

JAERI-M

4573

アンモニア-炭化水素混合系の放射線分解

II アンモニア-オレフィン(エチレン,  
プロピレン, ブタジエン)混合系における  
水素の生成

1971年9月

浜ノ上 熊男・岡本次郎・徳永興公  
団野 皓文・佐藤章一・森山 昇  
池添康正・小林敏明

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

アンモニア-炭化水素混合系の放射線分解

II アンモニア-オレフィン (エチレン, プロピレン, ブタジエン) 混合系における水素の生成

日本原子力研究所高崎研究所研究部  
浜ノ上熊男<sup>\*</sup>・岡本 次郎・徳永 興公<sup>\*\*</sup>  
団野 皓文・佐藤 章一・森山 昇  
池添 康正・小林 敏明

\*東海研究所原子炉化学部

\*\*高崎研究所開発試験場

要旨 アンモニア-オレフィン (エチレン, プロピレン, ブタジエン) 混合系の気相放射線分解を行ない, 水素生成の初期過程について検討した。混合系での水素生成量の外挿値よりアンモニア, エチレン, プロピレンおよびブタジエンの non-scavengeable 水素の G 値として, それぞれ 0.68~0.72, 1.26, 1.06 および 0.33 なる値を得た。アンモニア-重水素化オレフィン混合系より生成する水素の同位体組成の値を用いて, 簡単な速度論的計算を行ない, 次のような結果を得た。

- 1) アンモニアより生成する水素は thermal および non-scavengeable 水素であり, 後者においては 1 分子的機構が重要である。
- 2) オレフィンよりの生成水素は全て non-scavengeable 水素であり, エチレンでは 1 分子的, プロピレンおよびブタジエンでは 2 分子的機構が重要である。

ブタジエンの場合の  $G(H_2)$  は他のオレフィンの場合と比較して非常に小さく, また計算値 ( $G(H_2) > 1$ ) と一致しない。この不一致は, いわゆる hot な水素ラジカルがブタジエンと反応して t-2-butene を生成すると考えるなら説明することができる。

The radiolyses of the mixtures of ammonia and hydrocarbons.  
II. Formation of hydrogen from the mixtures of ammonia and  
olefins (ethylene, propylene and butadiene)

Kumao Hamanoue\*, Jiro Okamoto, Okihiro Tokunaga \*\*, A. Danno,  
S. Sato, N. Moriyama, Y. Ikezoe and T. Kobayashi

Div. of Research, Takasaki, JAERI

(Received Sept. 1971)

**Abstract** The  $\gamma$ -radiolyses of the gaseous mixtures of ammonia and olefins (ethylene, propylene and butadiene) have been investigated, and some considerations were given concerning the primary processes of hydrogen formation. From the extrapolated values of  $G(H_2)$  which were obtained in the  $\gamma$ -radiolyses of the mixtures of ammonia and olefins, it was found that the  $G(H_2)$  of ammonia, ethylene, propylene and butadiene were 0.68-0.72, 1.26, 1.06 and 0.33 respectively.

The gas-phase radiolyses of ammonia-perdeuterated olefins mixtures have also been investigated. Using the data of isotopic mixtures of hydrogen, we made simple kinetic calculations, and the following results were obtained ; 1) hydrogen molecules produced by the  $\gamma$ -radiolysis of ammonia are thermal and non-scavengeable, the latter are produced for the most part through a unimolecular process, 2) almost all of hydrogen molecules produced by the  $\gamma$ -radiolyses of olefins (ethylene, propylene and butadiene) are non-scavengeable, in the case of ethylene a unimolecular process plays an important role, and in the others bimolecular processes are important.

In the case of butadiene,  $G(H_2)$  are very small compared with those of other olefins and with that of calculated value of butadiene, i.e.,  $G(H_2) > 1$ . These discrepancies can be explained if we consider that the "hot" hydrogen radical may partly react with butadiene to form t-2-butene.

---

\* Div. of Chemistry, Tokai, JAERI (Present address)

\*\* Pilot Scale Research Station, Takasaki, JAERI (Present address)

目次なし

## 1. 緒 言

オレフィンの放射線分解に関しては、既に多くの研究がなされており、特に水素生成の初期過程については志田らによる詳細な報告がある。<sup>1)~6)</sup> 即ち、オレフィンよりの生成水素の大部分はPlatzmanのいわゆる“超励起状態”<sup>7)~12)</sup>からの分解に基づくnon-scavengeable水素であり、通常のthermal水素ラジカルはオレフィンに附加するとして説明されている。<sup>13)</sup>

一方、アンモニアの放射線分解に関しても、多くの報告がなされているが、これらの結論としては、いわゆるnon-scavengeable水素のG値は0.64~0.84程度であり、thermal(scavengeable)水素ラジカルのG値は5~1.2程度であると云える。<sup>14)~20)</sup> したがって、アンモニアはthermal水素ラジカルの良好な供与体であると云えよう。このような観点から、アンモニア-オレフィン混合系での放射線化学反応を研究することは興味あることであり、その第一報としてアンモニア-エチレン系でのエチルアミンの生成に関して報告した。<sup>21)</sup> 本報においては、エチレン、プロピレンおよびブタジエンとアンモニアとの混合系での放射線分解を行ない、水素生成の初期過程について検討した結果を報告する。

## 2. 実 験

反応ガスであるアンモニア、エチレン、プロピレンおよびブタジエンはいずれもMatheson社製高純度ガスであり、前報<sup>21)</sup>と同様trap-to-trap distillation methodにより精製した。ガスクロマトグラフィーによる分析結果より、これらの精製試料の純度はいずれも99.9%以上である。

エチレン-D<sub>2</sub>、プロピレン-D<sub>2</sub>およびブタジエン-D<sub>2</sub>はいずれもMerck, Sharp and Dohme社製(isotopic purity > 98 at. % D)のもので、上記と同様の方法で精製した。

使用したアンブルは内容積3.1 ml (7mmφ)のピアレックスガラス製アンブルであり、4気圧の混合ガスを封入し、Co-60γ線照射(線量率6.0×10<sup>6</sup> R/hr)を室温で行なった。生成物である炭化水素および水素の定量は前報と同一方法で行ない、水素の同位体組成の分析はHitachi RMS-4 mass spectrometerによって行なった。尚、前報で述べたように、アンモニア-エチレン系ではアミンの生成を確認したが、プロピレン、ブタジエンの場合はアミンの生成を確認することはできなかった。

## 3. 結 果

プロピレン単独，プロピレンあるいはブタジエンとアンモニアとの混合系（アンモニア70%）いずれの場合も生成水素量は照射線量（ $3.0 \times 10^5 \sim 5.0 \times 10^7$  R）に対して直線的に増加する。アンモニアあるいはエチレン単独の場合も同様の結果が得られる事は Smithies<sup>17)</sup>と志田等<sup>5)</sup>により報告されている。

図1は生成水素量に対する圧力効果を示したものであるが，2気圧以上での $G(H_2)$ の変化は非常に小さい。

アンモニア-オレフィン混合系でのオレフィン濃度と生成水素量との関係は図2のようになる。即ち，エチレン，プロピレンの場合は少量のオレフィン添加により $G(H_2)$ は著しく減少し，しかる後オレフィン濃度の増加と共に直線的に増加している。一方，ブタジエンの場合は，アンモニアに対して少量のブタジエン添加による $G(H_2)$ の著しい減少はエチレン，プロピレンの場合と同様であるが，ブタジエン濃度が更に増加するにつれて $G(H_2)$ は単調に減少している。

アンモニア-重水素化オレフィン（エチレン- $D_4$ ，プロピレン- $D_6$ ，ブタジエン- $D_8$ ）混合系より生成するHDの同位体組成は比較的少く，最高7~12%程度である。 $D_2/HD$ ， $H_2/HD$ と重水素化オレフィン濃度との関係を図3および図4に示す。

図5，6は水素生成量に対する温度効果を示すものであるが，0°C近辺で水素生成量は最大値を示す。この現象に対する説明は現時点に於ては明確になされていない。尚，図中のB.P.，M.Pはアンモニア，プロピレンおよびブタジエンの沸点と融点を示す。

表1はradical scavengerであるNOあるいはelectron scavengerである $N_2O$ を添加した場合の生成水素量の変化を示したものであるが，いずれの場合も添加効果は認められない。

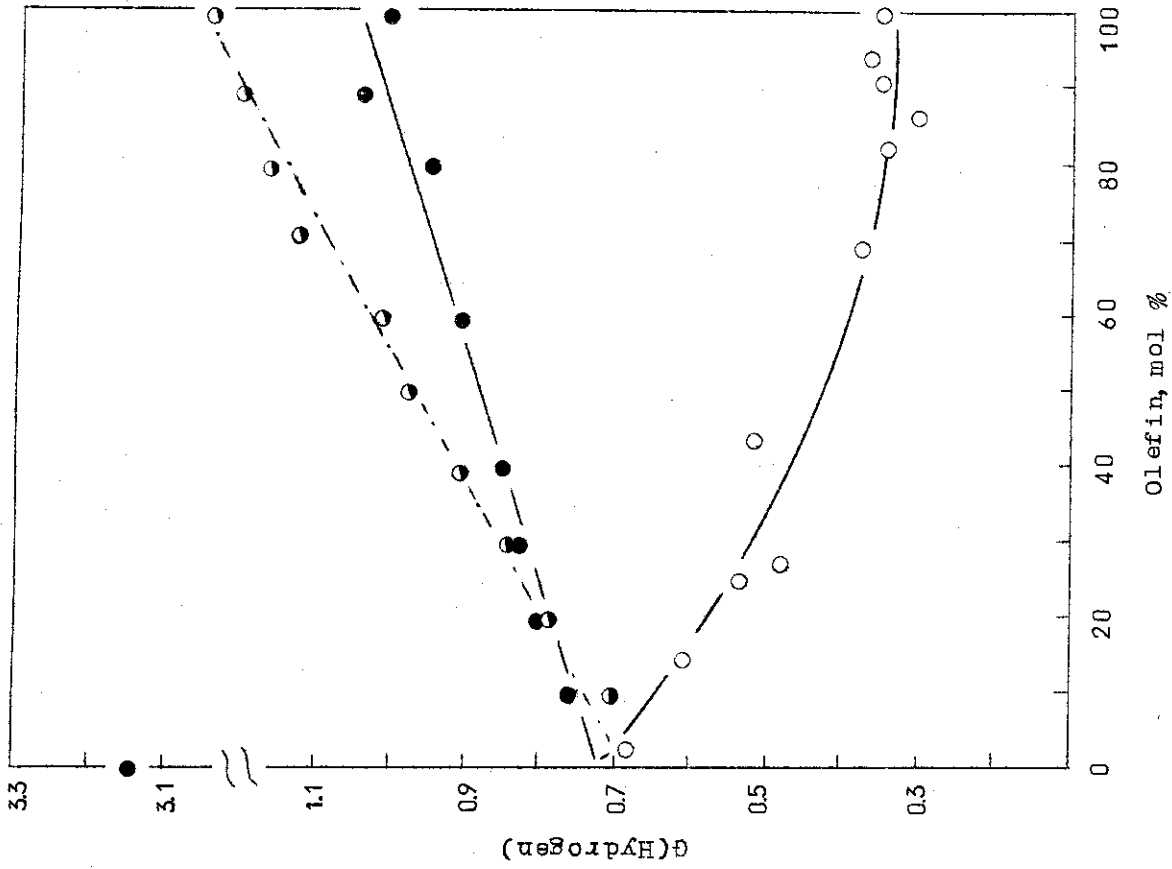


図2 オレフィン濃度と生成水素量の関係

●  $C_2H_4-NH_3$  ●  $C_3H_6-NH_3$   
○  $C_4H_6-NH_3$

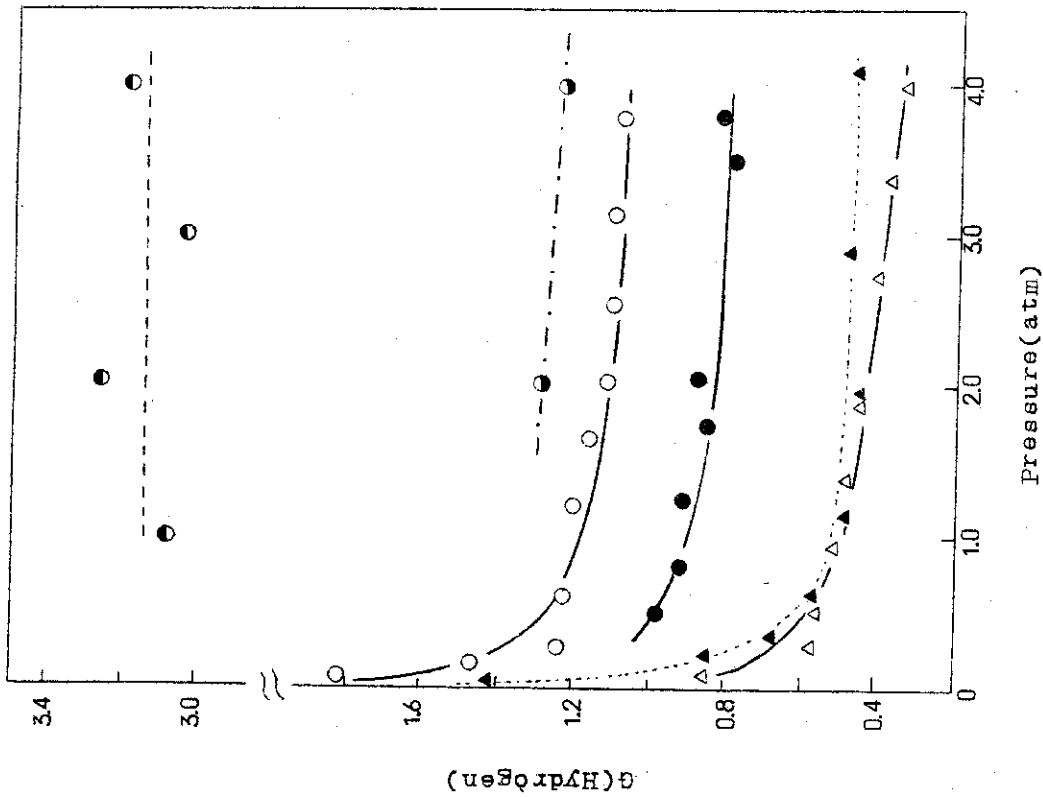


図1 生成水素量の圧力依存性

●  $NH_3$  ○  $C_2H_4$  ○  $C_3H_6$  ●  $C_8H_6-NH_3$  ( $C_8H_6=3.0\%$ )  
△  $C_4H_6$  ▲  $C_4H_6-NH_3$  ( $C_4H_6=3.0\%$ )

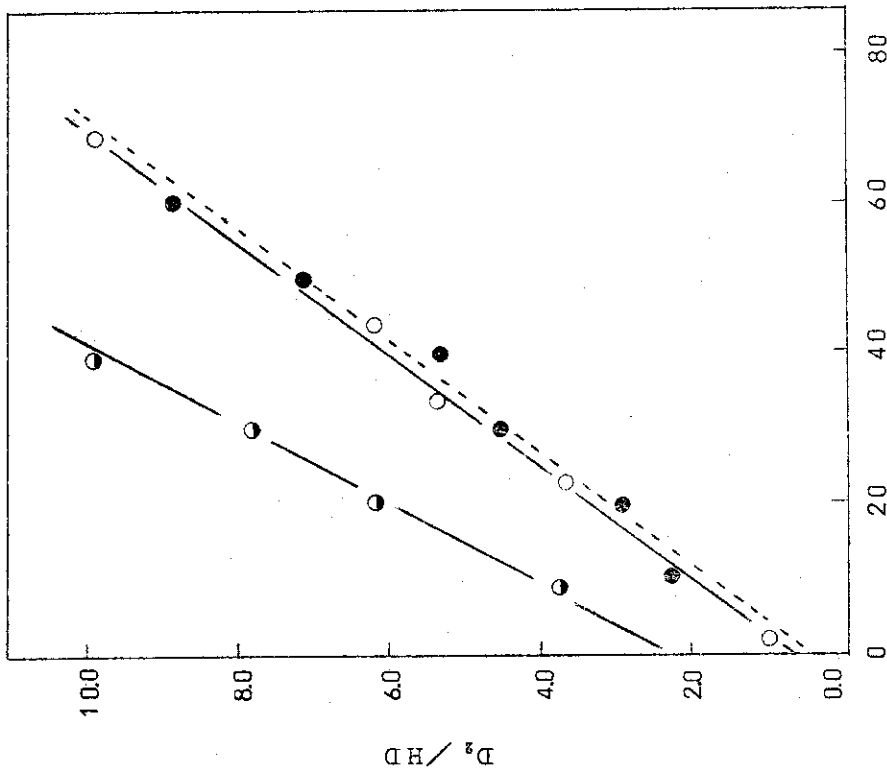


図3 重水素化オレフィン濃度と  $D_2/HD$  の関係

●  $C_2D_4-NH_3$  ●  $C_3D_6-NH_3$   
○  $C_4D_6-NH_3$

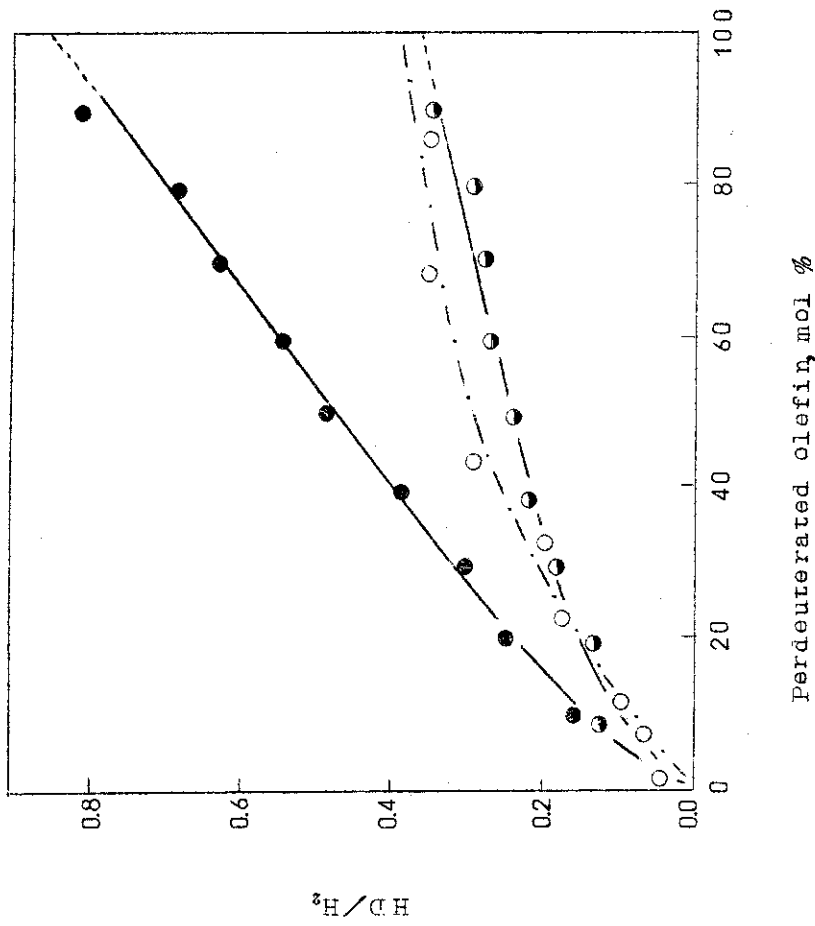


図4 重水素化オレフィン濃度と  $HD/H_2$  の関係

●  $C_2D_4-NH_3$  ●  $C_3D_6-NH_3$   
○  $C_4D_6-NH_3$



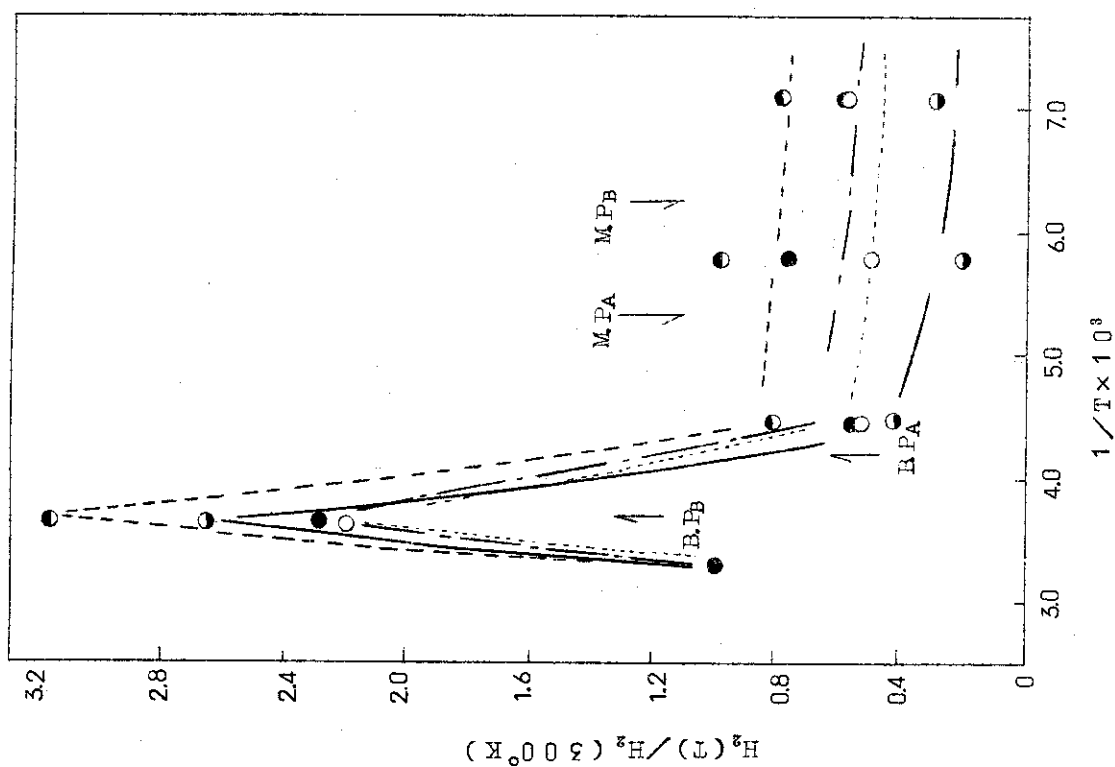


図6 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>-NH<sub>3</sub> 混合系における生成水素量と温度の関係  
 ○ (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> = 100 mol %) ○ (70%) ● (50%)  
 ● (30%)

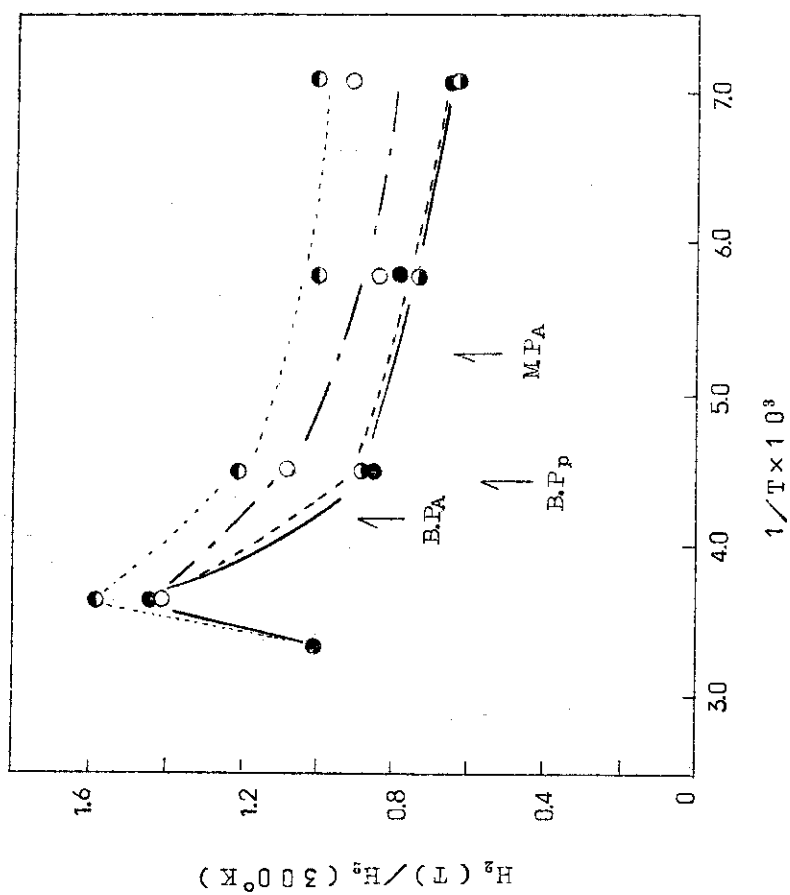


図5 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-NH<sub>3</sub> 混合系における生成水素量と温度の関係  
 ● (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> = 100 mol %) ● (69.8%) ○ (50.0%)  
 ○ (30.0%)

表1 水素生成に対する Scavenger 効果

System	Scavenger (%)	G (H <sub>2</sub> )
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		1.06
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +NO	0.6	1.06
	1.2	1.04
	2.6	1.05
	5.6	1.11
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +N <sub>2</sub> O	0.7	1.06
	1.6	1.00
	2.9	1.16
	5.3	1.04
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -NH <sub>3</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =30%)		0.82
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -NH <sub>3</sub> +NO	1.0	0.80
	1.9	0.80
	4.1	0.77
	6.5	0.86
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -NH <sub>3</sub> +N <sub>2</sub> O	1.3	0.81
	2.3	0.85
	4.1	0.78
	7.1	0.79
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> -NH <sub>3</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =30%)		0.48
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> -NH <sub>3</sub> +NO	1.4	0.45
	2.6	0.47
	9.8	0.48
	14.0	0.47
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> -NH <sub>3</sub> +N <sub>2</sub> O	1.4	0.50
	2.8	0.52
	10.0	0.48
	13.6	0.44

## 4. 考 察

図1から明らかなように、アンモニアの気相放射線分解によって生成する水素のG値は1~4気圧の間でほとんど変化がなく、 $G(H_2) = 3.14 \pm 0.11$ となる。

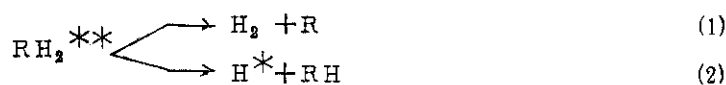
Illiesらは電子線による実験の結果、1~2.25気圧下での生成水素のG値には変化がなく、 $G(H_2)$ として $3.58 \pm 0.08$ なる値を報告している。<sup>15)</sup>一方、Jonesらは500~700mmHgの<sup>17)</sup>圧力範囲では圧効果は認められないが、それより低圧では $G(H_2)$ は増加すると報告している。また、Smithiesらは圧力、温度、照射線量および添加剤効果を詳細に検討しており、100~700mmHgの圧力範囲で $G(H_2)$ の値は変化せず、non-scavengeable水素およびscavengeable水素ラジカルのG値として次のような値を報告している<sup>14)</sup>；

$$G^*(H_2) = 0.70 \pm 0.02, \quad G(H) = 7.0 \pm 0.6.$$

オレフィン単独あるいはアンモニア-オレフィン混合系の場合は1気圧以上に於ても、わずかな圧効果が認められる。低圧領域に於ける急激な変化は、いわゆる超励起状態の衝突による失活の割合が減少する為であろう。

図2に於て認められる少量のオレフィン添加による生成水素量の著しい減少は、オレフィンが水素ラジカルの良好な捕捉剤であると言う従来の報告と一致している。エチレンおよびプロピレンの場合はしかる後オレフィン濃度の増加と共に直線的に増加しているが、この事はオレフィンからのnon-scavengeable水素に帰因するものである事を示唆する。これに反して、ブタジエンの場合は全く相反する結果を与えている。しかしながら、これらの直線部分のエチレン濃度0%即ちアンモニア濃度100%への外挿値はエチレンの場合は0.68、プロピレンおよびブタジエンの場合は0.72となり、Smithiesらのnon-scavengeable水素のG値( $G^*(H_2) = 0.70 \pm 0.02$ <sup>14)</sup>)と良い一致を示している。また、オレフィン濃度100%への外挿値はエチレン、プロピレンおよびブタジエンでそれぞれ1.26、1.06および0.33となり、前者二つの場合は従来の文献値と良い一致を示している<sup>4)~6), 14), 22)~24)</sup>

志田らは<sup>1)~6)</sup>、オレフィン( $RH_2$ )の液相放射線分解における水素の生成機構を調べ、生成水素の重要な前駆体は超励起状態を含む高い励起状態( $RH_2^{**}$ )の可能性のあることを示唆し、次のような $RH_2^{**}$ の分解を考えている。



更に、この機構に対してPlatzmanの理論に基づく光学近似の方法<sup>7)~12)</sup>により、Superexcited stateより生成する水素のG値を次式により求めている。

$$g_d = \frac{1.00}{W} \cdot \frac{M_d^2}{M_1^2} \quad (3)$$

ただし、 $M_d^2$ 、 $M_1^2$ は分解およびイオン化に関する有効双極子行列要素の平方である。計算結果によれば、 $M_d^2$ 、 $M_1^2$ 共に炭化水素の炭素数が増すと共に増加し、しかも直線関係になる。こ

これらの相関々係より，エチレン，プロピレン，ブテン-1，ブテン-2の水素生成収率を計算し，実測値との比較を行なったところ，その一致は非常に良い。

以上の結果，および表1の scavenger 効果を考慮すると，図2の直線部分はオレフィンよりの non-scavengeable 水素に帰因すると結論して良いであろう。

他方，ブタジエンの放射線分解に関しては，筆者らの知る限りでは報告が見当たらない。しかしながら，この場合も他のオレフィンと同様 non-scavengeable な機構であると考えらるなら， $G(H_2)$  は 0.33 となり他の値と比較して非常に小さく，志田らの計算値<sup>6)</sup> ( $G(H_2) > 1$ ) と一致しない。この事はブタジエンより生成する hot な水素ラジカルのうち，ある程度の量のものがブタジエンと反応する事を示唆する。

他方，thermal な水素ラジカルが関与して生成すると思われる化合物のうち，main product の G 値とオレフィン濃度との関係は図7のようになる<sup>25)</sup>。エチレン，プロピレンの場合には明らかに G 値はオレフィン濃度と共に減少している。この傾向は従来の報告にもある様に，エチレンやプロピレンからの thermal 水素ラジカルの生成量は比較的少く，アンモニアからの水素ラジカル生成量が大きい事を考えるなら説明できる。即ち，プロピレンの場合，図7の曲線をプロピレン濃度 0% 即ちアンモニア濃度 100% への外挿値は 3.5 となり，したがって対応する水素ラジカルの G 値は 7.0 となる。この値は Smithies の求めた初期収率 ( $G(H) = 7.0 \pm 0.6$ <sup>14)</sup>) および Simic らの値 ( $G(H) = 7.2 \pm 0.5$ <sup>16)</sup>) と良く一致している。また第一報で述べたように，エチレンの場合は生成物であるエチルアミンも考慮すると  $G(H) = 6.4$  となり，やはり良好な一致を示す。これらの事実より，エチレンおよびプロピレンの場合は生成する thermal 水素ラジカルはオレフィンに付加する事がわかる。更に，図の関係からも明らかのようにプロピレンの場合はアミンの生成が無視できる事も結論できる。これらの場合と相反して，ブタジエンの場合はその main product であると思われる t-2-butene の生成量は異った様相を示している。即ち，thermal 水素ラジカルとブタジエンとの反応によって t-2-butene が生成するとすれば，エチレンやプロピレンの場合と同様ブタジエン濃度が低い程 (アンモニア濃度が高い程) その G 値は高い筈である。したがって，thermal 水素ラジカルが付加して生じるものと思われる butenyl radical は非常に重合性に富む為，より高級な炭化水素生成物となり，hot 水素ラジカルとブタジエンとの反応により t-2-butene が生成するものと思われる。

既に述べたように，ブタジエン単独の場合の  $G(H_2)$  は 0.33 であり，また図7から明らかのように  $G(t-2-butene)$  は 0.66 である。したがって， $G(H_2) + G(t-2-butene) = G^*(H_2)$  とすると，その値は  $0.99^{*1)}$  となり志田らの計算値および他のオレフィンでの  $G(H_2)$  と一致する。

Rowland らはトリチウムを用いた場合の H T の hot-yield と炭化水素，ハロメタンあ

\*1) t-2-butene の生成機構は現時点に於ては明らかでない。したがって， $H^* + C_4H_6 \rightarrow C_4H_7^*$ ， $C_4H_7^* + C_4H_6$  (or  $NH_3$ )  $\rightarrow$  t-2-butene とすると  $G^*(H_2) = 0.99$  となる。他方， $C_4H_7^* + C_4H_6 \rightarrow$  t-2-butene とすれば， $G^*(H_2) = 0.33 + 2G(t-2-butene) = 1.65$  となる。

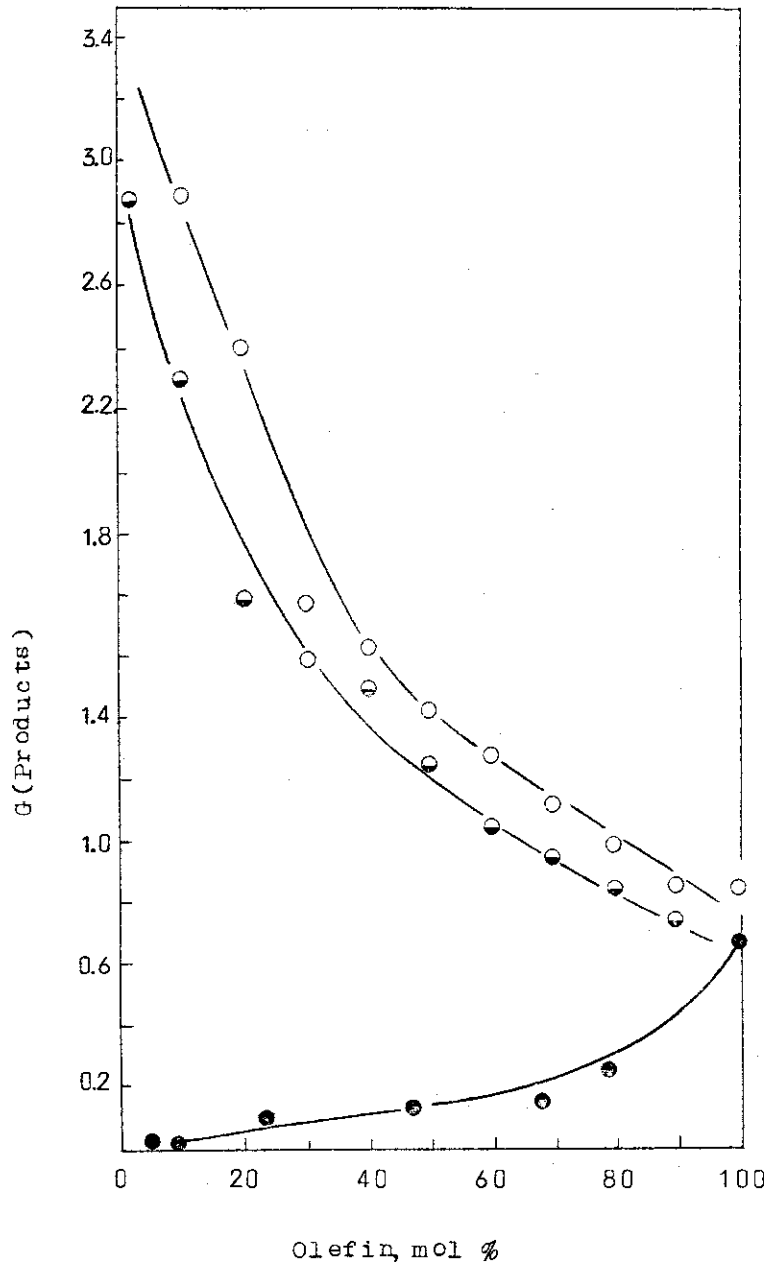


図7 オレフィン濃度と主生成物のG値との関係

- $G(C_2H_6 + n-C_4H_{10} + \frac{1}{2}C_2H_5NH_2)$  from  $C_2H_4-NH_3$  <sup>21)</sup>
- $G(C_3H_8)$  from  $C_3H_6-NH_3$
- $G(\tau-2-Butene)$  from  $C_4H_6-NH_3$

るいはアミン類の Bond-dissociation energy との間には良好な相関々係が得られる事を報告している<sup>26)~29)</sup>。したがって、 $\gamma$ -線照射によって得られる hot 水素ラジカルの水素引き抜き反応も Bond-dissociation energy によって支配される筈である。

アンモニア-重水素化オレフィン ( $C_2D_4, C_3D_6, C_4D_6$ ) 混合系より生成する HD 収率は非常に小さく、高々 7~12% 程度である。一方、例えば  $C_3H_6/C_3D_6=1/1$  混合系での HD 収率は 15~16% となる。これらの事実より、アンモニア-重水素化オレフィン混合系において HD 収率が低いのは、アンモニアから生成する hot 水素ラジカルの収率が非常に小さい事およびアンモニアの結合エネルギーがオレフィンのそれに比べて大きい事を示唆する。

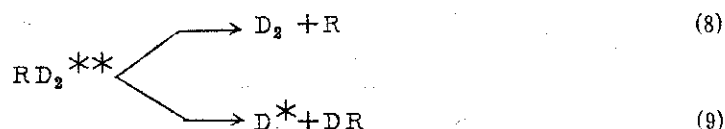
Smithies<sup>14)</sup> はアンモニア単独の場合の non-scavengeable 水素は励起アンモニア ( $NH_3^{**}$ ) からの分解



が主であるが、次式によって示される hot 水素ラジカル ( $H^*$ ) も幾分関与しているかも知れないと述べている。



一方、重水素化オレフィンは次式によって分解する筈である。

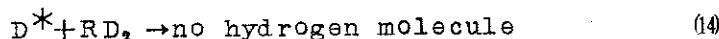


中間体である  $D^*$  および  $H^*$  の濃度は定常状態にあると仮定すると、簡単な速度論的計算により  $HD/D_2, HD/H_2$  は次式のようになる。

$$\lim_{[RD_2] \rightarrow 0} HD/D_2 = \frac{k_9}{k_8} + \frac{k_5 k_7}{k_6 k_8} \quad (12)$$

$$\lim_{[NH_3] \rightarrow 0} HD/H_2 = \frac{k_5}{k_4} + \frac{k_9 k_{11}}{k_4 k_{10}} \quad (13)$$

また、 $C_4D_6-NH_3$  系の場合は次のような反応も仮定した。



この場合は  $HD/D_2$  は(12)式と同一であるが、 $HD/H_2$  は次のようになる。

$$[NH_3] \lim_{\rightarrow 0} HD/H_2 = \frac{k_5}{k_4} + \frac{k_9 k_{11}}{k_4 (k_{10} + k_{14})} \quad (15)$$

図 2, 3 および(12), (13), (15)式より得られた結果を表 2 に示す。尚、表には  $H_2$ ,  $R-D_2$ ,  $R$  の系において、志田らによって得られた  $k_8/k_9$  の値<sup>5)</sup>も示してある。

表 2  $D_2/HD$  及び  $HD/H_2$  の外挿値

Olefin	$(\frac{k_9}{k_8} + \frac{k_5 k_7}{k_6 k_8})^{-1}$	$\frac{k_5}{k_4} + \frac{k_9 k_{11}}{k_4 k_{10}}$	$\frac{k_8}{k_9}$ a)
$C_2 H_4$	2.4	0.36	2.4
$C_3 H_6$	0.4	0.86	0.4
$C_4 H_8$	0.5	0.39 b)	

a) Ref. 5.

$$b) \frac{k_5}{k_4} + \frac{k_9 k_{11}}{k_4 (k_{10} + k_{14})}$$

表 2 から明らかなように、筆者らと志田らの結果を比較すると、

$$\frac{k_9}{k_8} = \frac{k_9}{k_8} + \frac{k_5 k_7}{k_6 k_8} \quad (16)$$

$$k_5 \approx 0 \quad (17)$$

$$\frac{k_5}{k_4} < 0.36 \quad (18)$$

となり、次のように結論する事ができる。

- 1) アンモニアの放射線分解によって生成する水素のうち、non-scavengeable 水素は主に(4)の反応、即ち一分子機構に基づくものであり、(5)式で示される二分子機構は無視できる。
- 2) エチレン、プロピレンよりの生成水素は全て non-scavengeable 水素であり、前者に於ては 71%、後者に於ては 29%が一分子機構に基づく。
- 3) ブダジエンの場合も生成水素は全て non-scavengeable 水素であり、 $k_8/k_9 = 0.5$  となり 33%は一分子機構に基づく。また、生成した hot 水素ラジカルは水素引き抜き反応以外に付加反応もすると考えられる。

以上の考察に於て、筆者らはいわゆる hot 水素ラジカルがブダジエンと付加反応をすることを考えた。したがって、この hot 水素ラジカルのエネルギーはそれほど高くはなく、このラジカルの関与する反応には温度効果が期待される。図 5, 6 に示したように  $G(H_2)$  は温度によって変化している。しかしながら、この変化には反応系の相の変化も影響している筈であり、均一相内での温度効果をより詳細に検討する必要がある。

謝 辞

本研究を行なうに当って、真空ライン等の製作で御指導・御援助を載いた東海研究所原子炉化学部分析センター内ガラス工作室、松沢国広、木村喜久雄両氏に深く感謝致します。



文 献

- 1) Y. Hatano, S. Shida and S. Sato, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1854 (1964).
- 2) Y. Hatano and S. Shida, *ibid.*, 39, 456 (1966).
- 3) Y. Hatano and S. Shida, J. Chem. Phys., 46, 4784 (1967).
- 4) Y. Hatano, S. Shida and M. Inokuti, *ibid.*, 48, 940 (1968).
- 5) Y. Hatano, S. Shida and S. Sato, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1120 (1968).
- 6) Y. Hatano, *ibid.*, 41, 1126 (1968).
- 7) R.L. Platzman, J. Phys. Radium, 21, 853 (1960).
- 8) R.L. Platzman, Vortex, 23, 372 (1962).
- 9) R.L. Platzman, Radiation Res., 17, 419 (1962).
- 10) R.L. Platzman and W.P. Jesse, Nature, 195, 790 (1962).
- 11) R.L. Platzman, J. Chem. Phys., 38, 2757 (1963).
- 12) R.L. Platzman, "Radiation Research 1966, Proceedings of the Third International Congress of Radiation Research, Cortina d'Ampezzo, Italy 1966", P. 20, ed. by G. Silini, North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1967).
- 13) K. Kikuchi, S. Sato and S. Shida, J. Chem. Soc. Japan, pure Chem. Sec. (Nippon Kagaku Zasshi), 84, 561 (1963).
- 14) J.A. Eyre and D. Smithies, Trans. Faraday Soc., 66, 2199 (1970).
- 15) C. Willis, A.W. Boyd and O.A. Miller, Can. J. Chem., 47, 3007 (1969).
- 16) G.R.A. Johnson and M. Simic, "Radiation Chemistry Vol. 2", P. 197, Am. Chem. Soc., (Washington D.C.), (1968).
- 17) F.T. Jones, T.J. Sworski and J.M. Williams, Trans. Faraday Soc., 63, 2426 (1967).
- 18) M. Nishikawa and N. Shinohara, Radiation Res., 33, 194 (1968).
- 19) M. Nishikawa, K. Kuroda and N. Matsuura, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1276 (1968).
- 20) M. Nishikawa, K. Kuroda and N. Matsuura, *ibid.*, 42, 1783 (1969).
- 21) O. Tokunaga, K. Hamanoue, J. Okamoto and A. Danno, Bull. Chem. Soc. Japan, to be published ; JAERI-memo 4487 (1971).
- 22) Y. Hatano and S. Shida, 11th. Symposium of Radiation Chemistry P. 20, Tokyo, (1968).
- 23) R.A. Back, T.W. Woodward and K.A. McLauchlan, Can. J. Chem., 40, 1380 (1962).
- 24) F.W. Lampe, Radiation Res., 10, 691 (1959).
- 25) J. Okamoto, K. Hamanoue, O. Tokunaga and A. Danno, to be published.

- 26) E. Tachikawa and F.S. Rowland, J. Am. Chem. Soc., 90, 4767 (1968).
- 27) E. Tachikawa, Y.N. Tang and F.S. Rowland, *ibid.*, 90, 3584 (1968).
- 28) E. Tachikawa and F.S. Rowland, *ibid.*, 91, 559 (1969).
- 29) T. Tominaga and F.S. Rowland, J. Phys. Chem., 72, 1399 (1968).