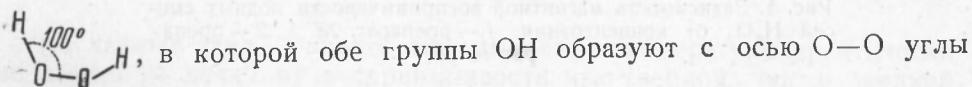


ХИМИЯ

А. Б. НЕЙДИНГ и член-корреспондент АН СССР И. А. КАЗАРНОВСКИЙ

**МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ И СТРОЕНИЕ ПЕРЕКИСИ
ВОДОРОДА**

Исследование дипольного момента, рентгеновской структуры и спектров комбинационного рассеяния перекиси водорода, а также приближенные квантово-механические расчеты, привели к структуре



около 100° , но расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях (^{1, 2}). Этой структуре не противоречит и химическое поведение H_2O_2 . Недостаточно полно изучены до сих пор магнитные свойства перекиси водорода, которые должны дать дополнительные сведения о строении этой молекулы.

Магнитную восприимчивость высокопроцентной перекиси водорода впервые измерили Маасс и Хатчер (³) по методу Квинке. Ими было получено для объемной восприимчивости H_2O_2 при 10° значение $\chi = -0,88 \times 10^{-6}$. Это дает, при пересчете на грамм, $\chi_g = -0,63 \cdot 10^{-6}$ и на моль $\chi_m = -20,6 \cdot 10^{-6}$. Несколько измерений восприимчивости водных растворов перекиси водорода в интервале концентраций от 6,5 до 32% H_2O_2 выполнили Савитри и Рао (⁴).

Нами были проведены измерения магнитной восприимчивости водных смесей перекиси водорода в широком интервале концентраций — от 6 до 98% H_2O_2 при комнатной температуре. Наряду с этим была измерена магнитная восприимчивость твердой 98% перекиси водорода в интервале температур от -5 до -183° . Все измерения проводились параллельно на двух образцах; расхождения между полученными данными не превышали $\pm 1\%$.

Исходным препаратом служила 30% перекись водорода, чистота которой была проверена качественными реакциями на ионы SO_4^{2-} и Cl^- и на нелетучие примеси. Концентрирование проводилось в две стадии: до 95% в вакуум-эксикаторе над крепкой серной кислотой при давлении 8—10 мм рт. ст., в темноте; до 98% — вымораживанием перекиси водорода из 95% раствора (³). Анализ производился путем титрования 0,1 N раствором KMnO_4 .

Измерения магнитной восприимчивости велись по методу Гуи с большим лабораторным электромагнитом и микровесами при напряженностях поля от 10 до 19 тыс. эрстед*. Образцы перекиси водорода помещались в тщательно обезжиренные ампулы из иенского стекла

* Описание магнитной установки будет дано в другом месте.

диаметром 5,2 мм*. Высота столбика жидкости измерялась при помощи горизонтального микроскопа; навески в ~ 4 г брались с точностью до 0,1 мг. Измеряемые таким образом объем и вес жидкости позволяли определять плотность исследуемых образцов; погрешность при этих определениях не превышала $\pm 0,5\%$. Найденные значения плотности удовлетворительно совпадали с литературными данными (3).

Погрешность при взвешиваниях в процессе измерений, как правило, не превышала 0,06 мг; изменение веса в магнитном поле состав-

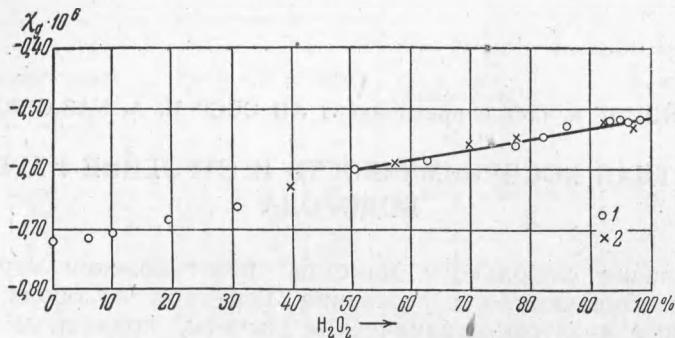


Рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости водных смесей H_2O_2 от концентрации. 1 — препарат № 1, 2 — препарат № 2

ляло от 8 до 30 мг. Значения магнитной восприимчивости при разных напряженностях поля расходились всего лишь на 0,2—0,4%, что указывает на отсутствие в препаратах ферромагнитных примесей.

Измерения показали, что перекись водорода диамагнитна во всем исследованном интервале концентраций и температур **. Полученные результаты приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1

Препарат № 1. Температура 10—12°

Содержание H_2O_2 в %	Плотность растворов *	$\chi_g \cdot 10^6$	Содержание H_2O_2 в %	Плотность растворов *	$\chi_g \cdot 10^6$
0	1,00	-0,720	77,23	1,33	-0,559
6,00	1,02	-0,713	81,84	1,35	-0,547
9,93	1,03	-0,706	85,76	1,38	-0,531
19,38	1,07	-0,681	88,95	1,42	-0,523
30,65	1,10	-0,660	94,82	1,42	-0,521
50,44	1,19	-0,598	96,13	1,43	-0,520
62,27	1,26	-0,585	98,16	1,44	-0,520

* Плотности относятся к температуре 17—18°.

Из рис. 1 видно, что в области высоких концентраций зависимость магнитной восприимчивости от концентрации раствора выражается прямой линией. Линейной экстраполяцией найдено для восприимчивости 100% перекиси водорода значение $\chi_g = -0,520 \cdot 10^{-6}$, что дает $\chi_m = -17,7 \cdot 10^{-6}$.

* Диаметр ампул проверялся по всей высоте при помощи горизонтального микроскопа и оказался практически постоянным.

** Независимость восприимчивости от температуры указывает на отсутствие в препаратах парамагнитных примесей.

Измерения при низких температурах были проведены на двух препаратах с содержанием 98,16 и 96,66% H_2O_2 . Результаты приведены в табл. 2 и на рис. 2.

Таблица 2

Т-ра в $^{\circ}C$	Агрегатное состояние	$\chi_g \cdot 10^6$	
		препарат № 1 (98,16% H_2O_2)	препарат № 2 (96,66% H_2O_2)
+18,2	Жидкость	-0,520	-
+17,0	"	-	-0,526
+9,8	"	-0,523	-
-5,0	"	-	-0,523
-6,0	Твердое	-	-0,511
-12,2	Переохлажденная жидкость	-0,523	-
-12,2	Твердое	-0,505	-
-28,7	"	-0,508	-
-78,5	"	-	-0,508
-183,0	"	-0,503	-0,510

Из данных табл. 2 видно, что изменение температуры практически не влияет на величину восприимчивости как твердой, так и жидкой перекиси водорода; однако при замерзании имеет место некоторое

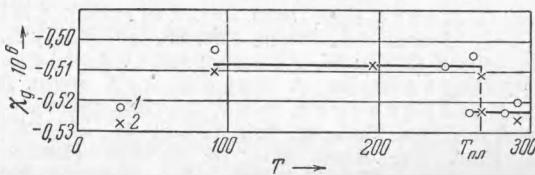


Рис. 2. Зависимость магнитной восприимчивости H_2O_2 от температуры. 1 — препарат № 1, 2 — препарат № 2

уменьшение диамагнетизма. Для жидкой перекиси водорода найдено значение $\chi_g = -0,520 \cdot 10^{-6}$, для твердой $\chi_g = -0,508 \cdot 10^{-6}$. Уменьшение диамагнитной восприимчивости составляет, следовательно, $0,012 \cdot 10^{-6}$, или 2,4%. При замерзании воды наблюдается подобное же уменьшение на 2,2%.

Некоторые авторы указывали на возможность существования при температурах ниже -110° модификации перекиси водорода, отличающейся от обыкновенной (5). Магнитные данные не подтверждают этого предположения.

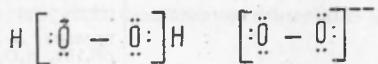
Из полученных данных можно сделать некоторые выводы о строении молекулы перекиси водорода. Диамагнетизм перекиси водорода прежде всего исключает предложенную ранее формулу, по которой перекисная группа обладает таким же строением, как молекула кислорода; вместе с тем отпадает и формула $H_2O...O$ (6), так как обе эти структуры должны были бы быть парамагнитными*.

Представляет далее интерес сравнение величин диамагнитной восприимчивости перекиси водорода и перекисей металлов. Из экспериментального значения восприимчивости Na_2O_2 , $\chi_m = -24 \cdot 10^{-6}$ (8) **,

* Таким образом, магнитные данные подтверждают вывод, сделанный одним из нас в 1930 г. на основании простого модельного расчета (7).

** Имеющиеся данные о восприимчивости перекиси бария вследствие их разноречивости нуждаются в экспериментальной проверке.

принимая для иона натрия $\chi_{\text{Na}^+} = -3 \cdot 10^{-6}$ (9), находим для инкремента иона O_2^{--} значение $\chi_{\text{O}_2^{--}} = -18 \cdot 10^{-6}$ *. Близкое совпадение этой величины с полученным нами значением восприимчивости H_2O_2 ($\chi_m = -17,7 \cdot 10^{-6}$) указывает на большое сходство электронной структуры группы $\text{O}-\text{O}$ в перекиси водорода и в перекисях металлов



Это сходство сказывается и в межатомных расстояниях. Исследования рентгеновской структуры перекисей бария и стронция привели, после некоторого уточнения, к расстоянию $\text{O}-\text{O}$ в $1,48 \text{ \AA}$ (11), совпадающему с величиной $1,47 \text{ \AA}$ в перекиси водорода (1).

Сопоставление магнитных и рентгеновских данных указывает на эквивалентность обоих атомов кислорода в молекуле H_2O_2 , что подкрепляет приведенную выше структуру этой молекулы.

Изложенные результаты демонстрируют генетическую связь между перекисью водорода и перекисями металлов и находятся в согласии с известным критерием Д. И. Менделеева (12).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
29 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Linton and O. Maass, Can. Journ. Res., **7**, 81 (1932); Chia-Si Lu, E. Huges and P. Giguère, Journ. Am. Chem. Soc., **63**, 1507 (1941); A. Simon u. F. Feher, Zs. Elektrochem., **41**, 290 (1935); W. Renne and C. Sutherland, Journ. Chem. Phys., **2**, 492 (1934); P. Giguère and S. Schomaker, Journ. Am. Chem. Soc., **65**, 2025 (1943). ² И. А. Казарновский, ЖФХ, **14**, 320 (1940), ³ O. Maass and W. Hatcher, Journ. Am. Chem. Soc., **42**, 2548 (1920); **44**, 2472 (1922). ⁴ K. Savithri and S. R. Rao, Proc. Ind. Acad. Sci., **16 A**, 221 (1942); CA, 2234 (1943). ⁵ K. Geib u. P. Harteck, Ber., **65**, 1551 (1932). ⁶ A. van Atkell u. J. de Boer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **47**, 593 (1928). ⁷ И. А. Казарновский, ЖФХ, **1**, 93 (1930). ⁸ W. Klemm u. H. Sodemann, Zs. anorg. allg. Chem., **225**, 273 (1935). ⁹ W. Klemm, Zs. anorg. allg. Chem., **244**, 377 (1940). ¹⁰ W. Angus, Proc. Roy. Soc. (London), **A 136**, 569 (1932). ¹¹ J. Bergnal, E. Djatlowa, I. Kasarnowsky, S. Reichstein u. A. Ward, Zs. Krist., **92**, 344 (1935); В. П. Бутузов, ДАН, **58**, 1411 (1947). ¹² Д. И. Менделеев, Основы химии, **1**, 1947, стр. 440.

* Интересно отметить, что проведенный по данным Энгюса (10) расчет дал близкое значение $\chi_{\text{O}_2^{--}} = -17,4 \cdot 10^{-6}$.