



ХИМИЯ

Новое
в жизни,
науке,
технике

Подписная
научно-
популярная
серия

Издается
ежемесячно
с 1964 г.

А. М. Афанасьев

Е. П. Калязин

КОСВЕННАЯ ИОНИЗАЦИЯ ВЕЩЕСТВ

1989/10



Новое
в жизни,
науке,
технике

ХИМИЯ

Подписная
научно-
популярная
серия

10/1989

Издается
ежемесячно
с 1964 г.

**А. М. Афанасьев,
Е. П. Калязин**

КОСВЕННАЯ ИОНИЗАЦИЯ ВЕЩЕСТВ

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Глава I. Почему и как действует на вещество ионизирующее излучение	3
Глава II. Как изучают механизм радиолиза	11
Глава III. Как протекает радиолиз многокомпонентных систем	19
Литература	29



Издательство
«Знание»
Москва
1989

ББК 24
А 94

Авторы: Алексей Михайлович АФАНАСЬЕВ — кандидат химических наук, доцент Московского института приборостроения; Евгений Петрович КАЛЯЗИН — кандидат химических наук, старший научный сотрудник Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Редактор *Е. Р. ВОРОНЦОВА*

Афанасьев А. М., Калязин Е. П.

А 94 Косвенная ионизация веществ.— М.: Знание, 1989.— 32 с.— (Новое в жизни, науке, технике. Сер. «Химия»; № 10). ISBN 5-07-000968-0
15 к.

Воздействие косвенной ионизации следует считать одним из важнейших путей радиолитического разложения вещества, находящегося в смеси с другими веществами и подвергающегося вместе с ними воздействию ионизирующего излучения. В сложной совокупности процессов косвенной ионизации первичным актом является перенос электрона от молекул одного вещества к ионам другого. Эти процессы удастся исследовать пока только на простейших смесях органических веществ. Но изучение этих процессов открывает путь к пониманию всей сложной картины воздействия ионизирующего излучения на живые организмы и в космосе и на Земле.

1701000000

ББК 24

ISBN 5-07-000968-0

© Издательство «Знание», 1989 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Двадцатый век по праву можно назвать веком атомным. Широкое освоение атомной энергии, строительство атомных электростанций, морских атомоходов, использование энергии ионизирующих излучений для инициирования реакций химического синтеза и модификации полимеров, создание приборов с радиационными датчиками, медицинское применение радиоактивных изотопов и многое другое — все это сегодня полноправно вошло в нашу жизнь. Однако наряду с этим представление о радиации часто связывают лишь с ее губительным воздействием на все живое. Сам термин «радиация» вызывает отрицательные эмоции, что создает моральные барьеры для новых, нестандартных технических решений.

Становится очевидной необходимость популяризации современных научных представлений о положительных и отрицательных сторонах радиационных технологий, о физических и химических эффектах радиационного воздействия, о механизме реакций в облучаемых веществах.

Именно так приходится ставить столь непростую задачу, раскрыть сугубо специальные вопросы этой отрасли естествознания в доступной и понятной форме и в то же время не упростить их смысл. Это, действительно, трудная задача, тем более что речь идет о сложной биографии радиационно-химических процессов, начиная с первичных физико-химических стадий появления короткоживущих активных частиц и кончая фазой образования стабильных продуктов радиолиза.

Одной из характерных особенностей воздействия излучения на молекулу является отрыв электрона, ионизация молекулы, в результате чего нарушаются химические связи, происходит разруше-

ние молекулы. Такие процессы идут как в массе вещества, так и в разбавленных растворах. Они присущи различным агрегатным состояниям вещества. Причем одним из основных процессов в цепочке событий является косвенная ионизация, под которой подразумеваются не просто процессы передачи заряда между двумя частицами, а вся совокупность реакций, где передача заряда является лишь начальным звеном. Поэтому, по существу, необходимо рассматривать все физико-химические стадии радиолиза, обсуждать механизм и кинетику реакций, качественную и количественную характеристику процессов. Все это в целом дает полную картину радиолиза.

Учитывая то, что явление косвенной ионизации очень распространено в объектах изучения не только радиационной химии, но и радиационной биологии, радиационной физики, можно с уверенностью сказать, что эта тема исследования привлечет внимание всех, кто интересуется проблемами современного естествознания.

Доктор химических наук
М. Ф. РОМАНЦЕВ

ГЛАВА I. ПОЧЕМУ И КАК ДЕЙСТВУЕТ НА ВЕЩЕСТВО ИОНИЗИРУЮЩЕЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Косвенная ионизация?

А заслуживает ли вообще ионизация, прямая ли, косвенная, целой брошюры в серии, включающей такие, несомненно, интересные темы, как тайны передачи и восприятия запахов, синтетическая пища и многое другое?

Заслуживает.

Среди многочисленных проблем, которые поставил перед наукой уходящий век, очень важен вопрос: как и почему излучения или радиация оказывают химическое действие?

В широком спектре излучений значительное место занимают те из них, которые способны вызывать ионизацию вещества. Ионизирующая радиация — это и космические лучи, и излучение, воз-

никающее при перестройке ядерных недр, и потоки частиц, разогнанных до больших энергий в ускорителях различной конструкции.

Ионизирующие излучения — радиация — есть постоянно действующий фактор во Вселенной и на Земле, хотя Хиросима и Чернобыль, Невада и Семипалатинск заметно усилили его значение. На радиационном фоне прошла химическая и биологическая эволюция. Действие ионизирующих излучений испытывает нынешняя жизнь на Земле, и особенно тогда, когда ее представители выходят в космос. Многочисленные изделия и материалы подвергаются мощным потокам радиации при выработке ядерной энергии. Возникла и быстро развивается радиационная технология производства материалов и изделий для многих отраслей промышленности, сельского хозяйства, медицины. Делает первые шаги и космическая технология, которая может включать, наряду с действием невесомости, глубокого вакуума, и радиационные воздействия. Существуют и другие области науки и техники, в которых вольно или невольно приходится иметь дело с ионизирующими излучениями. Многочисленные радиационные эффекты в веществе почти всегда включают химическое действие излучений, а спусковым механизмом этого действия является именно ионизация.

Если молекула испытывает со стороны летящей элементарной частицы удар достаточной силы, так что один из электронов покидает ее пределы, можно сказать, что в молекуле возникает дырка. Это прямая ионизация. Если же удар пришелся по одной молекуле, а его последствия спустя какое-то время сказались на другой, то это есть результат косвенной ионизации, когда вслед за прямой ионизацией происходит миграция дырки. Такая миграция может произойти в пределах одной молекулы. Но главное, в конденсированной среде миграция может переброситься на соседние молекулы, в том числе даже и на чужеродные. Тогда в результате прямой ионизации одной молекулы появляется другая косвенно ионизированная молекула. Следовательно, результатом косвенной ионизации является перераспределение энергии, поглощенной веществом, между ее

компонентами. Но огромное число реальных объектов в природе и технике относится как раз к конденсированным многокомпонентным системам, и при разработке стратегии защиты от радиации или усиления ее действия понимание механизмов перераспределения поглощенной энергии является ключом к решению проблемы.

Неизбежность химических превращений при прохождении ионизирующего излучения через вещество предопределена самой природой химической связи. Принято считать, что в любом стабильном веществе положительно заряженные ядра не разлетаются благодаря тому, что между ними располагаются отрицательно заряженные электроны. Прочность связи тем выше, чем выше вероятность пребывания внешних, валентных, электронов в пространстве между данными ядрами. Ясно, что если один электрон насильственно удаляется, как это случается при ионизации, то плотность электронного облака резко уменьшается. Это приводит к ослаблению некоторых связей в молекуле, и они могут разрываться. Однако разрыва может и не произойти, и одна из причин сохранения связи состоит в существовании механизма дырочной миграции: электронное облако в пределах одной или нескольких молекул при определенных условиях перетекает на дырку и тем самым устраняет ее.

Рассмотрим на примере одного соединения всю цепочку событий, которые приводят к химическим изменениям при прохождении излучения через вещество. В качестве примера возьмем простейший спирт — метанол. Наше рассмотрение будет чем-то напоминать документальный кинофильм, который мы станем прерывать очень часто и внимательно разглядывать «стоп-кадры». Только для того, чтобы охватить все важнейшие события, нам понадобится кинокамера с выдержкой каждого кадра чуть ли не до одной аттосекунды.

Но прежде рассмотрим исходную молекулу метанола до того, как на нее обрушилось излучение, т. е. произошло центральное событие — взаимодействие вещества с излучением. Структура электронных оболочек в данном случае такова (рис. 1): у атомов углерода и кисло-

рода имеются К-оболочки, на которых находится по паре электронов, расположенных очень близко к своему ядру и имеющих энергии связи с ним 290 и 538 эВ соответственно. Они практически не принимают участия в образовании химических связей. Химические связи обязаны своим существованием остальным семи парам электронов. Прочность связей этих пар с ядерным каркасом тоже существенно различна для каждой из них. Энергетические уровни электронов в молекуле можно представить такой наглядной моделью. Каждое ядро это как бы потенциальная яма — колодец, сужающийся книзу. На разной глубине каждого колодца находится пара шаров, символизирующих электронное облако. Диаметр этого шара соответствует дебройлевской длине волны электрона. Последняя зависит от скорости электрона, а скорость определяется его кинетической энергией при движении в атоме или молекуле. Кинетическую энергию можно рассчитать методами квантовой механики, а в последние десятилетия ее стали измерять методами электронной спектроскопии. Существует фундаментальная характеристика движения материальных систем, будь то частицы или звезды: кинетическая энергия тела, движущегося в поле притяжения на стационарной орбите, равна половине его потенциальной энергии. Для того чтобы компенсировать другую половину потенциальной энергии и вывести тело из поля притяжения, ему необходимо сообщить каким-то способом дополнительную энергию, численно равную его кинетической энергии. Применительно к электрону, движущемуся в кулоновском поле ядра, эта дополнительная энергия, делающая электрон

свободным, называется энергией или потенциалом ионизации.

Исходя из этой модели можно определить некоторые параметры исходного вещества, важные для понимания, а главное — количественной оценки результатов взаимодействия вещества с излучением. Так, для удаления различных электронов из молекулы метанола нужны разные величины энергии ионизации (табл. 1).

Как видно из приведенных данных, в число параметров облучаемого вещества включены характеристики электронов, входящих в его состав. Это не случайно. С точки зрения наблюдателя, который мог бы разместиться на частице излучения, вещество представляет собой пустоту, в которой изредка встречаются ядра, окутанные электронными облаками; самые плотные образованы К-электронами, более рыхлые — валентными электронами. Впрочем, электрон представляется облаком с точки зрения медленно движущегося наблюдателя; если же он будет двигаться в веществе с такой скоростью, что будет проходить молекулярные размеры за время, близкое к одной десятой фемтосекунды, то вместо электронных облаков он увидит отдельные электроны в той или иной точке относительно ядер. Именно с такой скоростью и перемещаются частицы ионизирующих излучений.

Теперь следует дать такое же схематическое описание другого участника событий, рассматриваемых в нашем фильме, — частицы ионизирующего излучения. Видов излучения фактически столько, сколько на сегодня известно элементарных частиц и даже существенно больше, поскольку ионизирующее излучение может состоять не только из элементарных частиц, но и из ядер практически всех элементов. Если учесть, что ядра могут нести еще и несколько электронов, т. е. быть полностью или частично ионизированными атомами и даже комбинацией атомов, то станет понятным, что виды ионизирующих излучений невозможно перечислить.

Тем не менее с точки зрения взаимодействия излучений с веществом можно воспользоваться одним параметром, свойственным любой частице, — длиной дебройлевской волны.

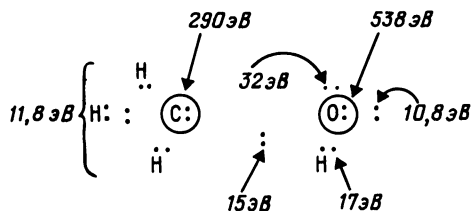


Рис. 1. Энергетическая характеристика электронов в молекуле метанола

Движение частицы данной массы (m) с определенной скоростью, т. е. с определенным количеством движения, или импульсом (p), соответствует некоторому периодическому процессу, обусловленному взаимодействием частицы с вакуумом (или, по старинной терминологии, с эфиром). Частица возмущает вакуум, порождая волну, которую сама же и поглощает. Длина волны, называемая дебройлевской, равна отношению постоянной Планка к импульсу (h/p). Эти длины соизмеримы с длинами волн фотонов или гамма-квантов, т. е. возмущений вакуума, распространяющихся независимо от какой-либо частицы, породившей данный фотон в одном из процессов, связанных с уменьшением потенциальной энергии в какой-то системе. Например, это происходит при падении электрона на орбиту, более близкую к ядру, или при перестройке ядра, связанной с его сжатием.

Рассмотрим теперь сложную цепь событий, называемую радиолизом, т. е. проследим за элементарными процессами радиолиза.

Каждый элементарный процесс порождает промежуточный продукт радиолиза.

Смена поколений промежуточных продуктов приводит в конце концов к новым молекулам — устойчивым конечным продуктам радиолиза.

Начнем с промежуточных продуктов так называемого нулевого поколения. Так можно назвать образования, каждое мгновение существования которых отличается от прошедшего и будущего. Представьте себе существо, которое в своей жизни успевает сделать только один вдох и выдох, и все. К тому же вдох у промежуточных продуктов нулевого поколения может быть и неполным.

Представим, что электрон, находящийся на данной орбите, оказался в поле действия пролетающей частицы ионизирующего излучения. Кинетическая энергия движущейся частицы начинает как бы перетекать в потенциальную энергию электрона, он увеличивает свое расстояние от ядра: орбита расширяется (вдох). Вслед за этим, возможно, в зависимости от стечения целого ряда обстоятельств, несколько дальнейших событий. Возмущающая частица уходит от данного электрона. Иногда при этом вся потенциальная энергия электрона возвращается частице: все вернулось к исходному состоянию, разве что частица изменит направление дальнейшего движения. Произойдет упругое рассеяние частицы на атомах или молекулах (это полный вдох и выдох). В другом случае выделяемая атомом или молекулой потенциальная энергия не успевает догнать частицу, и тогда эта энергия начинает жить самостоятельно в форме фотона — фотона тормозного излучения, или фотона радиационных потерь энергии излучения. При некоторых условиях тормозные фотоны, возникающие по соседству, могут слиться и образовать вспышку черенковского излучения. Но атом или молекула и в этом случае все равно возвращаются в исходное состояние (опять вдох — выдох).

Описанные события на орбите становятся возможными в силу того, что для электрона в атоме и молекуле разрешен лишь строго ограниченный законами квантования набор стационарных орбит. Если вдох расширит орбиту в точности до одной из разрешенных величин, то немедленного выдоха не последует, и возникает новое образование — электрон-

Таблица 1

**Энергетическая
характеристика электронов
в молекуле метанола**

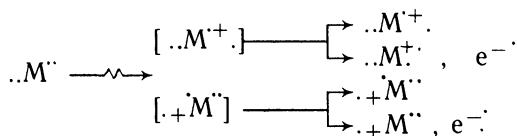
Положение электрона в молекуле	Потен- циал иони- зации, эВ	Средняя кинети- ческая энергия, мкэВ	Среднее время обраще- ния, фс	Условный радиус орбиты, пм
Неподелен- ная пара на атоме О	10,8	1,92	0,192	0,059
Обеспечение связи Н—С	11,8	—	—	—
Обеспечение связи С—О	15	2,33	—	0,050
Обеспечение связи О—Н	17	2,45	0,120	0,047
Неподелен- ная пара на атоме О (другая)	32	3,35	0,065	0,035
К-электроны атома С	290	10,1	0,0072	0,0115
К-электроны атома О	538	13,8	0,0030	0,0084

но-возбужденный атом или молекула. Это уже промежуточный продукт первого поколения. И еще один процесс, когда выдох не состоялся: частица излучения накачала в орбитальный электрон столько энергии, что он вышел за пределы действия сил притяжения ядра. Электрон стал свободным, а атом или молекула превратилась в дырку, или положительный ион.

Подытожим эту часть нашего фильма. По времени она составила период всего от одной до ста аттосекунд. Именно столько требуется ионизирующему электрону для пролета через атом, входящий в состав молекулы.

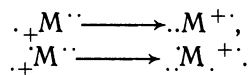
Все описанные события можно изобразить в символической форме. Для этого молекулу можно представить просто как носительницу пар электронов. Некоторые из них более прочно связаны с ядрами (электронная пара внизу $..M$), другие — менее (электронная пара вверху — M''). В некоторых случаях следует подчеркнуть наличие обеих пар ($..M''$ или $::M$).

Действие излучения обозначим стрелкой (\longrightarrow), место, откуда ушел электрон (дырку), — знаком плюса (+). Тогда рассмотренные явления можно представить так:

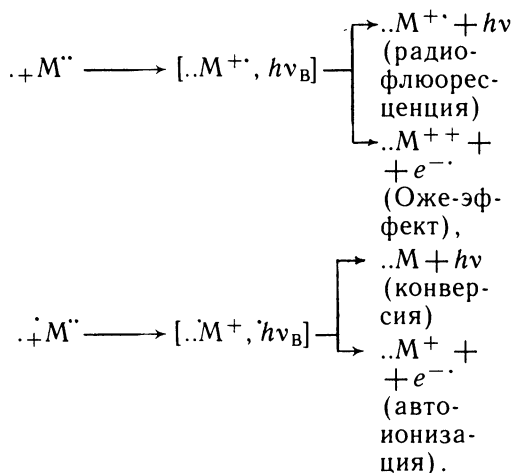


Следовательно, молекула исходного соединения через эфемерное образование нулевого поколения, отмеченного в схеме квадратными скобками, превращается в промежуточные продукты первого поколения, которые включают ионы и электронно-возбужденные молекулы. Эти частицы уже обладают определенным, хотя и коротким, временем жизни. Здесь можно было бы сделать первый стоп-кадр и внимательно рассмотреть их структуру. Но нас интересует дальнейшая судьба промежуточных продуктов первого поколения.

Удобно начать с тех частиц, у которых имеется одно общее свойство — возможность одного из «наружных» электронов проваливаться в образовавшуюся «внутреннюю» дырку:



Время, необходимое для совершения такого процесса, определяется высотой перепада энергии: $\Delta\tau \sim h/\Delta E$, т. е. чем выше ΔE , тем быстрее совершается переход. Результатом такого перехода мог бы быть виртуальный фотон, т. е. не настоящий фотон, а нечто обладающее его свойствами ($h\nu_v$). Иногда виртуальный фотон становится фотоном в обычном смысле ($h\nu$) и покидает пределы молекулы. Но часто его энергия потребляется тут же, на месте: она передается ближайшему электрону, и вместо фотона из преобразующейся дырки вылетает электрон. В символической форме такое «всплывание» дырки или процессы электронной релаксации возмущенных частиц вещества можно представить следующим образом:

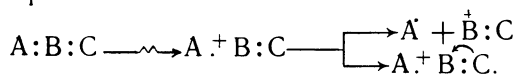


Таково в символической форме содержание очередной стадии радиолиза электронной релаксации.

В мире молекул важным временным интервалом является $\tau \sim 0,01-1$ пс — время, соответствующее частотам тепловых колебаний. Многие процессы электронной релаксации (с участием возбужденных ионов или молекул) совершаются раньше, чем произойдет колебание, и ядра можно считать покоящимися. При этом появляются промежуточные продукты второго поколения, которые имеют качественно тот же состав, что и в пер-

вом поколении, но обеднены сильно возбужденными частицами, зато обогащены двукратно ионизированными молекулами. Таковы персонажи следующего стоп-кадра. Однако при $\Delta E \sim 10-0,1$ эВ (и менее) с проэлектронной релаксацией конкурируют события, которые можно назвать процессами колебательной релаксации.

Результат колебательной релаксации образно можно проиллюстрировать такой картиной. Пусть молекула — это группа людей (каждый из них — атом), взявшихся за канат (связь между атомами), и пусть эта группа играет в перетягивание каната так, что противники то сходятся к центру, то разбегаются в противоположные стороны. Представим, что в этот момент какой-то злоумышленник (фотон или другая частица излучения) надрезал канат (вырвал один из электронов, осуществляющих химическую связь между атомами в молекуле). Тогда весьма вероятно, что группа распадется на две части в том месте, где случился надрез. Иной исход будет иметь описанный «террористический акт», если он произошел в момент, когда игроки сходились. В этом случае они могут успеть ликвидировать дефект связи, например: в месте разреза два игрока могут взяться за руки и некоторое время продолжать игру в том же духе, хотя, вероятно, спустя какое-то время система не выдержит. Таким образом, исход колебательной релаксации молекулы можно представить схематически следующим образом:



Эту запись можно расшифровать так: под действием частицы излучения смещается один из электронов, пары которых образуют связи в молекулы ABC. В первом случае момент удаления пришелся на время, когда атомы A и B находились в фазе расхождения в ходе непрерывных тепловых колебаний, и ионизированная молекула, ставшая после этого катион-радикалом, распалась на радикал A[•] и катион ⁺B:C. Во втором случае разрыв связи пришелся на фазу сближения атомов A и B; в результате у молекулы появились шансы так перераспределить электронную плотность,

что «бреешь», образованная в электронном облаке между этими атомами, частично закрылась. В этом случае катион-радикал может остаться жить на какое-то время, существенно превышающее период колебаний. Аналогичные рассуждения можно привести для случая, когда излучением удален электрон, осуществляющий связь B—C.

Более информативна при таком подходе другая краткая форма описания рассматриваемых событий. В дальнейшем будем изображать молекулу в виде RH (например, H—C₂H₅), если важно подчеркнуть связь H—C, и в виде RR (например, H₃C—C₂H₅), если необходимо указать на наличие связи C—C.

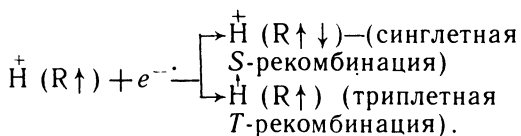
Молекулы распадаются на катионы R⁺ и радикалы R. Если же распада не произошло, первоначальный катион-радикал, сохраняющий в начальный момент геометрическую конфигурацию исходной молекулы, изменяет ее, принимая, например, структуру протонированного радикала (R) H⁺.

Если мы остановим наш условный фильм о лучевом поражении в этом месте, т. е. спустя 0,01—1 пс, то на третьем стоп-кадре появятся продукты третьего поколения: радикалы, катионы и перегруппировавшиеся катион-радикалы, главным образом протонированные. В паре с каждым ионом образовались электроны.

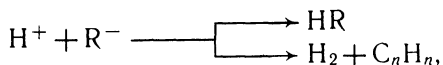
Следующие кадры покажут перевоплощения промежуточных продуктов в процессах нейтрализации электронов и положительных ионов. Направление реакций электрона с катион-радикалом определяется взаимной ориентацией спинов свободного электрона и неспаренного электрона. В подавляющем большинстве молекул, особенно органических, пары электронов, образующих химические связи, имеют антипараллельные спины ($\uparrow\downarrow$). Под действием частицы излучения один из электронов смещается, сохраняя свою ориентацию. Однако смещенный электрон, находясь на более высокой орбите или за пределами материнской молекулы, может переориентировать свой спин под действием магнитных полей, создаваемых неспаренными электронами (или магнитным полем, приложенным извне). Точно так же может изменить свою

ориентацию и несмещенный электрон. Наконец, электрон к катион-радикалу может подойти от чужой молекулы с параллельной или антипараллельной ориентацией.

В результате при нейтрализации возможны две ситуации:

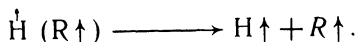


Здесь проявляется фундаментальное свойство электронов: будучи сближенными кулоновской силой притяжения при антипараллельной ориентации, они объединяются так, что возникает пара катион — анион (H^+ и R^-), а при параллельной ориентации — два радикала ($\text{H}\uparrow$ и $\text{R}\uparrow$). Судьба получившихся пар частиц различна. При синглетной рекомбинации возникает или исходная молекула, или молекулы продуктов радиолиза

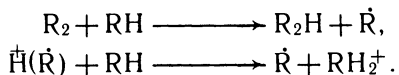
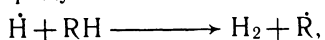


например, из C_2H_6 получится $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ и H_2 .

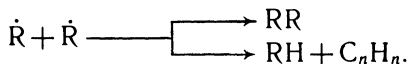
Триплетная рекомбинация дает два радикала, расходящихся друг от друга, или продукты четвертого поколения:



Эти события завершаются спустя 0,01—10 мкс (S -рекомбинация — к началу этого срока, а T -рекомбинация — к его концу). После этого на местах, где произошло взаимодействие исходных молекул с излучением, наша кинокамера зафиксирует радикалы, молекулы конечных продуктов, и кое-где остатки продуктов третьего поколения (катионы и электроны). Поведение этих персонажей будет существенно зависеть от давления газа. В космическом вакууме состав продуктов третьего и четвертого поколений, а также конечных продуктов законсервируется на века. При более высоком давлении продукты третьего поколения будут сталкиваться с молекулами исходного вещества и превращаться, пополняя четвертую и конечную группу продуктов:



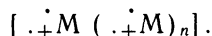
Наконец, при определенных условиях — достаточно большой концентрации радикалов — начнется последний акт этой многосерийной драмы из жизни молекулы, подвергшейся действию излучения:



Облучение вещества в жидком или твердом состоянии, особенно не индивидуального соединения, а сложной смеси веществ, из которых построены все тела окружающего нас мира, включая живые существа, имеет некоторые особенности в сравнении с теми событиями, которые были ранее описаны и которые относились главным образом к облучению газообразного индивидуального соединения.

Что нового в наш фильм внесет переход от газообразного состояния к жидкому (по-прежнему в случае индивидуального соединения)?

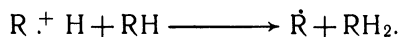
Различия начнутся уже на стадии появления продуктов нулевого поколения. Если в газовой фазе молекуле, сквозь которую проходит частица ионизирующего излучения, ничто не мешает расширить орбиту одного из своих электронов (т. е. сделать вдох), то в жидком состоянии молекулы тесно прилегают друг к другу, и для такого расширения молекуле придется сместить еще несколько электронов соседних молекул, т. е. вызвать электронную реорганизацию среды. В результате в качестве продуктов нулевого поколения выступает не единичная молекула, а сразу группа их, и главным действующим лицом среди продуктов нулевого и первого поколения является плазмон



На его образование расходуется несколько десятков электрон-вольт и более. Однако на стадии электронной релаксации вся эта энергия передается одному из электронов плазмона; последний автоионизируется с выбросом электрона и образованием молекулярного иона.

Следующее существенное различие проявляется на стадии колебательной

релаксации молекулярных ионов. В газовой фазе обычно большинство их распадается, что обнаруживается с помощью масс-спектрометра (основного прибора для наблюдения ионов). Масс-спектр какого-либо соединения — это набор большого числа ионов с массами, меньшей чем у исходной молекулы (имеется в виду масс-спектр низкого давления). В конденсированной фазе, для того чтобы два осколка — ион и радикал — разошлись друг от друга, они должны как бы растолкать соседние молекулы, а это далеко не всем удастся. Поэтому, как это видно из анализа конечных продуктов радиолиза, значительная часть ионизованных молекул сохраняет свой углеродный скелет. Лишь маленькие атомы водорода легко выходят из «клетки» создаваемой окружающими молекулами. Потому в твердом и жидком состояниях значительно больше выход нераспавшихся катион-радикалов. Правда, в конденсированном состоянии появляется еще один канал «утечки» катион-радикалов — это ион-молекулярные реакции, результатом которых являются радикалы и протонированные молекулы:

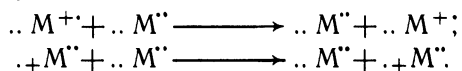


В этих реакциях переносится протон или атом водорода, значительно хуже переносятся более тяжелые частицы.

Здесь мы подошли к центральному для данной брошюры явлению косвенной ионизации.

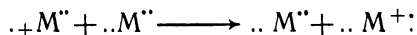
Итак, в конденсированной среде относительно больше, чем в газовой фазе, остается нераспавшихся ионизованных молекул, особенно в тех случаях, когда в их составе нет водородных атомов. Например, в молекулах пергалоидалканов (т. е. таких углеводородов, в которых все атомы водорода заменены атомами галогена — фтора, хлора, брома или йода. Эти нераспавшиеся молекулярные ионы (катион-радикалы) со всех сторон окружены молекулами, электроны которых как бы ощущают незаполненную вакансию на соседней молекуле, и один из них может переменить свое местоположение. Какой именно? Тот, которому для этого не потребуется менять величину своей полной энергии (складываю-

щейся из кинетической и потенциальной энергий):

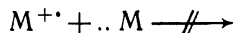


Это резонансные процессы.

В существенно меньшей степени идет процесс, требующий, чтобы электрон уменьшил свою полную энергию (а на это нужно какое-то время):

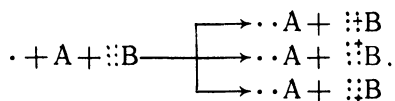


И вовсе не идет реакция, которая требует увеличения энергии электронов:



Записанные выше реакции — это и есть процессы косвенной ионизации: ион возникает не из той молекулы, которая подверглась прямой ионизации частицей излучения, а в результате взаимодействия с молекулярным ионом. В чистом веществе в результате этого процесса ничего существенного для дальнейшего не произошло: взамен одного иона возник другой, точно такой же. Произошла простая миграция заряда.

Иное дело, если облучается смесь веществ. Тогда косвенная ионизация становится одним из механизмов перераспределения поглощенной в смеси энергии между ее компонентами. При этом продукт косвенной ионизации будет отличаться от ионизации прямой. Например, в смеси, состоящей из молекул А и В, для молекулы $\cdot\cdot B$ при прямой ионизации было бы возможно образование молекулярных ионов $\cdot\cdot\cdot B$, $\cdot\cdot\cdot V$ и $\cdot\cdot\cdot V$. При косвенной же ионизации за счет взаимодействия с молекулярным ионом $\cdot + A$ реализуются не все ионы В:



Ион, образовавшийся в первой реакции в результате резонансного процесса, будет иметь наибольшую распространенность; ион, возникший во второй реакции, будет встречаться реже, а в третьей ион (и продукты, происходящие от него) не появится вовсе.

Таким образом, явление косвенной ионизации позволяет управлять с по-

мощью подбора состава смеси радиоли- тическим поведением соединения: вы- звать по преимуществу появление одних его ионов и устранить образование других.

ГЛАВА II. КАК ИЗУЧАЮТ МЕХАНИЗМ РАДИОЛИЗА

Впервые гипотеза о возможности кос- венной ионизации в конденсированных средах была высказана в начале 70-х годов и лишь позднее получила теорети- ческое обоснование. Эта идея родилась в результате исследования механизма радиационно-химических превращений в алифатических спиртах и в водно-спирто- вых смесях. Для того чтобы объяснить, каким образом авторы гипотезы пришли к мысли о возможности косвенной иони- зации молекул спиртов ионами воды, необходимо рассмотреть всю совокуп- ность процессов, протекающих при их ра- диолизе, и проанализировать влияние различных факторов на эти процессы.

При действии на алифатические спирт- ы ионизирующего излучения (рентге- новского излучения, гамма-лучей, уско- ренных электронов, смешанной радиации атомного реактора) в отсутствие специ- альных добавок или естественных приме- сей, которые могли бы проявлять ак- цепторные свойства (кислорода, карбо- нальных соединений), образуются раз- нообразные конечные продукты. Их ка- чественный и количественный состав за- висит от многих факторов: структуры и агрегатного состояния самого спирта, поглощенной дозы и характера излуче- ния, температуры давления. При наличии в спирте примесей состав продуктов ра- диолиза может изменяться. Это обстоя- тельство используется исследователями, которые целенаправленно вводят в облу- чаемые спирты специальные добавки (акцепторы тех или иных промежуточных продуктов), и по изменению состава ко- нечных продуктов делают выводы о ха- рактере химических процессов, протека- ющих при радиолизе спиртов. Другой ме- тод исследования, также очень широко распространенный в радиационной хи- мии, заключается в изучении природы, свойств и выходов промежуточных про-

дуктов радиолиза — радикалов, электро- нов, возбужденных молекул, ионов и ион- радикалов. Используемые для этой цели физико-химические методы весьма раз- но- образны (импульсный радиолиз с оптиче- ской регистрацией короткоживущих про- дуктов, методы измерения электропро- водности, методы электронного пара- магнитного резонанса, различные ва- рианты масс-спектрометрии).

При изучении качественного и коли- чественного состава продуктов радиоли- за спиртов необходимо учитывать, что накопление того или иного продукта возрастает линейно лишь в определенном интервале поглощенных доз. Радиацион- но-химические выходы продуктов, опре- деленные в этом интервале доз, называ- ются начальными (G°). Их величины измеряются числом частиц, образующих- ся на каждые 100 эВ поглощенной энергии. При более высоких дозах (не одинаковых для разных продуктов) ра- диационно-химические выходы становятся зависимыми от поглощенной дозы, что является результатом протекания побоч- ных процессов с их участием или с уча- стием их предшественников.

Основными конечными продуктами ра- диолиза насыщенного алифатического спирта $C_nH_{2n+1}OH$ являются водород, вицинальный гликоль $C_{2n}H_{4n}(OH)_2$, в дальнейшем обозначаемый $(ROH)_2$, кар- бонильное соединение $C_nH_{2n}O$, карбо- нильное соединение с меньшим числом атомов углерода, чем в исходной моле- куле спирта $C_nH_{2n}O$ ($n' < n$), насыщен- ные углеводороды C_nH_{2n+2} и $C_{(n-n')}H_{2(n-n')+2}$, вода H_2O . Побочными продуктами радиолиза являются оксид углерода, ненасыщенные углеводороды, гликоли, иные, чем $(ROH)_2$, спирты, эфиры, эпоксиды и некоторые другие (табл. 2). Такой многокомпонентный сос- тав продуктов радиолиза, который тем сложнее, чем больше молекулярная мас- са исходного спирта, затрудняет точное определение начальных выходов продук- тов, тем более что последнее должно осуществляться при низкой concentra- ции образующихся веществ. По этим причинам литературные данные по пол- ному составу продуктов радиолиза спирт- ов весьма противоречивы. Важной ко- личественной характеристикой являются радиационно-химические выходы разло-

жения соответствующего спирта $G(-ROH)$, рассчитанные на основе материального баланса, которые при всех оговорках все-таки позволяют сделать ряд важных выводов, касающихся механизма процессов, протекающих в спиртах при их радиоллизе.

Во-первых, основными процессами здесь следует признать дегидрогенизацию, дегидратацию, разрыв углерод-углеродных связей.

Во-вторых, относительная роль трех указанных процессов определяется прежде всего структурой спирта. Так, процесс дегидрогенизации наиболее выражен в метаноле и этаноле; с увеличением же длины алкильного радикала в молекуле спирта вероятность дегидрогенизации уменьшается. Еще более заметно

такое уменьшение при переходе от первичного спирта (метанола, этанола) к вторичному (изопропанолу) и далее к третичному (*трет*-бутанолу) или ненасыщенному (аллиловому) спирту.

Процесс дегидрогенизации спирта связан не только с отщеплением водорода, но и с одновременным образованием соответствующих продуктов — гликолей (преимущественно вицинальных) и карбонильных соединений с тем же числом атомов углерода, что и в исходных молекулах спирта. Первичные спирты преобразуются в соответствующие альдегиды (формальдегид из метанола, ацетальдегид из этанола), вторичные и третичные спирты — в кетоны (ацетон в изопропанол и *трет*-бутаноле). Выход гликолей уменьшается по мере удлинения

Т а б л и ц а 2

Состав конечных продуктов гамма-радиоллиза метанола и этанола (молекул/100 эВ) в зависимости от температуры и агрегатного состояния

Продукт	—196 °С*	20—25 °С**	200 °С**	230 °С**	20 °С***
Метанол					
H ₂	3,0	5,4	7,0	—	10,8
CH ₂ (OH)CH ₂ OH	2,9	3,65	5,3	6,4	3,1
HCHO	0,7	2,0	1,8	—	5,6
CH ₄	0,34	0,67	—	—	0,3
H ₂ O	—	0,67	—	—	0,3
CO	0,08	0,14	—	—	1,0
CH ₃ OCH ₃	—	0,25	0,32	—	—
CH ₃ CH ₂ OH	—	0,16	0,08	—	—
G(—ROH)	—	10,6	—	—	13,1
Этанол					
H ₂	4,3	5,8	4,5	6,5	10,8
CH ₃ CH(OH)CH(OH)CH ₃	0,85	2,1	3,2	3,3	1,2
CH ₃ CHO	2,6	3,7	1,3	1,3	4,2
HCHO	—	0,2	—	—	0,9
C ₂ H ₆	0,35	0,12	0,12	0,12	0,65
CH ₄	0,3	0,46	1,2	1,3	0,9
H ₂ O	—	0,5	—	—	—
CO	—	0,1	—	—	1,2
CH ₃ CH(OH)CH ₂ CH ₃	—	0,08	—	—	—
CH ₃ CH(OH)CH ₂ OH	—	0,13	—	—	0,16
CH ₃ CH(OH)CH ₂ CH ₂ OH	—	0,05	—	—	—
C ₂ H ₂	—	0,021	0,02	0,02	0,3
C ₂ H ₄	0,3	0,10	0,12	0,12	1,6
C ₃ H ₈	—	0,0056	0,004	0,004	—
C ₄ H ₀	—	0,0011	0,005	0,006	—
(C ₂ H ₅) ₂ O	0,07	—	—	—	0,07
G(—ROH)	—	9,3	10	10	11,0

* Твердое вещество.

** Жидкость.

*** Пары.

алкильного радикала. В еще большей степени это происходит по мере увеличения его разветвленности.

Тип радикала, иначе говоря, природа спирта (первичный, вторичный или третичный) играет важную роль и при разрыве углерод-углеродных связей в молекулах радиолизируемых спиртов. Конечными продуктами, образующимися при этом, являются преимущественно углеводороды с меньшим числом атомов С, чем в исходных молекулах спирта, и осколочные кислородсодержащие продукты — альдегиды, спирты и некоторые другие вещества. Сопоставление радиационно-химических выходов этих продуктов показывает, что при радиоллизе спиртов наиболее вероятным является разрыв связи $C-C_{\alpha}$, т. е. разрыв углеродной цепи у атома углерода, соседнего по отношению к гидроксильной группе, а поскольку доля таких связей от общего числа связей $C-C$ возрастает по мере увеличения разветвленности молекул спирта, то закономерным является и общее увеличение суммарного выхода осколочных продуктов при переходе от первичного спирта ко вторичному и далее к третичному спирту.

В-третьих, существенное значение при радиоллизе спиртов играют условия облучения — тип излучения и его характеристики (например, интенсивность потока ионизирующих частиц), температура, агрегатное состояние. Рассмотрим влияние двух последних факторов.

Сопоставление величин выходов разложения спиртов при их радиоллизе при одной и той же (комнатной) температуре, но в разных агрегатных состояниях показывает, что в паровой фазе выход разложения существенно выше, чем в жидкой фазе. Это в значительной степени связано с тем, что в паровой фазе отсутствует так называемый клеточный эффект, который в жидкой фазе приводит к регенерации молекул исходного спирта. В газообразной форме по сравнению с жидкой значительно возрастают выходы водорода, осколочных продуктов, в том числе и оксида углерода, но выходы вициальных гликолей $(ROH)_2$ уменьшаются.

Выходы конечных продуктов радиолиза спиртов меняются также и при переходе от облучения в жидком состоянии

к облучению в твердом, хотя интерпретация результатов осложняется здесь тем обстоятельством, что они относятся обычно к разным температурам (эффект агрегатного состояния маскируется температурным эффектом). Впрочем (см. табл. 2), различия в выходах большинства продуктов, равно как и в выходах разложения спиртов, найденных при облучении в твердой ($-196^{\circ}C$) и в жидкой фазах ($20-25^{\circ}C$), выражены гораздо слабее, чем при переходе от облучения в конденсированной фазе к облучению в паровой ($20^{\circ}C$).

Интересны результаты, полученные при изучении влияния температуры на качественный и количественный состав конечных продуктов радиолиза жидких спиртов. В низкотемпературной области (от -78 до $100^{\circ}C$) с ростом температуры выходы разложения спиртов возрастают незначительно, тогда как в области высоких температур ($150-230^{\circ}C$) обнаруживается резкое увеличение выходов продуктов и $G(-ROH)$, что свидетельствует о цепном характере протекающих процессов, прежде всего реакций, связанных с разрывом связей $C-C_{\alpha}$. Сопоставление результатов высокотемпературного радиолиза спиртов показывает, что устойчивость спиртов в отношении радиационно-термической деструкции уменьшается в ряду: (метанол и этанол) $>$ (пропанол и изопропанол) $>$ *трет*-бутанол.

Молекулы водорода, образующиеся при радиоллизе жидких спиртов, могут иметь различные предшественники, в том числе так называемые сольватированные электроны, а также атомы водорода. Кроме того, водород может возникать в результате распада возбужденных молекул спирта.

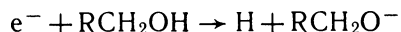
Образование сольватированных электронов при радиоллизе жидких спиртов впервые постулировалось в работах, относящихся к началу 60-х годов. Чуть позднее эта гипотеза получила экспериментальное подтверждение в опытах по импульсному радиолизу. В последующих работах были изучены оптические свойства сольватированных электронов в одноатомных и многоатомных спиртах, измерены их радиационно-химические выходы и их реакционная способность по отношению к различным веществам.

Сольватированные электроны обладают интенсивным оптическим поглощением в видимой и ближней инфракрасной областях. Максимум их оптического спектра в нормальных одноатомных спиртах C_1-C_6 лежит в диапазоне 625—680 нм, а в случае разветвленных спиртов смещается в более длинноволновую область (815 нм — в изопропанол, 1140 нм — в *трет*-бутанол). Это обстоятельство имеет большое значение, поскольку величина максимума оптического поглощения в спиртах в определенной степени отражает глубину ловушки электрона и, следовательно, его реакционную способность как в отношении самого спирта, так и в отношении различных примесей или добавленных акцепторов. Чем меньше длина волны, соответствующая максимуму оптического поглощения, тем глубже ловушка, тем ниже реакционная способность сольватированных электронов, что особенно проявляется в их реакциях с веществами, характеризующимися невысокой реакционной способностью. Следует, однако, подчеркнуть, что эта величина может служить мерой глубины ловушки лишь в качестве первого приближения. На реакционную способность сольватированных электронов влияют и другие факторы (вязкость растворителя, его диэлектрические характеристики, температура).

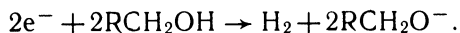
Радиационно-химические выходы сольватированных электронов в спиртах определялись разными методами — путем измерения оптического поглощения в чистых спиртах методом пикосекундного импульсного радиолиза (спустя всего лишь 0,1 пс после облучения спирта пучком ускоренных электронов), по изменению оптического поглощения при наносекундном импульсном радиолизе (путем введения в спирт таких концентраций акцепторов, при которых подавляются реакции электронов в так называемых шпорах — микрообластях с повышенной концентрацией первичных продуктов радиолиза), по концентрационной зависимости выхода продукта реакции электрона с акцептором. Установлено, что в спиртах C_1-C_4 начальный выход, т. е. выход сольватированных электронов до начала реакций в шпорах, уменьшается с увеличением длины алкильного радикала.

Сольватированные электроны как предшественники водорода приводят к его образованию главным образом в результате двух реакций:

взаимодействия с молекулами спирта

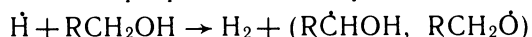


и бимолекулярного распада



Реакции первого типа являются сравнительно медленными. Точные значения констант скоростей этих реакций трудно определить из-за невозможности приготовления абсолютно чистого спирта. Реакции второго типа являются, напротив, очень быстрыми.

Участие атомов водорода в образовании H_2 при радиолизе спиртов



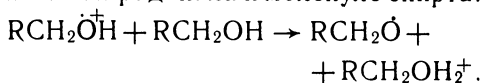
доказано с помощью метода спиновых ловушек. Спиновые ловушки — это вещества, являющиеся эффективными акцепторами радикалов и образующие при захвате последних аддукты, регистрируемые по спектру ЭПР.

Радиационно-химические выходы атомов водорода после завершения реакций в шпорах были определены методом акцепторов. Константа скорости реакции атомов водорода со спиртом, приводящей к образованию молекул водорода, в случае метанола на порядок ниже, чем у этанола и пропанола. Опыты с дейтерированными спиртами показали, что атомы водорода (так же, как и другие радикалы, — алкильные, гидроксильные, алкоксильные) реагируют со спиртами с отрывом преимущественно α -углеродных атомов водорода, образуя при этом гидроксильные радикалы. Отрыв водорода от гидроксильной группы играет незначительную роль.

Та часть выхода водорода, на которую не оказывают влияния добавки акцепторов электронов и радикалов, носит название молекулярного водорода. Механизм образования молекул водорода во всех его подробностях еще не изучен. Полагают, что этот процесс включает в себя и реакции так называемых горячих атомов водорода, и распад возбужденных частиц (молекул спирта, молекулярных и осколочных ионов), и другие реакции.

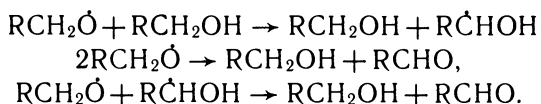
Предшественниками вицинальных гликолей $(\text{POH})_2$ и карбонильных соединений, имеющих такой же углеродный скелет, что и молекулы исходного (облучаемого) спирта, являются алкоксильные и α -гидроксиалкильные радикалы.

Алкоксильные радикалы образуются на более ранней стадии радиолиза, связанной с передачей протона от молекулярного ион-радикала к молекуле спирта:

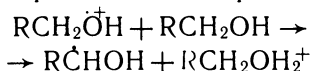


Они идентифицированы по характерным спектрам ЭПР их аддуктов со спиновыми ловушками.

Такие радикалы исчезают, либо превращаясь в гидроксиалкильные, либо вступая в реакции диспропорционирования:

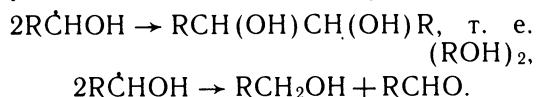


Гидроксиалкильные радикалы образуются как в шпорах, так и в объеме раствора. Выходы их, определенные методом спиновых ловушек, оказываются выше, чем выходы алкоксильных радикалов. Это связано с тем, что α -гидроксиалкильные радикалы образуются по многим каналам одновременно: и в результате процессов в шпорах:



и в более поздних по времени реакция атомов Н, алкильных, алкоксильных радикалов с молекулами спирта в объеме раствора.

Основными путями превращения α -гидроксиалкильных радикалов являются реакции рекомбинации и диспропорционирования. Первые из них ведут к образованию вицинальных гликолей. Вторые — к образованию альдегидов или кетонов с тем же числом атомов углерода, что и в исходном спирте:



Константы гибели гидроксиалкильных

радикалов определяются их структурой. Для неразветвленных радикалов CH_2OH , $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HONH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HONH}$ преобладает рекомбинация радикалов. Это особенно характерно для радикалов CH_2OH , чем и объясняется довольно высокий выход этиленгликоля при радиолизе метанола. В случае разветвленных радикалов преобладает их диспропорционирование. Так, при радиолизе изопропанола наблюдается низкий выход пинакона и сравнительно высокий ацетона, предшественником которых является радикал $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{HONH}$.

Рекомбинация радикалов $\text{RCH}_2\dot{\text{O}}$ играет незначительную роль, что связано прежде всего с превращением их в гидроксиалкильные радикалы. Рекомбинация радикалов $\text{RCH}_2\dot{\text{O}}$ и $\text{R}\dot{\text{C}}\text{HONH}$ приводит к образованию полуацетала, регистрируемого как соответствующий альдегид или кетон. Выходы неவிцинальных гликолей при радиолизе спиртов очень малы; это означает то, что лишь гидроксиалкильные радикалы живут достаточно долго, чтобы встретиться друг с другом и прореагировать.

Опыты с акцепторами радикалов (например, дихлоридом железа) показали, что образование гликолей может быть полностью подавлено, тогда как образование соответствующих карбоксильных соединений подавляется лишь частично. Это означает, что радикальный механизм образования карбонильных соединений не является единственным. Интересно, что на выходы формальдегида, образующегося при радиолизе метанола, не оказывают влияния ни акцепторы радикалов, ни изменение мощности дозы. Это указывает на то, что формальдегид в метаноле не образуется в результате реакции диспропорционирования в объеме среды, а является продуктом диссоциации возбужденных молекул CH_3OH^* , ионов $\text{CH}_3\text{OH}^{+*}$, ион-радикалов $\text{CH}_2\text{OH}^{+*}$. Имеются веские аргументы в пользу того, что непосредственным предшественником формальдегида в метаноле является бирадикал $:\text{CHONH}$.

Природа «неакцептируемой» части карбонильных соединений, образующихся в других (кроме метанола) спиртах, окончательно еще не выяснена. По-видимому, предшественником этой части карбонильных соединений (так же, как и

в случае формальдегида) являются возбужденные молекулы, ионы, ион-радикалы. Следует отметить, что доля радикального (пренебрегая радикальными реакциями в шпорах) механизма образования карбонильных соединений довольно высока, о чем свидетельствуют значения «неакцептируемых» выходов (~100 % для формальдегида в метаноле, ~50 % для ацетальдегида в этаноле или ацетона в изопропанолe).

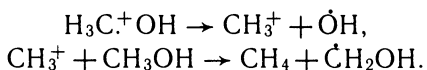
Радиолиз спиртов не ограничивается разрывом связей С—Н и О—Н, но затрагивает и связи С—С, С—О. Последнее приводит к образованию продуктов глубокой деструкции. Экспериментальные данные о выходах всех этих продуктов немногочисленны и противоречивы. Причина этого не только в том, что выходы большинства из них невелики и их можно не учитывать при рассмотрении общей схемы радиолиза. Главная причина состоит в том, что анализ большого ассортимента продуктов, образующихся в малом количестве, представляет сложную и трудоемкую задачу.

Образование продуктов глубокой деструкции связывается с диссоциацией возбужденных молекул и в большей степени с диссоциацией материнских ионов спиртов, других ионов и ион-радикалов. Сопоставление данных по выходам конечных продуктов радиолиза парообразных спиртов с данными фотоэлектронной спектроскопии и масс-спектрометрии дает возможность оценить радиационно-химические выходы первичных ионов.

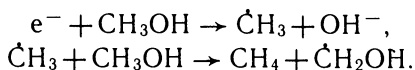
Перенесение полученных данных на радиолиз в жидкой фазе требует внесения существенных корректив, в частности исключения реакций с участием ионов глубокого распада (CHO^+), замены реакции ионной нейтрализации ($\text{e}^- + \text{RON}_2^+$) ионно-молекулярной реакцией ($\text{e}^- + \text{RON}$) и других преобразований.

Поскольку в метаноле отсутствуют связи С—С, к продуктам его глубокой деструкции можно отнести лишь CH_4 , CO , H_2O , CH_3OCH_3 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, т. е. вещества, для образования которых требуется разрыв связей С—О.

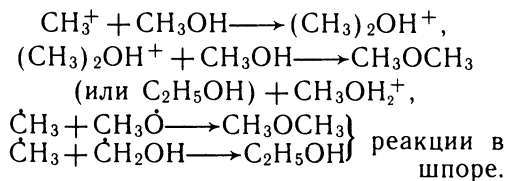
Предшественником «неакцептируемой» части метана являются ионы, образующиеся при распаде материнских ионов:



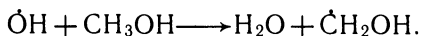
Метан образуется и в других реакциях, о чем свидетельствует уменьшение его выхода в присутствии акцепторов радикалов:



Образование диметилового эфира и этанола, вероятно, также связано с ионами CH_3^+ и радикалами $\dot{\text{C}}\text{H}_3$:



В одной из этих реакций возникает и гидроксильный радикал, который, взаимодействуя с метанолом, приводит к образованию воды:



Механизм образования оксида углерода детально не исследован. Полагают, однако, что источником появления этого вещества в метаноле, как и в других спиртах, являются возбужденные молекулы и ионы.

При переходе от метанола к другим спиртам спектр продуктов глубокой деструкции значительно расширяется, так как появляется еще один канал фрагментации — разрыв углеродной цепочки. Доля разрывов связей С—С от суммы разрывов связей всех трех типов (С—Н, С—О и С—С) зависит от структуры спирта и возрастает с увеличением степени разветвленности алкильного радикала. При этом во всех случаях наибольшую вероятность имеет разрыв связей С—С_α. Вероятность разрыва связей С—О в спиртах C₁—C₃ не превышает 10 %.

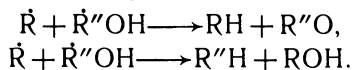
К продуктам глубокой деструкции спиртов относятся углеводороды, вода, оксид углерода, эфиры, осколочные карбонильные соединения (формальдегид в этаноле, пропанолe и н-бутанолe, ацетальдегид в изопропанолe, ацетон в трет-бутанолe), эпоксиды (окись пропилена в изопропанолe, окись изобутилена в трет-

бутаноле) и некоторые другие продукты.

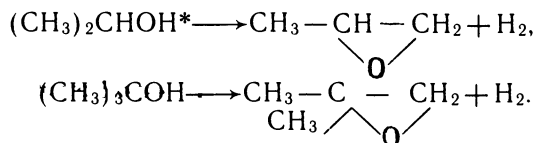
Механизм образования эфиров ROR и ROR', алканов RH и RH', алкенов R''H (где R — алкильный радикал исходного спирта ROH, R' — осколочный углеводородный радикал, образующийся при разрыве связи C—C_α, а R'' — непредельный радикал с тем же числом атомов углерода, что и в исходных молекулах) связан с участием углеводородных ионов и радикалов:



Некоторая часть углеводов RH и R''H может также возникать в результате реакций диспропорционирования, протекающих как в шпорах, так и в объеме раствора:



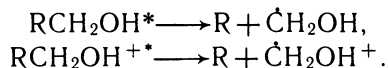
Как уже указывалось выше, среди конечных продуктов радиолитического распада спиртов встречаются и эпоксиды. Соединения этого класса обнаружены лишь в разветвленных спиртах (изопропаноле, *трет*-бутаноле), следовательно, такая структура оказывается наиболее благоприятной. Механизм образования эпоксидов связывают с отщеплением молекулярного водорода от возбужденных молекул спиртов:



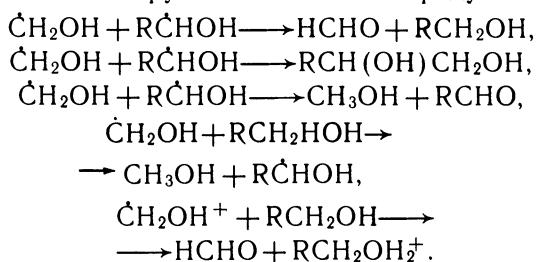
Такое отщепление одновременно является реакцией мономолекулярного де-

гидрирования. Другими реакциями дегидрирования являются процессы, ведущие к образованию карбонильных соединений с тем же числом атомов углерода, что и в исходной молекуле спирта.

Механизм образования осколочных карбонильных соединений, в частности формальдегида при радиолитическом расходе спиртов нормального строения, связывают с диссоциацией возбужденных молекул и материнских ионов по связи C—C_α:



Образовавшиеся радикалы и ион-радикалы далее превращаются в формальдегид и другие осколочные продукты:



Рассмотренный выше механизм радиационно-химических превращений базируется не только на результатах гамма-радиолиза чистых спиртов в жидкой фазе при обычной (комнатной) температуре, но и согласуется с данными, полученными при разных условиях облучения (изменении агрегатного состояния облучаемого спирта, температуры, вида ионизирующего излучения). Рассмотрим влияние этих факторов несколько подробнее.

Хотя при переходе от жидкофазного радиолиза к твердофазному (—196 °C) для большинства продуктов радиолиза и суммарного выхода разложения спиртов очень большого изменения радиационно-химических выходов не наблюдается, для отдельных продуктов различие в выходах достаточно велико. Так, при переходе от жидкой фазы (—78 °C) к твердой (—196 °C) выход этилпропилового эфира в пропаноле уменьшается в ~4,5 раза, а выход метилизопропилового эфира в изопропаноле — почти в 13 раз. При этом выходы пропена и пропана в этих спиртах при переходе от жидкой фазы к твердому состоянию увеличиваются. С точки зре-

ния рассмотренных выше общих механизмов образования эфиров и углеводов уменьшение выходов метилизопропилового и этилпропилового эфиров и одновременное увеличение выходов углеводов в пропиловых спиртах при переходе к облучению в твердой фазе может быть связано с тем, что в момент плавления или еще до плавления часть алкильных ионов успевает исчезнуть в реакции с захваченным электроном с образованием алкильных радикалов, вследствие чего вероятность ионных реакций уменьшается, а радикальных возрастает.

Наряду с ионным механизмом образования эфиров постулирован и радикальный механизм, включающий реакции радикалов в шпорах. В пользу этого механизма свидетельствуют данные, полученные при облучении пропиловых спиртов смешанным излучением атомного реактора. Оказалось, что при переходе от гамма-облучения к облучению смешанным нейтронно- и гамма-излучением выходы эфиров и углеводов возрастают, чему способствует повышение в треках локальных концентраций радикальных продуктов, в том числе и радикалов \dot{R} , \dot{R}' и \dot{RO} .

Для всех спиртов $C_1—C_4$ при повышении температуры радиолитического разложения до $100—150^\circ C$ наблюдается увеличение выхода водорода. Но характер температурных зависимостей для различных спиртов неодинаков. Например, для метанола в этом диапазоне температур увеличение выхода весьма значительно, тогда как для аллилового спирта этот прирост невелик.

В этом же диапазоне температур, условно называемом низкотемпературным, во всех исследованных спиртах отмечается увеличение выходов вицинальных гликолей $(ROH)_2$ (этиленгликоль в метаноле, 2,3-бутандиол в этаноле, 3,4-гександиол в пропанолу, пинакон в изопропанолу). Поскольку вицинальные гликоли образуются в результате рекомбинации α -гидроксиалкильных радикалов $\dot{R}CHON$, конкретный вид температурной зависимости определяется совокупностью целого ряда реакций, приводящих к образованию радикалов $\dot{R}CHON$ и их гибели (см. выше).

Еще большие различия в характере температурных зависимостей наблюда-

ются для выходов карбонильных соединений с исходным числом углеродных атомов. Так, для формальдегида в метаноле и ацетальдегида в этаноле с ростом температуры обнаруживается монотонное увеличение выходов, тогда как для ацетона в изопропанолу и пропионового альдегида в пропанолу кривые проходят через минимум — выходы этих продуктов при повышении температуры (начиная с $-78^\circ C$) вначале падают, а затем возрастают. Одной из возможных причин отмеченного явления может быть различие в характере температурных зависимостей реакций рекомбинации и диспропорционирования радикалов \dot{RO} и \dot{RON} , структура которых меняется при переходе от одного спирта к другому.

Как уже отмечалось, основными продуктами разрыва углеродной цепи при радиолитическом разложении спиртов являются осколочные углеводороды и карбонильные соединения. Установлено, что с повышением температуры от $-78^\circ C$ до $100—150^\circ C$ выходы этих продуктов монотонно увеличиваются, что указывает на возрастание эффективности реакции, связанных с разрывом соседних по отношению к гидроксильной группе связей.

Суммарный выход продуктов, образующихся в результате разрывов связи $C—O$ в спиртах, с повышением температуры также увеличивается, хотя и в меньшей степени, чем для продуктов, образующихся вследствие разрыва связей $C—C$ и $C—H$.

Расчет материального баланса продуктов радиолитического разложения показывает, что в низкотемпературной области для всех рассматриваемых спиртов имеет место монотонное увеличение выхода с температурой. Для метанола и этанола такой характер зависимости сохраняется и при более высоких температурах, тогда как для изомеров пропанола и *трет*-бутанола в интервале $150—230^\circ C$ выходы разложения $C(—ROH)$ возрастают так резко, что наблюдается отчетливый переход в радиационно-термический режим радиолитического разложения, связанный с протеканием цепных процессов.

Анализ количественного состава продуктов высокотемпературного радиолитического разложения (температура от $100—150^\circ C$ до критической) показывает, что для всех спиртов

(кроме метанола) в этой области температур доминирующим процессом является разрыв связей С—С, обусловленный термической диссоциацией гидроксилалкильных радикалов. Образующиеся при этом осколочные алкильные радикалы реагируют с молекулами спирта по реакции, приводящей к рождению новых гидроксилалкильных радикалов, что и обеспечивает развитие цепного процесса. В метаноле, где связи С—С отсутствуют, гидроксиметильные радикалы при высоких температурах диссоциируют с образованием атомов водорода, которые рожают новое поколение радикалов.

Особенностью высокотемпературного радиолита спиртов является также и то, что наряду с цепными процессами, обусловленными термической диссоциацией спиртовых радикалов, в них могут протекать и цепные реакции, связанные с участием образующихся при радиолите карбонильных соединений. Так, установлено, что формальдегид, получаемый при радиолите ряда спиртов (метанола, этанола, пропанола), при высоких температурах вступает во взаимодействие со спиртовыми радикалами. Это приводит к образованию алкоксильных радикалов, которые в реакции с молекулами спирта превращаются в гликоль, что сопровождается появлением новых гидроксилалкильных радикалов.

ГЛАВА III. КАК ПРОТЕКАЕТ РАДИОЛИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Получив теперь общее представление о всей совокупности процессов, происходящих при радиолите чистых спиртов, иными словами, при прямом действии на них излучения, перейдем к радиолиту водно-спиртовых систем.

Вследствие того, что спирты (как насыщенные, так и ненасыщенные) являются весьма реакционноспособными соединениями, эти вещества широко использовались и используются в качестве акцепторов. Для радиолита обычно требуется небольшое количество акцептора. При радиолите разбавленных водных растворов практически все поглощенное излучение приходится на растворитель (воду), а превращения раство-

ренного вещества (спирта) есть результат преимущественно косвенного действия излучения, т. е. действия на него продуктов радиолита растворителя (в нашем случае воды).

Вода является наиболее изученным в радиационно-химическом отношении веществом. Это связано с широким использованием воды и водных растворов в различных технологических процессах, в дозиметрии, в атомных реакторах. Радиационная химия воды лежит в основе другой дисциплины — радиобиологии, поскольку вода является основным компонентом многих биологических систем.

Первичными свободнорадикальными продуктами радиолита воды, возникающими на физико-химической стадии радиолита (т. е. спустя примерно 10 фс после прохождения в воде ионизирующей частицы и возникновения возбужденных молекул и ионов воды, вторичных электронов) и несколько позднее (до 0,1 мкс с момента прохождения ионизирующей частицы), являются атомы водорода и кислорода, гидроксильные радикалы, гидратированные электроны. Радиационно-химический выход атомарного кислорода очень мал, и его обычно исключают из рассмотрения.

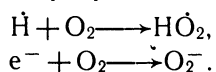
Гидратированный электрон является заряженной частицей. Помимо него, при радиолите чистой воды образуются и другие заряженные частицы — гидратированные водородные и гидроксильные ионы. Конечными молекулярными продуктами радиолита чистой воды являются H_2 и H_2O_2 .

В силу того, что первоначально промежуточные продукты радиолита воды образуются в шпорах, локальные концентрации их в этих микрообластях оказываются весьма значительными, и это делает возможным протекание разнообразных внутритрековых реакций.

Параллельно с протеканием реакций в треках происходит диффузия продуктов радиолита из шпор в объем растворителя. В результате спустя 0,1 мкс после прохождения ионизирующей частицы продукты радиолита оказываются гомогенно распределенными по всему объему, где они реагируют со средой или друг с другом.

Совокупность реакций промежуточных продуктов друг с другом и с водой

дает возможность составить уравнение материального баланса радиоллиза воды. Для определения первичных выходов продуктов использовались прямые и косвенные методы. Прямое измерение осуществлялось с помощью импульсного радиоллиза, косвенное определение основано на анализе химических превращений акцепторов тех или иных продуктов радиоллиза воды. Изменение условий облучения (температуры, мощности дозы, кислотности среды, концентрации акцептора) может приводить к определенным изменениям выходов. Например, в присутствии кислорода атомы водорода и гидратированные электроны быстро претерпевают превращения:



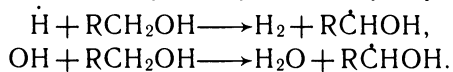
При варьировании pH происходит смещение кислотно-основных равновесий процессов диссоциации с участием продуктов радиоллиза воды.

При действии излучения на воду, содержащую даже небольшие добавки органических соединений, картина существенным образом изменяется, поскольку органические соединения являются, как правило, высокореакционноспособными в отношении промежуточных продуктов радиоллиза воды. Химические превращения, которые происходят при этом с растворенными органическими веществами, являются почти целиком результатом косвенного действия излучения, поскольку последнее поглощается основным компонентом системы — водой.

В случае разбавленных водных растворов насыщенных алифатических спиртов косвенное действие излучения на них связано в основном с реакциями водородных атомов и гидроксильных радикалов, поскольку реакционная способность спиртов в отношении гидратированных электронов невелика. Ненасыщенные алифатические спирты, такие, например, как аллиловый или пропаргиловый спирт, характеризуются более высокой реакционной способностью. Величины констант скоростей этой реакции для ненасыщенных алифатических спиртов $\text{C}_3\text{—C}_5$ в большой степени зависят от структуры спирта. Реакционная способность у спирта с тройной связью, как правило, выше, чем у спиртов, содер-

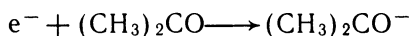
жащих двойную связь. Среди же спиртов с двойной связью наибольшую активность проявляет спирт с гидроксильной группой в β -положении.

Водородные атомы и гидроксильные радикалы реагируют с насыщенными спиртами преимущественно в направлении отрыва наименее прочно связанных атомов водорода, каковыми являются те, которые находятся у соседнего по отношению к гидроксилу атома углерода:



Константы скорости первой из этих реакций достаточно высоки ($10^5\text{—}10^7$ л/моль·с), а второй — еще выше. Продукты реакций — гидроксильные радикалы — далее исчезают в реакциях рекомбинации и диспропорционирования, что сопровождается образованием гликолей и карбонильных соединений соответственно.

На графиках зависимости концентрации образующихся карбонильных соединений от поглощенной дозы излучения уже при малых поглощенных дозах обнаруживается отклонение от линейности, что связано с высокой реакционной способностью этих соединений. Например, для ацетона (продукта радиоллиза разбавленных водных растворов изопропанола) константа скорости реакции



составляет $7 \cdot 10^9$ л/моль·с.

Таким образом, основными продуктами радиоллиза разбавленных водных растворов насыщенных алифатических спиртов являются молекулы водорода, вицинальные гликоли, карбонильные соединения с исходным числом атомов углерода, пероксид водорода. Состав продуктов и механизм реакций существенно изменяются, если, помимо спирта, в воде присутствует растворенный кислотрод или меняется кислотность раствора.

Мы рассмотрели радиоллиз чистых спиртов, воды и разбавленных водных растворов спиртов. Перейдем теперь к рассмотрению радиоллиза бинарных водно-спиртовых систем, в которых химические превращения спиртов еще более сложны, так как связаны одновременно и с прямым, и с косвенным действием излучения на спирт.

При радиоллизе многокомпонентных систем и растворитель, и растворенные вещества поглощают ионизирующее излучение пропорционально их электронным долям. Однако выходы продуктов радиоллиза чаще всего обнаруживают положительное или отрицательное отклонения от правила аддитивности.

В соответствии с правилом аддитивности выход какого-либо продукта, образующегося из одного компонента смеси (А), прямо пропорционален так называемой электронной доле этого компонента (ϵ_A), которую можно рассчитать, зная концентрацию компонента.

Если один и тот же продукт образуется из двух компонентов смеси, то в этом случае общий выход может быть представлен в виде суммы произведений электронных долей и выходов продуктов для каждого из компонентов.

При изменении величин электронных долей в пределах нескольких порядков целесообразно указанную зависимость выражать в логарифмических координатах. В этом случае линейной зависимости логарифма выхода продукта от логарифма электронной доли соответствует прямая с тангенсом угла наклона, равном 1.

Качественный состав продуктов радиоллиза двухкомпонентных систем, включающих воду и насыщенный алифатический спирт, существенно не отличается от состава продуктов радиоллиза чистых спиртов или их разбавленных водных растворов. При этом основными продуктами также являются водород, вицинальные гликоли и карбонильные соединения с исходным числом атомов углерода. Выходы этих продуктов дают информацию лишь об одном направлении радиационно-химического разрушения спиртов — их дегидрогенизации. Поскольку механизмы образования молекул водорода, гликолей и карбонильных соединений в чистых спиртах и в разбавленных водных растворах включают несколько однотипных реакций, при интерпретации экспериментальных зависимостей выходов от ϵ для каждого из этих продуктов очень трудно определить, каков вклад прямого и косвенного действия излучения в их образование в той или иной области. Другая сложность (и может быть, основная) заключается

в том, что изменения ϵ приводят к изменению физико-химических характеристик среды (диэлектрической проницаемости, вязкости, плотности), которые влияют на константы скоростей реакций и их соотношения.

Сказанное выше справедливо и в отношении других направлений разрушения спиртов при радиоллизе бинарных смесей дегидратации и процессов разрыва углеводной цепи. Однако поскольку конечные продукты этих процессов, например углеводороды, образуются только из спирта, изучение зависимостей их выходов от электронных долей представляет больше возможностей для выяснения роли прямого и косвенного механизма их образования. В связи с этим ниже будут рассмотрены данные по выходам углеводородов, полученные при исследовании радиоллиза водно-спиртовых смесей при различных условиях.

Единственным углеводородным продуктом радиоллиза водно-метанольной системы, образующимся с заметным выходом, является метан — продукт разрыва связей С—О в метаноле. Зависимость выхода метана от электронной доли спирта в области $\epsilon > 0,05$ имеет отрицательное отклонение от правила аддитивности. При переходе от нейтрального раствора метанола ($\epsilon = 0,1$) к щелочному с той же концентрацией спирта выход метана резко увеличивается (почти в 3 раза), тогда как в кислой среде выход ниже (в 3 раза), чем в нейтральной.

Увеличение выходов углеводородов (особенно ненасыщенных), содержащих исходное число углеродных атомов, при переходе от нейтральных растворов к щелочным наблюдается и для других водно-спиртовых систем (табл. 3).

Очевидно, в нейтральных растворах экспериментальные выходы ряда продуктов, в том числе и образующихся в результате разрыва связей С—С, превышают расчетные значения, вычисленные исходя из электронной доли спирта в растворе и значений выходов этих же продуктов при радиоллизе чистых спиртов. Это свидетельствует о том, что соответствующие углеводороды образуются (по крайней мере частично) в результате косвенного действия излучения.

Предположим, что разрыв связи С—О

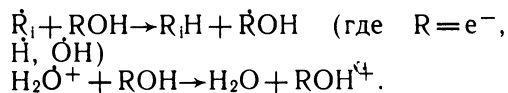
происходит в результате следующей суммарной реакции:



Тогда в кислой среде следовало бы ожидать уменьшения выхода углеводорода, а в щелочной среде — некоторого его увеличения. Однако исследования показали, что в кислой среде выход пропана даже несколько возрастает, а в щелочной среде происходит главным образом увеличение выхода пропена (пропилена). Было установлено, что добавка такого акцептора электронов, как ацетон, в щелочных растворах практически не снижает выхода пропана и пропена. Все это не согласуется с предположением об участии электронов в образовании продуктов разрыва связи C—O. Роль возбужденных молекул воды, по крайней мере на первом электронном уровне возбуждения, по-видимому, следует исключить на основании того факта, что при фотолизе бинарных водно-спиртовых смесей молекулы воды играют роль тушителя.

Другими направлениями косвенного действия излучения на спирт, приводящими при радиоллизе водно-спиртовых систем к сверхаддитивному образованию продуктов разрыва связей C—C и C—O, могут быть: 1) термическая диссоциация сверхаддитивных гидроксиалкильных радикалов; 2) распад молекулярных ионов спирта, если такие ионы (помимо прямого действия излучения) образуются в результате косвенной ионизации.

Поскольку в разбавленных водных растворах спиртов в довольно широком интервале концентраций выход гидроксиалкильных радикалов определяется главным образом описанными выше реакциями, то при переходе к более разбавленным растворам следует ожидать увеличения относительной роли первого направления и уменьшения роли второго:



Так происходит вследствие того, что время жизни радикальных продуктов радиолиза воды больше, чем ионов воды. Результаты, полученные при исследовании выхода углеводородов в очень широком диапазоне электронных долей спирта, подтвердили правильность этих предположений.

Для всех углеводородов зависимость их выходов от электронной доли спирта имеет сложный характер, различный в областях высоких и низких концентраций спирта (рис. 2). Исходя из экспериментальных данных, целесообразно при их рассмотрении выделить область бинарных смесей (от 1—5 моль/л до чистого спирта) и область разбавленных растворов (0,1—0,001 моль/л).

В нейтральных концентрированных растворах, т. е. в бинарных смесях, можно выделить две противоположные тенденции, проявляющиеся при радиоллизе всех исследованных водно-спиртовых систем: 1) положительное отклонение зна-

Т а б л и ц а 3

Расчетные (G) и экспериментальные (G^*) выходы углеводородов (молекул/100 эВ) при радиоллизе водных растворов пропанола и изопропанола в присутствии щелочи или кислоты

Углеводород	G	G^*			G	G^*		
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}, 1 \text{ M}$	—	$\text{KOH}, 1 \text{ M}$	$\text{H}_2\text{SO}_4, 0,1 \text{ M}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}, 1 \text{ M}$	—	$\text{KOH}, 1 \text{ M}$	$\text{H}_2\text{SO}_4, 0,4 \text{ M}$
CH_4	0,0056	0,044	0,04	0,04	0,11	0,28	0,26	0,28
C_2H_4	0,019	0,058	0,06	0,06	0,000	0,000	0,000	0,000
C_2H_6	0,087	0,21	0,35	0,21	0,007	0,002	0,002	0,002
C_3H_6	0,0056	0,043	0,95	0,08	0,014	0,024	0,30	0,005
C_3H_8	0,017	0,006	0,013	0,029	0,062	0,003	0,007	0,021

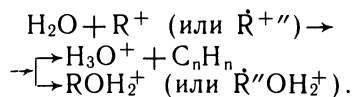
чений выходов от правила аддитивности для углеводородных продуктов разрыва связей $C-C_\alpha$ в молекуле исходного спирта (метан в этаноле, изопропаноле, *трет*-бутаноле; этан в пропаноле); 2) отрицательное отклонение для углеводородных продуктов разрыва связей $C-O$ (метан в метаноле, этан в этаноле, пропен и пропан в изопропаноле, изобутен и изобутан в *трет*-бутаноле).

В разбавленных растворах спиртов выходы всех углеводородов, в том числе и образующихся в результате разрыва связей $C-O$, существенно превышают значения, соответствующие электронной доле спирта (либо слабо меняются, либо остаются практически постоянными).

Как уже отмечалось ранее, в разбавленных растворах радиационно-химические превращения спиртов являются следствием практически только лишь косвенного действия излучения, основным результатом которого является появление сверхаддитивных спиртовых радикалов $\dot{R}OH$. Слабой зависимости от ϵ выходов углеводородов в области малых концентраций спирта соответствует такая же слабая зависимость и $G(\dot{R}OH)$ в этом же диапазоне концентраций спирта, при этом величины $G(\dot{R}OH)$ составляют несколько единиц на 100 эВ поглощенной энергии. Радикалы $\dot{R}OH$ исчезают главным образом в реакциях рекомбинации и диспропорционирования, однако некоторая их часть может протиссоциировать по связям $C-C$ и $C-O$, что и приводит в конечном счете к образованию углеводородов. Поскольку при комнатной температуре углеводороды в разбавленных растворах образуются с низкими выходами, можно сделать вывод о том, что доля спиртовых радикалов, претерпевающих разрыв связей $C-C$ или $C-O$, при этой температуре незначительна. Из данных по высоко-температурному радиолитизу чистых спиртов мы видели, что при повышенных температурах диссоциация спиртовых радикалов по связи $C-C_\alpha$ становится более существенной, и радиационно-химическое разложение чистого спирта приобретает цепной характер. В случае водно-спиртовых систем повышение температуры радиолитиза также приводит к росту выходов отдельных углеводородов. Так,

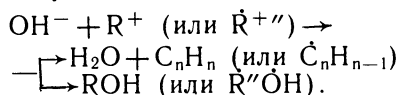
например, повышение температуры от 20 до 200 °C при радиолитизе разбавленных водно-этанольных растворов приводит к резкому увеличению выходов метана и в меньшей степени пропана. При этом установлено, что эффективная энергия активации процесса образования метана возрастает в 3—4 раза при переходе от концентрированных растворов к разбавленным. Столь большое различие величин эффективной энергии для концентрированных и разбавленных растворов отражает различие доминирующих механизмов образования предшественника CH_4 — радикала $\dot{C}H_3$ в этих системах.

Две противоположные тенденции в характере рассматриваемых зависимостей, отмеченные выше для концентрированных растворов (бинарных смесей), обусловлены различиями в природе предшественников продуктов каждого типа в концентрированных растворах. По аналогии с радиолитизом чистых спиртов можно допустить, что основными предшественниками углеводородов, образующихся в результате разрыва связей $C-C_\alpha$ в молекулах исходного спирта и характеризующихся положительным отклонением от правила аддитивности, являются тепловые алкильные радикалы ($\dot{C}H_3$ — предшественник метана при радиолитизе этанола, изопропанола и *трет*-бутанола, C_2H_5 — предшественник этана при радиолитизе пропанола). В случае углеводородов, образующихся в результате разрыва связей $C-O$ и обнаруживающих отрицательное отклонение от правила аддитивности, основными предшественниками являются ионные частицы (CH_3^+ — предшественник метана в метаноле, $C_2H_5^+$ и $C_2H_4^+$ — этана и этилена в этаноле, $C_3H_7^+$ и $C_3H_6^+$ — пропана и пропена в изопропаноле). В водно-спиртовых системах карбониевые ионы R^+ или ненасыщенные ион-радикалы $\dot{R}^{+ \cdot}$, возникающие при диссоциации возбужденных молекулярных ионов спиртов $ROH^{+ \cdot}$ по связям $C-C$ и $C-O$, могут реагировать с молекулами воды по двум направлениям, например:



Реакция ассоциации в случае образующихся при разрыве связей C—O карбониевых ионов или ион-радикалов с тем же числом атомов углерода, что и в исходном спирте, ведет к регенерации молекул спирта. Отрицательное отклонение от правила аддитивности связано, вероятно, с тем, что эта реакция превалирует над реакцией образования олефинов, протекание которой в прямом направлении затруднено вследствие несколько большего по сравнению с водой сродства к протону у алкенов и алкенильных радикалов.

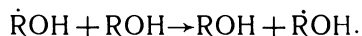
В щелочной среде выход ряда углеводов, образующихся в системе вода — изопропанол, значительно увеличивается. Аналогичное явление наблюдается также при радиолизе щелочных водных растворов третбутанола и, как это было показано выше, пропанола. В случае алкенов это объясняется тем, что вследствие чрезвычайно высокого (по сравнению с водой) сродства к протону ионов OH^- реакция ассоциации подавляется реакцией образования алкенов или алкенильных радикалов:



В том случае, когда углеводороды образуются в результате диссоциации спиртовых радикалов по связям C—C и C—O (область разбавленных растворов), увеличение выходов продуктов в присутствии щелочи может быть связано с меньшей термической стабильностью депротопированной гидроксильными ионами формы спиртовых радикалов RO^- .

В нейтральных концентрированных растворах (область бинарных смесей) углеводороды частично могут также образовываться в результате диссоциации спиртовых радикалов, но долю этого процесса невозможно оценить вследствие того, что основная часть продуктов образуется в результате прямого действия излучения. Следует, однако, заметить, что при заданной температуре вероятность диссоциации радикальной частицы в концентрированных растворах должна быть ниже, чем в разбавленных, вследствие протекания конкурирующего процесса передачи валентности от

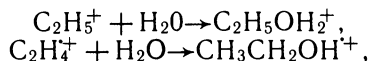
радикала к молекуле:



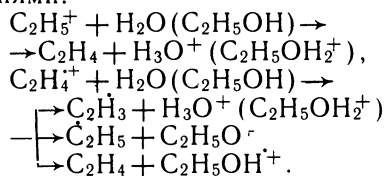
Этот процесс можно рассматривать как один из возможных путей дезактивации колебательно возбужденных радикалов, прерывающий процесс «накачки» радикала энергией, достаточной для его диссоциации по связям C—C или C—O.

В поисках непротиворечивого объяснения положительного отклонения от правила аддитивности, обнаруживаемого для ряда углеводородных продуктов при радиолизе нейтральных концентрированных растворов спиртов (метан для этанола, изопропанола, *трет*-бутанола, этилен и этан для этанола и *н*-пропанола), авторы пришли к выводу о возможности косвенной ионизации спиртов при радиолизе водно-спиртовых систем.

Ввиду большого различия в потенциалах ионизации воды и спиртов (в несколько эВ) при радиолизе бинарных водно-спиртовых систем часть молекулярных спиртовых ионов может возникнуть сверхаддитивно — за счет косвенной ионизации молекул спирта ионами воды (дырками), причем образующиеся при этом ионы спирта могут находиться в возбужденном состоянии. Часть таких ионов может и в конденсированной фазе диссоциировать по направлениям, известным из данных по масс-спектрам. Например, вследствие косвенной ионизации и последующей диссоциации молекулярных ионов этанола сверхаддитивно могут образоваться такие предшественники углеводородов, как радикалы $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$, ионы C_2H_5^+ и ион-радикалы C_2H_4^+ . Увеличение выхода радикалов $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ приводит непосредственно к увеличению выхода C_2H_4 . Часть ионов C_2H_5^+ и C_2H_4^+ может и не проявиться в конечных продуктах вследствие обратных реакций с водой



конкурирующих с продуктивными реакциями:



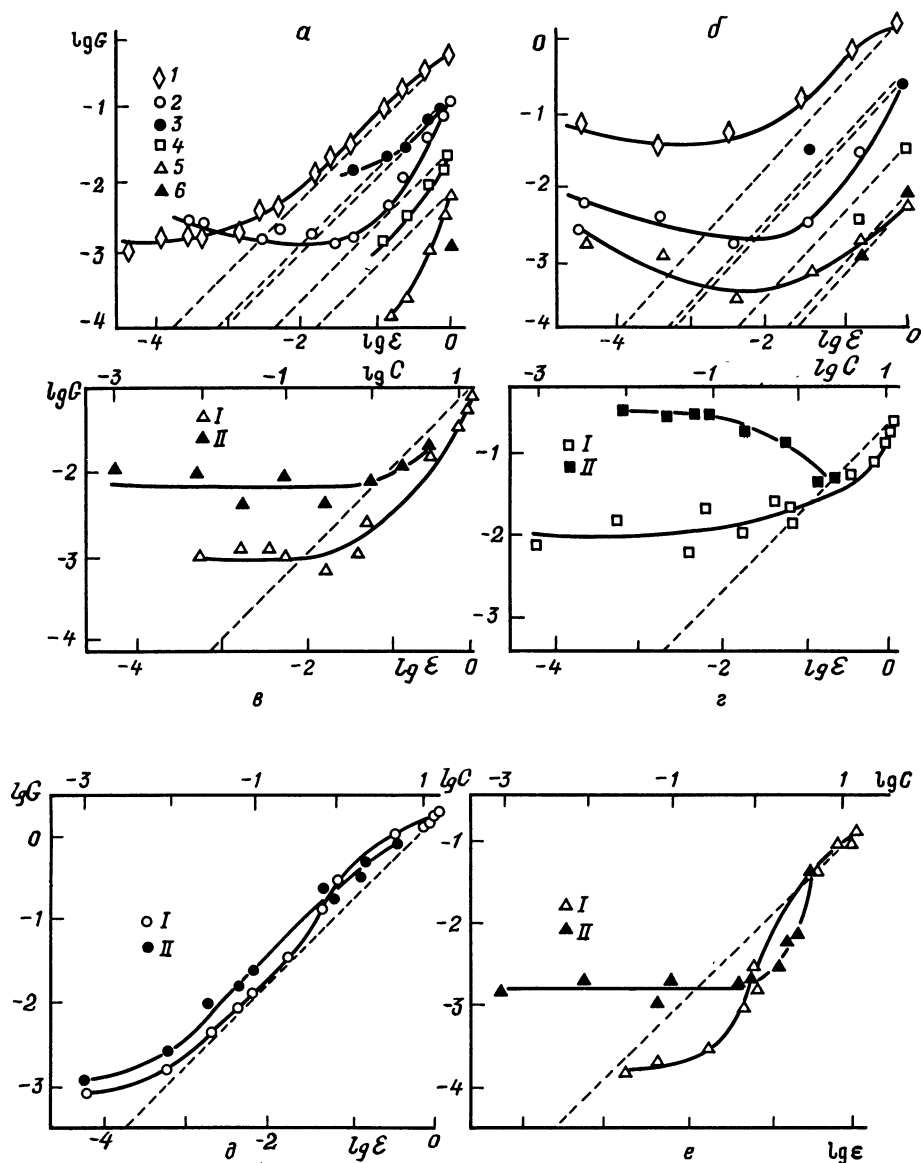
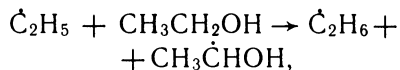


Рис. 2. Зависимость выхода углеводородов (G , молекул/100 эВ) от электронной доли спирта (ϵ) и его концентрации (C , моль/л) при радиоллизе водно-спиртовых растворов (пунктирные линии соответствуют линейной зависимости): а, б — система этанол—вода соответственно при комнатной температуре и при 200 °С, выходы CH_4 (1), C_2H_6 (2), C_2H_4 (3), C_2H_2 (4), C_3H_8 (5), C_4H_{10} (6); в, г, д, е — система изопропанол—вода при комнатной температуре, выходы C_3H_8 (в), C_3H_6 (г), CH_4 (д), C_2H_6 (е) в нейтральной (I) и щелочной среде (II)

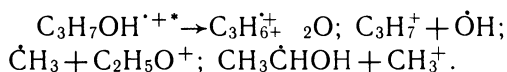
Протеканием реакции ассоциации с участием ион-радикалов C_2H_4 , возникших не только за счет косвенной ионизации, но и при прямом действии излучения на этанол, можно, в частности, объяснить отрицательное отклонение от правила аддитивности для C_2H_6 в области концентрированных растворов этанола (рис. 2). С другой стороны, ионно-радикальный механизм получения

этана, включающий реакцию образования ион-радикала $\dot{\text{C}}_2\text{H}_4^+$, его последующее превращение в радикал $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ и затем реакцию радикала $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ с молекулой спирта



подтверждается отсутствием заметного влияния температуры на выходы этого продукта при радиолизе бинарных смесей.

Аналогичная картина, по-видимому, имеет место и при радиолизе других бинарных водно-спиртовых систем. Так, возможны следующие направления диссоциации молекулярных ионов, изопропанола, возникших в результате косвенной ионизации:

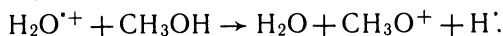


В нейтральной среде значительная доля таких актов разрыва не ведет к образованию наблюдаемых продуктов в результате реакций ионов с водой. Однако в щелочной среде эти реакции подавляются реакциями с такими энергичными акцепторами протонов, какими являются ионы OH^- .

При рассмотрении щелочных эффектов, связанных с косвенной ионизацией спиртов при радиолизе бинарных водно-спиртовых смесей, мы ограничились лишь данными по выходам углеводородов — продуктов разрыва связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{O}$. Однако для более детального изучения этого явления необходимы данные по выходам и других продуктов глубокой деструкции. Кроме того, следствием косвенной ионизации спиртов могут быть и разрывы связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{O}-\text{H}$, что должно отражаться на выходах продуктов, связанных с процессами радиационно-химического дегидрирования спиртов.

Изложенные выше соображения о возможности косвенной ионизации спиртов в жидкой фазе, основанные на изучении состава продуктов радиолиза бинарных систем, дали возможность объяснить ряд эффектов, наблюдаемых при радиолизе более сложных систем (трехкомпонентных). Так, при проведе-

нии радиолиза водных растворов метанола, насыщенных диоксидом углерода, определялся выход глиоксиловой кислоты CHOCOON . Было высказано предположение о том, что предшественником этого продукта является ион CH_3O^+ . Тот факт, что экспериментально наблюдаемый выход этого продукта выше, чем можно было ожидать только при прямом облучении, объясняется косвенной ионизацией молекул метанола ионами воды, сопровождающейся (как одно из направлений) образованием сверхаддитивных ионов CH_3O^+ :



При радиолизе трехкомпонентной системы водно-этанольных растворов, насыщенных этиленом, идут ценные процессы, приводящие к образованию теломерных спиртов. Увеличение содержания воды приводит к росту общего выхода теломеров. Полагают, что одна из причин этого эффекта — увеличение выхода гидроксипропиловых радикалов, инициирующих развитие цепного процесса, связанное с косвенной ионизацией молекул этанола ионами воды.

Мы рассмотрели процессы косвенной ионизации спиртов, обусловленные передачей заряда от ион-радикалов воды к молекулам спирта. Подчеркнем, что под косвенной ионизацией мы подразумеваем не просто процессы передачи заряда, а всю совокупность процессов, в которой реакция передачи заряда является лишь начальным звеном. Последующими звеньями в этой цепочке превращений являются реакции катион-радикалов спирта и продуктов его фрагментации вплоть до реакций, приводящих к образованию конечных продуктов радиолиза. Косвенная ионизация — это один из каналов разрушения вещества при косвенном действии на него ионизирующего излучения.

Процессы передачи заряда от ион-радикалов к молекулам веществ, имеющих более низкие газофазные потенциалы ионизации, хорошо известны как из многочисленных работ по химической ионизации в масс-спектрометрии, так и из радиационно-химических исследований методами импульсного радиолиза, электронного парамагнитного резонанса и др.

Однако при всей ценности информации, полученной в этих исследованиях, следует отметить, что подавляющее их большинство ограничивается лишь изучением именно самого процесса передачи заряда $A^+ + B \rightarrow A + B^+$ и не затрагивает явлений, происходящих вслед за этой стадией с участием ион-радикалов B^+ и продуктов их превращения, приводящих к образованию регистрируемых стабильных продуктов, т. е. конечный результат косвенной ионизации оказывается невыясненным. Это обусловлено прежде всего трудностью выявления эффектов косвенной ионизации, которые, как мы могли в этом убедиться, маскируются эффектами, связанными с прямым действием излучения, и эффектами, связанными с другими каналами косвенного действия излучения (через радикалы, возбужденные состояния и т. д.).

Следует отметить и другие работы, посвященные эффектам косвенной ионизации, экспериментально выявляемым через положительные или отрицательные отклонения от правила аддитивности в зависимостях выходов конечных продуктов радиолиза бинарных систем. Среди них теоретические работы, выполненные В. М. Бяковым с сотрудниками (Институт теоретической и экспериментальной физики), работы Е. А. Антоновой с сотрудниками (Лаборатория радиационной химии МГУ). Последние работы интересны в том отношении, что в качестве объекта исследования в них выбраны бинарные системы, содержащие одно и то же вещество (косвенный радиолиз которого исследуется) — изооктан C_8H_{18} , но различающиеся матрицей (вторым компонентом) — C_6H_6 , C_6F_6 , CCl_4 , C_8F_{18} . Эти системы удобны в том отношении, что при передаче заряда от ион-радикалов матрицы на молекулу изооктана образуется катион-радикал $C_8H_{18}^+$, фрагментация которого приводит к образованию осколочных молекулярных углеводородов, углеводородных радикалов, ионов и ион-радикалов (CH_4 , C_4H_{10} , $C_4H_8^+$, $C_4H_9^+$, C_4H_5 , C_7H_{14}), не образующихся из молекул второго компонента. Анализ зависимостей выходов конечных продуктов радиолиза (водорода, метана, изобутана, изобутилена) от

электронной доли компонентов смеси в изученных системах в отсутствие и в присутствии других добавок (акцепторов) позволил выявить конкретные пути превращений исходных ион-радикалов, образующихся при передаче заряда от молекул второго компонента. Удалось установить корреляцию изучаемых процессов с разностью газозафазных потенциалов ионизации этих молекул и молекул изооктана. Наличие такой корреляции установлено для широкого круга подобных реакций в работах других авторов, в частности, Р. Мёхнерта, О. Бреде (ГДР), изучавших реакции положительных ионов методом импульсного радиолиза.

В связи с тем что и сам первичный акт косвенной ионизации — передача заряда $A^+ + B \rightarrow A + B^+$, и многие последующие реакции ион-радикала B^+ и его ионных осколков являются ионно-молекулярными реакциями, естественный интерес представляют результаты масс-спектральных исследований, особенно масс-спектры химической ионизации. Эти исследования довольно многочисленны и плодотворны и, без сомнения, заслуживают отдельного рассмотрения. Здесь же мы остановимся лишь на отдельных выводах, которые можно сделать из анализа масс-спектральных данных и которые могут иметь отношение к косвенной ионизации. На наш взгляд, наибольший интерес в этом плане представляют работы по масс-спектрам химической ионизации.

При передаче заряда молекулам исследуемого вещества ионами (образующимися при взаимодействии с ионизирующими электронами газа-реагента при низком давлении в источнике ионов) прослеживается влияние компонентов. Химическая природа бомбардирующих ионов A^+ и их энергия влияют на вероятность ионообразования из бомбардируемых молекул В, в результате чего масс-спектр смеси не является линейной суперпозицией масс-спектров компонентов смеси.

Обширные исследования по химической ионизации спиртов, углеводородов и других соединений были проведены еще два-три десятилетия назад шведскими учеными под руководством Е. Линдхолма. Ими показано, что

масс-спектры химической ионизации этих соединений существенным образом отличаются от масс-спектров электронного удара. Бомбардирующие ионы (A^+), получаемые при ионизации молекул $::A$ электронным ударом, могут находиться в различных разрешенных состояниях электронного возбуждения $::A$, $::\dot{A}$, $::\ddot{A}$... и поэтому будут способны вызывать неодинаковые акты химической ионизации молекул исследуемого вещества В. Эффективность различных актов химической ионизации зависит от энергии рекомбинации ионов (в первом приближении можно считать, что энергия рекомбинации иона A^+ равна потенциалу ионизации молекулы А) и заселенности соответствующих этим ионам уровней возбуждения, а также от кинетической энергии этих ионов. Масс-спектры химической ионизации спиртов и углеводов, полученные при использовании большого числа ионов с разными энергиями рекомбинации и небольшой кинетической энергией, обнаруживают тесную связь с фотоэлектронными спектрами этих соединений. Это указывает на то, что процессы передачи заряда при химической ионизации, т. е. отрыв электрона от молекулы В и передача его к иону A^+ , в той или иной мере селективны — они зависят от глубины потенциальной ямы для электрона в ионе A^+ . Образовавшийся ион B^+ далее может диссоциировать, причем направление диссоциации будет зависеть от того, какой электрон был удален из молекулы В.

Вообще говоря, перенесение масс-спектральных данных на результаты радиолиза требует известной осторожности в выводах даже в случае газофазного радиолиза. Еще большая осторожность нужна, когда речь идет о радиолизе конденсированных систем. Тем не менее некоторые выводы, следующие из анализа масс-спектральных данных, представляются вполне обоснованными и заслуживают, на наш взгляд, внимания при рассмотрении косвенной ионизации и других аспектов радиационной химии.

1. При определенных условиях в результате косвенной ионизации могут протекать такие же процессы, как и в

результате прямой ионизации, т. е. воздействия на вещество первоначального ионизирующего излучения, хотя эффективность одних и тех же каналов при прямой и косвенной ионизации, очевидно, не должна быть одинаковой.

2. Косвенная ионизация, связанная с передачей заряда $A^+ + B \longrightarrow A + B^+$, может иметь место не только при радиолизе смеси веществ А + В, если потенциал ионизации первого больше, чем у второго, но и при равенстве этих величин и даже при обратном соотношении. Этот на первый взгляд парадоксальный вывод следует из того, что при радиолизе смеси двух веществ имеется определенная вероятность возникновения молекулярных или осколочных ионов А, характеризующихся энергиями рекомбинации, превышающими потенциал ионизации молекул В. Возможность возникновения таких ионов следует уже из того, что энергетический спектр вторичных электронов, образующихся при действии на вещество ионизирующего излучения и вызывающих акты ионизации, достаточно широк и охватывает энергии связи валентных электронов. Ясно, однако, что эффективность процессов будет определяться целым рядом факторов — величинами соответствующих энергий рекомбинации, потенциалами ионизации, заселенностью разрешенных возбужденных состояний и возможностью их дезактивации.

3. Косвенная ионизация может иметь место не только при действии ионизирующего излучения на смесь веществ, но и при радиолизе индивидуального вещества. Например, в одном и том же веществе молекулы могут быть ионизованы не только в актах прямой ионизации вторичными электронами или при столкновении с первичной частицей ионизирующего излучения, но и при взаимодействии с осколочными ионами или возбужденными материнскими ионами. Однако применительно к индивидуальному веществу определение такой ионизации как косвенной представляется не совсем удобным.

4. При прогнозировании явлений косвенной ионизации в конденсированных

средах, очевидно, недостаточно исходить из имеющихся в литературе преимущественно газофазных потенциалов ионизации. Действительно, в конденсированных средах разность этих величин может существенно отличаться для веществ, относящихся к различным классам химических соединений. Кроме того, в случае бинарных и более сложных конденсированных систем можно ожидать зависимости потенциала ионизации данного компонента от состава системы.

5. Явления косвенной ионизации должны наблюдаться во всех агрегатных состояниях, в том числе и при пониженных температурах, когда диффузия частиц затруднена и кинетическая энергия молекул и ионов близка к нулю. Можно ожидать, что максимальный суммарный эффект, обусловленный косвенной ионизацией молекул В в случае бинарных систем А+В, будет проявляться в определенном интервале значений электронных долей этого вещества и будет зависеть от химической природы и агрегатного состояния обоих компонентов.

6. Явления косвенной ионизации необходимо учитывать не только в радиационной химии, радиационной технологии, в радиобиологии, но и в масс-спектрометрии, в химической дозиметрии.

ЛИТЕРАТУРА

Афанасьев А. М., Калязин Е. П. Влияние щелочи на разрыв связей С—О и С—С при радиолизе водных растворов спиртов // Химия высоких энергий.— 1975.— Т. 7.— № 5.— С. 472—474.

Афанасьев А. М., Калязин Е. П. Влияние температуры и соотношения компонентов в системе этанол—вода на образование углеводородов при гамма-радиолизе // Химия высоких энергий.— 1982.— Т. 16.— № 2.— С. 121—126.

Силаев М. М. и др. Образование продуктов глубокой деструкции при косвенном действии излучения на спирты в водных растворах // Химия высоких энергий.— 1981.— Т. 15.— № 2.— С. 114—118.

Калязин Е. П. Классификация продуктов и процессов при облучении индивидуального соединения (метанола) // Вестн. МГУ.— Сер. 2, Химия, 1982.— Т. 23.— № 6.— С. 566—581.

Вирин Л. И. и др. Ионно-молекулярные реакции в газах.— М.: Наука, 1979.— 548 с.

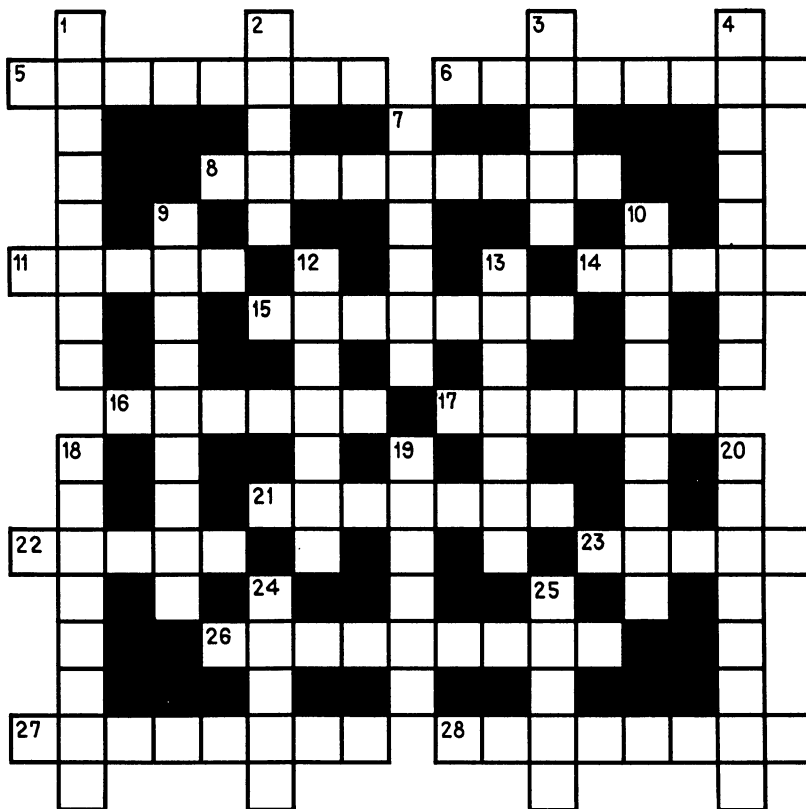
Пикаев А. К. Современная радиационная химия: Радиолиз газов и жидкостей.— М.: Наука, 1986.— 440 с.

Бугаенко Л. Т. и др. Химия высоких энергий.— М.: Химия, 1988.— 365 с.

Антонова Е. А., Трошилова Т. Ф. Фрагментация и ион-молекулярные реакции катион-радикала изооктана (2,2,4-триметилпентана) // Вестн. МГУ.— Сер. 2, Химия, 1989.— Т. 30.— № 1.— С. 74—78.

Антонова Е. А., Трошилова Т. Ф. Диссоциативная ионизация 2,2,4-триметилпентана в гамма-облученном жидком перфтороктане // Вестн. МГУ.— Сер. 2, Химия, 1989.— Т. 30.— № 2.— С. 149—153.

Белевский В. Н., Белопушкин С. И. Ион-молекулярные реакции и фрагментация катион-радикалов алифатических амидов, исследованные методом ЭПР во фреоновых матрицах // Химия высоких энергий.— 1989.— Т. 23.— № 2.— С. 133—140.



ХИМИЧЕСКИЙ КРОССВОРД (№ 10)

По горизонтали. 5. Растение рода лиан, давшее название одной из органических кислот. 6. Систематическое название этиленгликоля. 8. Защитная реакция организма. 11. Полосчатая разновидность поделочного кварца. 14. Алкан, входящий в состав бензина. 15. Общее название представителя группы химических элементов. 16. Пуриновое основание, являющееся одной из четырех «букв» генетического кода. 17. Тонкий слой твердого материала. 21. Овощная культура, для переработки которой используется анаэробный ферментативный процесс. 22. Пятичленное гетероциклическое соединение. 23. Ядовитая змея. 26. Синоним аминотолуола. 27. Продукт дегидрирования первичных спиртов. 28. Распространенное обезболивающее средство.

По вертикали. 1. Химический элемент, оксид которого с трудом отличили от кремнезема. 2. Французский химик, установивший, что озон — аллотропическая модификация кислорода. 3. Источник локального оптического излучения высокой энергии. 4. Производное аминокислоты, широко применяемое для местного наркоза. 7. Название веществ, обладающих сходными свойствами. 9. Алкан, включающий шестнадцать атомов углерода. 10. Лабораторный сосуд, в который помещают раскаленные тигли. 12. Активная химическая частица. 13. Вид энергии. 18. Декоративное стеклообразное вещество с высоким содержанием свинца. 19. Лабораторная печь. 20. Алкалоид тропического растения, применявшийся для уничтожения грызунов. 24. Тривиальное название красного красителя, служащего индикатором минеральных кислот. 25. Шестичленное гетероорганическое соединение.

Ответы на кроссворд (№ 9)

По горизонтали. 3. Магия. 5. Лемма. 7. Катализ. 9. Бензоил. 10. Лютеций. 11. Игла. 12. Титр. 13. Ломоносов. 15. Гексафторбензол. 18. Амперметр. 22. Круг. 24. Фтор. 25. Паскаль. 26. Пириндин. 27. Керосин. 28. Вихрь. 29. Метод.

По вертикали. 1. Вискоза. 2. Гематит. 3. Мочевина. 4. Парафин. 6. Ангидрид. 7. Колесо. 8. Золото. 13. Леска. 14. Винер. 16. Фиксатив. 17. Гербицид. 19. Мышьяк. 20. Реактор. 21. Терпен. 23. Гравюра. 24. Фарадей.

Научно-популярное издание

А. М. Афанасьев

Е. П. Калязин

КОСВЕННАЯ ИОНИЗАЦИЯ ВЕЩЕСТВ

Редактор Е. Р. Воронцова
Мл. редактор О. В. Березкина
Худож. редактор М. А. Бабичева
Техн. редактор О. А. Найденова
Корректор В. И. Гуляева

ИБ № 10320

Сдано в набор 21.08.89. Подписано к печати 02.10.89.
Т — 01500. Формат бумаги 70×100¹/₁₆. Бумага кн.-журн.
Гарнитура литературная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 2,60.
Усл. кр.-отт. 5,52. Уч.-изд. л. 3,01. Тираж 21 787 экз. Заказ 1864
Цена 15 коп. Издательство «Знание», 101835, ГСП, Москва,
Центр, проезд Серова, д. 4. Индекс заказа 896010.

Ордена Трудового Красного Знамени Чеховский
полиграфический комбинат Государственного комитета СССР
по печати
142300, г. Чехов Московской области

РЕДАКЦИОННЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Заметки после посещения книжной ярмарки

В сентябре 1989 г. в Москве проходила очередная (седьмая по счету) международная книжная ярмарка. Такие ярмарки, проводимые раз в два года, уже стали традиционными, и об их открытии можно узнать из газетных публикаций и телевизионных программ. Но нельзя не отметить, что во всех сообщениях речь идет в основном о художественных книгах и альбомах, изданных с величайшим полиграфическим искусством, а потому слишком дорогих, чтобы покупать права на их распространение. Что касается естественнонаучной литературы, то информации о ней значительно меньше. Это связано с тем, что такая литература нужна лишь специалистам, и считая ее малотиражной, наши издательства не проявляют к ней особого интереса. Для того чтобы научная книга была переведена издательством, ее должны рецензировать ученые, но специалисты в конкретной научной области могут не располагать временем ознакомиться с книгой или не владеть соответствующим иностранным языком. Хотя рано или поздно ставшие известными научные книги у нас переводятся, это происходит, как правило, с большим опозданием, несмотря на то что научная информация должна быть наиболее оперативной.

Следует отметить, что многие специалисты совсем не нуждаются в переводе книг и могли бы читать их на языке оригинала, но эти книги и в библиотеках появляются с большим опозданием или же не поступают вообще.

Конечно, существуют другие пути ознакомления с зарубежными изданиями. Наиболее проверенный путь их поступления состоит в том, что сами иностранные авторы присылают свои труды коллегам в научные лаборатории и редакции. Однако и такой путь не исключает стихийного отбора не самых лучших, но недорогих изданий, или очень дорогих, но не самых нужных.

Действительно, книжная продукция во всем мире стремительно дорожает. Это можно объяснить затратами на химические исследования и техническое оснащение полиграфических работ, но основная проблема заключается в том, что не хватает природного сырья для производства самой бумаги. Ведь леса в развитых странах были вырублены еще в прошлом веке (лишь благодаря общественным силам их остатки сохранились в виде зеленых зон и национальных парков), и теперь, покупая книги, читатели вряд ли представляют, из каких далеких стран было доставлено сырье для их производства.

В Европейской части нашей страны почти все леса также были вырублены еще в прошлом веке, а сейчас речь уже идет о сибирской тайге. Русский лес покупают наши зарубежные коллеги, но в общем человеческом смысле никому не будет хорошо от того, что истощение таежных лесов приведет к обеднению воздушной среды, обмелению рек и озер и в целом к изменению климата не только у нас, но и в других частях земного шара. Об экологических катастрофах говорилось уже очень много, и многие десятилетия эта тема будет неисчерпаемой. Однако при всей ее сложности простыми средствами можно сделать не так уж мало, и прежде всего необходим более строгий отбор изданий, рекомендуемых для печати. Очевидно, одна, но хорошая научная книга стоит десятка других, годами заполняющих полки наших книжных магазинов и библиотек. Не следует думать, что в научных изданиях нуждаются лишь немногие, ведь специалистов с высшим образованием у нас больше, чем в любой другой стране. Однако руководящие работники книготорговых организаций обычно не располагают возможностью компетентно судить о содержании и информативности книг научного характера.

Сейчас приоритетными направлениями в выпуске научной литературы стали экономика и право, что связано с теми трудностями в этих областях, с которыми столкнулась наша страна. Однако нельзя не отметить, что только экономическими и правовыми нормами нельзя преодолеть те трудности, которые порождает объективное истощение природных ресурсов во всех странах мира. Так, не следует надеяться, что кооперативы смогут восполнить общий недостаток бумаги для печатных изданий. Очевидно, если бы государственные издательства располагали необходимым количеством бумаги высокого качества, то выпускали бы любую дефицитную литературу, по крайней мере без большого числа ошибок, допускаемых непрофессионалами.

Проблема истощаемости естественных ресурсов во все времена стояла перед обществом, и только новые естественнонаучные достижения спасали его от неисчислимых бедствий, порождаемых невежественным потребительским отношением к природе. Чтобы жить в гармонии с окружающим миром, нет другого пути, кроме как изучить и осознать законы природы, а потому именно естествознание должно стать приоритетным направлением в развитии общества.

Адрес подписчика:

**Издательство «Знание» —
крупнейшее в стране
издательство
по выпуску
научно-популярной
литературы.**

**Издательство выпускает
40 серий подписных
научно-популярных брошюр**



Подписная
научно-
популярная
серия

**Издательство
«Знание»**

Дорогой читатель!

ХИМИЯ

Брошюры этой серии в розничную продажу не поступают, поэтому своевременно оформляйте подписку. Подписка на брошюры издательства «Знание» ежеквартальная, принимается в любом отделении «Союзпечати».

Напоминаем Вам, что сведения о подписке Вы можете найти в «Каталоге советских газет и журналов» в разделе «Центральные журналы», рубрика «Брошюры издательства «Знание».

Цена подписки на год 1 р. 80 к.

Наш адрес:
СССР,
Москва,
Центр,
проезд Серова, 4