

КОНГРЕССЫ, КОНФЕРЕНЦИИ, СИМПОЗИУМЫ

XX Международный Конгресс по теоретической и прикладной химии

В июле 1965 г. в Москве состоялся XX Конгресс Международного Союза по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), собравший свыше трех тысяч делегатов. ИЮПАК был создан в 1918 г., объединяет 38 стран. В последние годы эти конгрессы проводятся раз в два года. Программы последних конгрессов охватывают не все области химии, а лишь некоторые.

Программа XX конгресса включала шесть основных направлений: физическую химию поверхностных явлений и коллоидных систем, радиационную, космическую, неорганическую и аналитическую химию, теоретические основы химической технологии, а также отдельный Симпозиум по плазме*; по каждому направлению проходили пленарные заседания, на которых заслушивались вводные лекции, и заседания секций.

На заседаниях секции радиационной химии было зачитано 106 докладов, в том числе 4 вводных. Они были посвящены четырем разделам радиационной химии, представленным на Конгрессе: 1) общим вопросам теории радиационно-химических процессов; 2) радиационной химии полимеров; 3) радиационно-химическому синтезу и 4) радиационно-химическим превращениям в твердых телах и гетерогенных системах. Каждый из этих разделов составлял тему отдельной подсекции. Как видно, перечисленные темы представляют почти весь предмет радиационной химии. Из важных разделов радиационной химии, слабо отраженных в тематике Конгресса, можно указать только вопросы радиационной стабильности и химической дозиметрии.

Поскольку материалы, доложенные на Конгрессе, очень обширны, в кратком сообщении невозможно дать изложение всех докладов. Поэтому приходится остановиться только на части сообщений, а для большинства докладов указать лишь их направление.

Первая подсекция — общих вопросов теории радиационно-химических процессов — была самой большой (46 докладов), основное внимание уделено радиолитизу органических соединений, радиолитизу воды и водных растворов.

Во вступительном докладе Ф. Дейнтон (Великобритания) «Основные начальные стадии при радиолитизе твердых и жидких систем» были рассмотрены достижения последних лет в области исследования первичных радиацион-

но-химических процессов, т. е. роли короткоживущих частиц (ионов, радикалов и возбужденных молекул) при радиолитизе различных соединений в конденсированном состоянии. Особое внимание было уделено реакциям в полярных и неполярных средах, в которых участвует выбитый излучением электрон. Докладчик констатировал, что если пять лет назад существовала тенденция объяснять наблюдаемые при воздействии ионизирующего излучения эффекты различными реакциями радикалов, то в настоящее время показано, что многие из этих эффектов на самом деле вызваны ионами и термализованными электронами, которые выступают в качестве химически активных частиц.

Роль различных короткоживущих частиц при радиолитизе жидких органических соединений обсуждалась в нескольких сообщениях. В докладе Ф. Вильямса (США) рассматривалась кинетика ионных реакций. Дж. Фримен и Дж. Файяд (Канада) провели сопоставление выхода промежуточных ионов, избежавших обратного превращения в исходное вещество, с одной из важных характеристик среды — диэлектрической постоянной. В докладе В. И. Гусынина, И. К. Ларина и В. Л. Тальрозе (СССР) приводились данные о влиянии электрического поля на радиационно-химические превращения в жидких углеводородах. Р. Канделл и П. Гриффитс (Великобритания), Ф. Гудспид и Дж. Бёрр (США) уделили внимание возбужденным молекулам. В докладе И. Г. Каплана (СССР) были приведены результаты теоретического расчета, показывающего, что в противоречие гипотезе Инокути — Сваллоу взаимодействие ионизирующего излучения с электронами среды при достаточно большой энергии бомбардирующей частицы не зависит от характера связи электрона в молекуле.

Обсуждению эффектов, вызванных ионизирующим излучением в твердых органических веществах, было посвящено отдельное заседание. Весьма интересной была методика, предложенная П. Дайном и Дж. Денхартогом (Канада). Она состоит в поочередном тонкослойном напылении различных органических соединений друг на друга. Облучая такой «слоистый пирог», авторы обнаружили перенос реакционной способности в твердых телах на расстояния порядка десятков молекулярных диаметров. В докладе Е. Л. Франкевича и др. (СССР) приведены полученные с помощью оригинальной методики данные об образовании ионов

* См. настоящий выпуск, стр. 553.

в твердых углеводородах и о реакциях, в которых эти ионы участвуют.

Широкое отражение в представленных на Конгрессе докладах нашла техника низких температур, так как она позволяет замедлить реакции короткоживущих продуктов, облегчая тем самым их обнаружение и идентификацию. Радиолизу в замороженном состоянии были посвящены выступления Дж. Спинкса и др. (Канада), Б. Брокхерста, Г. Портера и др. (Великобритания), Н. Я. Бубена и др. (СССР). Реакции радикалов в замороженных органических соединениях обсуждались в докладах Я. С. Лебедева и А. И. Михайлова (СССР), В. А. Рогинского, А. Г. Котова и С. Я. Пшежецкого (СССР). В последнем докладе было показано, что при облучении замороженного метилового спирта все молекулярные продукты — гликоли — образуются только путем рекомбинации спиртовых радикалов в твердой фазе. В сообщении Х. С. Багдасарьяна и др. (СССР) на основе широкого экспериментального материала обсужден процесс образования катионрадикалов в облученных органических стеклах и полимерах. В двух докладах — И. Коша-Шомодьи и М. Визеши (Венгрия), Ж. Бюлло и др. (Франция) приведены данные о возбужденных частицах, полученные при исследовании свечения облученных образцов. Р. Лемонн (США) сообщил интересный факт цепного разложения кристаллического хлористого холина.

Шесть докладов было посвящено радиационно-химическим превращениям в газах. Р. Бэк и Д. Дауэс (Канада) рассказали о различных методах изучения роли ионов в радиационной химии газов. М. В. Гурьев и Л. В. Сумин (СССР) предложили гипотезу локальной диссоциации крупных молекул органических соединений при электронном ударе за очень малые времена. Эта гипотеза позволила создать феноменологическую теорию масс-спектров линейных углеводородов. Г. Джонсон и др. (Великобритания) показали, что метод акцепторов электрона, ранее широко применявшийся для исследования механизма процессов, вызванных действием излучения в жидкостях, может быть успешно применен и для исследования аналогичных процессов в газах. В работе Л. Кевана (США) изучался перенос заряда. Г. В. Карачевцев (СССР) сообщил об исследовании диссоциации возбужденных ионов, а Дж. Футрел и Л. Сик (США) — о сенсibilизации радиолиза ацетилена инертными газами.

В докладах В. И. Гольдманского и В. П. Шанторовича, а также В. Г. Фиреба (СССР) обсуждали проблемы химии новых частиц — позитрония и мюония. Эти частицы являются аналогами атома водорода. Непосредственное определение констант скорости взаимодействия этих частиц с различными веществами методами, основанными на изучении аннигиляции позитрона и μ -мезона, позволяет рассчитать соответствующие константы для атома водорода.

Исследованию механизма радиолиза воды и водных растворов были посвящены три заседания. В большинстве докладов развивалась радикально-диффузионная теория радиолиза воды. Так, А. Купшман (США), используя многорадикальную модель, с помощью счетных машин рассчитал выходы атомов водорода в нейтральной среде, предполагая, что они образуются в результате реакции между электроном и ионом водорода непосредственно в местах высокой плотности ионизации. Он получил удовлетворительное согласие с опытом. В. М. Бяков, Б. В. Эршлер и Л. Т. Бугаенко (СССР), основываясь на двухрадикальной модели радиолиза, аналитическим методом рассчитали параметры

отдельной шпоры и полный выход радиолиза воды непосредственно из экспериментальных данных.

В докладах Э. Харта и С. Гордона (США), Л. Дорфмана и др. (США), Дж. Дэвиса и др. (Великобритания) были представлены новые данные о константах скорости реакций сольватированного электрона в воде, спиртах и в водных растворах аминокислот. В первом докладе было показано, что реакция между сольватированным электроном и водой, весьма важная для понимания механизма радиолиза воды, протекает с очень малой скоростью и легко подавляется реакциями электрона с другими веществами. Очень интересная методика снятия спектров короткоживущих продуктов под действием γ -излучения при относительно низких значениях мощности дозы была описана С. Гордоном и Э. Хартом (США). Используемая ранее техника позволяла определять спектры промежуточных продуктов только при импульсном радиоллизе под действием ускоренных электронов и при условии очень высокой мощности дозы.

В докладах В. Н. Шубина и П. И. Долина (СССР), Р. Шиллера (Венгрия) обсуждалась роль структуры при радиоллизе воды. В первом докладе приведены данные по влиянию благородных газов при давлении до трех тысяч атмосфер на выходы продуктов радиолиза воды. Авторы предполагают участие возбужденных молекул воды. Во втором докладе даны расчеты, основанные на предположении, что жидкая вода состоит из смеси структур кристаллической (льдоподобной) и разупорядоченной (аморфной) воды. Такое предположение позволяет качественно объяснить некоторые радиационно-химические эффекты.

Были доложены результаты исследования изотопного эффекта при радиоллизе воды (З. Вукмирович, Югославия), влияния концентрации акцепторов на выходы продуктов при действии α - и β -излучения (М. В. Владимирова и др., СССР), реакций термализованного электрона в замороженных растворах (Л. Т. Бугаенко и В. Н. Белевский, СССР), влияния pH на выходы продуктов радиолиза (Б. Г. Ершов и А. К. Пикаев, СССР; З. Драганич и др., Югославия; В. Линненбом и С. Чик, США) природы окислительных частиц в облученных растворах серной кислоты (К. Феррадини и Ж. Пюшо, Франция), окисления солей двухвалентного хрома (Д. Катакис и А. Канеллопулос, Греция) и разложения оксалатных комплексов металлов в растворах (И. Мургулеску и др., Румыния).

Подсекция радиационной химии полимеров и радиационной полимеризации открылась вводным докладом М. Магата (Франция), который рассмотрел на материалах, полученных главным образом в его лаборатории, некоторые вопросы радиационной полимеризации в кристаллическом и стеклообразном состояниях, уделив основное внимание возможным первичным инициаторам цепного процесса полимеризации.

Вопросы радиационной полимеризации разбирались на отдельном заседании. Во всех заслушанных докладах были приведены новые данные о полимеризации при облучении твердых и замороженных мономеров и их смесей. В работе А. Д. Абкина и др. (СССР) показано, что полупроводниковые добавки оказывают существенное влияние на процесс полимеризации. Меняя тип полупроводника, можно изменить механизм полимеризации, изменяя таким образом и свойства получаемого полимера.

Вопросы радиационной сополимеризации на примере многих систем разбирались в сообщениях С. Окамуры и др. (Япония), Д. Харди и др. (Венгрия), А. Шапиро и Д. Русселя (Франция). В работе И. М. Баркалова

и др. (СССР) сделана попытка рассмотреть процесс твердофазной радиационной полимеризации с формально-кинетической точки зрения. В докладе К. Вермей (Франция) и Л. Киша, А. Н. Праведникова и С. С. Медведова (Венгрия, СССР) обсуждено влияние электрического поля, а в докладе Е. Кро и В. Пекала (Польша) — влияние размера кристаллов на скорость радиационной полимеризации. Радиационная полимеризация *N*-замещенных иминов малеиновой кислоты рассмотрена в докладе В. С. Иванова и др. (СССР).

Радиационная модификация полимеров была темой двух заседаний. В основном были доложены результаты исследования эластомеров. В докладе М. Баккарета и др. (Италия) проведено сравнение радиационных и серных вулканизатов на примере ряда эластомеров. В докладе А. С. Кузьминского и Т. С. Федосеевой (СССР) обсужден вопрос о механизме реакций свободных радикалов в облученных эластомерах. Кинетика структурирования каучуков различного строения была рассмотрена в докладе З. И. Тарасовой и др. (СССР). В докладах Г. Видмера (США), М. А. Голуба и Ж. Дано-на (США, Франция) рассматривались процессы сшивания и деструкции полимеров и каучуков, главным образом на простых моделях, с целью выяснения закономерностей этих процессов. Выступление Ч. Давида и др. (Бельгия) было посвящено радиолизу поли-2,4-винилпиридина, доклад И. Я. Поддубного и С. В. Аверьянова (СССР) — радиационной вулканизации силоксановых и гетеросилоксановых каучуков различного строения, обладающих высокой термостойкостью (почти до 600° С), доклад Г. Хойзингера и Е. Вебера (ФРГ) — проблеме радиационной защиты сополимеров.

Графт-полимеризация и графт-сополимеризация являлись темой сообщений А. Шапиро и П. Зайдлера (Франция), Д. Е. Хармера (США), Л. Вуккеля и Е. Споркенбаха (ГДР). Первые авторы рассказали о методе получения путем прививки акриловой кислоты на полиэтилен пленок, обладающих свойствами полупроницаемых мембран. В последнем докладе описан представляющий практический интерес способ прививки стирола к полимерам, предварительно окисленным под действием излучения. В докладе А. А. Качана и др. (СССР) рассказано о кинетике прививки ряда винильных мономеров из газовой фазы к полиамидным и полиэфирным волокнам, в докладах Н. С. Тихомировой и др. (СССР) — о влиянии строения винильных мономеров на скорость их прививки к полиэтилену, П. Хедвига (Венгрия) — о радиационной модификации полупроводниковых полимеров, А. П. Мелешевича, Е. И. Ивановой и А. М. Кабакчи (СССР) — о процессе радиационного отверждения эпоксино-диановых смол различного строения.

Подсекция радиационно-химического синтеза начала свою работу с вводного доклада М. Стейнберга (США) «Прогресс в развитии хемоядерных и радиационно-химических процессов». В этом весьма интересном докладе подведены итоги разработок радиационно-химических процессов, которые могут представлять интерес для промышленности. Все эти процессы оценивались с точки зрения экономики. Большое внимание уделено использованию излучения ядерного реактора и особенно возможному использованию осколков деления ядерного горючего для проведения так называемых энергоемких процессов, т. е. процессов, требующих больших затрат энергии (связывание азота, получение озона, окиси углерода, гликолей и т. д.). Рассматривался как реактор только для проведения химических процессов, так и реактор двухцелевого типа, позволяющий одновременно получать и химический продукт, и элек-

троэнергию. Приведены доводы в пользу экономичности реакторов последнего типа. Общий обзор возможностей радиационно-химических процессов показывает, что хотя сейчас редкий из них способен успешно конкурировать с другими методами, в недалеком будущем благодаря усилиям ученых, работающих в области мирного использования атомной энергии, такие процессы будут все более и более экономически перспективными. Но для этой цели нужно шире развернуть исследование.

Вопросы радиационного синтеза органических соединений разбирались на двух заседаниях. Первое из них включало собственно синтез, второе — вопросы радиолиза жидких углеводородов как основного исходного сырья для радиационного органического синтеза. На первом заседании были заслушаны доклады Б. Г. Дзантиева и др. (СССР) об энергоемком радиационном синтезе азотсодержащих веществ (гидразин, синильная кислота и др.) с использованием излучения ядерного реактора; Ю. А. Колбановского и др. (СССР) о радиационно-каталитическом методе получения высших карбоновых кислот путем совместной полимеризации этилена и двуокиси углерода; Д. Хуммеля, В. Ментцеля, Х. Шнайдера и А. Сваллоу (ФРГ, Великобритания), о присоединении хлористого водорода к олефинам; К. Йобста и др. (ГДР) о сульфохлорировании полиэтилена в турбулентном потоке; И. В. Верещинского (СССР) о синтезе органических соединений, содержащих гетероатомы; Б. Хутного и др. (ЧССР) об исследовании двухкомпонентных систем хлор — углеводород — олефин; М. Добо и др. (ФРГ) о закономерностях введения функциональных групп в молекулы ароматических соединений при облучении растворов этих веществ в растворителях различного типа; Е. М. Нанобашвили и др. (СССР) о синтезе некоторых серасодержащих органических соединений.

На втором заседании рассматривался вопрос о влиянии мощности дозы и температуры на радиолиз углеводородов (Р. Баркер, Великобритания; А. М. Бродский и др. СССР). В докладе В. В. Сараевой и Н. А. Бах (СССР) приведены уравнения, позволяющие описывать и рассчитывать процесс радиационного окисления углеводородов и органических соединений других классов в широком интервале температур и мощностей дозы. В сообщении Т. Гоймана и Ю. Уане (Швейцария) обсуждены различные модели радиолиза ароматических соединений. Р. Инголс (США) предложил модель локального перегрева в местах высокой плотности ионизации, в которых предполагается высокая температура (до 500—700° С), приводящая к пиролизу органического соединения. Были также заслушаны доклады о первичных продуктах радиолиза циклогексана, в которых приводятся данные, заставляющие предполагать реакцию между электроном и углеводородом (Г. Сколс и М. Симич, Великобритания) о радиационно-термическом крекинге (А. А. Ахундов и др., СССР); о радиолизе углеводородов с несколькими неконденсированными и ненасыщенными ядрами (Я. Гейдт и др., Венгрия).

Сообщений о радиационно-химическом синтезе неорганических соединений, в соответствии со значительно более слабым развитием этого направления по сравнению с органическим радиационным синтезом, было сделано всего три: о синтезе соединений криптона и ксенона с фтором и кислородом под действием как γ -излучения, так и ускоренных ионов (Д. Мак-Кензи, США), об окислении сернистого газа в водных растворах, протекающем по цепному механизму (Р. Шрадер и др., ГДР), и о радиолизе жидкой двуокиси серы, при котором образуется трехокись серы (В. Ротшильд, США).

Подсекция радиационно-каталитических и гетерогенных процессов открылась вводным докладом Л. С. Полака и С. Я. Пшежецкого (СССР). В нем был дан анализ состояния радиационной химии гетерогенных систем и сформулированы некоторые общие представления о природе протекающих при облучении процессов, в основном относящиеся к механизму передачи поглощенной сорбентом энергии адсорбированному веществу и к вероятным путям превращения этой энергии в формы, приводящие к реакциям адсорбированных молекул. В общих чертах намечены связи с зонной теорией твердого тела и сделаны выводы относительно оптимальных для осуществления реакций различного типа свойств твердого тела.

Сообщения были заслушаны на двух заседаниях подсекции. Можно констатировать, что во всех работах установлено наличие передачи энергии от сорбента к адсорбированному веществу.

В докладах Р. Кёкельсберга и др. (Бельгия), Д. Бертрама (ГДР), Р. Дитца и др. (США) рассмотрено влияние излучения на каталитический процесс в различных системах, Г. М. Панченкова и др. (СССР) — изменение свойств катализаторов предварительным облучением. В работах Г. Адольфсона и др. (Швеция), О. П. Верхградского и др. (СССР), И. Рабе и др. (США) и Дж. Сазерленда и др. (США) рассматривался механизм передачи энергии от сорбента к адсорбированному веществу, предложены пути оценки передаваемой энергии.

В сообщении Г. М. Жабровой и др. (СССР) обсуждены общие закономерности радиолиза органических соединений, адсорбированных на твердых телах различной природы (диэлектрики, полупроводники и т. д.). Кинетика радиационной хемосорбции радиационного изотопного обмена представлена в докладах Г. М. Долидзе, Ю. А. Колбановского, Ю. В. Пепеляева, Л. С. Полака и Т. В. Цецхладзе (СССР), С. М. Маркевича и А. И. Трохимца (СССР). Изменение поверхностных свойств при облучении обсуждалось в докладе Г. Ньютона (Великобритания) на примере окиси алюминия; в докладе Р. Нельсона и др. (Великобритания) — на примере окисей магния и кальция и в докладе Л. К. Лепинь и др. (СССР) — на примере металлического алюминия. Выступление Ч. Еха (ЧССР) было посвящено удалению ионной бомбардировкой меченых атомов из поверхностных слоев, доклад Е. Веструма (США) — радиолизу двуокиси кремния.

Всего в работе секции радиационной химии приняло участие более пятисот ученых из восемнадцати стран. Прочитанные доклады представляют большой научный интерес и способствуют дальнейшему развитию радиационной химии. Все доклады вызвали оживленную дискуссию. Конгресс способствовал дальнейшему укреплению научных связей между советскими и иностранными учеными и оставил хорошее впечатление у всех его участников.

Л. Т. Бугаенко

Международный симпозиум по свойствам и применению низкотемпературной плазмы

В июле 1965 г. в Москве состоялся Международный симпозиум по свойствам и применению низкотемпературной плазмы. Симпозиум являлся тематическим ответвлением XX Международного конгресса по теоретической и прикладной химии *. В работе Симпозиума приняли участие ученые Бельгии, Болгарии, Великобритании, ГДР, Индии, Польши, СССР, США, Франции, ФРГ, Японии и некоторых других стран. Большое число докладов (более 70), их тематическое разнообразие и, как правило, высокое научное качество, свидетельствуют о широком размахе теоретических и экспериментальных работ в области физики низкотемпературной плазмы и о важности прикладных работ в энергетике, плазмохимии и плазмометаллургии.

Симпозиум был представлен четырьмя тематическими секциями: 1) элементарные процессы в низкотемпературной плазме; 2) свойства плазмы; 3) методы создания плазмы и методы исследования низкотемпературной плазмы; 4) низкотемпературная плазма в химии и химической технологии.

Кроме секционных докладов на двух пленарных заседаниях были заслушаны с большим вниманием доклады М. В. Тринга (Великобритания) «Техника плазмы», Л. С. Полака (СССР) «Химические процессы в низкотемпературной плазме», В. Лохте-Хольтгревена (ФРГ) «Простые химические реакции в плазме», В. Н. Кондратьева, Е. Е. Никитина, В. Л. Тальрозе (СССР) «Проблемы исследования элементарных процессов в низкотемпературной плазме», Б. Карловитца (США) «Электромагнитная индукция в плазме»,

Л. М. Бибермана (СССР) «Перенос излучения в спектральных линиях».

В краткой обзорной статье невозможно остановиться на всех работах, доложенных на Симпозиуме. Постараемся все же отметить доклады, представляющие, с нашей точки зрения, наибольший интерес. В упомянутом выше докладе В. Н. Кондратьева и др. изложены теоретические и экспериментальные данные, относящиеся к широкому классу элементарных процессов в низкотемпературной плазме. Проанализированы следующие процессы: термическая диссоциация двухатомных и многоатомных молекул, реакции обмена, возбуждение и ионизация атомов электронным ударом, рекомбинационная ионизация, электронное возбуждение и перезарядка в атомных и молекулярных столкновениях, ионно-молекулярные реакции, а также диссоциативная и ассоциативная рекомбинация. Подробно обсуждена точность вычисления констант скорости реакций. Отмечено, что «химическая» роль процессов с участием электронов увеличивается при понижении давления плазмы и повышении степени отклонения от термодинамического равновесия ($T_e > T_{газа}$).

При экспериментальном изучении сечений элементарных процессов более перспективным во многих случаях является измерение константы скорости реакции, а не прямое измерение сечений. При теоретическом анализе, а также при интерпретации экспериментальных данных важным является соотношение времени релаксации (установления термодинамического равновесия) τ_r и превращения частиц τ_t . Теория обладает большими возможностями в области $\tau_r \ll \tau_t$. В настоящее время теоретически довольно хорошо изучены бимолекулярная диссоциация ($AB + M \rightarrow A + B +$

* См. предыдущую статью.