

привитого слоя лежит в пределах 10–30 Å. Электронограмма на рис. 2б демонстрирует высокую степень совершенства кристаллов. Если бы кристаллиты содержали дефекты, то электронограмма имела бы дополнительные рефлексы или фоновые компоненты. Совершенство островковых структур указывает на близость кристаллографической структуры поверхности катализатора и поверхности роста кристаллов.

Полученные результаты показывают, что в процессе синтеза катализаторов, содержащих нанесенные комплексы никеля и кобальта, образуются различные двумерные кристаллические поверхности, структура которых определяется видом функционального покрова, создаваемого на поверхности носителя. Толщина этого кристаллического образования не превышает 30 Å.

Отделение Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
8 VIII 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. Романовский В.В., Захаров В.Ю., Борисова Т.Г. В сб.: Современные проблемы физической химии. М., 1982, вып. 13, с. 107.
2. Голубева Н.Д., Помогайло А.Д., Дьячковский Ф.С. В сб.: Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Новосибирск, 1977, с. 87.
3. Магито Ф., Танака К. – J. Cryst. Soc. Jap., 1982, vol. 24, № 1, p. 9.
4. Рошупкина О.С., Лисицкая А.П., Голубева Н.Д. – Кинетика и катализ, 1982, т. 23, № 5.
5. Sotomjai G.A., Growell J.E., Koestner R.J. et al. – Resent Adv. Anal. Spectrosc. Proc. IX Int., Tokyo 4–8 Sept., Oxford 1982, p. 211.
6. Помогайло А.Д., Лисицкая А.П., Горькова Н.С. и др. В сб.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка, 1976, № 4, с. 13.
7. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз, 1961.
8. Палатник Л.С., Папиров И.И. Эпитаксиальные пленки. М.: Наука, 1971.
9. Wittmann J.C., Lotz B.I. – Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1981, vol. 19, p. 1837.

УДК 539.183.2 + 621.039.3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Э.М. ГАЛИМОВ, К.А. МАЛЬЦЕВ, С.Ф. МАХОВ, В.Б. ПОЛЯКОВ ОБ ИЗОТОПНОМ ЭФФЕКТЕ ФОТОЭКРАНИРОВАНИЯ

(Представлено академиком В.И. Гольданским 12 VIII 1983)

Известно, что при образовании озона из молекулярного кислорода в электрическом разряде происходит обогащение его тяжелым изотопом ^{18}O [1, 2]. Недавно М. Тименс и Дж. Хайденрайх [3] сообщили, что в этом процессе происходит нарушение правила изотопных плеяд. При масс-зависимом фракционировании изотопов имеет место соотношение $\delta^{17}\text{O} \approx 0,5 \delta^{18}\text{O}$. Отклонение от этого правила до недавнего времени считалось возможным только вследствие независимой генерации изотопов в ядерных процессах. В [4] впервые было показано, что подобное отклонение имеет место в некоторых химических реакциях как следствие ядерно-спинового изотопного эффекта.

Эффект, описанный в [3], представляет собой, очевидно, отличный от указанных выше тип изотопного эффекта. Нарушение правила плеяд в этом случае обусловлено, как предполагают авторы исследования [3], самоэкранированием излучения возбуждающего распад молекулярного кислорода. Ослабление излучения сильнее проявляется для более распространенной изотопной формы $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, вследствие че-

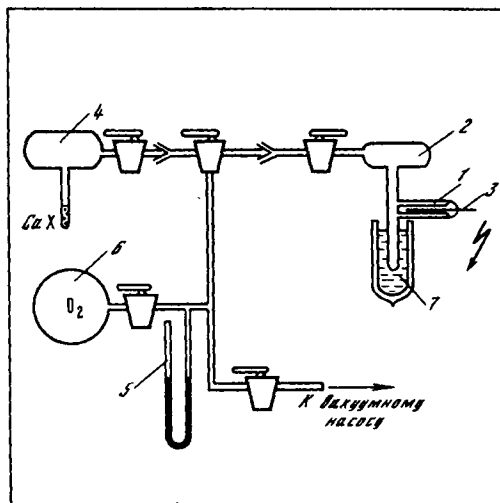


Рис. 1. Система для проведения эксперимента с конверсией молекулярного кислорода в озон: 1 – разрядная камера, 2 – реакционная камера, 3 – электрод катушки Тесла, 4 – реактор для перевода O_2 в O_3 , 5 – ртутный манометр, 6 – баллон с исходным кислородом, 7 – сосуд Дьюара

го продукт реакции – озон обогащается тяжелыми изотопами ^{17}O и ^{18}O . При этом изотопные эффекты по природе своей не зависят от массы, что объясняет наблюдаемое в эксперименте равенство величин $\delta^{17}O$ и $\delta^{18}O$.

Данная работа предпринята с целью проверки результатов, полученных в [3], так как изотопный эффект такого рода может иметь существенное значение как при объяснении

некоторых природных закономерностей фракционирования изотопов (особенно в космохимии), так и в технологии разделения изотопов.

Эксперимент проводился в установке, изображенной на рис. 1. Для максимального воспроизведения условий, в которых наблюдали эффект Тименс и Хайденайх, в качестве источника возбуждения использовалась катушка Тесла, хотя из-за нестабильности разряда, свойственной этому устройству, результаты параллельных экспериментов несколько различались.

Существенным дополнением в нашем эксперименте было введение изолированной разрядной камеры. Это позволило существенно расширить диапазон условий проведения эксперимента. Разрядная камера была выполнена из кварцевого стекла. В нее вводился газ, давление и состав которого могли регулироваться. Благодаря наличию разрядной камеры можно было, во-первых, проверить является ли изотопный эффект при генерировании озона фотохимическим или вызывается электронным возбуждением, во-вторых, изучить зависимость изотопного эффекта от давления в реакционной камере, не меняя параметров разряда, в-третьих, изменить параметры разряда путем напуска в разрядную камеру газа разного состава и под разным давлением и исследовать при этом одну и ту же реакцию генерирования озона в реакционной камере.

Озон, образующийся в реакционной камере, вымораживали на ловушке с жидким азотом. Затем производилась конверсия озона на молекулярных ситах СаХ в молекулярный кислород. Последний анализировался на масс-спектрометре "Вариан" МАТ-230. Проводилось изучение величин $\delta^{18}O$ и $\delta^{17}O$. Инструментальная точность анализа составляет приблизительно $\pm 0,2\%$ при измерении $\delta^{18}O$ и $\pm 0,5\%$ при измерении $\delta^{17}O$.

Результаты экспериментов приведены в табл. 1–3. В разных опытах доля исходного молекулярного кислорода, переведенного в озон, менялась. Для того чтобы сделать результаты независимыми от степени завершенности реакции, вычислялся изотопный эффект, приведенный к нулевому выходу озона, по формуле

$$\Delta = \left(\frac{\ln [1 - (\delta \cdot 10^{-3} + 1)f]}{\ln(1 - f)} - 1 \right) \cdot 10^3,$$

где δ – наблюдаемое фракционирование изотопов (обогащенность озона изотопом

^{18}O или ^{17}O по отношению к исходному молекулярному кислороду); f — доля молекулярного кислорода, превращенного в озон; Δ — изотопный эффект.

Было установлено следующее.

1. Происходит обогащение озона тяжелыми изотопами кислорода, т.е. эффект, неоднократно наблюдаемый ранее [1, 2].

2. Изотопные эффекты по ^{17}O и ^{18}O не подчиняются правилу изотопных плед. Таким образом, подтверждается наблюдение Тименса и Хайденрайха [3].

3. Существование изотопного эффекта, несмотря на изоляцию реакционного объема от разрядного электрода, подтверждает фотохимическую природу процесса. Таким образом, получен ответ на вопрос, поставленный в [3], чем вызывается наблюдаемый эффект: электронами от катушки Тесла или ультрафиолетовой радиацией, генерируемой внутри сосуда.

4. В нашем эксперименте найдена зависимость изотопного эффекта от давления (табл. 1), которая имеет двойкий характер. Во-первых, происходит увеличение изотопного эффекта как по ^{17}O , так и по ^{18}O с увеличением давления в реакционной камере. Во-вторых, изменяется соотношение между величинами $\Delta^{17}\text{O}$ и $\Delta^{18}\text{O}$. При низких давлениях (~ 30 тор) эффект по ^{17}O превышает эффект по ^{18}O . При повышенных давлениях (~ 150 тор) возникает обратная тенденция. Лишь при определенных давлениях (в нашем случае при 90 тор) изотопные эффекты по ^{17}O и ^{18}O оказываются равными, как это наблюдалось в эксперименте Тименса и Хайденрайха [3]. Хотя, как указывалось выше, параллельные опыты (особенно при низких давлениях) дают не вполне воспроизводимые результаты (величина σ , приведенная в таблицах, характеризует дисперсию результатов в серии параллельных экспериментов), упомянутые зависимости изотопных эффектов от давления устанавливаются значимо.

5. Существует и зависимость изотопного эффекта от давления в разрядной камере (табл. 2), для которой характерно: во-первых, максимальные изотопные эффекты при самом высоком из наблюдаемых (~ 225 тор) и при самом низком ($\sim 0,1$ тор) давлениях, во-вторых, при промежуточных давлениях изотопные эффекты не только малы, но и существенно асимметричны — величины $\Delta^{17}\text{O}$ заметно превышают величины $\Delta^{18}\text{O}$.

6. Изотопные эффекты не изменились существенно при замене кислорода в разрядной камере на водород при указанных в табл. 3 условиях эксперимента.

Зависимость изотопного эффекта от давления, наблюдаемая нами, свидетельствует в пользу эффекта экранирования [3], точнее фотоэкранирования, так как благодаря наличию изолированной разрядной камеры электроны не могли поступать в реакционный объем.

Очевидно, эффект экранирования может проявиться лишь при селективном поглощении частот, отвечающих изотопным формам. Это предполагает действие механизма преддиссоциации при распаде молекулярного кислорода и наличие достаточно резко выраженного изотопного сдвига частот изотопных форм.

Известно, что преддиссоциативный механизм может быть весьма эффективным в области полос Шумана–Рунге [5] и, в частности, является ответственным за образование озона в мезосфере и верхних слоях стратосферы [6, 7]. Ориентировочный расчет показывает, что сечение поглощения фотонов в условиях проведенного нами эксперимента соответствует по порядку величины сечению поглощения в полосах Шумана–Рунге. В самом деле, если экранирование определяется поглощением в соответствии с законом Бера, а образование озона определяется скоростью диссоциации O_2 и величиной $1 - e^{-\sigma c l}$, где σ — сечение поглощения (см^2), c — концентрация (см^{-3}) и l — длина (см), то наблюдение изотопного эффекта фотоэкранирования, при котором $\delta^{17}\text{O} \approx \delta^{18}\text{O}$, требует выполнения соотношений: $\sigma c_{16} l \approx 1$, $\sigma c_{17} l \ll 1$ и $\sigma c_{18} l \ll 1$ (индексами при c указаны соответствующие изотопные формы). При чис-

Таблица 1

Зависимость изотопного эффекта при фотохимическом синтезе озона от давления в реакционной камере

№ опыта	Давление, тор		Изотопный эффект					
	в разрядной камере	в реакционной камере	$\Delta^{17}\text{O}$	n	σ	$\Delta^{18}\text{O}$	n	σ
1	65*	30	+6,5	3	$\pm 2,4$	+2,7	3	$\pm 1,5$
2	65	90	+47,4	3	$\pm 6,9$	+45,0	3	$\pm 3,8$
3	65	150	+58,0	2	$\pm 1,4$	+64,9	2	$\pm 0,7$

* В разрядной камере H_2 .

Таблица 2

Зависимость изотопного эффекта при фотохимическом синтезе озона от давления в разрядной камере

№ опыта	Давление, тор		Изотопный эффект					
	в разрядной камере	в реакционной камере	$\Delta^{17}\text{O}$	n	σ	$\Delta^{18}\text{O}$	n	σ
1	225	30	+11,5	3	$\pm 0,65$	+11,5	3	$\pm 1,9$
2	65*	30	+6,5	3	$\pm 2,4$	+2,7	3	$\pm 1,5$
3	30	30	+4,6	3	$\pm 1,6$	+0,2	3	$\pm 0,3$
4	15	30	+4,8	2	$\pm 2,3$	+0,3	2	$\pm 0,7$
5	2	30	+2,3	1	—	+0,4	1	—
6	0,1	30	+13,4	3	$\pm 2,9$	+9,3	3	$\pm 3,5$

* В разрядной камере H_2 .

Таблица 3

Сравнительная величина изотопных эффектов при наполнении разрядной камеры кислородом и водородом

№ опыта	Газ в разрядной камере	Давление в реакционной камере, тор	Изотопный эффект					
			$\Delta^{17}\text{O}$	n	σ	$\Delta^{18}\text{O}$	n	σ
1	O_2 (~65 тор)	90	+47,4	3	$\pm 6,9$	+45,0	3	$\pm 3,8$
2	H_2 (~65 тор)	90	+44,2	3	$\pm 2,2$	+45,3	3	$\pm 2,6$

ловых параметрах нашего эксперимента: $l = 1$ см, $T = 150$ К, $P = 150$ тор указанные условия выполняются, если $\sigma \sim 10^{-19}$ см², что соответствует данным [5, 7, 8] для полос Шумана—Рунге. Из этих же соотношений следует, что с увеличением оптической плотности кислорода наступают условия, при которых $\sigma_{18}l \rightarrow 1$ и $\sigma_{17}l \ll 1$ и эффект по ^{17}O станет преобладающим.

Из сказанного следует, что изотопный эффект фотоэкранирования должен быть эффективен для тех соединений и в тех условиях, при которых превращение посредством механизма преддиссоциации дает существенный вклад в выход реакции. Существенно также наличие достаточно резких изотопных сдвигов в области погло-

щения, отвечающего механизму предиссоциации. Явления, ведущие к уширению полос, в частности эффекты Зеемана и Штарка, а также лоренцевское и хальцмарковское уширения, по-видимому, должны приводить к снижению эффекта фотоэкранирования. Некоторые особенности наблюдаемых в нашем эксперименте зависимостей изотопного эффекта от давления в разрядной и реакционной камерах требуют дальнейшего изучения.

Мы признательны М. Тименсу за присылку препринта его работы до ее опубликования.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Академии наук СССР, Москва

Поступило
17 V 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. Басов Ю.Г., Тихомиров И.А. – ЖФХ, 1969, т. 43, с. 1866.
2. Умиров Б.У., Панченков Г.М., Коровкин В.К. – ЖФХ, 1969, т. 43, с. 1904.
3. Thiemens M.H., Heidenreich J.E. – Science, 1983, vol. 219, p. 1073.
4. Бучаченко А.Л., Галимов Э.М., Ершов В.В. и др. – ДАН, 1976, т. 228, № 2.
5. Окабэ Х. Фотохимия малых молекул. М.: Мир, 1981.
6. Hudson R.D., Carter V.L., Breig E.L. – J. Geophys. Res., 1969, vol. 74, № 14, p. 4079.
7. Frederic, Hudson R.D. – J. Atmosph. Sci., 1980, vol. 37, № 5, p. 1090.
8. Ackerman M., Blaume F.B., Hockarts G. – Planet. Space Sci., 1970, vol. 18, № 11, p. 1639.

УДК 541.49 + 547.68 + 548.737

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

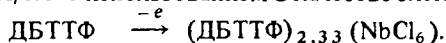
Л.М. ГОЛЬДЕНБЕРГ, Р.М. ЛОБКОВСКАЯ, Р.Н. ЛЮБОВСКАЯ,
Р.Б. ЛЮБОВСКИЙ, В.А. МЕРЖАНОВ, Р.П. ШИБАЕВА, М.Л. ХИДЕКЕЛЬ

НОВЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ МЕТАЛЛ: КОМПЛЕКСНАЯ СОЛЬ ДИБЕНЗОТЕТРАТИОФУЛЬВАЛЕНА С ГЕКСАХЛОРНИОБАТНЫМ АНИОНОМ

(Представлено академиком Н.Н. Семеновым 25 VII 1983)

Ранее нами было показано [1, 2], что дибензотетратиофульвален (ДБТТФ) образует органические металлы: комплексные соли, содержащие двухзарядные октаэдрические анионы состава $(\text{ДБТТФ})_8(\text{MCl}_6)_3$, где $\text{M} = \text{Sn}, \text{Pt}, \text{Re}, \text{Te}$. Замена аниона $(\text{MCl}_6)^{2-}$ на больший по размеру анион $(\text{MBr}_6)^{2-}$ или тетраэдрический однозарядный анион $(\text{FeCl}_4)^-$ приводила к изменению электропроводящих свойств соединений [1, 3].

Интересно было изучить свойства солей ДБТТФ с однозарядным октаэдрическим анионом, близким по размеру к двухзарядным анионам $(\text{MCl}_6)^{2-}$. В качестве такого аниона выбран хлорниобатный анион $(\text{NbCl}_6)^-$. Темные кристаллы состава $(\text{ДБТТФ})_{2,33}(\text{NbCl}_6)$ получены электрохимическим окислением раствора ДБТТФ в хлористом метиле $(3 \cdot 10^{-3}$ моль) при постоянном токе с плотностью 25 мкА/см² с использованием в качестве электролита $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{NbCl}_6$ (10^{-2} моль):



Найдено, %, С 37,97; Н 2,07; Cl 19,80; Nb 9,47;

$\text{C}_{32,62}\text{H}_{18,64}\text{NbCl}_6$. Вычислено, %, С 38,58; Н 1,85; Cl 20,98; Nb 9,16