы включать вместо HCO радикал $\text{HC}(\text{OH})_2$, впервые предложенный Гаррисоном, который

можно рассматривать как продукт присоединения атома Н к муравьиной кислоте. Формальдегид обнаруживается только в виде следов и должен быстро разрушаться вторичными реакциями с радикалами. Когда формальдегид добавлялся к исходным растворам муравьиной кислоты, он разрушался с высоким выходом без заметного влияния на выходы газообразных продуктов радиолиза. Смитис и Харт предполагают следующий механизм:



Присутствие метанола в этих растворах пока не подтверждено, но какой-то продукт восстановления, конечно, должен образовываться, чтобы сбалансировать наблюдаемый избыток CO_2 .

Радиолиз растворов муравьиной кислоты, содержащих кислород, под действием γ -лучей был подробно изучен Хартом [4, 11]. Было найдено, что следы кислорода полностью ингибируют радиационнохимическую цепную реакцию между муравьиной кислотой и перекисью водорода. В присутствии кислорода наряду с CO_2 образуется перекись водорода. С увеличением концентрации кислорода в растворе выход водорода снижается, а выход перекиси растет и при достаточно высоких концентрациях кислорода образование водорода происходит только за счет радиолиза воды. Эти факты согласуются с таким механизмом:



Согласно этому механизму, при высоких концентрациях O_2 , когда все Н реагируют с O_2 , $G(\text{CO}_2) = G_{\text{OH}}$ и $G(\text{H}_2) = G_{\text{H}_2}$. При любой достаточно высокой концентрации кислорода

$$G(\text{H}_2\text{O}_2) = G_{\text{H}_2\text{O}_2} + \frac{1}{2} (G_{\text{OH}} + G_{\text{H}}) = G_{\text{H}_2} + G_{\text{H}}$$

и

$$G(-\text{O}_2) = \frac{1}{2} (G_{\text{H}} + G_{\text{OH}}).$$

При $\text{pH} = 2$ и концентрации кислоты от 1 до $10 \cdot 10^{-3} \text{M}$ результаты хорошо совпадали с предсказанными величинами. Были получены значения $G_{\text{H}_2} = 0,4$, $G_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,8$, $G_{\text{OH}} = 2,6$, и $G_{\text{H}} = 3,4$ (с точностью $\pm 0,1$) в хорошем согласии с ожидавшимися

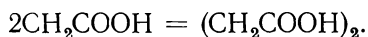
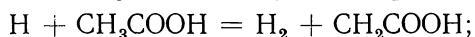
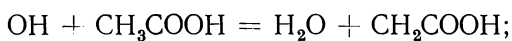
для этого рН на основании других работ, цитированных в предыдущих главах. С уменьшением концентрации кислорода, как и предполагалось на основе кинетического уравнения, выход водорода увеличивался и было найдено, что отношение констант скоростей реакций H с O_2 и НСООН равно 540. Казалось, все хорошо, и растворы муравьиной кислоты и кислорода считались лучшим объектом для определения абсолютных выходов молекулярных и радикальных продуктов радиолиза воды. К несчастью, все усложнилось, когда перешли к другим концентрациям муравьиной кислоты, а также другим рН. При больших концентрациях НСООН и большей кислотности предполагаемая величина указанного отношения констант увеличивалась, причем назывались величины больше 6000; строгое объяснение этого эффекта не было найдено. Другая аномалия проявлялась при $\text{pH} \geq 3$. Здесь, согласно Харту, выход H_2O_2 становился практически равным сумме выходов H_2 и CO_2 . В соответствии с предыдущими уравнениями это означало бы, что $G_{\text{H}} = G_{\text{OH}}$ и $G_{\text{H}_2\text{O}_2} = G_{\text{H}_2}$, и Харт предполагал, что так оно и есть. Это полностью противоречит результатам, полученным для растворов бромидов и йодидов в присутствии и в отсутствие кислорода, а также другим результатам, описанным в предыдущих главах. Таким образом, несмотря на то что при $\text{pH} = 2$ и низких концентрациях механизм, казалось бы, правильно определен, при других рН и более высоких концентрациях в присутствии и в отсутствие кислорода возникают непонятные осложнения. Гаррисон [12] пытался использовать систему формиат — кислород при $\text{pH} = 12$ для определения выходов молекулярных и радикальных продуктов при действии протонного и нейтронного пучков от циклотрона. Было найдено, что для протонов с энергией 18 Мэв $G_{\text{H}} = 2,4$, что много больше значений, полученных другими методами при $\text{pH} = 0,4$ и $\text{pH} = 5$ для излучений с тем же значением ЛПЭ. Возможно, конечно, что выходы радикалов в щелочи действительно выше, но, по-видимому, более вероятно, что при этом рН механизм окисления отличается от вышеприведенного.

Благодаря большой работе, проделанной Хартон, механизм радиолиза растворов муравьиной кислоты в общих чертах стал более ясным, но остается еще много нерешенных вопросов.

УКСУСНАЯ КИСЛОТА И ЗАМЕЩЕННЫЕ УКСУСНЫЕ КИСЛОТЫ

Фрике, Харт и Смит [2] сообщили, что облучение растворов уксусной кислоты рентгеновыми лучами приводит к образованию водорода с небольшими примесями CO_2 или вовсе без примесей. Предполагалось, что другим продуктом радиолиза является либо янтарная, либо гликолевая кислота. Более подробное изучение радиолиза указанных растворов проводилось Гаррисоном с соавторами [13—16], использовавшими пучки ускоренных гелионов

и дейтонов. Они обнаружили, что янтарная кислота $(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ является основным продуктом радиолиза в обезгаженных растворах. В небольших количествах появляется также целый ряд других органических кислот, что было объяснено вторичными реакциями радикалов с янтарной кислотой. Кроме того, образуется перекись водорода за счет радиолиза воды. Исходя из скоростей образования янтарной кислоты и основного вторичного продукта — 1, 2, 3-пропантрикарбоновой кислоты, — был сделан вывод, что радикалы реагируют с янтарной кислотой в 15 раз быстрее, чем с уксусной. Фрике, Харт и Смит обнаружили, что в смеси муравьиной и уксусной кислот радикалы реагируют только с муравьиной кислотой, даже если уксусная кислота присутствует в большом избытке. Таким образом, по-видимому, по сравнению с другими веществами уксусная кислота с радикалами реагирует очень медленно. Поэтому не удивительно, что при концентрациях уксусной кислоты ниже 0,1 М выход разложения ее уменьшается, а параллельно уменьшаются выходы образования водорода и H_2O_2 , так как они начинают конкурировать с уксусной кислотой за радикалы Н и ОН. В кислых растворах при концентрациях уксусной кислоты 0,1 — 1 М разрушения перекиси не происходит и выход ее, по крайней мере приблизительно, равен $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$, в то время как выход водорода равен $G_{\text{H}_2} + G_{\text{H}}$. В этой области концентраций протекают реакции:



При концентрациях выше 1 М возрастает значение прямого действия излучения. Как показано на примере облучения ледяной уксусной кислоты, основным продуктом, образующимся при прямом действии, является CO_2 с небольшими примесями CH_4 , C_2H_6 и СО, причем ни один из них не возникает при косвенном действии. При концентрациях кислоты 1М и выше образуются также карбонильные соединения: ацетальдегид, ацетон и диацетил. Механизм прямого действия излучения на уксусную кислоту и радиолиз чистой уксусной кислоты являются интересными вопросами, но лежат за пределами задач данной книги.

Хайон и Вейсс [17] опубликовали некоторые интересные данные по результатам облучения рентгеновыми лучами растворов хлоруксусной кислоты, ClCH_2COOH . Основными определяемыми продуктами были H_2O_2 , H_2 и свободный хлорид-ион (Cl^-). Казалось, что это соединение лучше реагировало с атомами Н, чем уксусная кислота, так как максимальные выходы H_2 и H_2O_2 достигались уже при концентрации кислоты 0,01М. Концентрация кислоты варьировалась, тогда как рН сохранялся постоянным и равным 1,0. В области концентрации

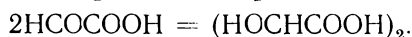
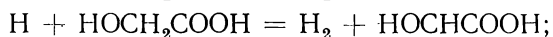
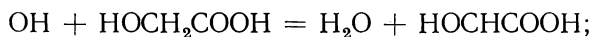
от 0,01 до 0,1 М выход H_2 оставался равным 3,2, а Cl^- — 0,9; но между 0,1 и 0,5 М имело место резкое изменение выходов, причем (H_2) падал до 1,3, а $G(\text{Cl}^-)$ увеличивался до 2,4. При дальнейшем увеличении концентрации выходы больше не изменялись. В то время как выходы H_2 и Cl^- претерпевали такие изменения, выход H_2O_2 оставался постоянным в области концентраций 0,01—0,1 М. Количества формальдегида и глиоксиловой кислоты были незначительными.

Как H_2 , так и Cl^- должны возникать при действии на кислоту атома Н или его эквивалента



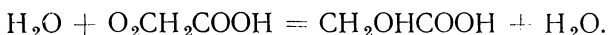
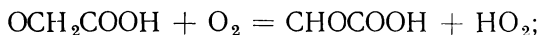
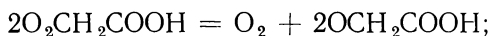
При концентрациях ниже 0,1 М превалирует первая реакция, выше 0,5 М — вторая, по крайней мере при $\text{pH}=1$. Так как при указанных концентрациях хлоруксусная кислота изменений не претерпевает, то Хайон и Вейсс пришли к выводу, что изменяется атом Н. В самом деле, результаты можно легко объяснить конкуренцией за сольватированный электрон между хлоруксусной кислотой и H^+ , всегда присутствующим при концентрации 0,1 М. При низкой концентрации кислоты все электроны реагируют с H^+ и превращаются в Н, которые далее реагируют преимущественно с образованием H_2 . При более высоких концентрациях хлоруксусная кислота захватывает электрон с образованием Cl^- и радикала CH_2COOH , что эквивалентно записанной выше второй реакции. Мысль о такой конкуренции подтверждалась тем, что при увеличении pH и постоянной концентрации хлоруксусной кислоты, равной 0,1 М, выход H_2 падал, а выход Cl^- возрастал, как и следовало ожидать.

Образование карбонильных соединений и окиси углерода в растворах муравьиной и уксусной кислот при повышенных концентрациях можно объяснить подобным образом. При таких концентрациях указанные кислоты будут начинать захватывать электроны, конкурируя непосредственно с водородными ионами, но, так как со стороны углеродного атома нет электрофильной группы, электрон будет захватываться карбоксильной группой с образованием OH^- и карбонильного радикала. Далее интересно узнать, действует ли гликолевая кислота (оксиуксусная кислота) подобно хлоруксусной. Продукты γ -радиолиза разбавленных (0,01 М) растворов гликолевой кислоты были определены Грантом и Уардом [18]. Главным продуктом была винная кислота, что свидетельствовало о наличии следующего механизма:



Несколько меньшие количества глиоксиловой кислоты, очевидно, образовывались при взаимодействии органических радикалов с H_2O_2 , образующейся при радиолизе воды. Щавелевая и муравьиная кислоты, а также CO_2 были вторичными продуктами, образующимися при разложении глиоксиловой кислоты. Полученные результаты вполне естественны, а более концентрированные растворы Грантом и Уардом не исследовались. Хайон и Вейсс [19] показали, что выход водорода, достигающий при $\text{pH}=1$ максимального значения 4,2 в области концентраций 0,01—0,5М, резко падает при дальнейшем увеличении концентрации. При $\text{pH}=4,2$ $G(\text{H}_2)$ меньше максимального и составляет 2,5 при концентрации 10^{-3} М, 2,0 при концентрации 0,01 М и 1,5 при 0,1 М. Объясняется это тем, что в кислых растворах образуются атомы Н, которые, реагируя с присутствующей в умеренных концентрациях гликолевой кислотой, образуют H_2 ; но при низких концентрациях H^+ или высоких концентрациях гликолевой кислоты электроны захватываются непосредственно молекулой кислоты, образуя, по-видимому, OH^- и радикалы $\text{CH}_2\text{COOH}\cdot$. Было бы интересно определить, является ли в действительности при низкой кислотности и высоких концентрациях гликолевой кислоты основным продуктом радиолиза янтарная кислота, как это следует из приведенных механизмов. Однако до сих пор такое определение не было сделано.

Радиолиз этих кислот проводился также в присутствии кислорода. Кислород подавляет рекомбинацию органических радикалов, и вместо продуктов с большим молекулярным весом образуются продукты окисления. Так, уксусная кислота [20] дает в основном глиоксиловую кислоту, небольшие количества гликолевой, щавелевой и угольной кислот и немного формальдегида. Первичный радикал $\text{CH}_2\text{COOH}\cdot$ в этом случае, по-видимому, захватывается кислородом с образованием перекисного радикала $\text{O}_2\text{CH}_2\text{COOH}\cdot$. Последний далее может диспропорционировать по различным реакциям, давая наблюдаемые продукты. Для этого радикала Гаррисон записывает следующие реакции:

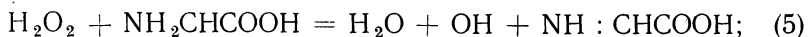
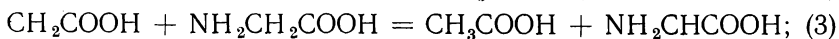
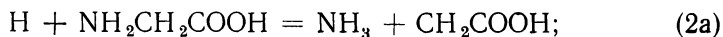
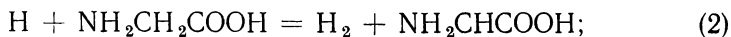
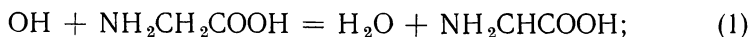


Аналогично облучение гликолевой кислоты в присутствии кислорода [18] дает глиоксиловую кислоту и продукты ее разложения и окисления, так как реакция с образованием винной кислоты подавляется кислородом. Основными продуктами радиолиза хлоруксусной кислоты [17] в присутствии кислорода являются гликолевая кислота и хлорид-ион.

ГЛИЦИН И АЛАНИН

В ряде ранних работ с растворами глицина было показано, что важным продуктом реакции является аммиак, но определить другие продукты не удалось. Максвелл с сотр. [21] первым проделал полный анализ и составил материальный баланс продуктов радиолиза 1 M раствора глицина при действии 50 кэ рентгеновых лучей. Главными продуктами являлись аммиак, глиоксиловая и уксусная кислоты, водород, а также небольшие количества CO_2 , формальдегида, метиламина и муравьиной кислоты. Выход аммиака, который в 1 M растворе был равен 4,0, падал до 3,2 в 0,5 M и до 2,5 в 0,2 M растворе. По-видимому, радикалы реагируют с глицином много медленнее, чем с таким родственным ему соединением, как гликолевая кислота, так как для захвата всех радикалов из радиолиза воды требуются высокие концентрации глицина. Небольшой выход метиламина растет пропорционально увеличению концентрации глицина и, несомненно, обусловлен прямым действием излучения на молекулы глицина; много больший выход аммиака не подчиняется подобной закономерности и, по крайней мере в большей части, должен быть приписан действию радикальных продуктов радиолиза воды. Низкая реакционная способность глицина, вероятно, является следствием того, что он в основном существует в виде так называемого биполярного иона $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2\text{COO}^-$. Присутствие кислорода увеличивает выход аммиака (примерно на 10%), а также глиоксиловой кислоты, по-видимому, за счет уксусной, но вообще влияние кислорода на редкость небольшое.

Беррон [23] первым предположил, что иминоуксусная кислота $\text{NH}:\text{CHCOOH}$ является важным промежуточным продуктом радиолиза. Викс и Гаррисон [14, 25] исследовали действие ускоренных гелионов на растворы глицина и для объяснения своих результатов и результатов Максвелла предложили следующий механизм:



На основе этой схемы и известных выходов радикальных и молекулярных продуктов радиолиза воды возможно при соот-

ветствующем подборе величин отношений констант скоростей конкурирующих реакций (2) и (2а), а также (6) и (6а) определить выходы всех наблюдаемых продуктов косвенного действия излучения. Таким путем Викс и Гаррисон смогли количественно, в пределах экспериментальных ошибок, объяснить результаты Максвелла по действию рентгеновых лучей на 1 М раствор. Предполагалось, что муравьиная кислота является вторичным продуктом, возникающим при разложении глиоксиловой кислоты.

Викс и Гаррисон, используя мощный циклотронный пучок, обнаружили продукты рекомбинации радикалов: янтарную, аминокжантарную и диаминоянтарную кислоты. Эти результаты подтверждают предположение, что радикалы CH_2COOH и NH_2CHCOOH играют заметную роль в радиоллизе.

Недавно Максвелл [26] исследовал действие α -лучей Po^{210} низкой энергии на растворы глицина. Так как общий выход радикалов Н и ОН для этого типа излучения равен 0,5, на первый взгляд удивительно, что выход аммиака составляет 1,7, а глиоксиловой кислоты — 1. Однако видно, что в приведенной схеме реакции (1) и (5) дают цепь, которая должна привести к окислению глицина перекисью водорода, образующейся при радиоллизе воды. И действительно, наблюдаемый выход перекиси водорода всего лишь 0,8, что значительно меньше найденного при действии таких α -лучей на воду. Следовательно, механизм, по-видимому, удовлетворительно описывает процесс радиолиза.

Аланин также был исследован Максвеллом [27] с сотр., и сходство результатов, полученных при действии 50 кэ рентгеновых лучей на 1 М растворы глицина и аланина, было поистине удивительным. Единственным существенным отличием было то, что продукты, образованные из алкильной части молекулы аланина, содержали дополнительную метильную группу. Вместо метиламина, уксусной и глиоксиловой кислот и формальдегида в растворах аланина с теми же выходами образовывались этиламин, пропионовая и пировиноградная кислоты и ацетальдегид. Аммиак, CO_2 и водород в обоих растворах образовывались с близкими выходами. Механизм радиолиза обоих растворов, очевидно, идентичен.

Описанные исследования проводились в отсутствие буферов при рН, близком к нейтральному. Добавление кислоты или щелочи заметно увеличивает выходы всех продуктов [28]. Выходы аммиака в растворах аланина достигают максимального значения, близкого к 6 при $\text{pH}=3$ и $\text{pH}=9$, и вновь снижаются в более кислых или более щелочных растворах. Возрастание, по-видимому, слишком велико, чтобы быть объясненным влиянием рН на число возникающих при радиоллизе воды свободных радикалов. Причина столь странной зависимости от рН неизвестна. Очевидно, механизм, записанный выше, хотя и учитывает большинство реакций, но не охватывает целиком всю картину.

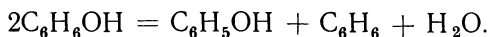
БЕНЗОЛ

Бензол обычно считают нерастворимым в воде. Однако было обнаружено, что при встряхивании воды с бензолом первая растворяет углеводород до концентрации $0,022M$; по радиационно-химическим стандартам, это раствор довольно концентрированный. Десять лет назад Штейн и Вейсс [29] сообщили, что при облучении такого раствора образуется фенол. С тех пор появился ряд работ, имевших целью определить степень влияния условий облучения на выход радиолиза и выяснить механизм. К несчастью, некоторые из продуктов, по-видимому, являются неизвестными соединениями, которые трудно идентифицировать, поэтому проблема отнюдь не решена.

Последние по времени обширные исследования выполнены Фангом и Бертоном [30] с γ -лучами и Баксенделом и Смитисом [31] с 190 кэВ рентгеновыми лучами. Они сходятся на том, что в обезгаженных растворах выход водорода составляет для γ -лучей 0,4, и для рентгеновых — 0,55, что равно выходу водорода при радиолизе воды. Очевидно, атомы Н не отрывают водород от бензола, как это обычно бывает у насыщенных органических соединений. Предполагается, что вместо этого атомы Н присоединяются к молекуле бензола, образуя радикал $C_6H_7\cdot$, но дальнейшая его судьба (если он существует) остается неясной. Как сообщалось, наблюдаемыми органическими продуктами были фенол с выходом 0,3 в обезгаженном растворе и дифенил с выходом 0,6 по Баксенделу и 1,2 по Бертону. Оба эти продукта находятся в состоянии более высокой степени окисления, чем исходное вещество — бензол, поэтому, для соблюдения материального баланса должен образовываться какой-то продукт восстановления, так как H_2 образуется с незначительным выходом. Никто не обнаружил пока этого продукта восстановления. Идентификация осадка с дифенилом оспаривалась Проскурниным с соавторами [32]. Осадок дает цветную реакцию, характерную для фенола, спектр его определенно отличается от спектра дифенила, температура плавления выше, и анализ дает элементарный состав C_6H_6O . Они считают, что это в основном дигидроксифенил. Если это так, то расхождение баланса продуктов окисления и восстановления еще больше и продукты восстановления, по-видимому, еще более неуловимы, чем считалось. Проскурнин, видимо, считает, что это водород, но результаты Бертона и Баксендела ясно показывают, что это не так.

Значения выходов, сообщенные Бертоном и Баксенделом, основаны на измерении оптической плотности растворов и совершенно необоснованны, если осадок не является дифенилом. Согласно данным Проскурнина, выход фенола в обезгаженном растворе равен 0,5, а выход дигидроксифенола изменяется с дозой от 0,75 до 1,15. Тогда общий выход преобразования бензола в эти два продукта колеблется от 2,0 до 2,8. Все другие исследователи этой системы предполагали, что ОН реагирует с бензолом, отрывая

водород и давая фенильный радикал, который далее окисляется до фенола или рекомбинирует, давая предполагаемый дифенил. Проскурнин скорее допускает, что ОН присоединяется к бензолу с образованием C_6H_6OH аналогично предполагаемой реакции с атомами Н. Далее, при диспропорционировании двух таких радикалов может возникать фенол



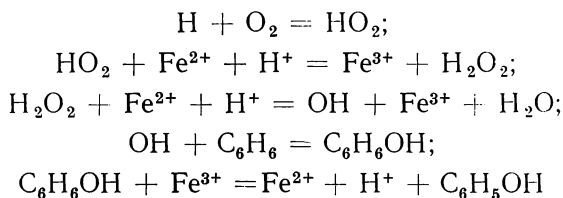
Объяснить появление дигидроксифенола без предположения о возникновении соответствующего количества H_2 весьма трудно. То, что бензол реагирует со свободными радикалами, демонстрируется появлением в облученных растворах перекиси водорода. Согласно исследованиям Баксендела, в нейтральных растворах начальный выход H_2O_2 равен примерно 0,4, хотя при больших дозах она исчезает. В кислых растворах перекись, как сообщалось, более стабильна и выход ее равен 0,6.

Для насыщенных воздухом растворов положение, по-видимому, более ясно. Никакого осадка не образуется, и главными обнаруженными продуктами являются фенол и перекись водорода. В нейтральных насыщенных кислородом растворах выход перекиси, по Фангу и Бертону [30], равен 3,3, т. е. тот же, что и в растворах смесей кислорода с водородом, муравьиной кислотой или с другими органическими соединениями. Даниэлс, Сколс и Вейсс [33] обнаружили, кроме того, образовавшийся с небольшим выходом продукт типа альдегида, который они экспериментально идентифицировали как $O : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH : O$. Последний возникает, очевидно, при раскрытии бензольного кольца. Гудмен и Штейгмен [34] сообщают об образовании и других продуктов. После эфирной экстракции, удаляющей весь фенол, дифенил и бензол, в облученном растворе тем не менее остается вещество, имеющее максимумы спектра поглощения при 345 и 270 *м.м.* Высота пиков изменяется с изменением рН; реакция с реактивом Фолина сходна с реакцией фенола.

Шесть ранее опубликованных исследований давали G (C_6H_5OH) между 2,2 и 2,7 при комнатной температуре в растворе, насыщенном воздухом. В этих работах определение фенола проводилось либо измерением оптической плотности, либо с реактивом Фолина, поэтому, согласно Гудмену и Штейгмену, результаты были завышены. Только Баксендел и Смитис [31] проводили определения после экстракции фенола из облученных растворов эфиром, и они сообщили для G (C_6H_6OH) в нейтральном насыщенном кислородом растворе более низкое значение, равное 1,5. Какие другие продукты образуются в этой системе, пока не установлено. При температурах выше $130^\circ C$, по данным Проскурнина и Колотыркина [35], начинается протекание цепного процесса с выходом фенола выше 30.

Чрезвычайно интересным является увеличение выхода фенола при добавлении солей железа и меди. Эти катионы способны

окислять гипотетический C_6H_6OH до фенола. Баксендел и Смитис [31] сообщают, что добавление ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} к обезгаженному раствору увеличивает выход фенола до 3,2 и что количество осадка (предполагаемого дифенила) также заметно возрастает. Одновременно появляется эквивалентное количество двухвалентного железа, так что в присутствии Fe^{3+} таинственный продукт восстановления, по-видимому, не образуется. Баксендел, очевидно, не обратил внимания на более раннюю работу Проскурнина и др. [32], которые обнаружили еще большее увеличение выхода фенола при добавлении ионов трехвалентного железа в присутствии воздуха, когда выходы фенола достигают 6. В этом случае радикалы HO_2 , вероятно, восстанавливаются двухвалентным железом до H_2O_2 и далее до OH , реагирующего с бензолом. Трехвалентное железо окисляет C_6H_6OH до фенола:



Выход фенола на основании этого механизма равен $G_H + G_{OH}$, т. е. около 6 (в согласии с экспериментом)*. Однако, в свете данных Гудмена и Штейгмена [34], определявший Проскурниним продукт может в действительности не весь быть фенолом.

Серьезно обсуждалась возможность промышленного синтеза фенола из бензола под действием излучения. Много трудностей стоит на пути его внедрения, так как даже при наличии дешевого источника излучения концентрирование и очистка фенола были бы чрезвычайно дороги. Однако промышленное применение возможно, поэтому мы, конечно, еще услышим об этой реакции.

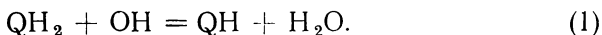
ХИНОНЫ И ГИДРОХИНОНЫ

Хинон $C_6H_4O_2$ в водном растворе легко и обратимо восстанавливается до гидрохинона — $C_6H_4(OH)_2$. Были определены окислительно-восстановительные потенциалы для многих его производных. Давно известно, что восстановление хинона может протекать в две стадии, причем каждая включает присоединение водородного атома; промежуточная форма, являющаяся свободным радикалом — OC_6H_4OH , — называется семихиноном. В разбавленных растворах при умеренных кислотностях семихинон легко диспропорционирует на хинон и гидрохинон и, следовательно, является нестабильной формой. Обозначим хинон через Q,

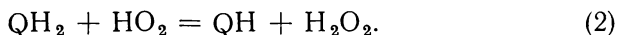
* Более подробно механизм радиолитического восстановления бензола с добавками ионов железа рассматривается в работе Кюриена, Фанга и Бертона [Rad. Research. 11, 283 (1959)]. — *Прим. ред.*

гидрохинон — QH_2 и семихинон — QH . Тот факт, что в рассматриваемом случае легко протекает одноэлектронный переход, дает основания надеяться, что радиационная химия этой системы будет проще, чем большинства других органических соединений.

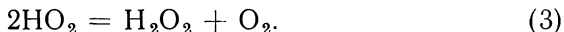
Пржибельский и Бекер [36] нашли, что облучение целого ряда гидрохинонов в присутствии воздуха приводит к образованию соответствующих хинонов, причем выходы зависят от потенциала окисления гидрохинона и могут быть объяснены на основании простого механизма. Во всех случаях радикалы OH окисляли гидрохинон до семихинона:



В насыщенных воздухом растворах H всегда превращался в HO_2 , который в некоторых случаях также был способен окислять гидрохинон,



Если реакция (2) не протекает, HO_2 должен диспропорционировать



Предполагается, что семихинон также диспропорционирует

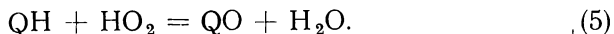


Если гидрохинон реагирует только с OH , механизм должен включать реакции (1), (3) и (4) и предполагаемые выходы равны:

$$G(\text{Q}) = \frac{1}{2} G_{\text{OH}} \text{ и } G(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{1}{2} G_{\text{H}} + G_{\text{H}_2\text{O}_2}.$$

Если HO_2 реагирует с QH_2 , механизм включает реакции (1), (2) и (4) и тогда $G(\text{Q}) = \frac{1}{2} G_{\text{OH}} + \frac{1}{2} G_{\text{H}}$, а $G(\text{H}_2\text{O}_2) = G_{\text{H}} + G_{\text{H}_2\text{O}_2}$.

В одном случае, однако, был обнаружен гидроксильированный хинон, т. е. одновременно с окислением протекал процесс замещения H на OH . Гидроксильированное соединение, которое, исходя из его состава, можно было бы обозначить QO , как предполагают, возникает при взаимодействии QH и HO_2



Возможно, что первоначально происходит рекомбинация этих двух радикалов с образованием гидроперекиси, за которой следует внутренняя перегруппировка последней. Так как реакция (5) конкурирует с реакцией (2), следовало бы ожидать снижения выхода QO с ростом концентрации гидрохинона, а также при снижении интенсивности излучения (так как концентрации радикалов при этом уменьшаются). Приводимые ниже результаты неопубликованной работы Пржибельского подтвердили это предположение. Было показано, что, если учесть протекание реакции (5), выходы всех продуктов совпадают с вычисленными

на основании одного из вышеприведенных механизмов, как это видно из табл. 3, в которой приведены результаты Пржибельского и Бекера.

Т а б л и ц а 3

Значение выхода	Использованный <i>p</i> -гидрохинон		
	2,5-дихлоро	2,5-диметил	2-гидроксн
$G(-QH_2)$			
Найденное	$1,42 \pm 0,05$	$3,36 \pm 0,20$	$3,12 \pm 0,28$
Теоретическое	1,47	3,30	3,30
$G(Q)$			
Найденное	$1,42 \pm 0,05$	$3,36 \pm 0,20$	$3,07 \pm 0,21$
Теоретическое	1,47	3,30	3,21
$G(QO)$			
Найденное	0	0	0
$G(-O_2)$			
Найденное	$1,82 \pm 0,17$	$3,50 \pm 0,21$	$3,43 \pm 0,17$
Теоретическое	1,84	3,68	3,68
$G(H_2O_2)$			
Найденное	$2,38 \pm 0,29$	$4,44 \pm 0,09$	$4,17 \pm 0,39$
Теоретическое	2,62	4,46	4,37

Надежда, что радиационная химия этих соединений может быть простой и легко понятой, по-видимому, подтверждается исследованиями по окислению гидрохинона в растворах, насыщенных воздухом. Предварительные исследования тех же авторов показали, что в отсутствие воздуха исчезновение гидрохинона не сопровождается образованием эквивалентных количеств хинона; очевидно, как и в случае с бензолом, образовывались какие-то продукты восстановления, химическая природа которых неизвестна.

Вермель и Саломон [37] обнаружили некоторые неожиданные особенности процесса восстановления бензохинона. Выход исчезновения бензохинона увеличивался от 1,2 в $10^{-5}M$, до 20 в $5 \cdot 10^{-3}M$ кислом растворе или до 8 в $10^{-2}M$ нейтральном растворе. Выход был приблизительно один и тот же в обезгаженных и насыщенных воздухом растворах. Выход гидрохинона составлял только часть (20—50%) выхода исчезновения бензохинона.

Однако в атмосфере водорода оба выхода становятся равными. Теперь весь бензохинон восстанавливается до гидрохинона. Однако даже в этих условиях выход может достигать высоких значений. В присутствии водорода $G(QH_2) = G(-Q) = 9,5$ в 0,1 *M* растворе, тогда как в 0,01 *M* растворе выход

равен 5,0. Сильная концентрационная зависимость выхода в воздухе и вакууме объясняется реакцией ОН с образованием некоторого неустойчивого продукта присоединения, который, вероятно, реагирует с добавочными молекулами бензохинона. Для полной ясности необходимо более точно идентифицировать продукты реакции. Реакция ОН с бензохиноном, очевидно, довольно медленная, так как при низких его концентрациях ОН, видимо, в основном обратно окисляет семихинон, образованный восстановлением радикалами Н и НО₂, несмотря на то, что концентрация ОН должна быть очень мала. В атмосфере водорода все ОН по реакции с Н₂ превращаются в атомы Н, восстанавливающие дополнительное количество хинона.

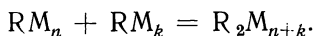
Хотя растворы этих веществ сравнительно мало изучены, уже можно отметить значительный прогресс в понимании процесса их радиолитического распада и можно надеяться, что некоторые неясные вопросы будут разъяснены в процессе дальнейших исследований.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Полимеризация акрилонитрила в растворе индуцируется любым источником свободных радикалов, и действие излучения на эти растворы было давно испробовано с целью демонстрации образования свободных радикалов в облученной воде. Полимеризацию можно легко наблюдать, так как полимер нерастворим в воде. Было показано, что в самом деле при действии небольших доз γ -лучей на разбавленные водные растворы акрилонитрила образуется осадок полимера. Коллинсон и Дейнтон [39] исследовали кинетику реакции в надежде получить дополнительные данные о количестве и распределении свободных радикалов, образующихся при радиолитическом расходе воды. Первой стадией реакции полимеризации является присоединение свободного радикала к молекуле мономера. Так, при действии ОН



В общем виде можно просто записать $\text{R} + \text{M} = \text{RM}$. Полученный радикал далее будет присоединяться по двойной связи к следующей молекуле мономера с образованием радикала RM_2 с более длинной цепью, который присоединит еще одну молекулу мономера, и так до тех пор, пока не образуется очень большой радикал. Обрыв происходит при взаимодействии двух радикалов



Тогда скорость исчезновения мономера пропорциональна концентрации радикалов (R). Скорость исчезновения радикалов пропорциональна (R)², а скорость их образования — интенсивности излучения (I), если радикалы образуются при облучении раствора, или концентрации катализатора (C), если радикалы

образуются при термическом распаде катализатора (например, органической перекиси). При использовании излучения мы должны тогда иметь $G_R I = k(R)^2$, так как каждый образованный радикал должен исчезнуть. Поэтому (R) , а следовательно, и скорость реакции должны быть пропорциональны квадратному корню из интенсивности излучения.

Как сообщили Коллинсон и Дейнтон [39], скорость полимеризации акрилонитрила при действии рентгеновых лучей зависит от интенсивности излучения в степени, более высокой, чем $1/2$, и лежащей между $1/2$ и 1,0; они пришли к выводу, что цепи зарождаются в шпорах и что внутри шпор часто имеет место взаимная рекомбинация, это будет, несомненно, приводить к зависимости скорости реакции от интенсивности в первой степени. Эта идея, по-видимому, была несовместима с очень большими наблюдаемыми выходами исчезновения мономера, достигающими 50 000. Построение таких больших молекул потребовало бы столь долгого времени, что концентрация образующихся радикалов за счет диффузии стала бы одинаковой по всему объему раствора, даже если первоначально радикалы были локализованы. Позже Бензассон и Бернас [40] также показали, что скорость полимеризации акрилонитрила, инициируемой каталитически, пропорциональна концентрации катализатора в степени от 0,75 до 0,8 вместо ожидаемых 0,5. Такое высокое значение связано с осаждением полимера, изменяющим реакцию обрыва, и не может быть приписано неоднородности в распределении радикалов.

На концах молекулы полимера должны присутствовать первичные радикалы, возникающие из воды и зарождающие цепь. И в самом деле, в инфракрасных спектрах, полученных при облучении водных растворов полиакрилонитриловых пленок присутствуют полосы поглощения, характерные для групп OH, что свидетельствует об участии радикалов OH в образовании этих пленок. Образцы, полимеризованные в тяжелой воде (D_2O), показывают слабую абсорбцию, которую Коллинсон и Дейнтон приписали связи CD. Если это верно, то можно было бы сделать вывод, что атом D образовался при облучении D_2O и вошел в состав полимера. Фике и Бернас [41] после проверки этих данных пришли к выводу, что упомянутые полосы поглощения, вероятно, обусловлены не CD, а какими-то другими типами связей. Таким образом, эксперимент не разрешил вопроса, является ли образуемый в радиоллизе воды радикал-восстановитель атомом водорода.

Из-за трудностей, вызываемых осаждением полимера, Коллинсон и Дейнтон перешли от акрилонитрила к другому мономеру, который легко полимеризуется в растворе под действием радикалов, но с образованием растворимого в воде полимера. Таким мономером является акриламид — $CH_2 : CHCONH_2$. Было найдено, что процесс полимеризации строго подчиняется теоретическому уравнению [42]. Скорость полимеризации пропорцио-

нальна концентрации мономера и корню квадратному из интенсивности излучения. Процесс контролировался dilatометрически, так как плотность раствора в ходе реакции менялась. Был предложен удобный метод изучения кинетики реакции в условиях, когда реакция обрыва подавлена добавками трехвалентного железа [43]. Fe^{3+} реагирует с радикалами, захватывая неспаренный электрон и обрывая цепь, а сам при этом восстанавливается до Fe^{2+} . Когда все радикалы исчезают в реакции с трехвалентным железом, скорость полимеризации становится пропорциональной интенсивности излучения; тогда количество образованного двухвалентного железа становится мерой общего числа образованных радикалов. Возникающие в процессе радиолитического разложения воды H_2 и H_2O_2 защищаются от «атак» радикалов акриламидом, когда он присутствует в концентрациях больше 10^{-3} М. Эта система, таким образом, дает удобный способ определения выходов первичных продуктов радиолитического разложения [44].

Обнаружено, что при увеличении концентрации акриламида выходы H_2 и H_2O_2 , как и следовало предполагать, падают вследствие захвата радикалов из трека, тогда как выходы свободных радикалов Н и ОН соответственно увеличиваются. Можно было бы также ожидать соответствующего увеличения общего наблюдаемого выхода разложения воды — $G_{-\text{H}_2\text{O}}$, так как растворенное вещество должно препятствовать рекомбинации разноименных радикалов в воду в такой же степени, как и одноименных в H_2 и H_2O_2 ; однако имело место лишь относительно небольшое увеличение $G_{-\text{H}_2\text{O}}$ [45]. Так, при переходе от 0,0043 М к 0,43 М раствору акриламида $G_{\text{ОН}}$ увеличивался от 2,8 до 3,6, тогда как $G_{-\text{H}_2\text{O}}$ — только от 4,40 до 4,48. Определения выходов радикальных и молекулярных продуктов были также проведены в D_2O . В тяжелой воде $G_{\text{Н}}$, $G_{\text{ОН}}$ и $G_{-\text{H}_2\text{O}}$ выше, чем в легкой. Причина столь своеобразного изотопного эффекта пока неизвестна.

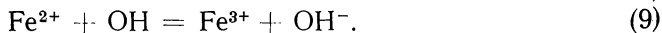
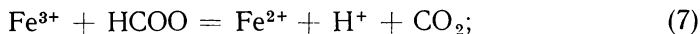
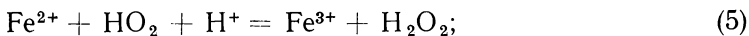
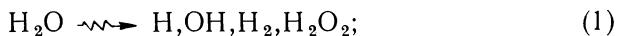
Винилпирролидин является другим мономером, образующим растворимый в воде полимер. Бэллентайн [46] нашел, что, в соответствии с теорией, это вещество полимеризуется со скоростью, пропорциональной концентрации и корню квадратному из интенсивности излучения.

Было найдено, что полимеризация водных растворов метилметакрилата в отсутствие воздуха [47] протекает со скоростью, пропорциональной корню квадратному из интенсивности излучения, по крайней мере при исследованной концентрации 0,132 М. Продукт представлял собой коллоидную суспензию, которая отделялась диализом, после чего эбулиоскопически определялся ее молекулярный вес. Из числа молекул полимера, образованных при данной дозе, было найдено, что число цепей, рождаемых излучением, составляет $5,4 \pm 0,4$ на 100 эв. Таким образом, каждый радикал, рождаемый в радиолитическом разложении, начинает цепь, что вряд ли вызовет удивление при такой высокой концентрации мономера.

РАСТВОРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИЕ СОЛИ ЖЕЛЕЗА

Давно было замечено, что выход окисления дозиметра Фрике возрастает в присутствии органических примесей в растворе. Дьюхерст [48] показал, что выход окисления железа может быть удвоен добавлением лишь 10^{-4} М амилового спирта. После этого Хартом [49] была подробно изучена система, содержащая сульфат двухвалентного железа, муравьиную кислоту и кислород в 0,8 N растворе H_2SO_4 . Концентрации всех трех реагентов варьировались. В оптимальных условиях наблюдались выходы более 200. Было обнаружено, что величина, обратная скорости реакции $\left(\frac{1}{G}\right)$, увеличивается прямо пропорционально концентрации трехвалентного железа и обратно пропорционально концентрациям кислорода и муравьиной кислоты, т. е. что кислород и муравьиная кислота ускоряют реакцию, тогда как трехвалентное железо ингибирует ее. Снижение выхода происходило также при увеличении начальной концентрации двухвалентного железа. Выходы окисления не зависели от интенсивности излучения. Харт предположил, что высокая величина выхода указывает на протекание цепного процесса. Независимость от мощности дозы показывала, что обрыв цепи происходит не при рекомбинации двух ведущих цепь радикалов, а по реакции радикалов с ионами двух- или трехвалентного железа: как известно, такие реакции протекают легко.

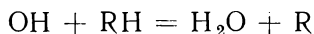
Реакции, участвующие в развитии цепи, уже обсуждались при рассмотрении радиоллиза растворов муравьиной кислоты и растворов сульфата двухвалентного железа. Механизм должен быть следующим:



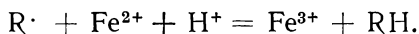
Реакции (2), (3), (5) и (6) составляют повторяющуюся цепь, что могло бы привести к окислению неограниченно больших количеств муравьиной кислоты и двухвалентного железа, если бы не было реакций обрыва (7), (8) и (9). Как было найдено, все реакции, кроме (7) и (8), протекают при радиоллизе растворов

индивидуальных веществ. Добавление этих двух реакций достаточно для полного описания зависимости выхода от концентрации реагентов. Позднее Харт [50] показал, что трехвалентное железо восстанавливается до двухвалентного при облучении в присутствии муравьиной кислоты. Это дополнительное доказательство протекания реакции (7).

Было обнаружено, что многие другие соединения в растворах двух- или трехвалентного железа ведут себя аналогично муравьиной кислоте. Так, Вермель [51, 52] обнаружила ускорение окисления двухвалентного железа в присутствии кислорода рядом углеводов и спиртов. По мере расходования кислорода в растворе скорость падала, но снова возрастала до начального значения при барботаже воздуха или кислорода через растворы. В отсутствие кислорода те же самые органические соединения вызывали восстановление трехвалентного железа [52, 53]. Результаты исследования, охватывавшего большое число органических соединений, были опубликованы Резингером, Глокером и Губо [54]. Ускорение окисления двухвалентного железа, наблюдающееся при данной концентрации органического вещества, сильно зависит от его природы. Так, четыреххлористый углерод не оказывает никакого влияния, а уксусная кислота — очень слабое. Пропионовая и другие высшие кислоты оказывали значительно большее влияние, чем уксусная кислота. Гомологические ряды углеводов, спиртов и альдегидов показали наличие эффекта, возрастающего с увеличением числа водородных атомов в молекулах. Если все эти процессы обусловлены цепями, аналогичными предполагаемым для муравьиной кислоты, что, по-видимому, вполне вероятно, то эффект пропорционален скорости реакции радикала $\text{OH}\cdot$ с органическим соединением



и обратно пропорционален скорости реакции получающегося радикала с двухвалентным железом

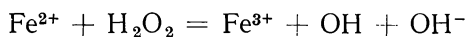


Слабое влияние уксусной кислоты, вероятно, обусловлено низкой скоростью реакции радикала $\text{OH}\cdot$ с кислотой. Сравнительные эффекты других соединений, наблюдавшиеся Резингером, нельзя, по-видимому, объяснять только разницей в скоростях реакций с $\text{OH}\cdot$: реакции обрыва цепи также должны учитываться. Аналогичные результаты сообщаются Максвеллом [55]: он наблюдал, что окисление ферросульфата в присутствии кислорода и органических соединений продолжается и после облучения. Такой эффект следовало предполагать, так как H_2O_2 , постулированная в качестве промежуточного продукта в цепном процессе, сравнительно медленно реагирует с двухвалентным железом. Возможно также, что в некоторых случаях промежуточным

продуктом может стать органическая гидроперекись, а не H_2O_2 . А мы не знаем, реагировало бы такое соединение с ферросульфатом быстрее или медленнее H_2O_2 .

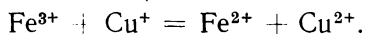
Проскурнин [56] для объяснения высокого выхода окисления органических соединений в присутствии воздуха и ферросульфата предложил совершенно другую теорию. Он предполагает, что ион двухвалентного железа образует с кислородом комплекс, который способен затем окислить несколько молекул органического соединения. Большинство занимающихся радиационной химией предпочитают цепную теорию. В самом деле, для муравьиной кислоты каждая ступень развития цепи так хорошо обоснована, что существование последней, по-видимому, просто неизбежно. В поддержку своих предположений Проскурнин указал, что в концентрированных растворах серной кислоты (5*N*), содержащих ферросульфат, но не содержащих никаких органических соединений, количество двухвалентного железа, исчезающего при действии γ -лучей, в несколько раз превышает количество появляющегося трехвалентного, которое оценивалось по увеличению оптического поглощения при 305 мкм (стандартное определение трехвалентного железа). Избыток двухвалентного железа, предположительно, переходил в перекисный комплекс, образовывавшийся с очень высоким выходом. Это несколько странное утверждение заслуживает проверки различными методами в других лабораториях. Однако даже Проскурнин не утверждает наличия такого расхождения между выходами двух- и трехвалентного железа в растворах с концентрацией серной кислоты ниже 1*N*. А высокие выходы окисления органических соединений все еще наблюдаются и при более низких кислотностях. Данные Проскурнина по растворам бензола уже упоминались в предыдущей главе. Эти эксперименты весьма интересны, даже если они не согласуются с теориями, предложенными для их объяснения.

Баксендел и Смитис [57, 58] первые показали, что реакция органических соединений с трехвалентным железом может быть использована для определения общего выхода свободных радикалов. Действительно, каждый радикал OH превращается в R , который восстанавливает один эквивалент железа, а H должен либо подобным образом превратиться в R , либо непосредственно восстановить трехвалентное железо. В присутствии небольших количеств двухвалентного железа образующаяся при радиолизе воды H_2O_2 не изменяет выхода восстановления, так как вслед за хорошо известной реакцией



следует реакция OH с органическим соединением с образованием радикала R , который восстанавливает эквивалентное количество трехвалентного железа. Реакция должна, конечно, проводиться в отсутствие O_2 , так как последний будет реагировать с H , обра-

зую HO_2 , который будет окислять двухвалентное железо. Однако если в систему добавляется сульфат меди (II) с концентрацией 0,01M, то Cu^{2+} будет реагировать с атомами H с образованием Cu^+ . Последняя затем быстро восстанавливает трехвалентное железо



Таким образом, даже в присутствии воздуха каждый радикал вызывает восстановление одного иона Fe^{3+} , если к раствору добавляются органическое соединение и сульфат меди (II). Баксендел и Смитис, использовавшие такую систему, приводят для выхода восстановления Fe^{3+} при действии 190 кэ рентгеновых лучей и в присутствии ряда органических соединений, включая спирты и углеводороды, величину, примерно равную 6. Другие соединения, такие, как уксусная кислота, дают более низкие выходы, что свидетельствует о том, что не все радикалы реагируют с органическим соединением.

Подробное исследование растворов метанола описывается Баксенделом и Юзом [59]. Оказалось, что бензохинон нельзя использовать как акцептор атомов H вместо двухвалентной меди. Были определены выходы водорода и снижение их с ростом величины отношения концентраций окисляющего реагента и метанола. Было найдено, что G_{H_2} является нижним пределом выхода образования водорода при низких концентрациях метанола. С ростом концентрации окисляющего агента наблюдаемый выход водорода становится меньше G_{H_2} вследствие влияния концентрации акцептора на выход молекулярных продуктов. Совершенно неожиданным является наблюдение, что выход атомов водорода уменьшается при высоких концентрациях Fe^{3+} и Cu^{2+} . Аналогичные результаты были получены в тяжелой воде. Этот факт, несомненно, нуждается в дальнейшей проверке. Во всяком случае Дональдсон и Миллер [60], исследовавшие действие γ -лучей на систему, содержащую муравьиную кислоту, а также ионы железа и меди, не наблюдали подобного эффекта. В их работе выход радикалов увеличивался с ростом концентрации муравьиной кислоты и сульфата меди вследствие захвата радикалов из шпор акцепторами. Результаты согласуются с принятыми величинами радикальных и молекулярных выходов для γ -излучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fricke H. and Hart E. J. J. Chem. Phys., **2**, 824 (1934).
2. Fricke H., Hart E. J. and Smith H. P. J. Chem. Phys., **6**, 229 (1938).
3. Hart E. J. J. Am. Chem. Soc., **73**, 68 (1951).
4. Hart E. J. J. Phys. Chem., **56**, 594 (1952).
5. Baxendale J. H. and Smithies D. Z. physik. Chem., **7**, 242 (1956).
6. Hart E. J. J. Am. Chem. Soc., **81**, 6085 (1959).
7. Smithies D. Rad. Res., **9**, 185 (1958).
8. Smithies D. and Hart E. J. J. Am. Chem. Soc., **82**, 4775 (1960).
9. Garrison W. M., Bennett W. and Cole S. Rad. Res., **9**, 647 (1958).
10. Garrison W. M., Bennett W. and Jayko M. J. Chem. Phys., **24**, 631 (1956).

11. Hart E. J. J. Am. Chem. Soc., **76**, 4198, 4312 (1954).
12. Garrison W. M. Report UCRL-3479 (1956), pp. 12, 13.
13. Garrison W. M., Morrison D. H., Haymond H. R. and Hamilton J. G. J. Am. Chem. Soc., **74**, 4216 (1952).
14. Garrison W. M., Haymond H. R., Morrison D. C., Weeks B. M., and Gile-Melchert J. J. Am. Chem. Soc., **75**, 2459 (1953).
15. Garrison W. M., Haymond H. R. and Weeks B. M. Rad. Res., **1**, 97 (1954).
16. Garrison W. M., Bennett W., Cole S., Haymond H. R. and Weeks B. M. J. Am. Chem. Soc., **77**, 2720 (1955).
17. Хайон, Вейсс и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых. Т. 5 — Химия радиоэлементов и радиационных превращений». М., Атомиздат, 1949, стр. 545.
18. Grant P. M. and Ward R. B. J. Chem. Soc., 2654, 2659 (1959).
19. Hayon E. and Weiss J. J. Chem. Soc., 5091 (1960).
20. Garrison W. M., Haymond H. R., Bennett W. and Cole S. Rad. Res., **10**, 273 (1959).
21. Maxwell C. R., Peterson D. C. and Sharpless N. E. Rad. Res., **1**, 530 (1954).
22. Maxwell C. R., Peterson D. C. and White W. C. Rad. Res., **1**, 552 (1954); **2**, 431 (1955).
23. Barron E. S. G., Ambrose J. and Johnson P. Rad. Res., **2**, 145 (1955).
24. Garrison W. M. and Weeks B. M. J. Chem. Phys., **24**, 616 (1956); **25**, 585 (1956).
25. Weeks B. M. and Garrison W. M. Rad. Res., **9**, 291 (1958).
26. Maxwell C. R. and Peterson D. C. J. Phys. Chem., **63**, 935 (1959).
27. Sharpless N. E., Blair A. E. and Maxwell C. R. Rad. Res., **2**, 135 (1955).
28. Sharpless N. E., Blair A. E. and Maxwell C. R. Rad. Res., **3**, 417 (1955).
29. Stein G. and Weiss J. Nature, **161**, 650 (1948); J. Chem. Soc., 3245 (1949).
30. Phung P. V. and Burton M. Rad. Res., **7**, 199 (1957).
31. Baxendale J. H. and Smithies D. J. Chem. Soc., 779 (1959).
32. Барелко Е. В., Карташева Л. И., Новиков П. Д. и Проскурнин М. А. В кн. «Труды I Всесоюзного совещания по радиационной химии». М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 89.
33. Daniels M., Scholes G. and Weiss J. J. Chem. Soc., 832 (1956).
34. Goodman J. and Steigman J. J. Phys. Chem., **62**, 1020 (1958).
35. Проскурнин М. А. и Колотыркин Я. М. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Доклады советских ученых. Т. 4 — Химия радиоэлементов и радиационных превращений». М., Атомиздат, 1959, стр. 211.
36. Przybielski B. H. J. and Becker R. R. J. Am. Chem. Soc., **82**, 2164 (1960).
37. Vermeil C. and Salomon L. Compt. rend., 249, 268 (1959).
38. Dainton F. S. J. Phys. Chem., **52**, 490 (1948).
39. Collinson E. and Dainton F. S. Farad. Soc. Discussion, **12**, 212 (1952).
40. Bensasson R. and Prévot-Bernas A. J. Chim. phys., **53**, 93 (1956).
41. Fiquet F. and Bernas A. J. chim. phys., **51**, 47 (1954).
42. Collinson E., Dainton F. S. and McNaughton G. S. J. chim. phys., **52**, 556 (1955).
43. Collinson E., Dainton F. S. and McNaughton G. S. Trans. Farad. Soc., **53**, 489 (1957).
44. Collinson E., Dainton F. S. and McNaughton G. S. Trans. Farad. Soc., **53**, 357 (1957).
45. Armstrong D. A., Collinson E. and Dainton F. S. Trans. Farad. Soc., **55**, 1375 (1959).

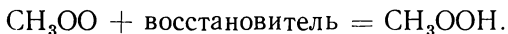
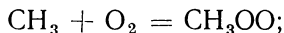
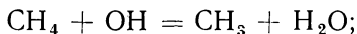
46. Ballantine D. S., Gline A. and Manowitz B. Proc. Conf Nuclear Eng., 1955, D53; Chem. Abstracts, **49**, 15516g (1955).
 47. Fiquet-Fayard F. J. chim. phys., **56**, 692 (1959).
 48. Dewhurst H. A. J. Chem. Phys., **19**, 1329 (1951).
 49. Hart E. J. J. Am. Chem. Soc., **74**, 4174 (1952).
 50. Hart E. J. J. Am. Chem. Soc., **77**, 5786 (1955).
 51. Vermeil C., Cottin M. and Haissinsky M. J. chim. phys., **49**, 437 (1952).
 52. Vermeil C. Ann. de chim. (13), **1**, 641 (1956).
 53. Vermeil C. and Cottin M. J. chim. phys., **51**, 24 (1954).
 54. Rösinger S., Glocker R. and Goubreau J. Z. physik. Chem. N. F., **13**, 1 (1957).
 55. Maxwell C. R. Rad. Res., **9**, 150 (1958).
 56. Чернова А. И., Орехов В. Д. и Проскурнин М. А. В кн.: «Труды I Всесоюзного совещания по радиационной химии». М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 55.
 57. Baxendale J. H. and Smithies D. Experientia, **11**, 346 (1955); J. Chem. Phys., **23**, 604 (1955).
 58. Baxendale J. H. and Smithies D. J. Chem. Phys., **23**, 604 (1955).
 59. Baxendale J. H. and Hughes G. Z. physik. Chem. (Frankfurt), **14**, 306 (1958).
 60. Donaldson D. M. and Miller N. Rad. Res., **9**, 487 (1958).
-

ГЛАВА X

ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАССМОТРЕНИЕ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УГЛЕВОДОРОДЫ

Радиолизу растворов насыщенных углеводородов посвящено мало работ, что объясняется, вероятно, их низкой растворимостью. Джонсон и Вейс [1] показали, что при облучении нейтральных растворов, содержащих газообразные метан и кислород, образуется метилгидроперекись (CH_3OOH). Выход G (CH_3OOH) составляет лишь 0,5. Другими обнаруженными продуктами являются перекись водорода и формальдегид. Однако не было предпринято никаких попыток, чтобы определить все продукты или хотя бы проверить, сходится ли материальный баланс. Органическая перекись, вероятно, образуется в результате присоединения кислорода к свободным метильным радикалам:



Восстановителем в последнем уравнении могут быть CH_4 , H_2O_2 или HO_2 . Низкий выход органической перекиси свидетельствует о том, что последняя реакция протекает медленно и что большая часть радикалов CH_3OO исчезает каким-то другим путем.

Единственным другим сообщением о радиолизе растворов насыщенных углеводородов является упоминание Фунга и Бертонна [2] о двух экспериментах с растворами циклогексана. Выход водорода, как было найдено, равен примерно 3. Это свидетельствует о том, что все атомы H реагируют с циклогексаном, отрывая водород. Вообще же можно ожидать, что как атомы H, так и радикалы OH отщепляют атомы водорода от молекул насыщенных углеводородов. Однако мало что-либо известно о том,

как ведут себя образующиеся алкильные радикалы в водной среде.

В случае ненасыщенных углеводородов радикалы H и OH , вероятно, присоединяются к двойной связи, а не отрывают атомы водорода. Клей, Джонсон и Вейс [3] исследовали радиолитические превращения в растворах ацетилена. В отсутствие кислорода продуктами радиолитического разложения были твердый полимер и смесь альдегидов, в том числе небольшое количество ненасыщенного кротонического альдегида. В присутствии кислорода главными продуктами были глиоксаль ($CHO \cdot CHO$) и перекись водорода. Независимо от pH и концентраций кислорода и ацетилена выход перекиси колеблется от 2 до 3. Однако выход глиоксаля значительно выше (до 16) и сильно зависит как от pH , так и от концентраций реагентов. Образование глиоксаля, как было предположено, протекает по реакции с короткими цепями. Добавление ферросульфата к раствору вызывает возрастание выхода глиоксаля до 50. Природа цепной реакции, приводящей к образованию глиоксаля, остается невыясненной.

Клей, Джонсон и Вейс [4] исследовали также радиолитические разложения этилена, но цепной реакции не обнаружили. Как и для ацетилена, в отсутствие кислорода образуются полимер и смесь альдегидов. В присутствии кислорода продуктами радиолитического разложения являются гликолевый альдегид $CH_2OH \cdot CHO$, перекись водорода и ацетальдегид с равными выходами (около 2). Образуется также формальдегид, но в меньшем количестве. Как заявили указанные авторы, при общем давлении этилена и кислорода над водой, равном 10 *атм*, выход альдегида возрастает незначительно.

Хенлей, Шиффриз и Берр [5], исследуя ту же систему, получили, однако, совершенно иные результаты. По их данным, радиолитическое разложение протекает по цепному механизму с высокими начальными выходами суммы альдегидов, достигающими 200. Альдегид, по-видимому, ингибирует реакцию собственного образования, поскольку быстро устанавливается стационарная концентрация его, уменьшающаяся с ростом давления этилена и кислорода выше 10 *атм*. При давлении в 1 *атм* цепная реакция, вероятно, не протекает.

Причина того, почему одни авторы наблюдали цепную реакцию, а другие — нет, неизвестна. На основе исследований радиолитического разложения ацетилена можно предположить, что цепная реакция, по-видимому, протекает настолько быстро, что происходит изменение относительных концентраций кислорода и органического соединения.

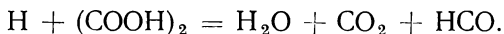
Пропилен и кислород, как было найдено [6], дают в основном органические перекиси с величиной $G = 2,6$, тогда как выход суммы альдегидов равен лишь примерно 1. В присутствии ферросульфата главным продуктом является пропионовый альдегид с выходом около 20.

КИСЛОТЫ

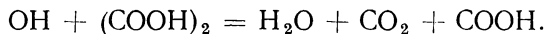
Фрике, Харт и Смит [7], кроме муравьиной и уксусной кислот, рассмотренных в гл. IX, исследовали радиоллиз растворов многих других кислот. Они нашли, что для пропионовой и масляной кислот зависимость выхода от концентрации подобна аналогичной зависимости для уксусной кислоты. Единственным газообразным продуктом радиолиза является водород. Его выход увеличивается при возрастании концентрации до 0,01 М. При более высоких концентрациях образуется CO_2 , но лишь в малых количествах. Для оксикислот (например, винной кислоты) выходы CO_2 оказываются большими.

Более детально указанные авторы исследовали щавелевую кислоту. Было найдено, что $G(\text{CO}_2)$ возрастает от 4 до 7,5 при увеличении концентрации кислоты от 10^{-4} до 0,1 М, тогда как $G(\text{H}_2)$ в той же области концентраций снижается от 1,5 до 0,5. Выход CO_2 уменьшается при возрастании pH от 3 до 7. Щавелевая кислота легко определяется различными методами. Поэтому она была предложена в качестве дозиметрической системы для определения больших доз, которые невозможно измерить с помощью ферросульфатного дозиметра.

Учитывая это обстоятельство, Драганич [8] провел детальное исследование оксалатной системы при pH от 0,5 до 2. Щавелевая кислота определялась по интенсивности окраски, которую она образует в растворе бензидина, содержащем ионы Cu^{2+} . Дозы, использованные в этой работе, были в основном порядка от 1 млн. до 100 млн. рад. Поскольку весь кислород воздуха, присутствующего в растворе, расходуется уже в самом начале опытов, то результаты по существу относятся к растворам, не содержащим воздуха. Если концентрация щавелевой кислоты выше 0,02 М, то наблюдаемые выходы равны $G(\text{CO}_2) = 7,8$, $G(\text{H}_2) = 0,46$, $G(-\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 4,9$, $G(\text{CH}_2\text{O}) = 0,08$, $G(\text{CHO} \cdot \text{CHO}) = 0,004$. Очевидно, чтобы получился материальный баланс по углероду, должны также образоваться некоторые другие продукты. Однако не были обнаружены ни муравьиная, ни уксусная, ни глиоксиловая кислота, ни другие возможные продукты. Выходы, как было показано, не зависят от температуры и мощности дозы. Так как H_2 не является продуктом превращений щавелевой кислоты, можно считать, что атомы H реагируют по реакции



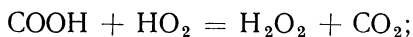
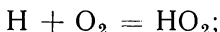
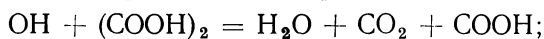
Радикалы OH, как можно предположить, исчезают в результате реакции



Два возникших радикала HCO и COOH затем, вероятно, каким-то образом взаимодействуют, давая наблюдаемые продукты. Этот

механизм игнорирует открытие Фрике, Харта и Смита [7], обнаруживших, что $G(\text{H}_2)$ увеличивается при низких концентрациях щавелевой кислоты. По-видимому, более вероятно, что атом Н образует комплекс с щавелевой кислотой, который затем реагирует с другой молекулой кислоты. Уточнить механизм радиолиза позволит исследование продуктов реакции в деаэрированных растворах при низких дозах.

Драганич исследовал при низких дозах γ -излучения Co^{60} реакцию в насыщенных воздухом растворах щавелевой кислоты при $\text{pH} < 2$. Он нашел, что $G(-\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 2,9$, $G(\text{CO}_2) = 5,6$, $G(\text{H}_2) = 0,46$, $G(\text{H}_2\text{O}_2) = 4,0$. Результаты количественно объясняются простой схемой реакций:

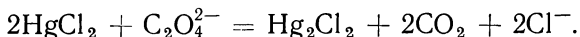


Отсюда следует, что $G(-\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = G_{\text{OH}}$, $G(\text{CO}_2) = 2G_{\text{OH}}$, $G(\text{H}_2\text{O}_2) = G_{\text{H}_2\text{O}_2} + \frac{1}{2}(G_{\text{OH}} + G_{\text{H}})$, $G(\text{H}_2) = G_{\text{H}_2}$.

Из приведенных выше значений выходов получаем $G_{\text{OH}} = 2,85$, $G_{\text{H}} = 3,53$, $G_{\text{H}_2} = 0,46$ и $G_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,8$. Эти величины очень хорошо совпадают со значениями, полученными для других систем в кислой среде.

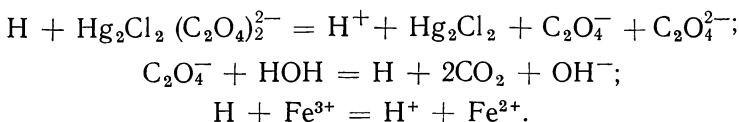
Для растворов, не содержащих воздуха, Драганич нашел, что $G(-\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ уменьшается с ростом pH выше 2, затем остается постоянным, составляя 1,96 в области pH от 5 до 10. Изменение выхода, как было предположено, связано с переходом оксалата от молекулярной формы $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ к ионной $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. При $\text{pH} > 10$ выход вновь падает, что можно объяснить диссоциацией OH до O^- . Судьба радикалов Н и ОН в этих растворах неясна.

Восстановление хлорида окиси ртути щавелевой кислотой — общеизвестная цепная реакция (реакция Эдера), которая инициируется светом или каким-либо другим агентом, генерирующим свободные радикалы. Гаусман и Дэвис [9] исследовали эту реакцию при действии γ -лучей. Реакция выражается следующим уравнением:



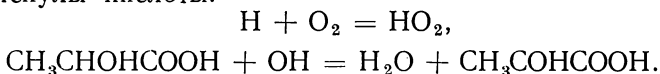
Указанные авторы нашли, что $G(\text{CO}_2)$ равен примерно 180 в присутствии $5 \cdot 10^{-6} \text{M Fe}^{3+}$. Если использованные реактивы очень тщательно очищены, то выход, как было обнаружено, довольно хорошо воспроизводится и не зависит от интенсивности излучения и концентрации реагентов в широком интервале. Чувствительность выхода к примесям, по-видимому, исключает возможность использования этой системы в качестве дозиметра. Считают, что реакция протекает с участием комплекса

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$, образующегося в этих растворах. Предполагаемый механизм включает реакции:

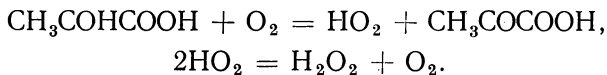


Штейн и Вейс [10] исследовали радиолиз как растворов бензойной кислоты, так и растворов бензола. В обоих случаях главной реакцией в присутствии кислорода является гидроксилирование, причем из бензойной кислоты образуются оксибензойные кислоты. Пара-, мета- и ортоизомеры (последний — салициловая кислота) возникают в соотношении 10 : 2 : 5.

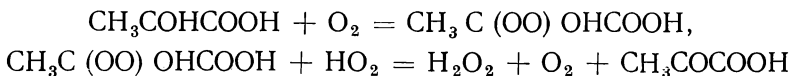
Более или менее детально радиолиз водных растворов молочной кислоты под действием рентгеновых лучей исследовали Джонсон, Сколс и Вейс [11]. Главные продукты — перекись водорода и пировиноградная кислота. В кислых растворах выход перекиси водорода равен 3,5, т.е. такой же, как и в растворах муравьиной кислоты или смеси водорода и кислорода. Выход пировиноградной кислоты составляет примерно 2,9. Число молекул расходуемого кислорода равно числу молекул образующейся перекиси водорода. Механизм должен быть аналогичен механизму окисления муравьиной кислоты, а именно: атом Н должен реагировать с O_2 , тогда как радикал OH — отрывать атом водорода от молекулы кислоты:



Органический радикал может затем реагировать с кислородом, образуя HO_2 и пировиноградную кислоту. Наконец, радикалы HO_2 диспропорционируют, давая перекись водорода и кислород:



Возможно также, что органический радикал присоединяет кислород и образующийся радикал взаимодействует с HO_2 . Суммарный результат тот же:



Кинетика рассматриваемого процесса имеет следующую особенность: по мере того как кислород используется в реакции и его концентрация уменьшается до очень низких значений, выход пировиноградной кислоты возрастает, причем G достигает на весьма короткий промежуток времени такой большой величины, как 8. Если кислород полностью израсходован, то выход

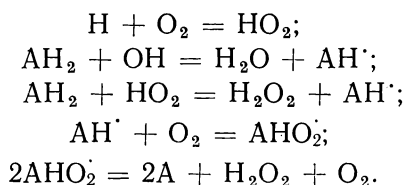
падает до более низкого значения. Объяснение этого явления заключается в следующем. При низких концентрациях кислорода не все органические радикалы R реагируют с O_2 . Некоторые из них взаимодействуют с радикалами RO_2 , являющимися окислителями. Тем самым происходит диспропорционирование с образованием двух радикалов RO. Последние реагируют с молочной кислотой. В результате возникает пировиноградная кислота и регенерируется R. Это простое объяснение можно дополнительно проверить исследованием влияния концентрации молочной кислоты и интенсивности излучения на выход. В нейтральном растворе выход пировиноградной кислоты несколько ниже. Однако не имеется каких-либо причин, чтобы существенно изменить механизм. В качестве побочного продукта образуется ацетальдегид с очень малым выходом. В деаэрированных растворах выход пировиноградной кислоты меньше 0,5. Вероятно, возникает еще какой-то неидентифицированный продукт.

Реакции яблочной кислоты [12] аналогичны реакциям молочной кислоты. Главный продукт — оксалилуксусная кислота, которая находится в такой же связи с яблочной кислотой, как пировиноградная с молочной. Было найдено, что при использовании рентгеновых лучей энергией 220 кэ выход щавелевоуксусной кислоты равен 2,6, а выход перекиси водорода — 2,66. Как и для молочной кислоты, при уменьшении концентрации кислорода в растворах яблочной кислоты наблюдается максимум в величине выхода. Патни и Пратт [13] также нашли, что при облучении растворов лимонной и β -оксимасляной кислот в присутствии воздуха аналогично образуются соответствующие кетокислоты.

Хотя Патни и Пратт работали с левовращающей яблочной кислотой, они не предприняли каких-либо попыток исследовать влияние излучения на вращающую способность раствора этой кислоты. Фенг и Тобей [14] подвергли воздействию рентгеновых лучей деаэрированные растворы *l*-миндальной кислоты. Цель этой работы состояла в том, чтобы обнаружить, будет ли происходить рацемизация. Как и ожидалось, вращательная способность раствора в результате облучения уменьшается. Путем определения удельного вращения миндальной кислоты, выделенной из раствора, было показано, что рацемизация протекает частично. Примерно две трети потери вращательной способности раствора обусловлены деструкцией миндальной кислоты с образованием оптически неактивных продуктов. Остальная треть вызвана рацемизацией миндальной кислоты. Суммарное значение G для потери оптической активности лежит в пределах от 3 до 6, так что значение G для рацемизации изменяется от 1 до 2. Это весьма большая величина. Миндальная кислота, $C_6H_5CHONCOOH$, содержит бензольное кольцо. Можно предположить, что радикалы присоединяются к этому кольцу. Такое присоединение и последующее разложение радикала, однако, не могут оказать влияния на кон-

фигурацию групп вокруг асимметрического атома углерода. Рацемизация, вероятно, будет наблюдаться при отрыве атомов Н от асимметрического атома углерода радикалами ОН и последующем восстановлении или диспропорционировании образующихся радикалов вновь до миндальной кислоты. При этом она, по-видимому, с равной вероятностью появляется в любой оптической конфигурации. Продукты радиолитических превращений миндальной кислоты полностью не исследованы. Единственным идентифицированным продуктом является бензальдегид.

Аскорбиновая кислота (витамин С) — сильный восстановитель. Начальная реакция, протекающая при облучении ее растворов в присутствии воздуха, состоит в потере двух атомов водорода с образованием дегидроаскорбиновой кислоты. Эти атомы водорода, соединяясь с молекулой кислорода, превращаются в перекись водорода. Обозначим аскорбиновую кислоту через АН_2 , а дегидроаскорбиновую — через А. Детально радиолитические превращения аскорбиновой кислоты исследовали Берр и Кинг [15]. Они нашли, что $G(-\text{АН}_2) = 7,8$ и $G(-\text{О}_2) = 7,49$. Как ОН, так и НО_2 могут взаимодействовать с аскорбиновой кислотой. Возможен следующий механизм:



При больших дозах (100 000 рад и выше) дегидроаскорбиновая кислота также подвергается воздействию радикалов и раствор постепенно теряет свойства витамина. В некоторой степени подобная реакция протекает при облучении апельсинового сока [16], несмотря на присутствие больших количеств других веществ. В замороженном состоянии витамин не испытывает радиолитических превращений. Поэтому для целей радиационной стерилизации апельсинового сока рекомендовано предварительно замораживать его.

Ненасыщенные кислоты, как известно, претерпевают самопроизвольное окисление, протекающее по цепному механизму. Поэтому неудивительно, что, по данным Мида [17], линолевая кислота (9,12-октадекадиеновая кислота) окисляется в растворах под действием излучения с высоким выходом, равным 350, даже в присутствии спирта.

АМИНОКИСЛОТЫ

Выше был рассмотрен радиолитический распад простейших аминокислот: глицина ($\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$) и аланина ($\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{COOH}$). Мы видели, что в 1 М растворах эти вещества подвергаются воздействию радикалов, причем главным продуктом

является аммиак с выходом $G(\text{NH}_3) \simeq 4$. При более низких концентрациях выходы всех продуктов уменьшаются и судьба радикалов неясна. Известно большое число биологически важных аминокислот, в которых один или два атома водорода в β -положении молекулы аланина замещены на другие группы. Растворы многих из них подвергались воздействию рентгеновых лучей, и всегда главным продуктом как в присутствии, так и в отсутствие воздуха был аммиак. Иногда выход аммиака, как и для глицина, зависел от концентрации. Дейл и Дэвис [18] обнаружили, что для серина (оксиаланина) кривая, выражающая зависимость $G(\text{NH}_3)$ от концентрации, весьма сходна с аналогичной кривой для глицина. При очень низких концентрациях $G(\text{NH}_3)$ для глицина падает практически до нуля, тогда как для серина он равен примерно 0,5.

Беррон [19] привел значения $G(\text{NH}_3)$ для растворов 11 аминокислот, имеющих концентрацию $10^{-4}M$. Он нашел, что в присутствии воздуха выход равен нулю для глицина и 0,08 для аланина. Выходы в присутствии воздуха для остальных аминокислот изменяются от 0,22 до 0,42. В отсутствие воздуха выходы во всех случаях несколько ниже. Подобную сводку относительных значений $G(\text{NH}_3)$ опубликовал Луазеле [20], который, однако, использовал более концентрированные растворы (0,25 M), а также α -лучи вместо рентгеновых. Он обнаружил совершенно иную последовательность выходов. По его данным, наибольший выход NH_3 дает аланин, а один из наименьших — триптофан, тогда как, согласно Беррону, один из наибольших выходов NH_3 наблюдается для триптофана, а наименьших — для аланина. Относительные выходы для различных аминокислот, несомненно, зависят от концентрации и, возможно, также от вида излучения. Ранняя работа Нюрнбергера [21], посвященная исследованию действия α -лучей на растворы тирозина, показывает, что выход деструкции тирозина для этого вида излучения во много раз меньше, чем для рентгеновых лучей.

Для некоторых аминокислот $G(\text{NH}_3)$ не возрастает настолько заметно при увеличении концентрации, как это наблюдается в случае глицина, аланина и серина. Так, при радиоллизе раствора тирозина (*n*-оксифенилаланина), согласно Роуботтому [22], выход NH_3 ниже единицы для любой концентрации раствора. Однако значение G для общего числа исчезнувших молекул тирозина возрастает от 1,5 в очень разбавленном растворе до 5,7 в 0,15 M растворе. Проктор [23] сообщил подобные высокие значения G для разрушения тирозина, а также для гистидина. Очевидно, значительная часть тирозина разлагается, давая не только аммиак, но и другие продукты. По аналогии с описанным выше образованием фенола в водных растворах бензола и в этом случае можно допустить наличие гидроксирования бензольного кольца. Действительно, Роуботтом обнаружил ожидаемый продукт — 3,4-диоксифенилаланин (обозначим его ДОФА), хотя

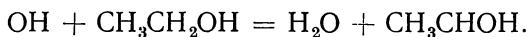
сумма выходов NH_3 и ДОФА все же значительно меньше выхода разложения тирозина. Можно также ожидать, что образуется изомерное соединение — 2,4-ДОФА. Однако это вещество не было найдено. В сходной работе Вермель и Лефор [24], исследуя радиолиз растворов фенилаланина, обнаружили, что *о*-, *т*- и *р*-окси-фенилаланины образуются с сопоставимыми выходами.

Штейн и Вейс [25, 26] нашли, что аминокислоты при облучении в присутствии воздуха часто образуют карбонильные производные. При воздействии рентгеновых лучей или радикалов OH , генерируемых в результате термической реакции между перекисью водорода и ионами Fe^{2+} , на аланин, серин и лейцин возникают α -кетокислоты. Триптофан — аминокислота, являющаяся производной индола, при облучении частично разлагается с раскрытием кольца, причем образуется карбонильное соединение, известное под названием формилкинуренин. Считают, что такие карбонильные соединения возникают в результате разложения органических гидроперекисей, образовавшихся при действии кислорода на органические радикалы.

Обычно исследования радиолитических превращений в растворах аминокислот проводятся, чтобы получить какие-либо сведения о механизме биологического действия излучения или обнаружить реакции, сходные с реакциями окисления *in vivo*, которые, как считают, протекают по свободнорадикальному механизму. Однако, учитывая сложность облучаемых систем, а также различия растворов аминокислот и биологических систем, подобные надежды вряд ли можно считать оправданными. На примере фенилаланина ясно видно, что между процессами биологического и радиационнохимического окисления не существует сходства. При радиоллизе растворов этого соединения образуется три изомерных оксипроизводных, тогда как в биологических системах возникает только пара-изомер — тирозин. Главная современная проблема радиационной химии аминокислот состоит в том, чтобы найти причины сильной зависимости выходов превращений от концентрации растворов.

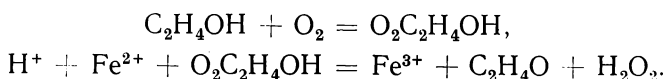
СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

Спирты легко реагируют с радикалами OH , превращая их тем самым в органические радикалы, которые могут действовать как восстановители. В случае деаэрированных растворов этилового спирта воздействию радикалов OH , по-видимому, подвержены исключительно атомы водорода, находящиеся у α -атома углерода



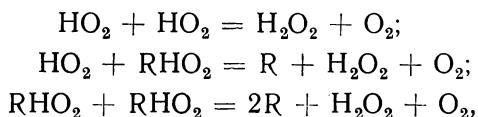
Свалоу [27] нашел, что некоторые органические соединения, способные к восстановлению, например дифосфопиридинуклеотид, не восстанавливаются при облучении в воде. Однако если они подвергаются воздействию рентгеновых лучей в присутствии

спирта (кислород отсутствует), то они восстанавливаются с выходом, равным примерно 6, причем с таким же выходом образуется ацетальдегид. Очевидно, в отсутствие спирта нуклеотид восстанавливается атомами Н и обратно окисляется радикалами ОН, тогда как в присутствии спирта как атомы Н, так и радикалы из спирта, образующиеся под действием радикалов ОН, восстанавливают органическое вещество. Аналогично этому этанол, как и многие другие органические вещества, при облучении восстанавливает кислород, образуя перекись водорода, а также увеличивает выход окисления ферросульфата, превращая радикалы ОН, которые окисляют лишь по одному эквиваленту Fe^{2+} , в перекисные радикалы, окисляющие подобно радикалам HO_2 по три иона Fe^{2+} :



В результате образуется ацетальдегид, а H_2O_2 окисляет еще два эквивалента Fe^{2+} .

Когда кислород находится в растворе, не содержащем ионов железа, атомы Н образуют радикалы HO_2 , а радикалы ОН реагируют со спиртом, давая рассмотренные выше перекисные радикалы (обозначим их RHO_2). Эти радикалы взаимодействуют друг с другом:



где R соответствует ацетальдегиду. Как видно, из каждой пары радикалов любого вида возникает одна молекула H_2O_2 , в то время как каждый радикал ОН обуславливает образование одной молекулы альдегида. Действительно, Джейсон, Сколс, и Вейс [28] нашли, что выход перекиси в таких растворах постоянен в диапазоне концентраций этанола от 10^{-3} до 1 М и для 200 кэ рентгеновых лучей равен 4,0 в кислом и 3,5 в нейтральном растворах. Эти выходы, как было интерпретировано, равны $G_{\text{H}_2\text{O}_2} + \frac{1}{2}(G_{\text{H}} + G_{\text{ОН}}) = C_{\text{H}_2} + G_{\text{H}}$. Выход альдегида достигает значения, равного примерно 2, в 10^{-3} М растворе спирта, затем увеличивается на несколько десятых в области концентраций от 10^{-3} до 10^{-1} М. Такое небольшое увеличение разумно объясняется акцептированием спиртом дополнительного количества радикалов ОН из шпор. Это подтверждается тем, что, как было показано позже [29], с использованием воды, меченной изотопом O^{18} , молекулярный выход перекиси, образующейся из воды, уменьшается от 0,68 до 0,51 при увеличении концентрации этанола от 10^{-3} до 10^{-1} М. При концентрациях выше 10^{-1} М выход альдегида резко возрастает и в 1 М кислых растворах достигает

значений, превышающих 6. В растворах этанола, имеющих концентрацию выше 1 М, выход перекиси также увеличивается. Следует напомнить, что возрастание выхода в концентрированных растворах наблюдалось и для аминокислот и других растворенных органических веществ.

Подобно другим растворенным органическим веществам реакции, протекающие в отсутствие кислорода, более сложны. Кроме того, их труднее интерпретировать. Согласно исследованию [30], важным продуктом в этом случае является гликоль $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$, образующийся, по-видимому, в результате димеризации радикалов, возникших из спирта. Образование какого-либо изомерного диола не наблюдается. Это свидетельствует о том, что в этаноле взаимодействию радикалов подвергаются лишь атомы водорода в α -положении. Возникает также ацетальдегид с сопоставимым выходом [31]. Однако выход альдегида заметно уменьшается с ростом pH, тогда как выход диола изменяется мало. Причина этого явления неясна. В 0,1 М растворе этанола при pH = 1 выход водорода для γ -лучей равен 4,0. Было найдено, что выходы в замороженных растворах гораздо меньше, как это и следовало ожидать, исходя из сравнительно низкой подвижности замороженных радикалов.

В отличие от спиртов фенолы не очень реакционноспособны относительно радикалов OH. Так, даже после добавки 0,5 М фенола выход перекиси в воде, насыщенной воздухом, и выход окисления ферросульфата в кислом растворе в присутствии воздуха возрастают лишь примерно на 10% [32], тогда как добавка 10^{-3} М спирта вызывает увеличение этих выходов более чем в два раза. Было показано, что выходы разложения фенола при облучении как в присутствии кислорода, так и в его отсутствие совсем небольшие и составляют примерно 0,5 или менее. Продуктами являются в основном *o*- и *p*-диоксibenзолы (гидрохинон и пирокатехин) [33]. Мета-изомер (резорцин), по-видимому, не образуется. В присутствии воздуха одновременно возникают, вероятно, некоторые хиноны, быть может, в результате действия HO_2 на фенольный радикал. Эта реакция полностью аналогична реакции образования оксихинона с малыми выходами при облучении гидрохинона, что было описано в предыдущей главе.

Было найдено [34], что 8-оксихинолин, являющийся аналитически важным соединением фенольного типа, разрушается под действием γ -излучения с еще меньшим выходом ($G = 0,1$). По-видимому, из числа органических соединений фенолы являются наиболее устойчивыми относительно радиационнохимической деструкции в водных растворах.

ЭФИРЫ И КЕТОНЫ

Моноалкилфосфаты и фосфаты глицерина являются единственными эфирами, водные растворы которых изучены в радиационнохимическом отношении. Цель этих исследований заключа-

лась в том, чтобы обнаружить механизм, образования неорганических фосфатов при облучении ДНК и других биологически важных фосфорилированных соединений. Оказалось, что фосфорная кислота возникает не в результате гидролиза, а образуется в результате окисления углеродной цепи до гидроксильированных или карбонилированных соединений, которые затем самопроизвольно гидролизуются. Действительно, большая часть фосфорной кислоты образуется за счет довольно медленной реакции, протекающей после прекращения облучения. Если при облучении присутствует воздух, то наблюдается возникновение α -кетофосфата (например, ацетилфосфата из этилфосфата [35]). Эти соединения более устойчивы по отношению к гидролизу. Поэтому их можно выделить из раствора.

Для метил- и этилфосфорной кислоты выходы ацильного производного и неорганического фосфата при $\text{pH}=8$ были равны 2,8 и 2,3 соответственно [36]. Следовательно, в реакциях, приводящих к образованию этих продуктов, используется большая часть радикалов. Для пропилфосфата и высших фосфатов выходы уменьшаются, вероятно, вследствие того, что воздействие радикалов на более отдаленные атомы углерода приводит к образованию других, неидентифицированных продуктов. Если кислород отсутствует, то выходы неорганического фосфата значительно меньше, как это и следовало ожидать, поскольку окислительные реакции в этом случае играют менее важную роль. В α - и β -глицеринфосфате все атомы углерода в цепи гидроксильируются. Было найдено [37], что для α -изомера выходы неорганического и лабильного фосфата значительно больше в вакууме, чем в атмосфере кислорода; для β -изомера они лишь несколько выше. Общий выход фосфата при $\text{pH}=1$ в отсутствие воздуха для обоих соединений равен 4,8—4,9. Из этого можно заключить, что при воздействии на эфир как атома Н, так и радикала ОН образуется радикал, который теряет фосфатную группу в последующих реакциях. В присутствии воздуха атом Н образует радикал HO_2 , который не всегда реагирует с глицеринфосфатом, так что кислород играет здесь роль защитного вещества.

Радиолиз растворов кетонов исследовался очень мало. Фрике, Харт и Смит [7] сообщили, что единственным газообразным продуктом радиолиза растворов ацетона является водород, образующийся с выходом, который имеет максимальное значение, равное примерно 2, при концентрации 10^{-3} М и довольно незакономерно уменьшается при более высоких концентрациях. В этих растворах образуется перекись водорода. Это указывает на то, что атомы Н более легко реагируют с ацетоном, чем со спиртами, альдегидами или кислотами, в растворах которых при сопоставимых условиях перекись не была обнаружена. Другим кетоном, радиолиз растворов которого был исследован, является циклогексанон [38]. В присутствии воздуха это соединение карбонилируется, давая 1,2- и 1,3-циклогександионы. Раскрывается также кольцо

при карбонильной группе. В результате образуются адипиновая и ϵ -оксикапроновая кислоты. Эти продукты, по-видимому, возникают за счет разложения первоначально образовавшихся гидроперекисей.

УГЛЕВОДЫ

Как следует из некоторых работ [39, 40], при действии излучения на растворы глюкозы и других углеводов образуются кислоты и формальдегид, а также соединение, имеющее максимум поглощения при длине волны 275 мкм. Полный анализ продуктов весьма затруднителен и может быть осуществлен при использовании методов хроматографии на бумаге, ионофореза, газового анализа, колориметрии и диализа. Такая программа была недавно выполнена двумя группами исследователей в Англии. Филлипс, Матток и Муди [41, 42] исследовали продукты радиолiza разбавленного раствора глюкозы в присутствии кислорода. Кроме перечисленных выше методов анализа, был использован метод изотопного разбавления. Облученная глюкоза метилась радиоактивным углеродом C^{14} , к облученному раствору добавлялись соединения, появление которых можно было ожидать в результате радиолiza, и затем производилось разделение. По величине удельной радиоактивности выделенного продукта возможно рассчитать выход образования его при облучении. Продуктами радиолiza растворов глюкозы, как это и можно было ожидать, зная реакции окисления различных группировок в молекуле глюкозы, были глюконовая и глюкуроновая кислоты, причем последняя находилась частично в лактонной форме. Кроме того, наблюдалась существенная деструкция, в результате которой возникали продукты, имеющие меньшее число углеродных атомов. Среди них наиболее важными являются глиоксаль, эритроза, арабиноза и диоксиацетон. Газообразными продуктами были в основном водород, примерно 10% CO_2 и следы CO. Реакция, протекающая с газовойделением, наблюдалась и после облучения. Механизм процесса деструкции неясен, но, возможно, включает гидролиз продуктов, первоначально образовавшихся при окислении атомов углерода в положениях 2, 3 и 4. Окисление концевых углеродных атомов приводит к образованию глюконовой или глюкуроновой кислот. Арабиноза является вторичным продуктом, возникшим при декарбоксилировании глюконовой кислоты.

Грант и Уорд [43] исследовали продукты радиолiza растворов глюкозы, не содержащих кислорода. Важным процессом, особенно при высоких дозах, является образование полимера, способного к диализу. Такие полимеры не являются результатом деструкции за счет окисления или гидролиза и, очевидно, соединены посредством связей C — C. Наиболее вероятно, что радикалы глюкозы, образовавшиеся при отрыве атома H, рекомбинируют в димеры, которые далее подвергаются воздействию радикалов и соединяются с другими радикалами глюкозы, давая тримеры,

и т. д. Полимеры имеют кислотный характер и, очевидно, претерпевают окисление. Кроме того, образуются продукты окисления глюкозы, в том числе глюконовая кислота и соединения, в котором атом углерода в положении 2 окислен до карбонильной группы [оно называется 2-оксо (арабино) -альдогексозой]. Однако глукуроновая кислота не возникает. Филлипс приписал характеристическую полосу поглощения около 270 мкм диоксиацетону, но Грант и Уорд считают, что образующееся количество этого вещества весьма мало, поэтому оно не может отвечать за наблюдаемые интенсивности поглощения.

Реакции мальтозы, лактозы, фруктозы и сахарозы подобны реакциям глюкозы. Правда, продукты радиолитического распада не были исследованы так детально. При облучении разбавленных растворов шестиосновных спиртов в присутствии воздуха в результате окисления концевых атомов углерода образуются гексозы. Так, сорбитол дает глюкозу и гулозу, а маннитол — маннозу [41, 44].

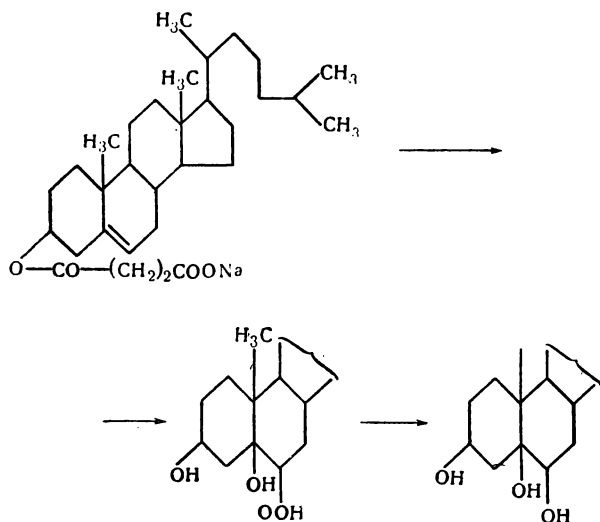
При действии γ -излучения на раствор полисахарида — декстрана — образуются продукты гидролиза: глюкоза, изомальтоза и изомальтотриоза, а также глюконовая и глукуроновая кислоты [45]. Последние, вероятно, возникают в результате обычной окислительной деструкции. Механизм процесса образования глюкозы не выяснен.

СТЕРОИДЫ

Действие излучения на растворы различных стероидов описано в серии работ Вейса и сотр. Полезная сводка результатов, включающая структурные формулы использованных соединений и образующихся продуктов, величины выходов при различных условиях, приведена в обзорной статье Коллинсона и Сваллоу [46]. В присутствии воздуха окислению подвергаются определенные места исходной молекулы. Например, при облучении сукцината холестерина в насыщенной воздухом воде был получен 19%-ный выход диола, возникшего за счет присоединения двух групп ОН к двойной связи в молекуле холестерина [47]. Еще больший выход того же соединения был обнаружен при облучении концентрированного уксуснокислого раствора холестерина. Сколс и Вейс [48] недавно выделили оксигидроперекись, образовавшуюся при действии излучения на подобный ненасыщенный стероид в воде, содержащей воздух. Аналогичные продукты присоединения были обнаружены при облучении растворов простых ненасыщенных соединений (например, пропилен). Вероятно, радикал ОН сначала присоединяется к двойной связи, а образующийся при этом радикал взаимодействует с радикалом HO_2 . Такие перекиси могут затем разлагаться, давая диоксипроизводные, которые были выделены в ранней работе этих авторов.

Подобные результаты были получены при облучении растворов стероидов в других растворителях. Так, было найдено [49], что одно из производных холестерина гидроксилируется

при действии излучения на метанольный раствор. При облучении в метаноле, ацетоне или диоксане эпоксипроизводное холестерина, как было обнаружено, присоединяет элементы воды, образуя диол. Возникновение наблюдаемых продуктов можно легко объяснить разложением неустойчивых перекиссных соединений. Реакции являются специфическими, так как вес неидентифицированных продуктов, отличающихся от исходного соединения, был в основном равен или меньше веса идентифицированных продуктов.

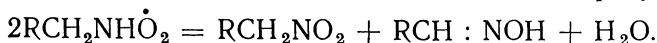


При облучении кортизона в деаэрированной воде были обнаружены продукты восстановления [50]. Наблюдалось дегидроксилирование кортизона в двух положениях, а также гидрогенизация двойной связи с образованием дигидрокортизона. Обе группы OH , теряемые молекулой кортизона, присоединяются к атомам углерода, причем α -группа — к карбонильной группе. Было бы интересно исследовать, происходит ли аналогичная реакция в растворах более простых соединений, имеющих сходную структуру (например, в растворах оксиацетона).

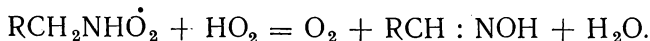
АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Мы видели, что исследованию радиолитиза растворов аминокислот посвящено значительное число работ. Однако радиолитиз других простых органических азотсодержащих соединений исследовался относительно мало. Джейсон, Сколс и Вейс [51] изучили действие радиации на растворы некоторых простых аминов. Было найдено, что метил-, этил- и пропиламин, а также диэтиламин при высоком значении pH и в присутствии воздуха образуют с довольно низким выходом ($G \simeq 0,6$) соответствующий оксим $\text{RCH} : \text{NOH}$:

Наряду с оксимом был обнаружен нитропарафин в сопоставимом количестве. Выход оксима уменьшается при $pH < 10$ и становится равным нулю при $pH = 7$ или ниже. Кроме того, образуются альдегид с выходом около 1,0, не зависящим от pH , и перекись водорода, выход которой составляет приблизительно 1,5 при $pH = 7$ и увеличивается примерно до 4 при $pH = 1$. Образование оксима свидетельствует о том, что радикал OH в щелочной среде отрывает атом водорода, связанный с атомом азота. Этот процесс напоминает рассмотренный ранее процесс радиолитического окисления аммиака в водном растворе. Аммиак под действием рентгеновых лучей окисляется кислородом в щелочной среде, но не в кислой. Аминный радикал, возникший из органического амина, как можно предположить, присоединяет кислород, и образующийся в результате радикал диспропорционирует, давая наблюдаемые продукты:

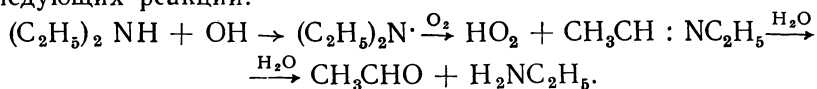


Этот радикал может также восстанавливаться радикалом HO_2 или его щелочной формой O_2^- :



Для диэтиламина образование оксима может сопровождаться окислением одной из этильных групп. Триэтиламин не дает оксима, поскольку с радикалами реагируют атомы водорода, находящиеся у атома азота, а в молекуле этого соединения таких атомов водорода нет вообще. Согласно исследованиям Вейса, отсутствие образования оксима в кислых растворах объясняется низкой реакционной способностью ионов аммония относительно радикалов OH . Было предположено, что лишь нейтральные молекулы амина могут реагировать с радикалами OH . По мнению Вейса, независимость выхода альдегида от pH обусловлена отрывом водорода от атома углерода. Механизм, предложенный для объяснения образования оксима, вполне правдоподобен. Однако не было приведено какого-либо разумного объяснения низких выходов наблюдаемых продуктов. Возможно, образуются также другие продукты, которые не были идентифицированы.

Радиолитическое окисление кислых растворов диэтиламина было независимо исследовано Джейко и Гаррисоном [52] при использовании циклотронного пучка протонов с энергией 12 Мэв. Образуются этиламин и ацетальдегид с выходами 0,8 и 0,5 соответственно. По аналогии с предложенным ими механизмом окисления глицина они считают, что промежуточные продукты являются иминопроизводное и что обнаруженные продукты возникают в результате следующих реакций:

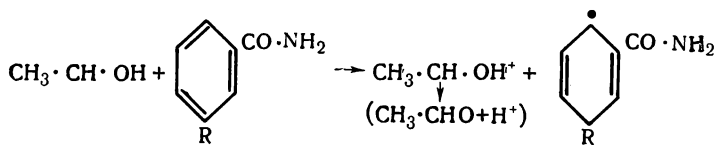


Предложенная реакция кислорода с аминным радикалом, в результате которой образуется радикал HO_2 , несколько не-

обычна. Возможно, допущение Вейса о том, что неспаренный электрон находится на атоме углерода, более достоверно. Такие радикалы будут присоединять кислород. Возникающие при этом радикалы в свою очередь могут или рекомбинировать, или взаимодействовать с радикалами HO_2 , образуя наблюдаемые продукты. До тех пор пока не будет проведен более полный анализ продуктов, механизм радиолиза не станет более ясным.

Пиридиновое кольцо, по-видимому, устойчиво к воздействию радикалов. Голдблит и сотр. [53] нашли, что никотиновая кислота (карбоксипиридин) под действием электронного излучения декарбоксилируется с выходом около 1. Однако выход исчезновения пиридинового кольца примерно в 20 раз меньше. Было обнаружено [54], что аминокислоты (*n*- и *o*-изомеры) дезаминируются с выходом около 1 и декарбоксилируются с выходом, равным примерно 0,5.

Дифосфопиридиннуклеотид (ДПН) — производное амида никотиновой кислоты — играет важную роль в биохимии, поскольку он легко восстанавливается до дигидроформы. Штейн и Свалоу [55] детально исследовали восстановление ДПН в разбавленном водном растворе, содержащем 0,5 М этилового спирта, под действием рентгеновых лучей. Выход исчезновения ДПН составляет 6,9. В этом растворе каждый атом Н и каждый радикал OH в результате реакции с этиловым спиртом превращаются в радикалы CH_3CHON . Поэтому количество восстановленных молекул ДПН равно числу образующихся радикалов. Кроме того, возникающее соединение должно быть продуктом одноэлектронного восстановления, а не обычного в биохимии двухэлектронного (до дигидро-ДПН). Это соединение, вероятно, является димером радикала семихинонного типа, образующегося при одностороннем восстановлении ДПН. Штейн и Свалоу предложили следующий механизм:

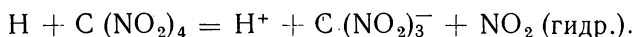


Из этого уравнения следует, что выход образующегося ацетальдегида должен быть равен выходу исчезновения ДПН. Экспериментальные значения G равны 5,9 и 6,9 соответственно. Радиационная химия некоторых других нуклеотидов была изучена Хемсом [56].

Под действием рентгеновых лучей нитробензол в присутствии воздуха дает три изомерных нитрофенола с общим выходом около 1 [57]. В кислых или нейтральных растворах орто-, мета- и пара-изомеры образуются примерно с равными выходами, тогда как в щелочных растворах преобладает пара-изомер. Подобное соотношение изомеров было обнаружено и в реакции нитробензола

с радикалами ОН, возникающими при взаимодействии ионов двухвалентного железа с перекисью водорода. Это соотношение изомеров противоположно соотношению продуктов замещения нитробензола, образующихся под действием обычных ионогенных реагентов органической химии, в котором преобладает метазомер. С сопоставимым выходом возникает также продукт более высокого молекулярного веса (предположительно динитродифенил). Отмечено образование нитрат-иона с меньшим выходом. Было предположено, что радикалы ОН могут отрывать от молекулы нитробензола группу NO_2 , давая азотную кислоту, или водород, образуя радикал, который затем претерпевает либо димеризацию до динитродифенила, либо окисление до одного из изомеров нитрофенола. В настоящее время кажется более вероятным, что радикал ОН присоединяется к бензольному кольцу, а образующийся при этом радикал может диспропорционировать или реагировать с радикалом HO_2 . В результате возникают обнаруженные продукты. В отсутствие воздуха выходы нитрата и нитрофенола меньше. Это говорит о том, что в их образовании принимают участие радикалы HO_2 .

Тетранитрометан $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ легко реагирует со слабыми восстановителями в водном растворе, давая окрашенный анион нитроформа $\text{C}(\text{NO}_2)_3^-$. При действии γ -излучения в растворе образуется нитроформ с начальным выходом 3,7 [58, 59]. Это свидетельствует о том, что каждый возникающий атом Н восстанавливает одну молекулу тетранитрометана. Реакция, возможно, такова:

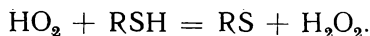
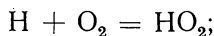
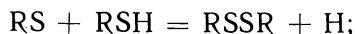
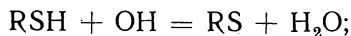


Радикалы ОН, поскольку в растворе не имеется какого-либо другого вещества, с которым они могли бы реагировать, окисляют затем NO_2 до азотной кислоты. Выход не изменяется при введении кислорода, т. е. радикалы HO_2 так же эффективно, как и атомы Н, восстанавливают тетранитрометан. Добавка этанола приводит к увеличению выхода примерно в два раза, так как радикалы ОН, взаимодействуя со спиртом, превращаются в органические радикалы, которые также восстанавливают тетранитрометан. Поэтому тетранитрометан можно использовать для определения количества радикалов-восстановителей, образующихся в любом растворе, и для обнаружения радикалов HO_2 . Продукт реакции — нитроформ — вследствие своей интенсивной окраски легко определяется спектрофотометрически. В неопубликованной работе Пржибельского, выполненной в Брукхейвенской национальной лаборатории, было показано, что тетранитрометан восстанавливается во время реакции сернокислого окисного церия с перекисью водорода. Это говорит о том, что в этой реакции в качестве промежуточного продукта образуется HO_2 . Тетранитрометан в разбавленном растворе не реагирует отдельно ни с перекисью водорода, ни с сернокислым окисным церием.

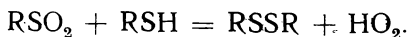
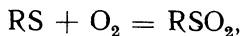
СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Органические серосодержащие соединения играют чрезвычайно важную роль в радиационной химии биологически важных систем. Уже давно было найдено, что малые количества некоторых серосодержащих соединений защищают другие вещества от радиационной деструкции в водных растворах. В следующей главе это явление будет рассмотрено более детально. Группировки, содержащие серу, весьма реакционноспособны относительно свободных радикалов, и при облучении живых клеток эти группировки, по-видимому, избирательно подвергаются воздействию радиации. Это обстоятельство обусловило многочисленные исследования в области радиационной химии растворов простых органических серосодержащих соединений, а также более сложных структур (например, энзимов с сульфгидрильными группами).

Одним из наиболее часто исследуемых веществ является аминокислота — цистеин ($\text{HSCH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$). При мягком окислении она легко превращается в дисульфидную форму — цистин $(\text{SCH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH})_2$. Эта же реакция происходит при действии рентгеновых или γ -лучей. Кроме того, выделяется некоторое количество сероводорода, тогда как аммиак при низких дозах не был обнаружен [60, 61]. Таким образом, группировка, содержащая серу, защищает остаток молекулы от воздействия радикалов. В присутствии воздуха выход цистина возрастает при увеличении концентрации цистеина [62], и в нейтральном растворе G может достигать значений 60 и выше. В кислой или щелочной среде выход ниже и менее зависит от концентрации. В отсутствие воздуха выходы значительно меньше. Независимо от pH G (—цистеин) равен примерно 5. Выход G (H_2S), равный лишь 0,5 в растворах, насыщенных воздухом, возрастает до 2 в деаэрированных растворах. Очевидно, окисление до цистина протекает по цепной реакции. Однако ее механизм не совсем ясен. Свалов предположил следующую схему реакций:



Образование атома H таким путем, как это показано в вышеприведенной схеме, по-видимому, вряд ли возможно. Быть может, более вероятно, что радикал RS присоединяется к кислороду, а образующийся при этом перекисный радикал затем реагирует с цистеином:



Других веских доказательств в пользу этого механизма не имеется. Кроме того, он не объясняет влияния pH. Для пони-

мания механизма химического действия излучения на сульфид-рильные соединения необходимо знать природу таких цепных реакций, а это требует дальнейших исследований.

При длительном облучении растворов цистеина цистин в свою очередь продолжает окисляться. Для окисления цистина были найдены обычные значения G , равные примерно 2 [63]. Среди идентифицированных продуктов аммиак является основным начальным продуктом. Выходы H_2S меньше. Однако основным начальным продуктом является некоторое органическое вещество, которое еще не идентифицировано, но которое разлагается при высоких дозах, давая элементарную серу, сульфат-ион и аланин. Также были обнаружены небольшие количества цистеина.

Родственным, но более простым соединением является цистеамин ($HSCH_2CH_2NH_2$). Если это вещество введено в организм мыши, то ее смерть в результате облучения наступает при дозах, значительно превышающих обычную летальную дозу. В растворе *in vitro* цистеамин под действием радиации окисляется в дисульфид — цистамин ($SCH_2CH_2NH_2$)₂ [64]. Величину G этого окисления трудно определить, поскольку во время анализа цистеамин в растворе претерпевает значительное самопроизвольное окисление кислородом воздуха, но, по-видимому, она достаточно высока, чтобы было возможно предположить цепную реакцию. Под действием радиации цистамин легко окисляется далее до соответствующих сульфиновой и сульфоновой кислот — $NH_2CH_2CH_2SOOH$ и $NH_2CH_2CH_2SO_3H$ (таурин). В растворах, первоначально содержащих только цистамин, в качестве продукта возникает также цистеамин. Величина G окисления цистамина лежат в пределах от 1 до 2. Возможно, как радикалы OH , так и радикалы H_2O осуществляют окисление цистамина. Однако радикалы HO_2 могут также частично восстанавливать цистамин до цистеамина.

Было показано [65], что значительное число других соединений, содержащих группу SH , включая пропан -1,3- дитиол, 2, 3-димеркаптопропанол и биологически важный пептид — глутатион, легко окисляется под действием рентгеновых лучей. Выход всегда возрастает в присутствии воздуха.

Тиомочевина $SC(NH_2)_4$, хотя она, по-видимому, и не содержит сульфидрильной группы, очень хорошо защищает другие вещества от воздействия радиации. Это означает, что она очень легко взаимодействует с радикалами. Вероятно, в растворе она может частично существовать в энольной форме — $NN = C(NH_2)SH$. При облучении в присутствии кислорода тиомочевина образует элементарную серу в результате цепной реакции [66]. Выходы — самые высокие в кислом растворе. С ростом pH они заметно уменьшаются. Для этой реакции был обнаружен индукционный период. Он может быть обусловлен наличием примесей, поскольку чрезвычайно малые количества реакционно-способных примесей вполне достаточны, чтобы вызвать обрыв

цепей и уменьшить скорость во много раз [67]. Выход образования серы обратно пропорционален интенсивности излучения в первой степени. Выход при очень низких мощностях дозы ($0,7 \text{ рад/мин}$), как было найдено, весьма высок (он равен 10 000). В отсутствие кислорода выход серы очень мал. Главным органическим продуктом реакции является, по-видимому, цианамид; образуются также дициандиамид, гуанидилтиомочевина и сульфат гуанидина [68]. Полученные результаты еще недостаточны, чтобы утверждать, образуется ли цианамид в результате той же реакции, что и элементарная сера, или нет. Обратно пропорциональная зависимость выхода от интенсивности свидетельствует о том, что цепи обрываются в результате некоторого процесса первого порядка относительно концентрации свободных радикалов. Еще трудно предположить, как протекает этот процесс. Механизм реакции остается неясным.

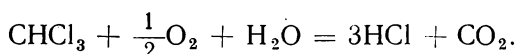
ХЛОРОСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

При облучении в присутствии кислорода растворов органических хлорсодержащих соединений, как и для растворов серосодержащих веществ, часто наблюдаются реакции с длинными цепями. Продуктом этих цепных реакций является соляная кислота. Поскольку кислоту легко обнаружить по изменению окраски красителя — индикатора, добавленного к раствору, и выход ее достигает больших величин, то такие растворы предлагались в качестве дозиметрических систем для определения малых доз (от 10 до 1000 p). Они показывают заметное изменение окраски при поглощении опасных для жизни человека количеств радиации. Поэтому подобные растворы, помещенные в стеклянные ампулы, были рекомендованы в качестве средства индивидуального контроля для военнослужащих и гражданского населения. Тэплин [69] предложил использовать водный раствор фенолового красного, насыщенный трихлорэтиленом. В этом случае серия вариаций окраски охватывает диапазон доз от 50 до 600 p . Было найдено, что чувствительность таких систем к данной дозе сильно зависит от вида излучения, его энергии и мощности дозы, как это и можно было ожидать, исходя из цепного механизма радиолитического разложения. Клейн [70] повысил стабильность дозиметра Тэплина уменьшением концентрации кислорода до небольшого, но все же не исчезающего малого уровня. Существует большое число трудностей при массовом производстве таких дозиметров с гарантированной воспроизводимостью и стабильностью. Их усовершенствование в этом направлении непрерывно продолжается.

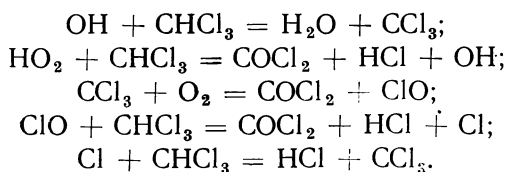
Андрюс и Шор [71] предложили в качестве удобной дозиметрической системы хлоральгидрат $\text{Cl}_3\text{CCN}(\text{OH})_2$. Он дает HCl с выходами до 600, которые зависят от концентрации. Плэтфорд и Спинкс [72] определили выходы в этой системе при использовании различных источников β - и γ -излучений. В растворе данной

концентрации выход обратно пропорционален квадратному корню из интенсивности излучения, как это и ожидалось для цепной реакции с обрывом цепей в результате бимолекулярной рекомбинации радикалов. При интенсивности 45 *р/мин* *G* составляет 50 для 0,01 *M* раствора и возрастает до 600 в 1 *M* растворе. В 10*M* растворе при 35° С выход также очень большой, но при охлаждении до 25° С этот раствор затвердевает. Выход HCl при облучении такого затвердевшего раствора весьма мал, так как длина реакционной цепи зависит от способности радикалов диффундировать через смесь и от вероятности их встречи с молекулами, с которыми они могут реагировать. Продолжительность существования цепей была определена периодическим прерыванием облучения с помощью вращающегося экрана соответствующей формы. Было найдено, что она равна примерно 2 *сек*. Это означает, что свободные радикалы в таких растворах могут в течение 2 *сек* реагировать с кислородом и хлоральгидратом, прежде чем два радикала встретятся и прорекомбинируют, обрывая тем самым цепь. Формулы этих радикалов не известны, поскольку продукты реакции, исключая HCl, не исследовались.

Водные растворы хлороформа изучались Теплым и Беднаржем [73]. Суммарная реакция приблизительно выражается уравнением



Образуется также некоторое количество перекиси водорода и, вероятно, других продуктов, так что количество израсходованного кислорода несколько выше по сравнению с количеством образующейся HCl, чем это указано в уравнении. *G* (HCl) в насыщенном растворе хлороформа в присутствии кислорода равен примерно 20. В растворах, не содержащих воздуха, выход значительно ниже. Кривая, выражающая зависимость количества образующейся HCl от дозы, показывает индукционный период, который может быть обусловлен начальным образованием фосгена COCl_2 , быстро гидролизующимся до HCl и CO_2 . Авторы сообщают, что выход не зависит от интенсивности. Однако в их работе мощность дозы изменялась лишь в два раза. Поэтому данный факт вряд ли можно считать точно установленным. Судя по результатам исследования радиоллиза растворов хлоральгидрата, цепи могли бы стать более длинными, если бы концентрацию хлороформа в растворе можно было увеличить. Тогда влияние мощности дозы стало бы более заметным. Теплый [74] предложил следующий механизм:



Реакция обрыва цепи неизвестна, но она может представлять собой рекомбинацию двух радикалов CCl_3 с образованием C_2Cl_6 . Если это так, то выход должен быть обратно пропорционален квадратному корню из интенсивности излучения.

Миндер наблюдал образование HCl при облучении растворов большого числа органических хлорсодержащих веществ (главным образом ароматических). Обычно в качестве растворителя использовался спирт или смесь спирта с водой. *m*-Дихлорбензол облучался в чистой воде [75]. Кривая, выражающая зависимость количества образующейся HCl от дозы при 6°C , показывает индукционный период, подобно тому, как это наблюдал Теплый для хлороформа. При 30°C индукционный период для дихлорбензола не был обнаружен. Индукционные периоды, вероятно, обусловлены начальным образованием фосгена.

При облучении раствора хлорбензола в присутствии воздуха образуются хлорфенолы, а также HCl [76]. Выходы недостаточно высокие, чтобы можно было предположить цепную реакцию. В кислых и щелочных растворах все три изомерных хлорфенола (орто-, мета- и пара-изомеры) образуются примерно в равных количествах. В нейтральных растворах преобладает пара-изомер, а выход орто-изомера меньше, чем выход мета-изомера. Приблизительное равенство выходов трех изомеров аналогично явлению, описанному в случае нитробензола.

РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

Значительное число работ посвящено исследованию действия излучения на полимеры. Некоторые виды твердых полимеров разрушаются при облучении. Длинные молекулярные цепи, составляющие полимер, разрываются в результате воздействия радиации. При этом уменьшается прочность полимера и ухудшаются другие полезные свойства его. Другие полимеры сшиваются при действии излучения, т. е. образуются химические связи, соединяющие полимерные молекулы. При ограниченной степени сшивания наблюдается улучшение некоторых ценных физических свойств полимерного материала. Он становится более упругим и твердым. Температура плавления его повышается. Радиационное сшивание полиэтилена с целью повышения его прочности и теплостойкости явилось одним из немногих экономически выгодных практических приложений излучений высокой энергии.

Как показывают измерения молекулярного веса, полимеры в растворах также разрушаются и сшиваются под действием радиации. Растворимость полимера в том или ином растворителе зависит от полярности групп-заместителей в главной цепи. Независимо от того, какой растворитель используется в каждом отдельном случае, при действии радиации молекулярный вес полимера изменяется значительно. Для определения молекулярного веса полимера в растворе можно использовать несколько методов. Однако простейшим из них является вискозиметрический метод.

При уменьшении молекулярного веса вязкость понижается. Сшивание вызывает ее возрастание. В органических растворителях эффект, по-видимому, обусловлен частично энергией, поглощенной непосредственно полимерными молекулами, и частично свободными радикалами, возникающими при действии излучения на эти растворители. Хенглияйн [77] облучал некоторые полимеры в ряде растворителей. Он нашел, что для данного полимера вязкость в разных растворителях может или возрастать, или уменьшаться в различной степени в зависимости от того, какой процесс — деструкция или сшивание — преобладает. Для поливинилпирролидона — растворимого в воде полимера, используемого в качестве наполнителя кровяной плазмы, — наибольший выход сшивания из числа исследованных растворителей наблюдается в воде. Это явление можно объяснить тем, что радикалы Н и ОН, образующиеся при радиолизе воды, более активно отрывают водород от полимерной цепи, чем органические радикалы, возникающие из других растворителей. Реакция ингибируется малыми количествами тетранитрометана и других акцепторов радикалов.

Александр и Фокс [78, 79], нашли, что полиметакриловая кислота с начальным молекулярным весом выше 1 000 000 под действием γ -лучей деструктируется в разбавленном водном растворе при наличии кислорода или перекиси водорода. Выход разрушенных цепей равен примерно 1,6. Авторы заключили, что процесс происходит за счет радикалов HO_2 . Однако они не смогли предложить какой-либо особой химической реакции радикалов HO_2 , с помощью которой можно объяснить разрыв цепей. Чарльсби и Александр [80] исследовали ряд других растворимых в воде полимеров и получили весьма интересные результаты. При концентрации менее 0,3 вес. % γ -лучи во всех случаях вызывают уменьшение вязкости, что указывает на деструкцию. При более высоких концентрациях вязкость для некоторых исследованных полимеров увеличивается. Это говорит о том, что сшивание начинает преобладать над деструкцией. В присутствии воздуха сшивались следующие полимеры: полиакриловая кислота, поливиниловый спирт, полиакриламид и поливинилпирролидон (ПВП). Для этих полимеров вязкость при продолжительном облучении увеличивалась с возрастающей скоростью, и раствор в конце концов превращался в весьма вязкий гель. Дальнейшее облучение приводит к тому, что по мере протекания процесса сшивания гель сжимается, отделяясь от воды и отодвигаясь от стенок реакционного сосуда. В конечном итоге образуется каучукоподобный продукт, плавающий в сосуде на поверхности воды. Процесс гелеобразования ПВП в отсутствие воздуха, протекающий под действием γ -лучей, исследовался детально. При концентрации ниже 0,4 вес. % гелеобразование не происходит. По мере увеличения концентрации доза, соответствующая точке гелеобразования, быстро уменьшается до тех пор, пока при 1 %-ной концентрации ПВП не будет достигнуто ее минимальное

значение. При дальнейшем возрастании концентрации доза гелеобразования вновь увеличивается довольно медленно и почти пропорционально концентрации.

Много внимания было уделено разработке теории, объясняющей эту специфическую кривую зависимости дозы гелеобразования от концентрации полимера. Казалось бы, что при низких концентрациях, когда молекулы полимеры находятся очень далеко одна от другой, свободная связь, образующаяся в полимерной цепи при воздействии радикала, должна исчезать не в результате реакции с другой молекулой полимера, а каким-то другим путем (возможно, при разрыве цепи). При увеличении концентрации становится все более вероятным, что эта связь будет взаимодействовать с другими полимерными молекулами. В соответствии с этим доза гелеобразования уменьшается. Для полного гелеобразования требуется, чтобы каждая молекула в растворе была связана с каждой другой молекулой. Следовательно, с ростом концентрации, для того чтобы произошло гелеобразование, необходимо возникновение все большего числа межмолекулярных связей. Поэтому доза гелеобразования сначала уменьшается до минимального значения, а затем возрастает при дальнейшем увеличении концентрации. Трудность заключается в количественном объяснении формы кривой (очень быстрое уменьшение дозы гелеобразования до минимального значения и последующее медленное возрастание ее).

Чарльсби и Александер предположили, что процесс состоит исключительно в образовании концевых связей. Согласно этой гипотезе, полимерная молекула разрывается на два осколка с активными в химическом отношении концами, каждый из которых присоединяется к другой молекуле. В геле каждый узел соединения цепей представляет собой точку пересечения цепей трех осколков. Указанные авторы считают, что при очень низких концентрациях активный конец соединяется с другой частью этой же цепи, а не взаимодействует с другой цепью. Этим и объясняется низкая скорость сшивания при большом разбавлении.

Если сделать разумные допущения относительно использованных кинетических параметров, то на основе теории об образовании концевых связей возможно получить количественное соответствие с экспериментальной кривой. Однако возможный химический процесс, обуславливающий образование концевых связей, трудно представить, поскольку свободный радикал не может так легко присоединяться к насыщенной цепи. Позже Александер и Чарльсби [81] выдвинули другую теорию, на основе которой можно с равным успехом объяснить экспериментальную кривую. Согласно этой теории, образование свободной связи может, во-первых, вызвать разрыв цепи через некоторый промежуток времени или, во-вторых, привести к возникновению связи с другой молекулой, если обе молекулы имеют соответствующую конфигурацию при встрече в критическом интервале времени. Тогда

все узлы в геле будут представлять собой пересечение четырех сегментов. Поэтому вероятность образования связи равна ac , где c — есть концентрация и a — константа, а вероятность разрыва без образования связи составляет $1 - ac$. Далее можно показать, что если E есть энергия образования свободной связи в системе, M — среднечисленный молекулярный вес исходного полимера и N — число Авогадро, то доза гелеобразования

$$r_{\text{гелесбр}} = \frac{N}{M} \cdot \frac{E}{a} \cdot \frac{ac}{(4 - 5e^{-ac})}.$$

Подобные эксперименты с растворами поливинилового спирта были проведены Данно [82]. Он также обнаружил деструкцию при низких концентрациях и сшивание и последующее образование геля при 0,5%-ной или более высокой концентрации. Представляют интерес полученные им кривые, показывающие зависимость вязкости от дозы. При всех концентрациях ниже 2%-ной начальный эффект состоит в уменьшении вязкости. Для 0,25%-ной концентрации уменьшение вязкости прекращается при дозе около 250 *кр*. Выше этой дозы вязкость начинает возрастать. Однако при дозе 400 *кр* это возрастание прекращается, и при более высоких дозах вязкость вновь уменьшается. При 0,5%-ной концентрации минимум на кривой также наблюдается при дозе около 200 *кр*. Но в этом растворе возрастание вязкости продолжается с увеличивающейся скоростью до тех пор, пока не станет наблюдаться гелеобразование примерно при дозе 350 *кр*. В 1%-ном растворе минимум лежит немного ниже 200 *кр*. Однако последующее возрастание происходит несколько медленнее, чем в 0,5%-ном. Отсюда следует, что в 1%-ном растворе доза гелеобразования несколько выше, чем в 0,5%-ном. Эти кривые ясно показывают протекание противоположно направленных процессов. При низкой концентрации процесс сшивания начинает преобладать над реакцией деструкции, но не может полностью подавить ее и, в конце концов, перестает доминировать; вязкость снова уменьшается. При более высоких концентрациях процесс сшивания полностью побеждает в конкуренции с реакцией деструкции. Форму этих кривых нельзя объяснить с помощью теории Александера и Чарльсби. Саито [83] попытался детально обосновать кривые, полученные Данно. Он предположил, что начальное уменьшение вязкости частично обусловлено наличием примесей, которые, вероятно, более эффективно защищают полимер от сшивания, чем от деструкции. С химической точки зрения это предположение выглядит не очень правдоподобным. Можно ожидать, что если реакционноспособные примеси вообще защищают полимер, то они защищают его от любого вида воздействия радикалов. Саито, видоизменив теорию образования концевых связей, получил соответствие с экспериментальными результатами, опубликованными Данно. Он также провел детальные расчеты на основе модифицированной теории процесса сшивания, выдвинутой Алек-

сандером и Чарльеби. Однако оказалось, что эта теория не согласуется с экспериментом.

Фактически не было предложено ни одной химической реакции, с помощью которой можно было бы удовлетворительно объяснить процесс образования концевых связей или вообще процесс сшивания. Нельзя допустить, что свободная связь углерода, находящаяся на конце или в боковой группе длинной полимерной цепи, взаимодействует с другой насыщенной цепью, образуя прочную связь. Поскольку в растворе две цепи движутся беспорядочно относительно друг друга, то образование поперечной связи вполне может произойти, когда две такие свободные связи углерода окажутся близко одна от другой. Для этого требуется большой промежуток времени. Поэтому деструкция или процесс разрыва связей, которые, по-видимому, конкурируют с процессом образования поперечных связей, могут протекать относительно медленно лишь в очень разбавленных растворах. Если такая конкуренция между свободнорадикальными реакциями первого и второго порядка имеет место, то тогда положение минимума на кривой, показывающей влияние концентрации на величину дозы гелеобразования, должно зависеть от мощности дозы. Однако этот эффект не наблюдался. Правда, исследования в достаточно широком диапазоне мощностей дозы, по-видимому, не проводились. Форма кривых, показывающих зависимость вязкости от мощности дозы, может быть, действительно зависит от наличия примесей в реагентах. Как это уже наблюдалось в других областях радиационной химии водных растворов, эта проблема может быть успешно решена лишь в том случае, если будут проведены исследования с использованием предельно чистых реактивов и реакционных сосудов или ячеек. В дальнейшем процесс сшивания полимеров в растворе заслуживает серьезного внимания. Можно ожидать, что если будет предложен химический механизм, удовлетворительно описывающий этот процесс, то станет возможной разработка кинетической модели, которая непосредственно и количественно объяснит все особенности экспериментальных результатов.

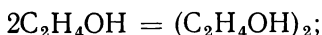
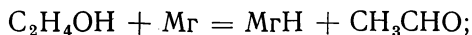
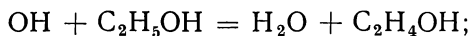
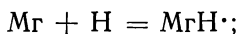
Фейнштейн и Неельский [84] подчеркнули биологическое значение реакций сшивания. Они отметили, что радиационные эффекты в хромосомах могут быть обусловлены сшиванием молекул протеинов или нуклеиновых кислот, что, как можно ожидать, нарушает нормальное завершение процесса митоза. По их мнению, этой же причиной объясняется влияние на хромосомы таких агентов, как горчиный газ, действие которых сходно с действием излучения. Указанные авторы исследовали влияние радиации и агентов типа горчиного газа на вязкость растворов алгиновой кислоты — высокомолекулярного полисахарида, растворимого в воде. Оказалось, что этот агент вызывает гелеобразование, а облучение приводит лишь к уменьшению вязкости. Хотя ожидаемый эффект радиации и не наблюдался в этом случае, радиобиологическое значение реакций сшивания, вероятно, велико.

КРАСИТЕЛИ

На раннем этапе развития радиационной химии, когда основная цель исследований состояла в разработке удобного химического метода дозиметрии, широко изучалось обесцвечивание растворов красителей под действием рентгеновых лучей. Кларк и Фитч [85] испытывали растворы сотен различных типов красителей, включая металлические лаки. Они нашли, что многие из них обесцвечиваются при дозах в несколько тысяч рентген. Стенстром и Ломан [86] предприняли попытку применить метиленовый голубой (Мг) для количественного измерения доз. Однако при использовании различных препаратов этого красителя им не удалось получить воспроизводимые результаты [87]. Зейтц [88], проводя более детальные исследования, обнаружил, что реакция имеет ряд сложных особенностей. Позднее, когда появились точные ультрафиолетовые спектрометры, для целей дозиметрии стало не так необходимо использовать соединения, которые сильно поглощают свет в видимой области. Для измерения доз порядка 10^3 р начали применять в качестве стандартной системы раствор ферросульфата. Обесцвечивание красителей — недостаточно чувствительная реакция, чтобы ее можно было использовать при определении меньших доз. Исследования растворов некоторых красителей были продолжены, чтобы установить механизм их радиолитических превращений. Однако эти системы оказались весьма сложными, как это и следовало ожидать, исходя из сложной структуры молекул красителей.

С точки зрения радиационной химии метиленовый голубой является наиболее обстоятельно изученным красителем. Этот краситель легко восстанавливается до бесцветной лейкоформы, которая содержит на два атома водорода больше, чем голубая форма. В присутствии кислорода лейкоформа самопроизвольно обратно окисляется до красителя. Облучение разбавленного раствора красителя приводит к его обесцвечиванию, но при введении кислорода лишь часть окраски регенерируется. Следовательно, только некоторая часть красителя превращается в лейкоформу; другая часть необратимо разлагается. Наиболее поздними были исследования Дея и Штейна [89] и Хэйона, Сколса и Вейса [90]. Они показали, что добавление других органических веществ (например, этилового спирта или молочной кислоты) приводит к увеличению выхода обратимого обесцвечивания, тогда как необратимая деструкция почти полностью подавляется. Восстановление до лейкоформы обусловлено действием атомов Н, а необратимое разложение происходит за счет радикалов ОН. Введенные в раствор вещества реагируют с радикалами ОН, защищая тем самым краситель от их действия, а образующиеся органические радикалы обуславливают дополнительное восстановление до лейкоформы. Восстановление Мг до лейкоформы MgH_2 , как предполагают, протекает через стадию образования

короткоживущей свободнорадикальной формы MgH , которая была действительно выделена в сильноокислых растворах [91]. При использовании этилового спирта протекают следующие реакции:



Выходы MgH_2 , ацетальдегида и гликоля, как было найдено, находятся в соответствии с этой схемой и с известными значениями выходов радикалов H и OH . Природа продукта деструкции, образующегося в результате действия радикалов OH на метиленовый голубой в отсутствие защитных веществ, неизвестна.

Было найдено, что другой краситель — индигокармин — по своему поведению полностью отличается от метиленового голубого. Он очень слабо обесцвечивается при облучении дезаэрированных растворов. Однако в присутствии воздуха обесцвечивание протекает с высоким выходом (до 15). Монжини и Циммер [92] обнаружили в облученных растворах продукт деструкции — изатинсульфовую кислоту. Вероятно, образуются и другие продукты. Анта и сотр. [93] сообщили, что обесцвечивание в значительной степени продолжается и после облучения и что это обусловлено реакцией красителя с перекисью водорода. При облучении перекись водорода образуется с высоким выходом (2,4). Это говорит о том, что краситель в основном реагирует с радикалами OH . Тиомочевина, которая легко взаимодействует с радикалами OH , защищает краситель от обесцвечивания.

Тионин, как сообщили Кабо, Мэсон и Бикмор [94], ведет себя подобно метиленовому голубому. Особенностью здесь является то, что в результате необратимого окисления образуются продукты, которые имеют окраску, очень сходную с окраской самого тионина. Это, очевидно, осложняет проведение экспериментов. От тионина эти продукты можно отделить методом бумажной хроматографии. Согласно исследованиям Патти [95], в растворах флуоресцеина также происходит гидроксилирование до соединений, которые имеют окраску, аналогичную окраске исходного вещества. Под действием излучения флуоресцеин в отсутствие воздуха восстанавливается, но его окраска при этом остается той же. Однако родственный краситель — эозин — при облучении изменяет свою окраску.

Армстронг и Грант [96] использовали возникновение окраски при облучении раствора лейкосоединения триарилметанового красителя для измерения дозы.

Более детально кинетика обесцвечивания растворов некоторых красителей будет рассмотрена в следующей главе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Johnson G. R. A. and Weiss J. Chem. and Ind., **13**, 358 (1955).
2. Phung P. V. and Burton M. Rad. Res., **7**, 199 (1957).
3. Clay P. G., Johnson G. R. A. and Weiss J. J. Phys. Chem., **63**, 862 (1959).
4. Clay P. G., Johnson G. R. A. and Weiss J. J. Chem. Soc., 2175 (1958).
5. Henley E. J., Schiffries W. P. and Barr N. Am. Inst. Chem. Eng. J., **2**, 211 (June 1956).
6. Clay P. G., Weiss J. and Whiston J. Proc. Chem. Soc., 125 (1959).
7. Fricke H., Hart E. J. and Smith H. P. J. Chem. Phys., **6**, 229 (1938).
8. Draganic I. J. chim. phys., **56**, 9, 16, 18 (1959).
9. Hausman E. A. and Davis T. W. J. Am. Chem. Soc., **76**, 5341 (1954).
10. Loebl H., Stein G. and Weiss J. J. Chem. Soc., 405 (1951).
11. Johnson G. R. A., Scholes G. and Weiss J. J. Chem. Soc., 3091 (1953).
12. Putney F. K. and Pratt A. W. Rad. Res., **5**, 134 (1956).
13. Pratt A. W. and Putney F. K. Rad. Res., **1**, 234 (1954).
14. Feng P. Y. and Tobey S. W. J. Phys. Chem., **63**, 759 (1959).
15. Barr N. F. and King C. G. J. Am. Chem. Soc., **78**, 303 (1956).
16. Proctor B. E. and O'Meara J. P. Ind. Eng. Chem., **43**, 718 (1951).
17. Mead J. F. Science, **115**, 470 (1952).
18. Dale W. M. and Davies J. V. Nature, **166**, 1121 (1950).
19. Barron E. S. G., Johnson P. and Coburn A. Rad. Res., **1**, 410 (1954).
20. Loiseleur J. Compt. rend. soc. biol., **114**, 589 (1933).
21. Nurnberger C. E. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., **23**, 189 (1937).
22. Rowbottom J. J. Biol. Chem., **212**, 877 (1955).
23. Proctor B. E. and Bhatia D. S. Biochem. J., **51**, 535 (1952).
24. Vermeil C. and Lefort M. Compt. rend., **244**, 889 (1957).
25. Stein G. and Weiss J. J. Chem. Soc., 3256 (1949).
26. Jayson G. G., Scholes G. and Weiss J. Biochem. J., **57**, 386 (1954).
27. Swallow A. J. Biochem. J., **61**, 197 (1955).
28. Layson G. G., Scholes G. and Weiss J. J. Chem. Soc., 1358 (1957).
29. Backhurst J. D., Johnson G. R. A., Scholes G. and Weiss J., Nature, **183**, 176 (1959).
30. McDonnell W. R. J. Chem. Phys., **23**, 208 (1955).
31. Allan J. T., Hayon E. M. and Weiss J. J. Chem. Soc., 3913 (1959).
32. Kurien K. C., Phung P. V. and Burton M. Rad. Res., **11**, 283 (1959).
33. Stein G. and Weiss J. J. Chem. Soc., 3265 (1951).
34. Kertes S., Lederer M. and Lefort M. J. chim. phys., **53**, 959 (1956).
35. Scholes G. and Weiss J. Nature, **173**, 267 (1954).
36. Wilkinson R. W. and Williams T. F. J. chim. phys., **52**, 600 (1955).
37. Scholes G., Taylor W. and Weiss J. J. Chem. Soc., 235 (1957).
38. Serat W. F. and Mead J. F. Rad. Res., **11**, 370 (1959).
39. Bothner-By C. T. and Balasz E. A. Rad. Res., **6**, 302 (1957).
40. Хенох М. А. В кн.: «Труды I Всесоюзного совещания по радиационной химии», М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 188.
41. Phillips G. O., Mattock G. L. and Moody G. J. Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva (1958), **29**, 92.
42. Phillips G. O., Moody G. J. and Mattock G. L. J. Chem. Soc., 3522 (1958).
43. Barker S. A., Grant P. M., Stacey M. and Ward R. B. J. Chem. Soc., 2648 (1959).
44. Wolfram L. M., Binkley W. W., McCabe L. J., Shen H. T. M. and Michelakis A. M. Rad. Res., **10**, 37 (1959).
45. Phillips G. O. and Moody G. J. J. Chem. Soc., 3534 (1958).
46. Collinson E. and Swallow A. J. Chem. Rev., **56**, 471 (1956).
47. Keller M. and Weiss J. J. Chem. Soc., 1950, 2709; 1951, **25**, 1247.
48. Scholes G. and Weiss J. Nature, **185**, 305 (1960).
49. Coleby B., Keller M. and Weiss J. J. Chem. Soc., 66 (1954).

50. Allinsson R., Coleby B. and Weiss J. *Nature*, **175**, 720 (1955).
 51. Jayson G. G., Scholes G. and Weiss J. *J. Chem. Soc.*, 2594 (1955).
 52. Jayko M. E. and Garrison W. M. *J. Chem. Phys.*, **25**, 1084 (1956).
 53. Goldblith S. A., Proctor B. E., Hogness J. R. and Langham W. H. *J. Biol. Chem.*, **179**, 1163 (1949).
 54. Corson M., Goldblith S. A., Proctor B. E., Hogness J. R. and Langham W. H. *Arch. Biochem. and Biophys.*, **33**, 263 (1951).
 55. Stein G. and Swallow A. J. *J. Chem. Soc.*, 306 (1958).
 56. Hems G. *Nature*, **181**, 1721 (1958).
 57. Loeb H., Stein G. and Weiss J. *J. Chem. Soc.*, 2704 (1949); 2704 (1950).
 58. Henglein A. and Jaspert J. *Z. physik. Chem.*, **12**, 324 (1957).
 59. Henglein A., Langhoff J. and Schmidt G. *J. Phys. Chem.*, **63**, 980 (1959).
 60. Dale W. M. and Davies J. V. *Biochem. J.*, **48**, 129 (1951).
 61. Whitcher S. L., Rotheram M. and Todd N. *Nucleonics*, **11**, No. 8, 30 (1953).
 62. Swallow A. J. *J. Chem. Soc.*, 1334 (1952).
 63. Rotheram M., Todd N. and Whitcher S. L. *Naturwiss.*, **39**, 450 (1952).
 64. Shapiro B. and Eldjarn L. *Rad. Res.*, **3**, 255, 393 (1955).
 65. Barron E. S. G. and Flood V. J. *Gen. Physiol.*, **33**, 229 (1950).
 66. Dale W. M. *Nature*, **177**, 531 (1956).
 67. Dale W. M. and Davies J. V. *Rad. Res.*, **7**, 35 (1957).
 68. Dale W. M. and Davies J. V. *Int. J. Rad. Biol.*, **1**, 189 (1959).
 69. Taplin G. V. *Proc. 1st Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva (1955)*, **14**, 227.
 70. Klein N. *Rad. Res.*, **9**, 140 (1958).
 71. Andrews H. L. and Shore P. A. *J. Chem. Phys.*, **18**, 1165 (1950).
 72. Platford R. F. and Spinks J. W. T. *Can. J. Chem.*, **37**, 1022 (1959).
 73. Teplý J. and Bednář J. *Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva (1958)*, **29**, 71.
 74. Teplý J. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **25**, 24 (1960).
 75. Minder W. and Schoen D. *Brit. J. Radiol.*, **24**, 435 (1951).
 76. Johnson G. R. A., Stein G. and Weiss J. *J. Chem. Soc.*, 3275 (1951).
 77. Henglein A. *J. Phys. Chem.*, **63**, 1852 (1959).
 78. Alexander P. and Fox M. *Nature*, **169**, 572 (1952); **170**, 1022 (1952); *J. chim. phys.*, **50**, 415 (1953); *Trans. Farad. Soc.*, **50**, 605 (1954).
 79. Fox M. and Alexander P. *J. chim. phys.*, **52**, 710 (1955).
 80. Charlesby A. and Alexander P. *J. chim. phys.*, **52**, 699 (1955).
 81. Alexander P. and Charlesby A. *J. Polymer Sci.*, **23**, 355 (1957).
 82. Danno A. *J. Phys. Soc. Japan*, **13**, 722 (1958).
 83. Saito O. *J. Phys. Soc. Japan*, **14**, 792, 798 (1959).
 84. Feinstein R. N. and Nejeleski L. *Rad. Res.*, **2**, 8 (1955).
 85. Clark G. L. and Fitch K. R. *Radiology*, **17**, 285 (1931).
 86. Stenstrom W. and Lohmann A. *Radiology*, **21**, 29 (1933); **22**, 304 (1934).
 87. Stenstrom W., Lohmann A. and Street H. R. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **32**, 1498 (1935).
 88. Seitz W. *Strahlentherapie*, **61**, 140 (1938).
 89. Day M. J. and Stein G. *Rad. Res.*, **6**, 666 (1957).
 90. Hayon E., Scholes G. and Weiss J. *J. Chem. Soc.*, 301 (1957).
 91. Swallow A. J. *J. Chem. Soc.*, 1553 (1957).
 92. Mongini L. and Zimmer E. L. *J. chim. phys.*, **50**, 491 (1953).
 93. Anta M. C., Roda Santos M. L. and Pias M. A. *Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 29*, 99 (1958).
 94. Cabot C., Mason W. B. and Bickmore J. T. *Rad. Res.*, **7**, 307 (1957).
 95. Patti F. *J. chim. phys.*, **52**, 38, 77 (1955).
 96. Armstrong W. A. and Grant G. A. *Can. J. Chem.*, **36**, 1398 (1958)
-

ГЛАВА XI

РАСТВОРЫ БИОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫХ БОЛЬШИХ МОЛЕКУЛ

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ

Большое число работ по радиационной химии, включая и многие из описанных в предыдущих главах, было проведено для того, чтобы понять природу радиационных эффектов в живых организмах. Большие сложные молекулы, такие, как ферменты и нуклеиновые кислоты, являются жизненно важными для живых организмов, и было уделено много внимания изучению влияния излучения на растворы этих веществ. Такие исследования проводились с позиций, несколько отличающихся от принятых при изучении обычных химических веществ. Обычная цель радиационной химии — получить подробные характеристики протекающих химических реакций и попытаться выработать механизм радиоллиза. Очевидно, что для таких сложных молекул, как протеины, для которых обычно неизвестны подробности строения молекулы, полное описание индуцируемого излучением химического процесса невозможно. Вместо этого обращается внимание на скорость, с которой излучение изменяет либо уничтожает какие-то свойства вещества или его способность выполнять свои биологические функции.

В обычных радиационнохимических исследованиях результаты обычно представляются в виде графиков зависимости количества произведенного продукта от дозы излучения. Часто такая зависимость оказывается линейной, а если ее нет, то отклонение приписывается вторичным реакциям, которым подвергаются продукты реакции. Но при изучении превращений больших молекул в зависимости от интегральной дозы обычно откладывается не абсолютная величина изучаемого свойства, а ее логарифм. Такие зависимости почти всегда оказываются прямолинейными. Когда эксперимент повторяется с различными концентрациями исследуемого вещества, то наклоны прямых обычно оказываются приблизительно обратными пропорциональными концентрации.

Причина такой своеобразной кинетики была много лет назад указана Дейлом. Свободные радикалы, возникающие при радио-

лизе воды, могут реагировать с исследуемой молекулой по ряду реакций, но только какая-то доля последних приведет к изменению исследуемого свойства. В процессе облучения молекулы, утратившие это свойство, будут оставаться в растворе, все еще способные реагировать с радикалами примерно с той же скоростью, что и молекулы, сохранившие указанное свойство. Математическое выражение для этого случая легко получить. Пусть C_0 — начальная концентрация активного вещества, C — концентрация его при некоторой величине поглощенной дозы. Тогда $C_0 - C$ есть концентрация дезактивированных молекул. Пусть k_c и k_i представляют константы скорости реакций радикалов с исследуемым веществом, протекающих соответственно с дезактивацией последнего и без нее, а k_r — константа скорости взаимодействия радикалов с дезактивированным веществом. В общем случае имеется, кроме того, некоторая концентрация P другого вещества, присутствующего в растворе либо вследствие загрязнения, либо как специальная добавка для защиты исследуемого вещества; k_p есть константа скорости реакции с этим веществом. Тогда вероятность того, что радикал произведет дезактивацию, равна $k_c C$, деленному на сумму скоростей всех реакций с радикалами, а выход дезактивации равен выходу образования радикалов, умноженному на эту вероятность. Тогда имеем

$$-\frac{dC}{dD} = G_R \frac{k_c C}{k_c C + k_i C + k_r (C_0 - C) + \Sigma k_p P}.$$

Обычно радикалы реагируют с дезактивированными молекулами столь же легко, как и с исходными, так что $k_r = k_c + k_i$;

Если посторонние вещества отсутствуют, $P = 0$ и

$$-\frac{dC}{dD} = G_R \frac{k_c}{k_c + k_i} \frac{C}{C_0} = G_0 \frac{C}{C_0}.$$

Интегрирование при граничном условии $C = C_0$ при $D = 0$ дает

$$\ln \frac{C}{C_0} = -\frac{G_0}{C_0} D; \quad \frac{C}{C_0} = e^{-\frac{G_0}{C_0} D}.$$

Это и есть выражение для описанной выше кинетики процесса, которое обычно приближенно справедливо для растворов энзимов и других больших молекул. При наличии такого логарифмического закона результаты часто выражаются величиной «доза 37%» (D_{37}), которая представляет дозу, необходимую для снижения активности вещества до $0,37 = e^{-1}$ ее первоначальной величины. Тогда $G_0 D_{37}/C_0 = 1$ и $D_{37} = C_0/G_0$. Когда растворы следуют вышеописанной кинетике, это означает, что образованные из воды радикалы реагируют с дезактивированным веществом столь же легко, как и с исходным.

В присутствии загрязнений или специальных добавок P и при условии $k_r = k_c + k_i$ общее выражение примет вид

$$-\frac{dC}{dD} = G_R \frac{k_c C}{(k_c + k_i) C_0 + k_p P}.$$

Если концентрация P достаточно велика, чтобы можно было считать, что она практически не изменяется за время облучения, ее можно рассматривать как константу. Тогда интегрирование уравнения дает

$$\frac{C}{C_0} = e^{-\frac{G_0 D}{C_0 + \frac{k_p}{k_i + k_c} P}}$$

Логарифм активности вещества и в этом случае линейно снижается с дозой. Доза 37% описывается выражением

$$(D_{37})_p = \frac{C_0}{G_0} \left(1 + \frac{k_p P}{k_c + k_i} \right).$$

Как было показано Вебером и Шулером [2], процесс обесцвечивания рентгеновыми лучами красителя хлорфенолового красного следует разобранной кинетике. Доза 37% линейно увеличивается с ростом концентрации от 1 до 15М. Было найдено, что прямая не проходит через начало координат, а отсекает на оси положительный отрезок. Это было приписано наличию примесей в использовавшейся воде. По величине отрезка эффективная концентрация примесей была оценена эквивалентной 1 $\mu\text{кмоль}$ красителя. Как и предполагалось, добавление в качестве защищающего вещества тиомочевины снижало выход обесцвечивания. Найденный из наклона прямой зависимости D_{37} от концентрации выход обесцвечивания (G_0) составлял всего 0,81 молекулы на 100 эв. Таким образом, лишь небольшая доля реагирующих с красителем радикалов вызывает его обесцвечивание. Остальные, по-видимому, производят в молекуле изменения, мало влияющие на ее окраску. Аналогичные результаты для растворов метиленового голубого опубликованы Шехтманом и Ратнером [3], а также Россом и Хатчинсоном [4].

Предыдущее рассмотрение предполагает, что образующийся при реакции радикалов с добавкой P продукт не влияет на активность изучаемого соединения, т. е. P эффективно удаляет радикалы из интересующей нас системы. Как видно из предыдущей главы, это условие не выполняется при облучении обезгаженных растворов метиленового голубого в присутствии спирта. Здесь радикалы ОН реагируют со спиртом с образованием органического радикала, восстанавливающего краситель, а восстановленные молекулы красителя защищаются спиртом от обратного окисления радикалами ОН. В этом случае концентрация красителя уменьшается с дозой линейно, а не экспоненциально.

Другой способ кинетической обработки результатов в присутствии примесей был предложен Огенстином [5], который рассматривал начальные значения выхода восстановления в присутствии примесей. Начальные выходы получаются из общего выражения подстановкой $C = C_0$. Тогда

$$(G_0)_p = \left(-\frac{dC}{dD} \right)_0 = G_R \frac{k_c C_0}{(k_c + k_i) C_0 + \Sigma k_p P}.$$

Таким образом, если откладывать величину, обратную выходу, в зависимости от обратной концентрации активного вещества, должна получиться прямая линия, отсекающая на оси ординат отрезок $1/G_0$ (величина, обратная выходу в отсутствие примесей). Наклон прямой служит мерой реакционной способности любой примеси или введенной добавки с радикалами.

Мы уже видели в одной из предыдущих глав, что почти невозможно совершенно освободиться от примесей, хотя при тщательной работе концентрацию их можно снизить до значений меньше 10^{-6} М.

При изучении влияния излучения на простые химические вещества обычно используются миллимолярные или более высокие концентрации акцептора, поэтому наличие в воде небольших количеств примесей не играет роли. Для энзимов или других макромолекулярных веществ используемые концентрации невольно должны быть очень низкими вследствие больших молекулярных весов, а в растворах красителей низкие молярные концентрации используются вследствие чрезвычайно высоких молярных коэффициентов экстинкции света. Поэтому влияние примесей на кинетику процесса должно приниматься во внимание.

РАСТВОРЫ ФЕРМЕНТОВ

Количественное исследование дезактивации ферментов в растворах было начато Дейлом [6] в 1940 г. в его работе с карбокси-пептидазой, хотя исчезновение активности в облученных растворах многих ферментов отмечалось и другими авторами. Было найдено, что процесс дезактивации в широком диапазоне концентраций следует описанной выше кинетике, т. е. доза 37% увеличивается пропорционально росту концентрации так, что начальное значение G остается постоянным. Позднее обнаружилось, что при очень низких концентрациях, как это часто случается в растворах органических соединений, выход падает. Интересное исследование защитного действия растворенных добавок было сделано в следующей работе Дейла [7] с ферментом оксидазой *d*-аминокислоты. Этот фермент содержит особый протеин, который для проявления биологической активности нужно скомбинировать с определенным коэнзимом (аллоксазинаденин динуклеотид). Растворы протеина и коэнзима облучались порознь и вместе. Оказалось, что при раздельном облучении могли быть дезактивированы оба вещества, тогда как при совместном облучении активность терялась только у протеина; коэнзим был защищен. Далее обнаружилось, что целый ряд веществ, включая многие из не имеющих никакого химического сходства с протеином или коэнзимом, также могли защищать последний.

Дело в том, что защитная способность вещества является просто мерой его реакционной способности с радикалами, могущими дезактивировать фермент. Было найдено, что в $0,6 \cdot 10^{-6}$ М растворе

коэнзима, последний на 50% защищается примерно следующими концентрациями различных веществ:

10^{-5} М	$10^{-4.5}$ М	10^{-4} М	10^{-3} М	10^{-2} М
Фруктоза	Глюкоза	Гиппурат Na	Лейкилглицин	Глицин
NaNO_2	Сахароза		Аланин	Оксалат Na
Нуклеат Na	KCNS		$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	NaNO_3
	HCOONa		$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	

В этой таблице слева помещены вещества более реакционноспособные, справа менее, но ни одно из этих веществ не реагирует с радикалами столь быстро, как сам коэнзим. Так как опыты проводились в присутствии воздуха, то радикалы, действовавшие на коэнзим, были OH либо HO_2 . Исходя из хороших защитных свойств сахаров, можно предполагать, что важную роль в реакции с коэнзимом играет радикал OH . Однако то, что ферри- и ферроцианид одинаково эффективны, по-видимому, не согласуется с предположением, что в этом случае OH — единственный действующий радикал.

Вслед за тем Дейлом, Девисом и Мередитом [8] было опубликовано более тщательное исследование защитного действия.

Дейл вычислил величину $Q = \frac{(D_{37})_p - D_{37}}{D_{37}} \frac{C_0}{P}$, где D_{37} и $(D_{37})_p$

есть дозы 37% соответственно в отсутствие и в присутствии акцептора. Из уравнений, выведенных в предыдущем разделе, можно видеть, что Q должно быть постоянным и равным $k_p/(k_i + k_c)$. Эта величина называется защитным числом. Было найдено, что в растворах данного коэнзима эта величина действительно остается постоянной при варьировании концентраций ряда различных акцепторов. Целый ряд защитных веществ был испробован в растворах карбоксипептидазы, и обнаружилось, что особенно эффективными являются определенные соединения серы. Эффективность тиомочевины, отнесенная к единице веса, была в 45 раз больше, чем у глюкозы, а тиосульфат натрия и коллоидальная сера были даже еще более эффективны. Сера и восстановленные соединения серы, по-видимому, чрезвычайно активны по отношению к радикалам OH .

Однако во всех работах с карбоксипептидазой наблюдалось, что с ростом концентрации защищающего вещества величина Q заметно уменьшалась. Этот эффект был назван «явлением изменения защитного числа», и были даны диаграммы для различных веществ, показывающие изменение Q с изменением концентрации защищающего соединения. Из этих графиков становится ясно, что выход дезактивации резко падает в присутствии небольших добавок защитного вещества, но в дальнейшем достигает постоянного значения, не изменяющегося заметно от прибавления больших количеств этого вещества. По предположению Дейла, это могло объясняться медленной реакцией фермента с радикалами, образовавшимися при действии OH на различные молекулы протекторов. То же самое могло происходить, если фермент взаимодейство-

вал с ОН и с H_2O_2 , тогда как протектор реагировал только с одним из радикалов, предположительно с ОН. Приведенных данных недостаточно, чтобы сделать выбор между этими двумя возможностями. Согласно выводам Дейла, Грея и Мередита, выход дезактивации для α -лучей составляет только 6% значения, полученного для рентгеновых лучей. Это согласуется с представлением, что дезактивация осуществляется свободными радикалами, так как выходы радикалов примерно во столько же раз меньше, для α -лучей, чем для рентгеновых. Было также показано [10], что выход H_2O_2 при облучении чистой воды α -лучами малочувствителен к присутствию добавок фермента.

Трудность работы с ферментами иллюстрируется расхождением в опубликованных данных по дезактивации растворов каталазы под действием излучения. Форсберг [11] в 1946 г. сообщил, что выход очень мал и заметно уменьшается с ростом интенсивности излучения. Он нашел, что цистеин и глутатион не оказывают защитного действия, а напротив, увеличивают радиационный эффект. Затем Дейл и Рассел [12] показали, что быстрое снижение активности каталазы в присутствии указанных веществ имеет место также и без излучения, и когда этот чисто химический эффект был учтен, радиационные эксперименты показали, что эти вещества на самом деле защищают каталазу от действия излучения. Бонемори и Патти [13] сообщили, в полном противоречии с ожиданиями, что приготовленная обычным способом каталаза много более чувствительна к действию излучения, чем специально очищенное вещество. Их очищенный материал показал очень большой индукционный период, около $3 \cdot 10^5$ р, в продолжение которого имело место только небольшое изменение биологической активности. Однако при больших дозах дезактивация проявлялась. Каталаза, очевидно, менее чувствительна к облучению, чем большинство других ферментов, но все детали процесса радиоллиза, по-видимому, спорны.

Другой противоречивый результат касается ферментов дрожжей — спиртовой дегидрогеназы и глицеральдегида-3-фосфат-дегидрогеназы, называемых «сульфгидриловыми ферментами» потому, что активная часть молекулы содержит группы SH. Беррон [14—16] сообщил, что они дезактивируются с выходом около 3 и что активность может быть восстановлена при добавлении глутатиона, сильного восстановителя. Как полагали, это означает, что группы SH в ферменте окислялись свободными радикалами, предположительно, до дисульфидной формы, которая могла быть восстановлена в исходную действием глутатиона. Недавно Ленг, Пихл и Елджарн [17] при облучении тех же самых ферментов получили совершенно другие результаты. Оказалось, что величина выхода всего лишь 0,06; никакой реактивации при действиях глутатиона не было обнаружено. Были предприняты попытки путем тщательной очистки получить более чувствительные препараты, но даже отдаленного сходства с результатами

Беррона не было достигнуто. Такое расхождение между экспериментальными данными трудно понять, но оно может служить хорошим подтверждением чрезвычайной трудности получения действительно чистых и дающих воспроизводимые результаты препаратов ферментов.

Весьма обширные данные по трипсину приводятся Мак-Дональдом [18]. Согласно теории, дезактивация всегда растет с увеличением дозы по логарифмическому закону, однако начальное значение выхода, вместо того чтобы быть постоянным, увеличивается с ростом концентрации фермента. Выход в разбавленных растворах HCl был выше, чем в растворах H_2SO_4 или HNO_3 . Когда pH увеличивался, выход падал, достигая минимума при $\text{pH} \sim 7$; различие между соляно- и сернокислыми растворами проявлялось только в интервале pH от 2 до 4. Когда к раствору в качестве протектора добавлялся этанол, кривые зависимости от дозы более не были линейными, возможно вследствие того, что этанол окислялся до ацетальдегида, который является менее эффективным протектором.

Ферменты могут дезактивироваться радикалами OH , полученными не только облучением растворов, но также и другими способами. Как было обнаружено Холмсом, Коллинсом и Дейнтоном, рибонуклеаза дезактивируется радикалами из реактива Фентона, а также образующимися при фотолизе растворов трехвалентного железа или перекиси водорода. Как показали Мак-Дональд и Мур [20], трипсин, будучи обработан подобным образом, также дезактивируется.

Иногда дезактивация с небольшой скоростью продолжается и после окончания облучения. Подобные данные приводятся для пепсина Андерсоном [21] и для трипсина Мак-Дональдом [22]. Скорость реакции последствия увеличивается с ростом температуры. Это может быть связано с сенсibilизированной излучением термической денатурацией протеина, что будет обсуждаться в следующем разделе.

Другие интересные результаты приводятся Муром и Мак-Дональдом [23], а также Аронсоном, Ми и Смитом [24] по химо-трипсину. В последней работе авторы сообщают, что при действии излучения способность фермента к гидролизу эфиров подавляется больше, чем способность к гидролизу протеинов, что, вероятно, указывает на локализацию активности в различных частях молекулы фермента. Однако совпадение результатов не очень хорошее.

Исследование Окада [25] по дезактивации дезоксирибонуклеазы, по-видимому, является своего рода образцом подобного типа исследований.

Все упомянутые данные обобщены Огинстином [5]. Он обработал все данные по своему методу для определения зависимости величины, обратной выходу, от обратной концентрации. Если изменение выхода с концентрацией вызывается защитным действием присутствующих в воде примесей, график $1/G_0 = f(1/C_0)$

должен быть прямой линией. Было найдено, что это справедливо для большинства случаев. Отсекаемый прямой отрезок будет давать значение действительного выхода, который должен наблюдаться в отсутствие всяких примесей. Значения такого экстраполированного выхода приводятся ниже:

Фермент	G	Литература
Трипсин:		
в H_2O	0,36	5
в HCl	0,39	22
в H_2SO_4	0,75	22
в HNO_3	0,99	22
Химотрипсин:		
протеаза в H_2SO_4	0,60	23
протеаза в H_2O	2,0	24
эстераза в H_2O	2,0	24
Карбоксипептидаза	0,6	6,9
Оксидаза (d -аминокислоты)	1,2	7
Дезоксирибонуклеаза	0,7	25
Рибонуклеаза	0,06	14

В связи с трудностями, встречающимися при этих исследованиях, точность приводимых значений весьма сомнительна. Но они выявляют сходство в чувствительности к действию излучения у целого ряда различных ферментов. Исключениями являются каталаза и, вероятно, рибонуклеаза, которые, по-видимому, показывают необычно низкие значения выходов. Возможно, что в водных растворах молекулы этих веществ свертываются в спираль так, что активные группы оказываются прикрытыми и приходящие свободные радикалы с трудом могут подойти к ним. В большинстве других случаев, вероятно, от 10 до 40% всех реагирующих с молекулой фермента радикалов OH подавляют их биологическую активность.

Как было найдено в работах Мак-Дональда [18, 23], при повышенных концентрациях трипсина и химотрипсина рост выхода не соответствует линейной зависимости $1/\bar{G}_0$ от $1/C_0$. Очевидно, при концентрациях больше 20 $\mu\text{моль}$ на величину выхода оказывают влияние какие-то процессы, не идущие при низких концентрациях.

Огинстин [5] рассматривает возможность того, что это эффект прямого действия излучения. Мы уже видели, что такие эффекты имеют значение в растворах уксусной кислоты и других веществ при молярных концентрациях. Возможно также, что часть молекул из непосредственного окружения акцептора может передавать ему свою энергию возбуждения прежде, чем диссоциирует на свободные радикалы. Однако привлечение такого механизма при концентрациях всего лишь 20 $\mu\text{моль}$ не имеет прецедентов в радиационнохимической практике и с физической стороны не обосновано. Нужно помнить, что продукт взаимодействия OH с молекулой трипсина есть свободный радикал, хотя он и будет обладать

свободной энергией меньшей, чем ОН, и, вероятно, будет менее реакционноспособным. Эти радикалы могли бы все еще быть способны дезактивировать другие молекулы трипсина, причем вследствие конкуренции с другими реакциями вероятность протекания указанной реакции должна увеличиваться с ростом концентрации трипсина. Удовлетворительное истолкование такой кинетики едва ли возможно при отсутствии каких-либо сведений о природе химических изменений, имеющих место в таких системах.

ДРУГИЕ ПРОТЕИНЫ

Дезактивация ферментов указывает на какие-то изменения в молекуле, приводящие к тому, что она не может больше выполнять свои каталитические функции. Однако сама по себе дезактивация не выявляет, какие именно химические изменения имели место. Конечно, как и при радиоллизе более простых веществ, следует ожидать атаки протеина радикалом по связи углерод — водород. Есть также реакция, специфическая для протеинов и известная под названием «денатурация», по которой вещество переходит в нерастворимую форму без изменения химического состава. Денатурация может быть осуществлена нагреванием, как например при приготовлении яйца, или добавлением к раствору протеина различных веществ. Нормальная структура протеина — это длинная цепь аминокислотных остатков, связанных воедино углерод-азотными связями. Эти цепи свиваются в спирали или скручиваются вместе в сложные образования, удерживаемые взаимодействием диполей, ассоциируемых со связями ОН и NH. Эти связи, обычно называемые водородными или вторичными, много слабее первичных химических связей и разрушаются при относительно мягких обработках. Когда это происходит, молекула разворачивается, ее сложная структура нарушается, на поверхности оказываются малогидрофильные части, растворимость соединения снижается и молекулы образуют аморфный осадок.

Уже давно было известно, что денатурация протеинов вызывается действием рентгеновых лучей. Обзор ранних работ по этому вопросу был сделан Арноу [26] в 1935 г. Тщательное изучение денатурации альбумина яиц было проведено Фрике [27]. Он открыл, что даже в том случае, когда доза излучения, полученная раствором, недостаточна, чтобы денатурировать протеин, продукт значительно легче претерпевает денатурацию при нагревании, чем обычный необлученный протеин. При изучении кинетики осаждения облученного вещества обнаружено наличие трех различных изменяющихся фракций, выпадающих при нагревании в осадок с разной скоростью. Выходы образования этих трех неустойчивых фракций равны соответственно 0,2, 0,5 и 0,9 молекулы на 100 зв. Реакция ингибируется добавлением таких защитных агентов, как аллиловый спирт или цистеин. Хотя реакция в водном растворе, по-видимому, осуществляется за счет свобод-

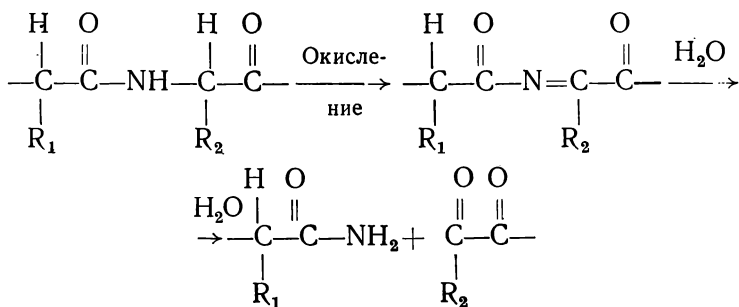
ных радикалов, образующихся из воды, весьма сходные результаты были получены при облучении твердого протеина в вакууме [28]. И в этом случае образуются фракции с различной термической устойчивостью, соответствующие, вероятно, различным степеням разворачивания исходной молекулы. При этом чем выше термическая лабильность фракции, тем больше степень оптического вращения и тем ниже серологическая активность [29]. Энгельгард [30] обнаружил, что денатурация раствора сывороточного альбумина, облученного при 4° С, ингибируется почти одинаково добавлением цистеина как после, так и до облучения. На основе этого наблюдения можно предположить, что увеличение лабильности связано с окислением групп SH в молекуле.

Беррон, Амброуз и Джонсон [31] показали, что при средних дозах рентгеновского излучения наблюдается значительное влияние радиации на первичные связи в молекулах протеинов. Они определили количества различных аминокислот, образующихся при гидролизе альбумина сыворотки бычьей крови до и после облучения при дозе 75 000 р. Количества глицина, аланина и глутаминовой кислоты, извлекаемых при гидролизе, уменьшаются на 30% в результате действия рентгеновых лучей; количества лизина, треонина, тирозина и изолейцина — на 21, 18, 16 и 13% соответственно, а количества лейцина, пролина и фенилаланина — примерно на 8%. Количества валина, аргинина, гистидина, аспарагиновой кислоты и серина не изменяются. В результате облучения альбумина происходит также возрастание поглощения света в ультрафиолетовой области [32], что, как считают, обусловлено гидроксилированием ароматического кольца в тирозиновых группах. При более высоких дозах (выше 100 кр) с помощью ультрацентрифуги была найдена тяжелая компонента [33, 34]. Исходя из рекомбинации двух свободных протеиновых радикалов, образующихся при реакции радикалов OH с протеином, можно считать, что это, вероятно, димер. Полимеризация была также обнаружена при облучении растворов фибриногена [35, 36], причем 1,5%-ный раствор при дозе 600 кр выделяет сверхвязкий гель. Наряду с этим наблюдается деструкция с образованием соединений более низкого молекулярного веса. Реакции, по-видимому, весьма сходны с реакциями, описанными в предыдущей главе для растворов синтетических полимеров. Интересно, что способность фибриногена свертываться сохраняется, если даже 90% исходного вещества превращается в продукты различного молекулярного веса. Как и ожидалось, радиационные эффекты заметно ингибируются при добавлении тиомочевины, цистеина или глутатиона.

Гемоглобин состоит из протеина, к которому присоединено порфириновое кольцо, содержащее ион двухвалентного железа. Облучение растворов гемоглобина приводит к окислению его до трехвалентного состояния, в результате чего образуется метгемоглобин, к раскрытию порфиринового кольца и к денатурации

протеина. В 1927 г. Фрике и Петерсон [37] сообщили, что окисление до метгемоглобина происходит с высоким выходом ($G \simeq 4$). Однако позднее [38] были приведены более низкие значения G . В $3,4 \cdot 10^{-3} M$ растворе выход равен 0,6. Затем он уменьшается, составляя 0,04 в $1,7 \cdot 10^{-5}$ и 0,007 в $2,8 \cdot 10^{-6} M$ растворах. Последнее исследование [39] дало значение $G = 0,01$ примерно для $10^{-5} M$ раствора. Согласно одному исследованию [40], образующийся метгемоглобин обратно окисляется до гемоглобина в результате вторичной реакции. Значение G для денатурации в $10^{-5} M$ растворе, как было сообщено [39], равно 0,02. Раскрытие порфиринового кольца приводит к образованию зеленого соединения. Такие же соединения образуются при облучении порфиринов, содержащих железо, но не имеющих протеина в сочетании [38,40].

Гаррисон и сотр. исследовали химическую природу соединений, образующихся при радиолитическом окислении протеинов. В предыдущей главе был приведен предложенный Гарросоном механизм окисления аминокислот. Аминокислота, имеющая группу $=CH-NH_2$, сначала окисляется в неустойчивый имин (связь $=C=NH$), который гидролизуется до аммиака и карбонильного соединения. Аналогично этому вторичные амины, как было найдено, дают первичный амин и карбонильное соединение. Вполне можно ожидать, что действие излучения на протеины протекает подобным образом. Протеин расщепляется у пептидной связи, давая карбонильное соединение и амид:



Действительно, было обнаружено [41], что при действии γ -лучей на растворы пепсина или желатины в облученном протеине имеются карбонильные группы. Это было доказано реакцией протеина с 2,4-динитрофенилгидразином, дающим гидразон с характерной окраской. Начальный выход образования карбонильных соединений равен 1,2. При гидролизе протеина был найден ряд кетокислот. В протеине были также идентифицированы соответствующие амидные группы [42]. Их выход равен 1,0. Эти реакции протекают в присутствии кислорода. В отсутствие кислорода пепсин, как было обнаружено, сочетается с добавленной уксусной кислотой. Если принять, что оба эти соединения, подвергаясь воздействию радикалов Н и ОН, образуют свободные радикалы, соединяющиеся затем при встрече, то протекание такой

реакции не является неожиданным. Результаты цитируемой работы, несомненно, говорят в пользу того, что влияние радиации на протеины в растворе можно объяснить подобными свободнорадикальными реакциями. Действие излучения на препараты сухого протеина, хотя, по-видимому, и проявляется в аналогичных результатах, может протекать по совершенно иному механизму.

НУКЛЕИНОВАЯ КИСЛОТА

В течение последних нескольких лет действие излучения на растворы дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) исследовалось широко, главным образом английскими учеными. Эти эффекты в настоящее время, по-видимому, объяснены лучше, чем радиационные эффекты в протеиновых растворах. Обусловлено это, возможно, тем, что структура нуклеиновой кислоты сейчас известна более точно, чем структура большинства протеинов. ДНК имеет первостепенное значение в биологии, поскольку она регулирует генетическое поведение живой клетки. Ее молекулярная структура, по существу, определяет форму клетки, а влияние излучения на воспроизводство и рост клеток, что, по-видимому, лежит в основе биологических эффектов радиации, должно быть вызвано некоторым изменением структуры ДНК при облучении независимо от того, будет ли это происходить за счет прямого химического действия на ДНК или в результате косвенного влияния на некоторую другую структуру в клетке. Нуклеиновая кислота другого типа — рибонуклеиновая кислота (РНК) — представляет меньший интерес с точки зрения генетического процесса. Поэтому было выполнено мало исследований влияния радиации на растворы РНК.

Согласно полностью подтвержденной в настоящее время модели Крикка—Уотсона, молекула ДНК состоит из пары длинноцепных молекул полимеризованного фосфата сахара. К каждой молекуле сахара присоединено азотсодержащее кольцо пурина или пиримидина. Кольца, находящиеся в двух цепях, соединены между собой посредством водородных связей, которые удерживают две цепи вместе. Вся эта ассоциация скручена в спираль. В клетке молекула окружена протеиновой оболочкой. При делении клетки ассоциация увеличивается в размерах, спираль разворачивается, и обе цепи разъединяются. Каждая из них синтезирует себе нового партнера из подходящего материала, доступного ей в определенных месте и времени. Соответствующими химическими методами нуклеиновая кислота может быть отделена от защитной протеиновой оболочки. Радиационнохимические исследования были выполнены главным образом с препаратами чистой ДНК.

Растворы ДНК сравнительно вязки. Как и при других молекулах с длинными цепями, вязкость растворов уменьшается при увеличении скорости течения, а сами растворы являются двупреломляющими. В конце 40-х годов было найдено, что при дозах рентге-

новского излучения порядка нескольких килорентген вязкость значительно уменьшается. Это указывает на эффективную деструкцию цепей [43]. Подобные эффекты были обнаружены при воздействии свободных радикалов ОН, генерированных химическим путем [44] или посредством фотолиза перекиси водорода [45]. Уменьшение вязкости некоторое время продолжается и после прекращения облучения. Определение молекулярного веса методами седиментации в ультрацентрифуге [46, 47] и светорассеяния подтвердило, что уменьшение вязкости обусловлено деполимеризацией. При дозе 40 000 *p* средний молекулярный вес уменьшается примерно в 3,5 раза. Хотя перекись водорода при достаточно высокой концентрации может воздействовать на ДНК, приводя к некоторой деполимеризации, Конвей и Батлет [48] показали, что количество H_2O_2 , образующейся при облучении, недостаточно, чтобы вызвать наблюдаемый эффект.

Тем временем Сколс и Вейс [49] исследовали химические реакции, протекающие при облучении рассматриваемых растворов. Были обнаружены аммиак и неорганический фосфат с малыми выходами ($G \simeq 0,1$), а также свободные пуриновые основания. Выходы последних несколько больше. На выход неорганического фосфата мало влияет присутствие кислорода, но он, по-видимому, несколько выше в атмосфере водорода. Наличие этих продуктов свидетельствует о том, что радикалы воздействуют как на азотсодержащие кольца, так и на сахаро-фосфатный скелет молекулы. Как следует из описанных в предыдущей главе исследований эффектов радиации на простые алкилфосфаты, образование фосфатов обусловлено не просто гидролизом, а окислением до ацетилфосфата, который уже затем гидролизуетса самопроизвольно. В соответствии с этим Вейс считает, что постэффект в процессе деполимеризации вызван медленным гидролизом неустойчивых фосфатных групп, возникающих в результате окисления. Вероятно, эта интерпретация подтверждается, по крайней мере частично, исследованиями действия излучения на растворы пурин- и пиримидинрибонуклеотида (мономерные единицы, состоящие из фосфата сахара с присоединенным азотсодержащим кольцом, образующиеся при полном гидролизе РНК) [50]. В этом случае выделение фосфата, как и следовало ожидать, продолжается и после прекращения облучения, а выход больше в присутствии кислорода, чем в его отсутствие.

По-видимому, постэффект в процессе деполимеризации ДНК происходит лишь в присутствии кислорода. Литературные данные об этом эффекте весьма запутаны. Все же, после того как было обнаружено, что в отсутствие неорганической соли частично деструктированные молекулы имеют тенденцию удерживаться вместе за счет физических сил, обуславливая тем самым более высокие значения вязкости, чем соответствующие истинным молекулярным весам, очевидно, все становится на свои места. Если после облучения добавить 0,1 *M* NaCl, то вязкость раствора,

облученного в отсутствие кислорода, сразу же принимает свое конечное значение. Первоначально в растворе, облученном в присутствии кислорода, наблюдается меньшее снижение вязкости; однако затем она достигает такого же конечного значения, как и в другом растворе [51]. Поскольку общая степень дефосфорилирования за счет окисления должна быть выше в присутствии кислорода, невозможно достоверно объяснить, почему конечное значение степени деполимеризации является одинаковым независимо от того, присутствует кислород в растворе или нет.

В результате изящных экспериментов Пикокка и сотр. [52, 53] механизм разрыва цепей в настоящее время, по-видимому, установлен. Эти авторы, во-первых, нашли, что молекулярный вес деструктированного продукта, определенный на основе вискозиметрических измерений при использовании правильной теории, хорошо соответствует молекулярному весу, рассчитанному из величины светорассеяния. Во-вторых, они показали, что величина, обратная молекулярному весу, которая должна быть пропорциональна числу разорванных цепей, увеличивается пропорционально не дозе γ -излучения, полученной раствором, а квадрату дозы. Это говорит о том, что, как и следовало ожидать, для полного разрушения необходимо разорвать обе цепи. Разрыв цепи в одной нити молекулы недостаточен для этого, поскольку молекула еще будет сохраняться как целое за счет водородных связей между двумя нитями. Чтобы молекула разрушилась, должен произойти еще один разрыв в соответствующей точке другой нити. При нагревании водородная связь, соединяющая обе нити, разрушается. Поэтому одиночные разрывы будут проявляться в уменьшении молекулярного веса после нагревания. В соответствии с этим было найдено, что нагревание вызывает сравнительно большее уменьшение молекулярного веса при более высоких дозах. Было также обнаружено, что разрыв связей в главной цепи включает разрушение значительно большего количества водородных связей, соединяющих основания. Этого и следовало ожидать, поскольку структурные нарушения происходят поблизости от места разрыва.

Количество разрушенных водородных связей определялось по увеличению основности раствора, определяемой титрованием кислотой на холоду. Разрушение этих связей в ДНК другими способами сопровождается увеличением интенсивности поглощения света в ультрафиолетовой области. По мнению Пикокка, и при действии радиации возрастание интенсивности поглощения света растворами ДНК, отмеченное другими исследователями [54], также вызвано разрывом водородных связей. Учитывая зависимость выхода разрыва цепи от дозы и считая, что разрывы в двух цепях происходят беспорядочно и что для того, чтобы произошло разрушение молекулы, они должны быть локализованы в противоположных рибозных группах, Пикокк рассчитал значение G для индивидуальных разрывов. Оно оказалось равным 2,3.

Недавняя публикация Вейса и сотр. [55], по-видимому, в основном подтверждает интерпретацию Пикокка. При разрывах цепей образуются осколки с монофосфатэфирными связями на концах. Количество таких связей определено при использовании фермента \rightarrow монофосфоэстеразы. Было найдено, что выход таких групп равен 0,5. В результате полного анализа были определены количества разложившихся пуриновых и пиримидиновых оснований. Значения G разложения оснований были равны 0,33 для тимина, 0,25 для аденина, 0,23 для цитозина и 0,18 для гуанина. Таким образом, радикалы разлагают циклические основания и фосфат сахара с сопоставимыми выходами.

Батлер и сотр. [56, 57] исследовали радиационную деполимеризацию ДНК в твердом состоянии и в растворе во всем возможном диапазоне концентраций. При концентрациях ДНК от 1 до 100% ионизация в воде дает такой же эффект, как и ионизация в самой молекуле ДНК. Таким образом, в результате ионизации в молекуле ДНК, по-видимому, не может произойти какого-либо существенного разрушения всей структуры, а происходит разрыв лишь одной или двух связей. При низких концентрациях эффективность разрыва, рассчитанная на один акт ионизации, была ниже вследствие, вероятно, защиты примесями. Батлер [58] рассмотрел этот эффект, предполагая рекомбинацию радикалов в разбавленных растворах. Однако вряд ли можно считать, что она играет важную роль, так как было найдено, что эффект не зависит от мощности дозы в весьма широких пределах.

Очень интересное явление открыли Вейс и сотр. [55]. Оно состоит в том, что при облучении растворов препаратов нуклеопroteина, т. е. природного сочетания ДНК с протеином, компонент ДНК не подвергается воздействию радиации даже при дозах, которые достаточны для существенного разрушения ДНК, если она облучается одна. Когда растворы протеина и ДНК были приготовлены отдельно и затем смешаны, была обнаружена лишь частичная защита ДНК. Таким образом, ДНК в природном состоянии, по-видимому, полностью защищена от воздействия радикалов извне окружающей оболочкой из молекул протеина. Это наблюдение делает весьма сомнительным использование результатов радиационных исследований, выполненных с препаратами чистой ДНК, для интерпретации эффектов в биологических системах.

ПРИМЕНЕНИЕ В РАДИОБИОЛОГИИ

Значительное число исследований в области радиационной химии растворов было предпринято с целью получить сведения о начальных стадиях в сложной цепи явлений, которые происходят при прохождении излучения через живую клетку. По-видимому, в настоящее время эта цель еще не достигнута. Радиобиологией не выяснены причины высокой чувствительности живых организмов к действию радиации. Доза, равная 500 ρ , может быть

смертельной для человека. Однако влияние такого количества излучения на обычные химические системы ничтожно и его невозможно обнаружить. Механизм действия излучения на разбавленные водные растворы более ясен, чем для чистых веществ. Все свободные радикалы, образующиеся из воды, взаимодействуют с любым растворенным веществом. Поскольку живые клетки состоят примерно на 85 % из воды, то этим, по-видимому, в некоторой степени можно объяснить чувствительность клеток к воздействию радиации. Однако в настоящее время этот подход не является многообещающим при объяснении их высокой чувствительности, так как оказалось, что почти все органические компоненты клетки реакционноспособны относительно радикалов, образующихся из воды, и что радикал, возникающий в клетке, не может перед реакцией очень далеко уйти от места своего образования [59].

Поллард и представители его школы [60] показали, что многие ферменты и другие биологически важные высокомолекулярные соединения обладают исключительно высокой чувствительностью к действию радиации при облучении их в совершенно сухом состоянии. Во многих случаях единственный акт ионизации, происходящий где-либо в молекуле фермента, достаточен, чтобы нарушить его биологические функции. Поскольку ионизация должна проявляться в разрыве лишь двух или трех химических связей из тысячи имеющихся в молекуле, то это явление весьма удивительно и его нельзя разумно объяснить на основе строения и функций различных частей молекулы фермента. В связи с этим Фрайк и Платцман [61] выдвинули интересную гипотезу. Они отметили, что ученые обращали внимание в основном на возбуждение движущейся заряженной частицей электронных систем молекул, находящихся на пути частицы или поблизости от него. Однако движущийся заряд должен также воздействовать на диполи, размещенные на больших расстояниях от трека частицы. Сила такого воздействия, очевидно, меньше. Однако эти диполи связаны менее прочно, чем электроны в молекуле. Поэтому они имеют тенденцию к значительной дезориентации при прохождении заряженной частицы. В водных биологических системах этот эффект можно рассматривать как эффект разрыва водородных связей. В чистой воде или вообще в низкомолекулярных системах водородные связи образуются или разрываются обратно, поэтому эффект нельзя обнаружить. Однако в молекуле протеина или нуклеиновой кислоты разрыв нескольких водородных связей может привести к полному разворачиванию молекулы. В результате этого она становится денатурированной и может потерять свою биологическую эффективность. Трудно сказать, является ли этот механизм истинным или нет. Однако чувствительность сухих препаратов протеина и нуклеиновой кислоты к действию радиации есть бесспорный факт, и его нужно объяснить.

В последние годы обстоятельно изучается физиологическое действие на живые организмы малых доз. Наиболее важные

эффекты обусловлены, по-видимому, нарушением механизма генетического процесса в клетке. При наблюдении процесса деления клетки под микроскопом это часто проявляется в аномальных разрывах хромосом. Такие разрывы приводят к образованию мутаций, которые обычно вызывают смерть клетки. Вероятно, происходят и другие мутации в результате изменения внутренней структуры хромосом, не сопровождающегося видимым разрывом. Разрушение хромосом вряд ли можно рассматривать как непосредственный результат акта ионизации. Сама хромосома представляет собой большой «шнур» из 80 или более молекулярных нитей. При разрушении все эти нити должны разрываться. Непосредственный же результат акта ионизации заключается в разрыве самое большее двух или трех нитей. Значит, разрушение всей молекулы обусловлено каким-то другим процессом.

В полной теории радиобиологического действия излучения, вероятно, должно быть точно установлено, какая начальная химическая реакция протекает, где она происходит и каким образом эта одна неступенчатая реакция обуславливает целую последовательность явлений, заканчивающихся гибелью клетки. Такая теория еще далеко не разработана. Было бы желательно получить больше сведений о детальном строении и функциях сверхвысокомолекулярных веществ, с которыми имеют дело в этой области.

Как мы могли видеть из большого числа работ, цитированных в этой книге, радиационные химики работают над решением многих проблем. Накапливаются факты о природе и распределении первичных реакционноспособных продуктов, образующихся при действии радиации, и о типе реакций, которые протекают при введении радикалов ОН и других свободных радикалов в органическую среду. Все эти сведения станут особенно ценными, когда будут точно разработаны специфические в химическом отношении отправные положения теории биологического действия излучения. С помощью радиационной химии вряд ли можно будет решить проблемы радиобиологии, но она сыграет важную роль в развитии этой отрасли науки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dale W. M., Meredith W. J. and Tweedie M. C. K. *Nature*, **151**, 280 (1943).
2. Weber E. N. and Schuler R. H. J. *Am. Chem. Soc.*, **74**, 4415 (1952).
3. Шехтман Я. Л. и Ратнер Т. Г. В кн.: «Труды I Всесоюзного совещания по радиационной химии». М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 106.
4. Ross D. A. and Hutchinson F. *Rad. Res.*, **7**, 446 (1957).
5. Augustine L. *Rad. Res.*, **10**, 89 (1959).
6. Dale W. M. *Biochem. J.*, **34**, 1367 (1940).
7. Dale W. M. *Biochem. J.*, **36**, 80 (1942).
8. Dale W. M., Davies J. V. and Meredith W. J. *Brit. J. Cancer*, **3**, 31 (1949).
9. Dale W. M., Gray L. H. and Meredith W. J. *Phil. Trans.*, **A242**, 33 (1949).

10. Dale W. M., Davies J. V., Gilbert C. W., Keene J. P. and Gray L. H. *Biochem. J.*, **15**, 268 (1952).
11. Forssberg A. *Acta Radiol.*, **27**, 281 (1946).
12. Dale W. M. and Russell C. *Biochem. J.*, **62**, 50 (1956); *Nature*, **175**, 33 (1955); *J. chim. phys.*, **52**, 620 (1955).
13. Bonet-Maury P. and Patti F. *J. chim. phys.*, **52**, 616 (1955).
14. Barron E. S. G., Dickman S., Muntz J. A. and Singer T. P. *J. Gen. Physiol.*, **32**, 537 (1949).
15. Barron E. S. G. and Dickman S. *J. Gen. Physiol.*, **32**, 595 (1949).
16. Barron E. S. G. and Johnson P. *Arch. Biochem. and Biophys.*, **48**, 149 (1954).
17. Lange R., Pihl A. and Eldjarn L. *Int. J. Rad. Biol.*, **1**, 73 (1959).
18. McDonald M. R. *J. Gen. Physiol.*, **38**, 93, 581 (1954).
19. Holmes B., Collinson E. and Dainton F. S. *Nature*, **165**, 267 (1950).
20. McDonald M. R. and Moore E. C. *Rad. Res.*, **2**, 426 (1955).
21. Anderson R. S. *Brit. J. Radiol.*, **27**, 56 (1954); *Rad. Res.*, **1**, 125 (1954).
22. McDonald M. R. *Brit. J. Radiol.*, **27**, 62 (1954).
23. Moore E. C. and McDonald M. R. *Rad. Res.*, **3**, 38 (1955).
24. Aronson D., Mee L. and Smith C. *Progress in Radiobiology* Oliver Boyd, Edinburgh, Scotland (1955), p. 61.
25. Okada S. *Arch. Biochem. and Biophys.*, **67**, 95, 102, 113 (1957).
26. Arnow L. E. *J. Biol. Chem.*, **110**, 43 (1935).
27. Fricke H. *J. Phys. Chem.*, **56**, 789 (1952).
28. Fricke H., Landmann W., Leone C. and Vincent J. *J. Phys. Chem.*, **63**, 932 (1959).
29. Leone C. A. *J. Immunol.*, **85**, 107 (1960).
30. Engelhard H. *Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva (1958), **22**, 499.
31. Barron E. S. G., Ambrose J. and Johnson P. *Rad. Res.*, **2**, 145 (1955).
32. Павловская Т. Е. и Пасынский А. Г. В кн.: «Труды I Всесоюзного совещания по радиационной химии». М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 177.
33. Carroll W. R., Mitchell E. R. and Callanan M. J. *Arch. Biochem. and Biophys.*, **39**, 232 (1952).
34. Barron E. S. G. and Finkelstein P. *Arch. Biochem. and Biophys.*, **41**, 212 (1952).
35. Scheraga H. A. and Nims L. F. *Arch. Biochem. and Biophys.*, **36**, 336 (1952).
36. Koenig V. L. and Perrings J. D. *Arch. Biochem. and Biophys.*, **38**, 105 (1952).
37. Fricke H. and Peterson B. W. *Am. J. Roentgenol. Radium Therapy*, **17**, 611 (1927).
38. Barron E. S. G. and Johnson P. *Rad. Res.*, **5**, 290 (1956).
39. Ranadive N. S. and Sahasrabudhe M. B. *Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva **22**, 479 (1958).
40. Laser H. *Nature*, **176**, 361 (1955).
41. Jayko M. E., Weeks B. M. and Garrison W. M. *Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva, **22**, 488 (1958).
42. Bennett W. and Garrison W. M. *Nature*, **183**, 889 (1959).
43. Taylor B., Greenstein J. P. and Hollaender A. *Science*, **105**, 263 (1947); *Arch. Biochem.*, **16**, 19 (1948).
44. Limperos G. and Mosher W. A. *Am. J. Roentgenol. Radium Therapy*, **63**, 681 (1950).
45. Smith D. B. and Butler G. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 258 (1951).
46. Butler J. A. V. and Conway B. E. *J. Chem. Soc.*, 1950, 3418.
47. Conway B. E., Gilbert L. and Butler J. A. V. *J. Chem. Soc.*, 3421 (1950).
48. Conway B. E. and Butler J. A. V. *J. Chem. Soc.*, 834 (1952).
49. Scholes G. and Weiss J. *Biochem. J.*, **53**, 567 (1953); **56**, 65 (1954).

50. Daniels M., Scholes G. and Weiss J. J. Chem. Soc., 3771 (1956).
 51. Daniels M., Scholes G., Weiss J. and Wheeler C. M. J. Chem. Soc., 226 (1957).
 52. Cox R. A., Overend W. G., Peacocke A. R. and Wilson S. Proc. Roy. Soc., **B149**, 511 (1958).
 53. Peacocke A. R. and Preston B. N. J. Polymer Sci., **31**, 1 (1958).
 54. Рыкина Т. Н. В кн.: «Труды I Всесоюзного совещания по радиационной химии». М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 193.
 55. Emmerson P., Scholes G., Thomson D. H., Ward J. F. and Weiss J. Nature, **187**, 319 (1960).
 56. Shooter K. V., Pain R. H. and Butler J. A. V. Biochim. et Biophys. Acta, **20**, 497 (1956).
 57. Butler J. A. V., Pain R. H., Robins A. B. and Rotblat J. Proc. Roy. Soc., **B149**, 12 (1958).
 58. Butler J. A. V. Rad. Res. Suppl., **1**, 403 (1959).
 59. Hutchinson F. Rad. Res., **7**, 473 (1957).
 60. Pollard E. and Setlow R. Ann. N. Y. Acad. Sci., **59**, 469 (1955).
 61. Franck J. and Platzman R. L. in Rad. Biol., **1**, 250 (1954); ed. by A. Hollaender (McGraw-Hill Book Co., Inc., N. Y.).
-

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автовосстановление альфа-излучателей 107
- Акриламид
 - Влияние на выходы разложения воды 66, 140
 - Полимеризация 139
- Акрилонитрил 138
- «Активированная» вода 29
- Акцептирование
 - Влияние на молекулярные выходы 31, 64
 - Эффект ЛПЭ 68
- Аланин 131
- Алгиновая кислота 173
- Алкилфосфаты 157
- Альфа-лучи
 - Автовосстановление излучателей 107
 - Источники 20, 22
 - Потеря энергии 13, 14
 - Радикальные реакции в треках 55
 - Разложение воды 54
- Аминокислоты 131, 153
- Амины 161
- Аммиак, окисление 116
- Апельсиновый сок, консервирование 153
- Арсенит 109
- Аскорбиновая кислота 153
- Атом Н
 - Выход (см. выходы разложения воды)
 - Два вида атомов Н 86, 129
 - Окислительные реакции 40, 110
 - Природа 32, 86, 129
- Ацетилен 148
- Ацетон 158
- Бензойная кислота 151
- Бензол (растворы в воде) 133
- Бензохинон 137
 - С метанолом и ионами железа (III) 144
- Бикарбонат-ион 107
- Бихромат-ион 44, 103
- Бромид-ион
 - Влияние на выходы разложения воды 64
- Радиолиз растворов 112
- Эффект в растворах, содержащих кислород 46
- Винилпирролидон 140
- Влияние интенсивности 35
 - При радиоллизе воды 100
- Вода
 - Очистка 23
 - Радиолиз 79
 - Влияние интенсивности 100
 - Под действием альфа-лучей 54, 96
 - Реакции продуктов разложения 80
 - Стационарные концентрации продуктов разложения 92
- Водородные связи, разрыв 193
- Возбуждение воды 33
- Восстановители 108
- Выход водорода (см. Выходы разложения воды)
- Выходы разложения воды
 - Влияние заряда движущейся частицы 57
 - Влияние ЛПЭ 54
 - Влияние ЛПЭ на наблюдаемые выходы 69
 - Влияние рН 48, 49
 - Вычисление 75
 - Диффузионная теория 70
 - Для альфа-лучей 59
 - Для гамма-лучей 46, 51, 52
 - Зависимость от ЛПЭ 59
 - Изотопный эффект 52, 140
 - Материальный баланс 38, 56
 - Обозначения 30, 34
 - Определение 31, 37
 - С использованием H_2O^{18} 52
 - С помощью акриламида 140
 - С помощью растворов железа (II) и церия (IV) 39
 - С помощью растворов железа (III) и органического соединения 141
 - С помощью растворов водорода и смесей кислорода с водородом 49

- С помощью растворов муравьиной кислоты, железа (III) и меди (II) 144
- С помощью растворов муравьиной кислоты и кислорода 50, 125
- С помощью растворов солей ванадия 46
- С помощью растворов щавелевой кислоты 149
- С помощью растворов этанола и кислорода 50, 155
- Температурный коэффициент 52
- Гамма-лучи 5
 - Источники 17
- Гелеобразование в растворах полимеров 170
- Гемоглобин 187
- Генератор Ван де Граафа 18
- Гетерогенные системы 119
- Гидразин 114
- Гидроксилламин 115
- Гидроксильный радикал (см. Радикал ОН)
- Гидрохиноны 136
- Гликолевая кислота 129
- Глицин 131
- Глюкоза 159
- Двуокись углерода 107
- Дезоксирибонуклеаза 184
- Дезоксирибонуклеиновая кислота (см. ДНК)
- Дейтоны, потеря энергии 13, 15
- Декстран 160
- Дельта-лучи 11
- Деструкция полимеров 169
- Дифсофопиридиннуклеотид (см. ДПН)
- Диффузия радикалов 30
 - Расчеты 75
 - Уравнения диффузии 70
- ДНК 189
- Доза
 - Единицы 11
 - Определение 24
- Дозиметрия 24
 - В ядерных реакторах 24
- Дозиметры
 - Калориметрический 24
 - Лейкотриарилметановый 176
 - Медно-ферросульфатный 27
 - Растворы красителей 174
 - Трихлорэтиленовый 167
 - Фрике (ферросульфатный) 25
 - Выходы для гамма- и рентгеновых лучей 26
 - Выходы для реакции В (n, α) и Li (n, α) 22
 - Коэффициент экстинкции 25, 26
 - Хининовый 27
- Хлораль-гидратный 167
- Цериновый 27
- Щавелевая кислота 149
- ДПН, восстановление 163
- Единицы радиационные 11
- Зависимость молекулярных выходов от корня кубического из концентрации 65, 66
- Защита
 - Водорода 38
 - ДНК протеином 193
 - Инертными твердыми телами 119
 - Серосодержащими соединениями 165, 182
 - Теория 179
 - Энзимов 181
- Золи графита 117
- Золи золота 118
- Изолированные пары радикалов 63
- Иминосоединения
 - При радиоллизе аминов 162
 - При радиоллизе глицина 131
 - При радиоллизе протеинов 188
- Индигокармин 175
- Иодат-ион 105
- Иодид-ион
 - Влияние на выходы разложения воды 65
 - Радиоллиз растворов 112
- Ион железа (II)
 - Окисление 39
 - Влияние ЛПЭ 57, 58
 - Влияние органических соединений 41, 142
 - Влияние pH 48
 - Влияние хлорид-иона 42, 49
 - В 5N серной кислоте 143
 - При низких концентрациях 42
 - Реакция с бензолом 135
 - Реакция с муравьиной кислотой 141
 - Реакция с органическим соединением 142
- Ион железа (III)
 - Влияние на выходы разложения воды 66
 - Коэффициент экстинкции 25, 26
 - Реакции с органическими радикалами 140
 - Реакции с органическими соединениями 143
- Ион кобальта (III) 44, 103
- Ион меди (II)
 - Влияние на выходы разложения воды 64
 - Добавка к дозиметру Фрике 27
 - Реакции в органических растворах 144
- Ион олова (II) 111
- Ион-радикал H_2^+ 32, 40, 41

- Ион таллия (I)
 Влияние на восстановление церия (IV) 44, 59
 Влияние на выходы разложения воды 65, 67
 Ион таллия (III) 44, 103
 Ион урана (IV) 113
 Ион церия (IV)
 Восстановление 43, 103
 Максимальный выход при промежуточных значениях ЛПЭ 62
 Эффект ЛПЭ 57, 58
 Эффект таллия (I) 44, 59
 Обмен с ионом церия (III) 44
 «Истинный» коэффициент поглощения 7
 Источники излучения 17
 Карбоксипептидаза 182
 Картина облученной воды 14
 Каталаза 183
 Кетоны 157
 Кинетика
 Дезактивации больших молекул 178
 Влияние примесей 179
 Радиолиза воды 82
 Общее рассмотрение 91
 Реакций в простых растворах 33
 Кислород
 Восстановление 45, 51, 61, 95
 Образование из перекиси водорода 30, 97
 Кобальта-60 источники излучения 17
 Коллоидные растворы 117
 Комптона эффект 7
 Концевых групп сшивание 171
 Концентрационный эффект
 Влияние концентрации на выходы радиолиза 35
 Влияние концентрации на выходы разложения воды 64
 В растворах энзимов 185
 При разложении аминокислот 154
 Корреляция распределения Н и ОН 63, 77
 Кортизон 161
 Косвенное действие, определение понятия 29
 Коэффициенты поглощения 6
 Красители, растворы 174
 Кинетика радиолиза 179
 Линейная передача энергии (см. ЛПЭ)
 Линейное дифференциальное уравнение 94
 Линейный ускоритель 19
 Литий, реакция с нейтронами 22
 Логарифмический закон дезактивации 179
- ЛПЭ 8
 Альфа-лучей 13, 14
 Влияние на акцептирование радикалов 68
 Влияние на выходы разложения воды 54
 Влияние на реакции церия (IV) и железа (II) 57—59
 Дейтонов 13, 14
 Минимальное значение 9
 Протонов 13, 14
 Электронов 8—10
 Масляная кислота 149
 Материальный баланс (см. Выходы разложения воды)
 Метан 147
 Метанол, реакция с железом (II) 144
 Метиленовый голубой 174, 180
 Метилметакрилат 140
 Метод вращающегося сектора 100
 Миндальная кислота 152
 Молекулярные выходы (см. Выходы разложения воды)
 Молочная кислота 151
 Муравьиная кислота 122
 Реакция с ионом железа (II) 141
 Недовозбужденные электроны 123
 Нейтроны
 Быстрые 14
 Тепловые, реакции 21
 Никотиновая кислота 163
 Нитрат-ион
 Влияние на выходы разложения воды 66
 Восстановление 104
 Нитрит-ион
 Влияние на выходы разложения воды 64
 Окисление 108
 Нитробензол 163
 Нуклеиновая кислота 189
 Образование пар 7
 Окислители, их восстановление 44, 103
 Окись углерода
 Из муравьиной кислоты 123
 Реакции 117
 Оксидаза аминокислоты 181
 Оксихинолин 157
 Осколки деления 21
 Очистка воды 23
 Пепсин 184
 Перекись водорода
 Образование, в системе органическое соединение % O_2 50
 — из $H_2 + O_2$ 49, 88, 94
 — , из воды под действием альфа-лучей 97, 98
 , из O_2 45, 51

- , увеличение выхода в присутствии твердых тел 120
- Разложение 106
- Реакция с водородом 80, 89
- Реакция с муравьиной кислотой 122, 123
- Переноса заряда эффект 20
- Перманганат 103
- Персульфат 106
- Перхлорат 105
- Полимеризация 138
- Потеря энергии (см. также ЛПЭ)
 - В отдельных актах 11
 - Тяжелыми частицами 12
 - Электронами 7
- Пропионовая кислота 149
- Протеины
 - Денатурация 186, 193
 - Окисление 188
 - Разрушение аминокислот в них 187
- Протоны, потеря энергии 13
- Прямое действие
 - На нитрат-ион 104
 - На уксусную кислоту 128
- Пучки частиц
 - Измерение 19, 20
 - Источники 18
- Рад (единица дозы) 12
- Радикал HO_2
 - В результате реакции $\text{H} + \text{O}_2$ 39, 45
 - Из треков альфа-лучей 56
 - При окислении муравьиной кислоты 50
 - Равновесие с иодид-ионом 113
 - Реакция с ионом железа (II) 39
 - Реакция с тетранитрометаном 164
 - Рекомбинация, скорость 100
- Радикал OH
 - Выход (см. Выходы разложения воды)
 - Как восстановитель 104
 - Реакция с водородом и перекисью водорода 90
 - Реакция с ДНК 190
 - Реакция с хлорид-ионом 66
 - Реакции с ферментами 184
 - Строение 32
- Радикалы
 - Диффузия 31, 70
 - Концентрация 34
 - Начальное распределение 63, 77
 - Определение 35
 - Строение 32
- Радикальные выходы (см. Выходы разложения воды)
- Радиобиология и радиационная химия 192
- Растворы полимеров 169
- Рацемизация миндальной кислоты 152
- Реакция бора с нейтронами 22
- Радиолит воды под действием продуктов этой реакции 95
- Рекомбинация радикалов
 - Абсолютные скорости 100
 - При диффузии 71
- Рентген (единица дозы) 11
- Рентгеновые лучи 6
- Семихиноны 136
- Серин 154
- Серная кислота 106
- Сероводород 117
- Синхротрон 18
- Спирты 155
 - Шестиосновные 160
- Стероиды 160
- Сульфгидрильные соединения 165
- Сульфгидрильные ферменты 183
- Сшивание полимеров 169
- Твердые частицы, влияние на выходы 119
- Теллуристая кислота 110
- «Теория H» 83
- Тепловая колонна 22
- Тетранитрометан 164
- Тиомочевина 166
- Тионин 175
- Тирозин 154
- Тормозная способность (см. ЛПЭ)
- Трипсин 184
- Тяжелая вода, выходы разложения 52, 140
- Углеводы 159
- Уксусная кислота 127, 130
- Фенол
 - Радиационный синтез 135
 - Радиолит 157
- Ферроцианид-ион 111
- Фибриноген 187
- Флуоресцеин 175
- Фосфаты, органические 157, 158
- Фосфит 110
- Фрике дозиметр (см. Дозиметры)
- Химотрипсин 184
- Хлораль-гидрат 167
- Хлорбензол 169
- Хлорид-ион
 - Влияние на выходы разложения воды 66
 - Влияние на окисление железа (II) 49
 - Реакция с OH 66
- Хлороформ 168
- Хлоруксусная кислота 128
- Хлорфеноловый красный 180
- Холестерин 160
- Цепные реакции 35
 - Водород + перекись водорода 80, 81

- Муравьиная кислота + железо (II) 141
Муравьиная кислота + H_2O_2 122
Оксалат ртути (II) 151
Полимеризация 138
Разложение муравьиной кислоты 125
Тиомочевина + кислород 166
Трихлорэтилен + кислород 167
Уран (IV) + кислород 114
Фосфит + кислород 110, 111
Хлораль-гидрат 167
Хлороформ + кислород 168
Цистеин + кислород 165
Этилен + кислород 148
Циклогексан 147
Циклогексанон 158, 159
Циклотрон 19
Цистамин 166
Цистеин 165
Цистеин 165
Шпоры
 Акцептирование радикалов из них 64
- Определение понятия 11
Размеры 73
Щавелевая кислота 149
Эдгера реакция 150
Электроны
 Недовозбужденные 123
 Потеря энергии 7
 Сольватированные 32, 87, 129
 Рассеяние 10
Электрофоретическая подвижность 117
Энергия бета-лучей трития 10
Энзимы 181
 Влияние концентрации 184
 Выходы дезактивации, таблица 185
Этанол 155, 156
Этилен 148
Яблочная кислота 152
Ядерные реакторы 21
 Дозиметрия в ядерных реакторах 24
Янтарная кислота 128
Яффе приближение 71
Точность 75
-

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие к русскому изданию	3
Предисловие автора	4
Г л а в а I. Излучения: как рассеивается их энергия	5
Легкие излучения	—
Потеря энергии электронами в воде	7
Единицы измерения излучения	11
Тяжелые частицы	12
Картина облученной воды	14
<i>Литература</i>	16
Г л а в а II. Экспериментальные методы и дозиметрия	17
Источники излучения	—
Очистка воды	23
Дозиметрия	24
<i>Литература</i>	27
Г л а в а III. Теория свободных радикалов	29
Косвенное действие	—
Молекулярные и радикальные выходы	—
Реакционные схемы	31
Происхождение и строение радикалов	32
Реакционная кинетика	33
Цепные реакции	35
<i>Литература</i>	36
Г л а в а IV. Реакции, индуцированные γ-излучением в некоторых простых растворах. Величины молекулярных и радикальных выходов	37
Определения и обозначения	—
Выход водорода	38
Окисление ферросульфата: выход атомарного водорода	39
Восстановление сульфата окиси церия: выходы OH и H_2O_2	43
Восстановление кислорода	45
Ванадиевая система	46
Влияние концентрации кислоты	48
Выходы в нейтральном растворе	49
Влияние других параметров	52
<i>Литература</i>	—
Г л а в а V. Изменение молекулярных и радикальных выходов в зависимости от вида излучения и концентрации растворенного вещества	54
Данные по действию α -лучей	—
Выходы в системе железо—церий	57
Вычисление выходов разложения воды для различных ЛПЭ	59
Влияние акцепторов на выход молекулярных продуктов при действии γ -лучей	64
<i>Литература</i>	68

Глава VI. Количественная обработка радикально-диффузионной модели	70
Диффузионное уравнение	—
Радикальные и молекулярные выходы	73
Влияние ЛПЭ	74
Расчеты с помощью электронных вычислительных машин	75
Литература	78
Глава VII. Разложение воды при действии различных типов излучения	79
История вопроса	—
Реакции, протекающие в присутствии только двух из трех продуктов разложения	80
«Н'-теория»	83
Обобщение кинетики реакции разложения воды	91
Разложение чистой воды	95
Разложение воды при высоких мощностях дозы	98
Литература	101
Глава VIII. Растворы неорганических соединений	103
Окислители	—
Восстановители	108
Коллоидные и другие гетерогенные системы	117
Литература	120
Глава IX. Растворы простых органических соединений. Механизмы реакций	122
Муравьиная кислота	—
Уксусная кислота и замещенные уксусные кислоты	127
Глицин и аланин	131
Бензол	133
Хиноны и гидрохиноны	135
Полимеризация	138
Растворы органических соединений, содержащие соли железа	141
Литература	144
Глава X. Дальнейшее рассмотрение растворов органических соединений	147
Углеводороды	—
Кислоты	149
Аминокислоты	153
Спирты и фенолы	155
Эфиры и кетоны	157
Углеводы	159
Стероиды	160
Азотсодержащие соединения	161
Серосодержащие соединения	165
Хлорсодержащие соединения	167
Растворы полимеров	169
Красители	174
Литература	176
Глава XI. Растворы биологически важных больших молекул	178
Кинетика реакций	—
Растворы ферментов	181
Другие протенны	186
Нуклеиновая кислота	189
Применение в радиобиологии	192
Литература	194
Предметный указатель	197

А. О. Аллен
РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ ВОДЫ
И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Редактор *Г. М. Пчелинцева*
Переплет художника *М. К. Шевцова*
Техн. редактор *С. М. Попова*
Корректор *Н. В. Миронова*

Сдано в набор 2/I 1963 г. Подписано в печать
6/IV 1963 г. Бумага 60×90^{1/16}. Уч.-изд.
л. 13,36. Печ. л. 12,75. Заказ изд. № 907.

Тираж 4400 экз. Цена 1 р. 04 к.

Заказ тип. 1276

Госатомиздат, Москва, Центр, ул. Кирова, 18

Типография № 6 УЦБ и ПП Ленсовнархоза,
Ленинград, ул. Моисеенко, 10