

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Б. НЕЙМАН, А. Я. ПЛОТНИКОВ, Г. А. РАЗУВАЕВ и А. В. РЯБОВ

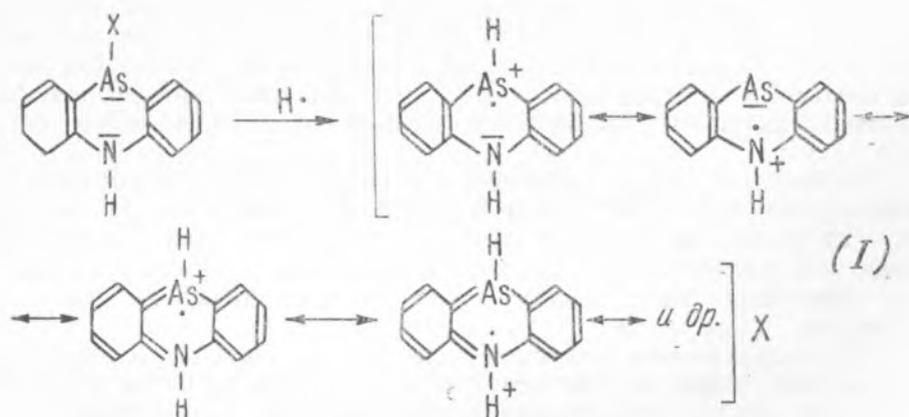
**МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ И СТРОЕНИЕ
ВОССТАНОВЛЕННОГО ДИГИДРОФЕНАРСАЗИНА**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 22 XI 1948)

Как было показано ранее одним из нас⁽¹⁾, при неполном восстановлении производных дигидрофенарсазина образуются интенсивно окрашенные растворы. Наиболее удобно производить реакцию восстановления нагреванием дигидрофенарсазиновых производных в растворе муравьиной кислоты, которая является одновременно и восстановителем, распадаясь на водород и углекислый газ. По измерениям выделившегося углекислого газа установлено, что интенсивно окрашенный продукт образуется за счет присоединения одного атома водорода на одно ядро фенарсазина.

Полученное при восстановлении вещество имеет характер соли, что установлено определением электропроводности во время процесса восстановления⁽²⁾. Ярко окрашенные растворы обладают свойствами растворов свободных радикалов. Они обесцвечиваются при взбалтывании на воздухе за счет окисления кислородом, моментально реагируют с галоидами и т. д.

На основании этих данных можно приписать полученному при восстановлении веществу формулу радикал-иона:



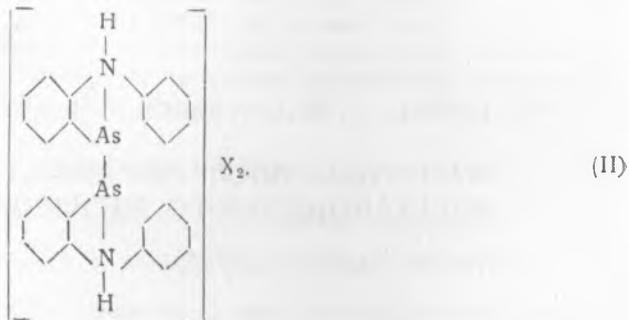
где X — анион OOCN^- .

Такое строение соответствует семихиноидным производным, которые получают также неполным восстановлением других гетероциклических соединений. Михаэлис⁽³⁾ на основании потенциометриче-

ских данных и определения магнитной восприимчивости семихинонов приписывает им строение радикал-ионов, не образующих димеров.

Радикал, полученный при восстановлении производных дигидрофенарсазина, отличается от других семихиноидных соединений ярко выраженной ненасыщенностью, что, вероятно, связано с наличием связи As — Н.

Много работавший в области фенарсазина Гибсон с сотрудниками⁽⁴⁾ дает для полученного нами вещества другую формулу, не содержащую одиночного электрона:



Такая формула казалась нам мало вероятной. Для окончательного решения вопроса была предпринята настоящая работа по определению магнитной восприимчивости восстановленного муравьинокислого раствора дигидрофенарсазина.

Магнитная восприимчивость определялась по методу втягивания трубки с раствором в неоднородное магнитное поле⁽⁵⁾.

Навеска окиси фенарсазина помещалась в трубку для определения магнитной восприимчивости. В эту же трубку вливалось около 3 г муравьиной кислоты. Окись фенарсазина растворялась при умеренном подогревании. При этом начиналась реакция восстановления, сопровождающаяся выделением углекислого газа, и раствор принимал темно-фиолетовую окраску.

По окончании реакции трубка с раствором в атмосфере углекислого газа закрывалась пробкой, и при 20° С определялась магнитная восприимчивость.

Опыты производились на установке, состоящей из сильного электромагнита, катушки которого питались током от батареи аккумуляторов, и аналитических весов, к одной из чашек которых на тонкой проволочке подвешивалась трубка с раствором. Эта трубка могла втягиваться в неоднородное поле, образующееся между полюсами электромагнита. Расстояние между полюсными наконечниками составляло 12 мм.

Специальные опыты показали, что сила втягивания или выталкивания трубки при токе $I = 10$ а практически не изменяется, если высоту столбика жидкости в трубке, служащей для определения магнитной восприимчивости, увеличивать сверх 4,5 см. Поэтому во всех описанных ниже опытах длина столбика жидкости была равна 4,5 см.

В предварительных опытах находилась потеря веса трубки, определяющаяся диамагнетизмом стекла. Эта поправка, равная — 0,0006 г, вводилась при всех последующих определениях.

Как известно, удельная магнитная восприимчивость χ может быть рассчитана по формуле:

$$\chi = \frac{2\Delta pg}{A\rho H^2_{\text{макс}}} = \frac{2l\Delta pg}{mH^2_{\text{макс}}} \quad (1)$$

Здесь Δp — увеличение веса раствора (в миллиграммах) в магнитном поле с максимальной напряженностью $H_{\text{макс}}$ эрстед, l — длина столбика жидкости в сантиметрах, m — ее вес в граммах, $g = 0,981$.

Все опыты производились при силе тока, питающего катушки электромагнита, $I = 10$ а.

Значение $H_{\text{макс}}$ определялось при помощи опытов по вытягиванию в магнитное поле трубки с дистиллированной водой. Приняв для воды $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = -0,72 \cdot 10^{-6}$, мы из большого числа опытов нашли, что $H_{\text{макс}} = 8670$ эрстед.

Зная $H_{\text{макс}}$ и определив другие величины, входящие в формулу (1) мы могли найти χ для растворов формиата восстановленного дигидрофенарсазина различной концентрации.

Определив магнитную восприимчивость муравьиной кислоты, которая оказалась равной $\chi_{\text{к}} = -0,43 \cdot 10^{-6}$, мы вычислили удельную магнитную восприимчивость формиата восстановленного дигидрофенарсазина $\chi_{\text{ф}}$ по правилу смешения:

$$\chi_{\text{ф}} = \frac{100x - (100 - x)\chi_{\text{к}}}{x} \quad (2)$$

Результаты наших определений и расчетов магнитной восприимчивости для растворов трех различных концентраций приведены в табл. 1.

Таблица 1

Определение магнитной восприимчивости восстановленного формиата дигидрофенарсазина

	I	II	III
Вес раствора	2,8080	2,8514	2,8592
Вес окиси фенарсазина	0,0541	0,1086	0,1715
x % формиата дигидрофенарсазина	2,26	4,56	7,25
$-\Delta p - \Delta p_{\text{тр}}$	0,0082	0,0067	0,0023
$-\Delta p$	0,0072	0,0061	0,0017
$\chi_{\text{раств}} \cdot 10^6$	-0,32	-0,208	-0,072
$\chi_{\text{ф}} \cdot 10^6$	+4,43	+4,42	+4,44
$\chi_{\text{мол}} \cdot 10^6$	+1260	+1257	+1264

Как видно из табл. 1, формиат восстановленного дигидрофенарсазина парамагнитен.

В последней строке табл. 1 приведены значения молекулярной магнитной восприимчивости формиата восстановленного дигидрофенарсазина. $\chi_{\text{мол}}$ не зависит от концентрации раствора, что свидетельствует об отсутствии заметной димеризации радикал-ионов восстановленного дигидрофенарсазина.

Представляло интерес вычислить по нашим данным магнитный момент радикал-иона и сравнить его величину с теоретической.

Как известно, магнитный момент молекул может быть вычислен по формуле:

$$\mu = \sqrt{\frac{3kT \chi_{\text{мол}}}{N} \frac{4\pi mc}{eh}} \mu_{\text{В}} \quad (3)$$

где $\mu_{\text{В}}$ — магнетон Бора.

Поставив найденную нами величину $\chi_{\text{мол}}$ в формулу (3), получаем для магнитного момента

$$\mu = 1,72 \mu_B. \quad (4)$$

Согласно квантовой механике (6), радикал с одним одиночным электроном должен обладать магнитным моментом

$$\mu = g \sqrt{s(s+1)} \mu_B. \quad (5)$$

Если квантовое число $l = 0$ и спин $s = 1/2$, то $g = 2$ и

$$\mu = \sqrt{3} \mu_B = 1,73 \mu_B. \quad (6)$$

Таким образом, теоретическое значение μ практически совпадает экспериментальной величиной, приведенной в формуле (4).

Полученные нами данные полностью подтвердили радикальную формулу восстановленного дигидрофенарсазина.

Молярная магнитная восприимчивость не зависит от концентрации раствора, что согласуется с представлением об отсутствии димеризации у радикалов типа семихинонов. Величина магнитного момента свидетельствует о наличии в фенарсазиновом ядре одного неспаренного электрона.

Горьковский государственный университет

Поступило
19 XI 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Разуваев, ЖРФХО, **61**, 13 (1929). ² Г. А. Разуваев, Rec. Trav. Chim., **50**, 900 (1931). ³ L. Michaelis, J. Am. Chem. Soc., **63**, 2446 (1941). ⁴ C. S. Gibson, J. D. Johnson and D. C. Vining, Rec. Trav. Chim., **49**, 100 (1930). ⁵ В. Клемм, Магнетохимия, М., 1939. ⁶ Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, М., 1946.