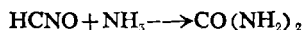


氰化钾水溶液的辐解 III, 用甲酸钠为 自由基清除剂研究产物生成机理

戚生初 沈勤长 何永克 吴季兰
(北 京 大 学)

摘要 本文研究了充 N_2 KCN 水溶液体系的 γ 辐解, 测得主要辐解产物产额为: $G(\text{甘氨酸})=0.37$, $G(R_f=0.14\text{产物})=0.15$, $G(R_f=0.21\text{产物})=0.62$, $G(R_f=0.25\text{产物})=0.34$, $G(\text{尿素})=0.11$, $G(\text{CNO}^-)=0.39$, $G(\text{HCONH}_2)=1.0$, $G(\text{甲醛})=0.08$, $G(\text{CO}_3^{2-})=0.09$. 尿素由下列反应生成:



因此 $G(\text{CNO}^-)=0.50$, 测定了甲酸钠对主要辐解产物产额的影响, 并与缺氧条件下的结果进行了比较. 实验和动力学处理结果表明, CNO^- 和 HCONH_2 的生成除与 OH 自由基有关外, 还分别与 H (以 H_2CN 形式) 和水化电子 (以 HCN^- 形式) 有关. 求得由 $\cdot\text{CONH}_2$ 自由基歧化反应生成的 $G(\text{CNO}^-)$ 和 $G(\text{HCONH}_2)$ 值分别为 0.36, H_2CN 与 $\cdot\text{CONH}_2$ 自由基反应生成的 $G(\text{CNO}^-)$ 为 0.14, HCN^- 与 $\cdot\text{CONH}_2$ 自由基反应生成的 $G(\text{HCONH}_2)$ 为 0.64. 以 HCO_2^- 为自由基清除剂求得 $k_{\text{OH}+\text{HCO}_2^-}$ 为 $3.0 \pm 2 \times 10^9 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, 以 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 为自由基清除剂求得 $k_{\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ 为 $1.7 \times 10^9 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

实验表明甘氨酸的生成与水化电子有关, 甲醛可能为刺点反应产物, $R_f=0.21$ 未知物似乎与水化电子和 HCN 形成的产物有关. 在较高 pH 值时, 使用自由基清除法, 判明了由水化电子和 HCN 形成的 HCN^- 在化学行为上与由 H 原子形成的 H_2CN 不同. 从物料平衡估算得体系每吸收 100eV 能量分解的 CN^- 离子数 $G(-\text{CN}^-)=4.5$, 与实验值 4.3 ± 0.3 一致.

关键词 KCN 水溶液的辐解; 甲酸钠自由基清除剂; 甘氨酸的生成; 甲酰胺的生成; 氰酸盐的生成.

前 言

利用脉冲辐解技术, 水的主要辐解产物 (e^-_{aq} , H 和 OH) 与 CN^- (或 HCN) 的反应机制及其自由基的衰变动力学已研究得比较清楚, 但中间自由基产物消失的化学历程仍不很清楚. Ogura^[1] 和 Bielski^[2] 根据 γ 辐解 HCN 和 KCN (pH 为 11) 水溶液求得最终化学产物的产额, 从而对产物的生成机理提出了假设. 他们的假设可定性地说明部分实验结果, 但从某种意义上说仍处于推测阶段, 特别是缺乏动力学证明. 因此他们既不能指出在可能发生的过程中哪些是主要的, 也不能指出各过程所提供产物的产额. 众所周知, 在低 pH 值时, 水化电子的行为与 H 原子相似, 主要以 H_2CN 或 HCNH 自由基形式参与化学反应. 但是 H 原子和水化电子在较高 pH 值时参与形成最终产物的化学状态和过程研究得很少, 直至目前, 在 KCN 水溶液的 γ 辐解中关于 H 原子和水化电子化学行为的差别还缺少报道.

本工作以甲酸钠为自由基清除剂, 研究了充 N_2 KCN 水溶液体系的 γ 辐解, 测定了主要辐解产物产额随清除剂浓度的变化. 对化学产物形成机理进行了讨论. 动力学处理证明了所

提机理的合理性。实验结果证明在体系中甲醛可能由刺点反应生成,并在实验上区分了H原子和水化电子所参与的化学过程。

实 验 部 分

辐照溶液制备

根据 FeSO_4 剂量溶液在 O_2 存在时 $G_{(\text{Fe}^{3+})}=15.5$ 和无 O_2 时 $G_{(\text{Fe}^{3+})}=8.2$ 来确定体系通 N_2 除 O_2 的速率和时间。将 5.0ml 辐照液置于辐照管中,用冰冷却,以 20~25ml/min (皂泡流量计测量)速率通 N_2 (含 N_2 99.999%)30 分钟,然后改用冰盐混合物冷却辐照液并封管。通 N_2 引起 2% 的 CN^- 损失,但封管并不引起 CN^- 热分解。甲酸钠经重结晶并在 105~110°C 干燥恒重后使用。

K^{14}CN 辐照溶液及实验用其它试剂和溶液制备,辐解产物的分离和测定与文献[3]、[4]相同。

结 果

1. N_2 饱和 KCN 溶液主要辐解产物的产额

图 1~2 为纸色谱法求得的 N_2 饱和浓度为 $4.33 \times 10^{-3}\text{M}$, pH 为 10.27 的 KCN 水溶液体

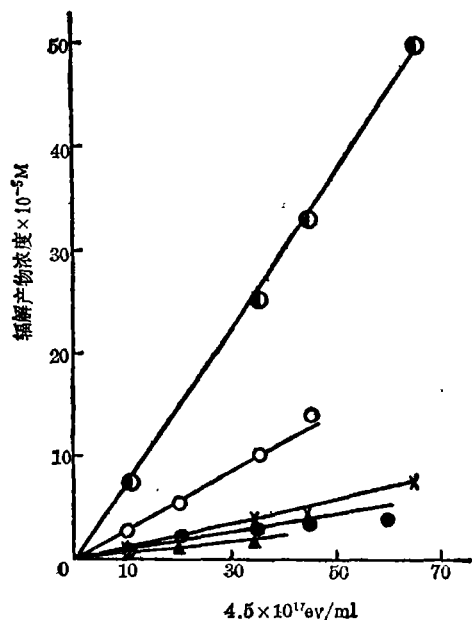


图 1 γ 辐照 N_2 饱和 KCN 溶液时,纸色谱法求得主要辐解产物浓度和剂量的关系

●—一甲胺 ○—一脲酸盐 ×—一甲脲
●—一尿素 ▲—一碳酸盐(化学法)

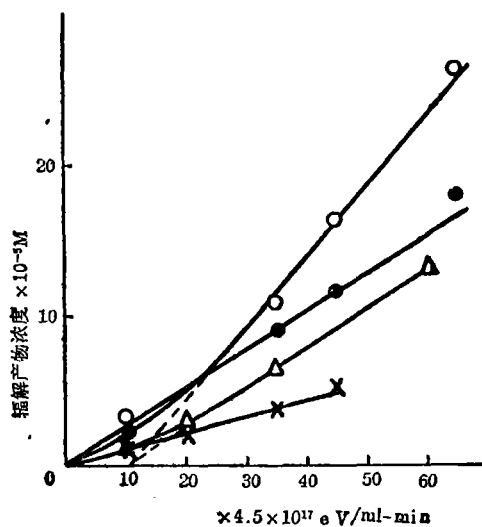


图 2 γ 辐照 N_2 饱和 KCN 溶液时,纸色谱法求得主要辐解产物浓度和剂量的关系

○— $R_1=0.21$ 产物 △—甘氨酸
●— $R_1=0.25$ 产物 ×— $R_1=0.14$ 产物

系主要辐解产物浓度(均以 CN^- 离子浓度表示)随剂量的变化曲线。表1为从图中直线部分求得的诸产物的产额,表中同时给出了缺 O_2 和 O_2 较充分时相应产物的产额。

表1 纸色谱法求得 γ 辐解 N_2 饱和 KCN 水溶液主要辐解产物产额

产 物	N_2 饱和时 G 值	缺 O_2 时 G 值 ^{a)}	O_2 较充分时 G 值 ^{a)}
甘氨酸	0.37	0.51	0.06
$R_f=0.14$ 产物	0.15	—	—
$R_f=0.21$ 产物 ^{b)}	0.62	0.83	0.08
$R_f=0.25$ 产物 ^{b)}	0.34	—	—
尿 素	0.11	—	—
氰酸盐	0.39	0.55	0.06
甲酰胺	1.0	0.93	0.07
$R_f=0.67$ 产物	—	0.03	0.03
甲 醛	0.08	0.11	0.08
CO_3^{2-} (化学法测)	0.09	0.33	0.33

a) 见[4]。

b) $R_f=0.21$ 和 $R_f=0.25$ 产物在无自由基清除剂存在时得两个色谱峰,当清除剂存在时为一个峰,但峰的宽度未变。在后面的讨论中使用总产额0.96值。

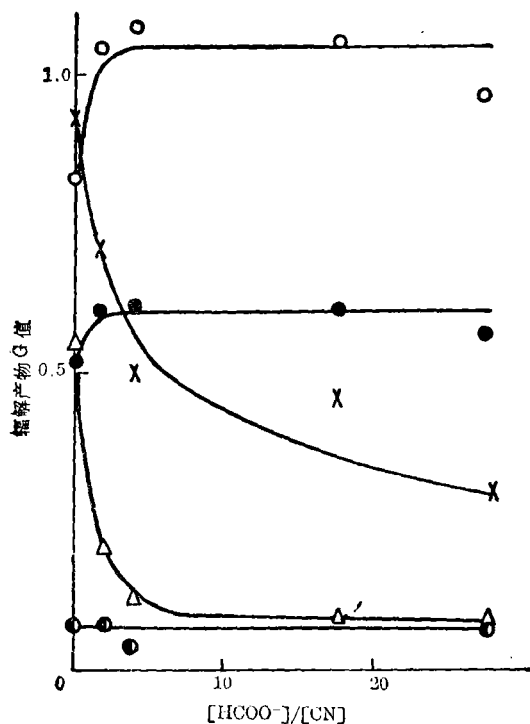
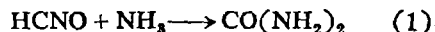


图3 甲酸钠浓度对缺 O_2 的 KCN 水溶液体系辐解产物产额的影响

$[\text{CN}^-]$ 为 $3.3 \times 10^{-3} \text{M}$, pH 为 10.27,
剂量率为 $6.3 \times 10^{17} \text{eV/ml} \cdot \text{min}$

○— $R_f=0.21$ 未知物; ●—甘氨酸; ×—甲酰胺;
△—氰酸盐; ●—甲醛。

纸色谱结果表明,在 N_2 饱和体系中紧邻甘氨酸和 $R_f=0.21$ 产物后面分别出现了 $R_f=0.14$ 和 $R_f=0.25$ 的产物。鉴于标准标记甘氨酸在相同条件下展开时未出现 $R_f=0.14$ 产物峰及将甘氨酸(或 $R_f=0.14$ 产物)从纸片上洗下重新展开未发现 $R_f=0.14$ (或甘氨酸)产物峰,这表明 $R_f=0.14$ 产物和甘氨酸不是它们在色谱过程中相互转换来的, $R_f=0.14$ 产物似乎为一新未知物。此外,在 N_2 体系中找到了尿素。考虑尿素由下面反应生成:



因此在数据处理时将它归入 CNO^- 。这样求得的 $G_{(\text{CNO}^-)}$ 值与缺 O_2 体系的 $G_{(\text{CNO}^-)}$ 值相一致。

化学法测得含 N_2 体系的 $G_{(\text{CNO}^-)}$ 值为 4.2 与缺 O_2 和 O_2 较充分时的值一致^[4]。

2. 甲酸钠浓度对产物产额的影响

图3、4给出了缺 O_2 体系和含 N_2 体系中主要辐解产物产额随清除剂浓度的变化。

由图3和图4可知,甘氨酸和 $R_f=0.14$ 产物的产额几乎与清除剂浓度无关,表明它们的形成与水化电子有关。在含 N_2 体系和

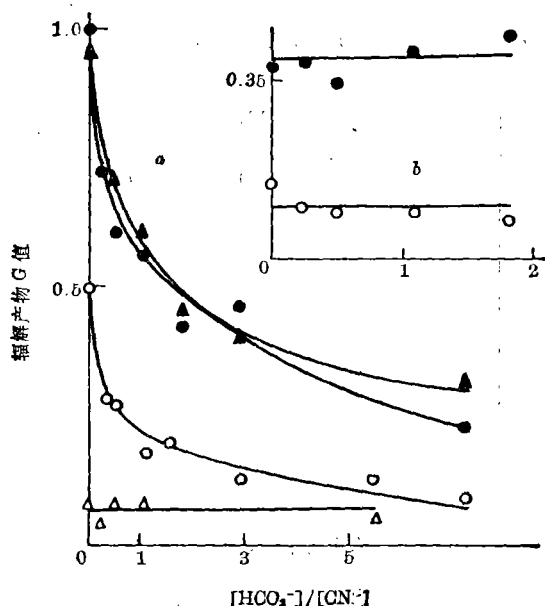


图4 甲酸钠浓度对 N_2 饱和 KCN 水溶液体系辐解产物产额的影响

$[CN^-]$ 为 $4.33 \times 10^{-5} M$, pH 为 10.27, 剂量率为 $4.5 \times 10^{17} eV/ml \cdot min$, 剂量为 $1.58 \times 10^{19} eV/ml$

- a) ●—甲酰胺; △—甲醛; ○—氰酸盐;
 ▲— $R_f=0.21+R_f=0.25$ 未知物
 b) ●—甘氨酸; ○— $R_f=0.14$ 产物

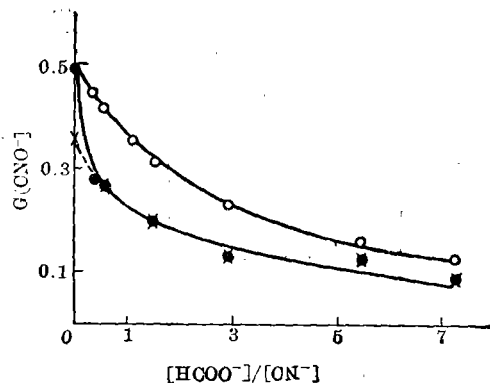


图5 形成 CNO^- 的实验曲线与按 Bielski 机理得到的 CNO^- 的理论曲线比较

- 实验曲线(1)
 ○—按后面公式(1)计算得到的理论曲线(2)
 ×—歧化反应曲线(3)

缺 O_2 体系中, 甲酰胺和氰酸盐的产额随清除剂浓度增加而减少, 因此它们的形成与 OH 自由基有关。甲醛产额与清除剂存在无关, 可能为刺点(Spur)反应产物。费解的是 $R_f=0.21$ 产物在缺 O_2 体系中它似乎与水化电子有关, 在含 N_2 体系中此产物的 G 值且随甲酸钠浓度增加而下降。

讨 论

1: CNO^- , $HCONH_2$ 形成机理及动力学验证

① CNO^- Bielski 和 Allen^[2] 根据在 N_2O 和 N_2 体系中测得的 $G_{(CNO^-)}$ 和 $G_{(HCONH_2)}$, 提出它们主要由下列反应生成:



他们注意到了在 N_2 体系中 $G_{(HCONH_2)} > G_{(CNO^-)}$, 因此认为 H 原子和水化电子也参与形成 $HCONH_2$,



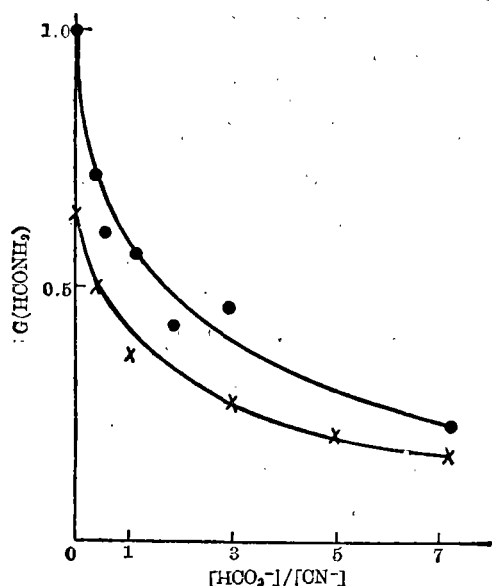
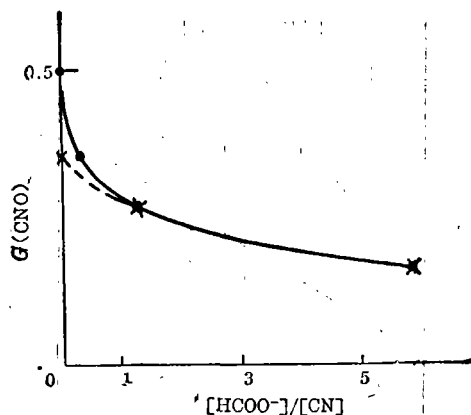


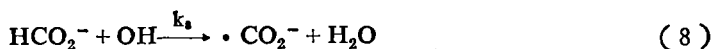
图6 反应(11)形式的甲酰胺的产额曲线

●—实验曲线(1)

×—反应(11)形成的HCONH₂的产额曲线(2)图7 乙醇自由基清除剂对G(CNO⁻)的影响[CN⁻]为3.64×10⁻³M; pH为10.27; 剂量率为4.5×10¹⁷eV/ml·min; 剂量为1.58×10¹⁸eV/ml

●—实验曲线(1); ×—歧化反应曲线(2)

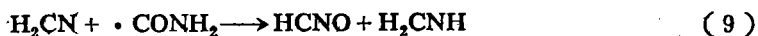
Bielski 提出的机理在解释 N₂ 体系中甲酸钠清除剂实验的结果时遇到了困难。当甲酸钠存在时, 它按反应(8)与反应(2)竞争 OH 自由基:



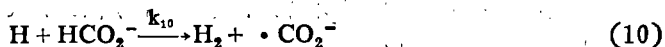
如按 Bielski 假设, CNO⁻ 由歧化反应(3)生成, 则根据公式(I):

$$\frac{1}{G(\text{CNO}^-)} = \frac{2}{G_{\text{OH}}} \left(1 + \frac{k_8 [\text{HCO}_2^-]}{k_2 [\text{CN}^-]} \right) \quad (I)$$

并根据歧化反应(3)在无清除剂存在时求得的 G(CNO⁻) 值 (0.50), 取 G_{OH}=1.0, k₈=2.8×10⁹M⁻¹S⁻¹[5], k₂*=6.9×10⁹M⁻¹S⁻¹[6], 可得 G(CNO⁻) 与 [HCO₂⁻]/[CN⁻] 的理论关系曲线(2) (图5), 与实验曲线(1)相比, 实验测得甲酸钠抑制 CNO⁻ 的生成, 其效率显然比按 Bielski 机理单纯从竞争俘获 OH 大得多。综合考虑 Ogura^[1] γ 射线辐照 HCN 水溶液的结果, 提出 H (以 H₂CN 形式) 参与 CNO⁻ 的生成过程。我们认为 CNO⁻ 的形成应包含两种机理即反应(3)和反应(9):



根据竞争反应(4)和(10):



并取 k₄=3.6×10⁷M⁻¹S⁻¹[6], k₁₀=2.2×10⁸M⁻¹S⁻¹[7], 可求得在甲酸钠浓度为 2.2×10⁻³M (或 [HCO₂⁻]/[CN⁻]=0.50) 时, 98% 的 H 原子将被甲酸钠清除, 因此实验曲线(1)与理论曲线(2)相比较, 出现了 G(CNO⁻) 的陡降。近似取差值 ΔG(CNO⁻)=0.14 为反应(9)提供的

* 在 pH 10.27 溶液中 2.4% OH 以 O⁻ 形式存在, 故 k₈ 取平均值 6.9×10⁹M⁻¹S⁻¹。

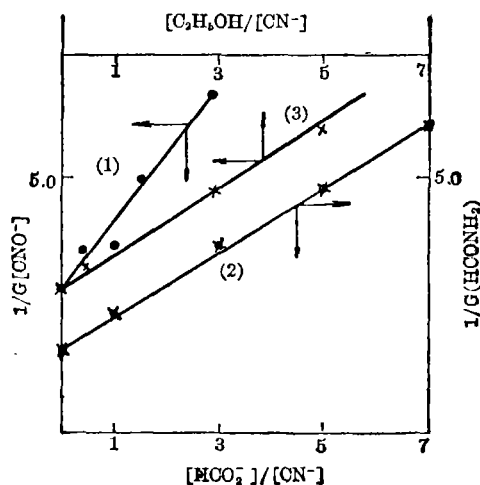
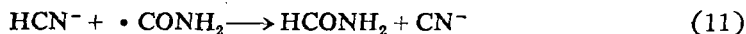


图8 CN^- 和 HCO_2^- 及 CN^- 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 竞争 OH 自由基

●— $1/G(\text{CNO}^-)$ 对 $[\text{HCO}_2^-]/[\text{CN}^-]$ 图;
 ×— $1/G(\text{HCONH}_2)$ 对 $[\text{HCO}_2^-]/[\text{CN}^-]$ 图;
 ×— $1/G(\text{CNO}^-)$ 对 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]/[\text{CN}^-]$ 图

生成与 OH 有关, 而与 H 原子无关, 因此甲酰胺主要可能由 HCN^- 负离子和 $\cdot\text{CONH}_2$ 反应生成:



从图6甲酰胺实验曲线(1)扣除图5曲线(3)上相应值得曲线(2), 它表示反应(11)形成的 HCONH_2 产额的变化, 显然它依赖于竞争反应(2)和(8)。以反应(11)提供的 $1/G(\text{HCONH}_2)$ 对 $[\text{HCO}_2^-]/[\text{CN}^-]$ 作图得一直线(图8(2))。从图8(2)求得截距和斜率分别为 $1/G_{\text{OH}}=1.55$ 和 $1 \cdot k_3/G_{\text{OH}} \cdot k_2=0.63$ 。利用公式(II):

$$\frac{1}{G(\text{HCONH}_2)} = \frac{1}{G_{\text{OH}}} \left(1 + \frac{k_3[\text{HCO}_2^-]}{k_2[\text{CN}^-]} \right) \quad (\text{II})$$

并根据反应(11)提供的 $G(\text{HCONH}_2)$ 值(0.64)取 $G_{\text{OH}}=0.64$, $k_2=6.9 \times 10^9 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$, 求得 $k_3=(2.8 \pm 0.3) \times 10^9 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$ 与文献值很好一致。

图7给出了含 N_2 体系中乙醇对 $G(\text{CNO}^-)$ 的影响, 曲线(1)为实验测得 $G(\text{CNO}^-)$ 随乙醇浓度的变化曲线, 曲线(2)为利用甲酸钠清除自由基实验的结果处理曲线(1)得到的歧化反应曲线, 它表示由歧化反应生成的 $G(\text{CNO}^-)$ 与乙醇浓度的关系。图8(3)为乙醇条件下求得的 $1/G(\text{CNO}^-)$ 与 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]/[\text{CN}^-]$ 图, 从图8(3)求得截距 $2/G_{\text{OH}}=2.80$, 斜率 $2 \cdot k_{12}/G_{\text{OH}} \cdot k_2=0.67$ 。利用竞争反应(2)和(12):



导出的动力学公式(III):

$G(\text{CNO}^-)$ 值。歧化反应(3)的 $G(\text{CNO}^-)=0.50-0.14=0.36$ 。

从曲线(1)减去相应由 H (反应(9)) 提供的部分, 得歧化反应曲线(3), 它表示由歧化反应(3)形成的 $G(\text{CNO}^-)$ 随甲酸钠浓度的变化。以曲线(3)上 $G(\text{CNO}^-)$ 值的倒数与相应的 $[\text{HCO}_2^-]/[\text{CN}^-]$ 作图, 得一直线(图8(1))。从图8(1)求得直线的截距和斜率分别为 $2/G_{\text{OH}}=2.80$ 和 $2 \cdot k_3/G_{\text{OH}} \cdot k_2=1.3$ 。利用公式(I)并根据反应(3)提供的 $G(\text{CNO}^-)$ 值(0.36)取 $G_{\text{OH}}=0.72$, $k_2=6.9 \times 10^9 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$, 求得 $k_3=(3.2 \pm 0.3) \times 10^9 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$ 与文献值 $2.8 \times 10^9 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$ 很好一致。

② HCONH_2 实验求得 HCONH_2 产额为 1.0, 由歧化反应(3)提供的 $G(\text{HCONH}_2)$ 值为 0.36, 因此尚存在另一个形成 HCONH_2 的主要过程(其 G 值=0.64)。图3,4表明 HCONH_2 的

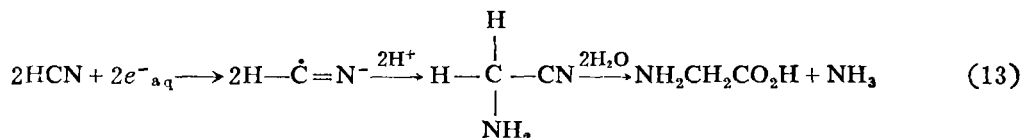
$$\frac{1}{G(\text{CNO}^-)} = \frac{2}{G_{\text{OH}}} \left(1 + \frac{k_{12}[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{k_2[\text{CN}^-]} \right) \quad (\text{III})$$

并根据歧化反应(3)生成的氰酸盐产额(0.36)取 $G_{\text{OH}}=0.72$, $k_2=6.9 \times 10^9 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$, 求得 $k_{12}=(1.7 \pm 0.2) \times 10^9 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$, 与文献值 $1.8 \times 10^9 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$ [8] 很一致。

应用我们关于 CNO^- 和 HCONH_2 生成机理的假设, 从不同产物和不同体系求得动力学常数与文献值一致, 表明所提机理是合理的。

2. 甘氨酸和 $R_f=0.21$ 产物形成机理

图4-(b)表明甘氨酸的生成与水化电子有关, 它可能由 HCN^- 按下列反应生成:



比较图3和4, 未知物($R_f=0.21$)的生成使人感到兴趣, 考虑到在 N_2 体系的竞争反应中H能很快被甲酸钠清除及文献[2]、[4]关于 N_2O 和 O_2 体系的结果, 这一产物仍可能与水化电子和HCN形成的产物有关。在缺 O_2 条件和 N_2 体系中观察到的差别可能与体系中微量 O_2 (缺 O_2 体系)及生成的二级自由基产物 ($\cdot\text{CO}_2^-$) 有关。当微量 O_2 存在时, 可能发生下列反应:



在 N_2 体系中 $\cdot\text{CO}_2^-$ 则可能与水化电子的反应产物反应, 导致未知物产额下降。

对于未知物, 除已知其在 248nm 处有特征吸收外^[2,4,9] 它还不能被乙醚、氯仿及正辛胺萃取。

3. 水初级辐解产物和终辐解产物间的物料平衡

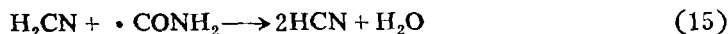
根据缺 O_2 条件下求得的与还原性粒种有关的产物产额估算得还原性粒种产额 G_{H} :

$$G_{\text{H}} = G_{(R_f=0.1)} + G_{(R_f=0.21)} + G_{(R_f=0.67)^*} + G'_{(\text{CNO}^-)} + G'_{(\text{HCONH}_2)}$$

其中 $G'_{(\text{CNO}^-)}$ 为反应(9)提供的 CNO^- 产额, $G'_{(\text{HCONH}_2)}$ 为反应(11)形成的 HCONH_2 的产额, 因此, $G_{\text{H}}=0.51+0.83+0.03+0.14+0.64 \approx 2.2$, 与水辐解形成的还原性粒种 G 值 2.6 ($G=G_{e_{\text{aq}}}+G_{\text{H}}-G_{\text{H}_2\text{O}_2}=2.6$) 差 0.4 G 单位。根据与 OH 自由基有关的主要产物产额及 CO_2 由反应 $\text{HCN}+2\text{OH} \longrightarrow \text{CO}_2+\text{NH}_3$ 生成, 求得 OH 产额 $G_{(\text{OH})}$

$$G_{(\text{OH})} = 2G_{(\text{CO}_3^{\cdot-})} + G_{(\text{CNO}^-)} + G_{(\text{HCONH}_2)} = 0.66 + 0.55 + 0.93 \approx 2.2$$

与水辐解形成的氧化性粒子的 G 值 3.5 ($G=G_{\text{OH}}+G_{\text{H}_2\text{O}_2}=3.5$) 差 1.3 G 单位。在产物谱中, H 只找到 0.14 G 单位, 尚有 0.46 G 单位未发现, 可能通过反应(15)消耗:



因此 OH 尚有 0.84 G 单位没有找到。

与 CN^- 反应的水辐解产物的 G 值应为 $2.6+3.5=6.1$ ^[12], 但由于反应(15)与反应(11)的存在, 因此体系每吸收 100eV 能量分解的 CN^- 离子数变为:

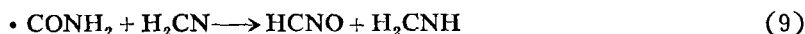
$$G_{(\text{CN}^-)} = 6.1 - 2 \times 0.46 - 0.64 \approx 4.5$$

与实验值 4.3 ± 0.3 一致。

* $G_{(R_f=0.67)}$ 随甲酸钠清除剂浓度增加略有增加。

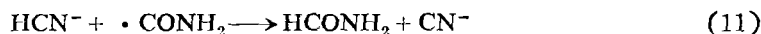
结 论

① 甲酸钠清除剂实验表明, CNO^- 的生成与 OH 和 H 自由基有关, 按以下两反应进行



歧化反应(3)提供的 $G(\text{CNO}^-) = 0.36$, 反应(9)提供的 $G(\text{CNO}^-)$ 为 0.14。

② HCONH_2 除按歧化反应(3)生成外, 主要由反应(11)生成



歧化反应(3)所贡献的 $G(\text{HCONH}_2) = 0.36$, 反应(11)提供的 G 值为 0.64。

③ 甘氨酸可能是水化电子形成 HCN^- , 再通过聚合, 水解等过程产生。

④ 在较高 pH 值时, 由水化电子与 HCN 生成的 HCN^- 在化学行为上和 H 原子形成的 H_2CN 不同, 而能以自由基清除法加以区别。

李沧, 王德贵, 王川同学参加部分工作。

参 考 文 献

- [1] Ogura. H, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **41**, 2871 (1968).
- [2] Bielski, B. H. J and A. O. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5931 (1977).
- [3] Qi Shenchu, Yuan Shaohua and Wu Jilan, *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 793 (1981);
- [4] 戚生初、沈勤长、吴季兰, 核化学与放射化学, **5**, 2, 159 (1983)
- [5] J. W. T. Spinks, R. J. Woods, "An Introduction to Radiation Chemistry," 2nd. ed. p.288 Wiley Interscience, New York, 1976.
- [6] H. Büchler, R. E. Bühler and R. Cooper, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1549 (1976).
- [7] J. W. T. Spinks and R. J. Woods, "An Introduction to Radiation Chemistry", 2nd. ed. p.276. Wiley Interscience, New York, 1976.
- [8] *Ibid.*, p.287.
- [9] Ogura. H. et al., *J. Nucl. Sci. Technol.*, **9**, 339 (1972);

(1982年12月15日收到)

RADIOLYSIS OF AQUEOUS SOLUTION OF CYANIDE ION Investigating the Mechanism of the formation of the Radiolytic Products by Using Formate as Radical Scavenger

Qi Shengchu Shen Qinzhang He Yongke Wu Jilan

(Department of Technical Physics Peking University, Peking, China)

ABSTRACT

The radiolysis of the dilute aqueous solution of cyanide ion in N_2 -containing system has been investigated. The yields of the main radiolytic products are as follows:

$$G(\text{glycine}) = 0.37, \quad G(\text{product of } R_f = 0.14) = 0.15$$

$$G(\text{product of } R_f = 0.21) = 0.62 \quad G(\text{product of } R_f = 0.25) = 0.34$$

$$G(\text{urea})=0.11,$$

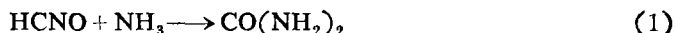
$$G(\text{cyanate})=0.39,$$

$$G(\text{formamide})=1.0,$$

$$G(\text{formaldehyde})=0.08,$$

$$\text{and } G(\text{carbonate})=0.09,$$

It may be considered that urea can be formed by the following reaction

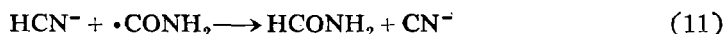
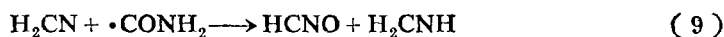


in this case, $G(\text{CNO}^-)$ equals 0.50.

The Main radiolytic products under O_2 -lacking conditions also has been investigated. The experimental results and kinetic calculations show that cyanate and formamide can be formed not only by the disproportionative reaction (3).



but also by the reactions (9) and (11)



where H_2CN and HCN^- radicals were formed by the reactions of H atom and hydrated electron with HCN.

The contributed $G(\text{CNO}^-)$ values are 0.36 and 0.14 for the reactions (3) and (9) respectively. The presented $G(\text{HCONH}_2)$ values from the reactions (3) and (11) are 0.36 and 0.64, separately. The rate constants have been determined: $K_{\text{OH}^-\text{HCO}_2^-}=3.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ from the variations of G values of cyanate versus formate concentrations and $2.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ from that of formamide. By using ethanol as scavenger, $K_{\text{OH}^+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ value has been determined, which is equal to $1.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$. All the values agree well with the published data. The experimental result also show that the formation of glycine is related to hydrated electron and the formaldehyde is formed by spur reaction.

The unknown ($R_i=0.21$) seems to be related to the intermediate product formed by the reaction of hydrated electron with HCN. From the material balance, estimated $G_{(-\text{CN}^-)}$ value is equal to 4.5, which is consistent with the experimental value 4.3 ± 0.3 .

KEYWORDS

Radiolysis of aqueous KCN solution; Formate radical scavenger;

Formation of glycine; Formation of formamide; Formation of cyanate.