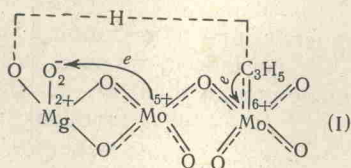
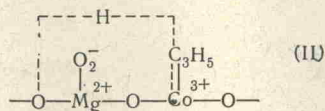


денные исследования показали, что на катализаторе $\text{CoO} - \text{MgO}$, наряду с продуктами глубокого окисления, при пуске смеси пропилена с кислородом образуются акролеин и акриловая кислота. Во всех изученных системах на поверхности существует лишь небольшое число центров, катализирующих мягкое окисление, причем в состав каждого центра входят как ионы переходного металла, так и катионы решетки носителя. Катионы решетки, входящие в активный центр, обладают определенной координацией и эффективным зарядом, отличным от зарядов катионов остальной решетки. Можно представить схему образующегося на поверхности Mo / MgO комплекса:



Для $\text{CoO} - \text{MgO}$ схема должна отличаться — C_3H_6 взаимодействует с уже стабилизировавшимся O_2^- .



Обе схемы позволяют объяснить наблюдающиеся изменения спектров э.п.р. Различие этих двух систем заключается в том, что на $\text{CoO} - \text{MgO}$ адсорбция кислорода и стабилизация его на Mg^{2+} способствует образованию более прочной связи олефина с соседним ионом Co^{3+} . На Mo / MgO слабо хемосорбированный кислород, получающий электрон от Mo^{5+} , входящего в пару $\text{Mo}^{5+} - \text{O} - \text{Mo}^{6+}$, способствует закреплению олефина вблизи иона Mo^{6+} , при этом Mo^{6+} восстанавливается до Mo^{5+} , т. е. возникает центр типа $\text{Mo}^{5+} - \text{O} - \text{Mo}^{5+}$, который, как показано в (7), необходим для прочной хемосорбции кислорода в виде $\text{O}_2^- / \text{Mg}^{2+}$.

Таким образом обнаружено, что при адсорбции смесей углеводород — кислород происходит перенос электрона от углеводорода к кислороду с участием иона переходного металла и ионов решетки. Обнаружено также различие в механизме переноса электрона от донорного иона переходного металла к молекуле кислорода на катализаторах глубокого и мягкого окисления, вероятно, этим и можно объяснить различие каталитического действия катализаторов мягкого и глубокого окисления.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
28 VIII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. З. Табасаранская, А. А. Кадушин, Кинетика и катализ, 12, № 3, 590 (1974).
- ² Л. Е. Дерлюкова, А. В. Крылова, Л. Я. Марголис, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 116.
- ³ А. А. Фирсова, Н. Н. Хованская и др., Кинетика и катализ, 12, № 3, 796 (1974).
- ⁴ К. Н. Спиридонов, Г. Б. Парийский, О. В. Крылов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 2161.
- ⁵ К. Н. Спиридонов, Г. Б. Парийский, О. В. Крылов, Кинетика и катализ, 12, 1448 (1974).
- ⁶ Структура и связь, М., 1969, стр. 293.
- ⁷ О. V. Krylov, G. B. Pariiskii, K. N. Spiridonov, J. Catalysis, 22, 372 (1974).

УДК 541.67

А. И. Филиппов, Л. С. Донская

А. И. ФИЛИППОВ, Л. С. ДОНСКАЯ, член-корреспондент АН СССР Б. М. КОЗЫРЕВ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ШИРИНУ ЛИНИИ Э.П.Р.
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НИТРАТОВ Cr^{3+} и Mn^{2+}

В работе (1) описано влияние давления до 5000 ат. на ширину линии э.п.р. и g -фактор водных растворов нитрата меди. В данной работе сообщается о влиянии давления до 6000 ат. на ширину линии водных растворов нитратов Cr^{3+} и Mn^{2+} . Измерения проводились при комнатной температуре на спектрометре РЭ1301, оборудованном специаль-

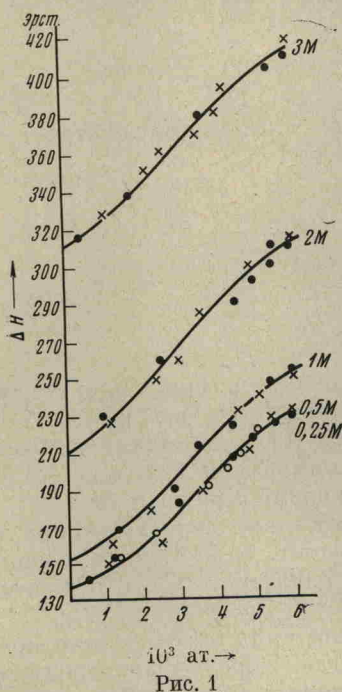


Рис. 1. Зависимость от давления ширины линии э.п.р. водного раствора нитрата Cr^{3+}

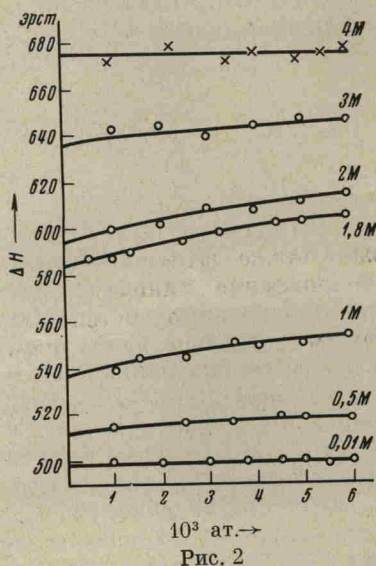


Рис. 2. Зависимость от давления ширины линии э.п.р. водного раствора Mn^{2+}

ной приставкой (2). Исследования проведены в широком диапазоне концентраций парамагнитных солей.

Наложение давления на водные растворы нитрата Cr^{3+} приводит к значительному увеличению ширины линии э.п.р. (рис. 1). Небольшие отклонения от правильной формы линии, наблюдаемые в области слабых полей при наложении давления, мы здесь обсуждать не будем. Для всех концентраций с ростом давления наряду с изменением ширины линии наблюдается незначительное увеличение g -фактора. Зависимость от давления полной ширины линии э.п.р. для водных растворов нитрата Mn^{2+} показана на рис. 2. Для больших концентраций (4 и 3М) g -фактор, по-видимому, слегка увеличивается с ростом давления, при меньших концентрациях g -фактор остается постоянным. При концентрациях 4 и 3М наблюдается одна широкая линия э.п.р. Слабое разрешение с.т.с., наблюдаемое при концентрации 2М, полностью снимается давлением в 1000 ат. Для