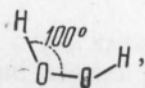


ХИМИЯ

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



в которой обе группы ОН образуют с осью О—О углы около  $100^\circ$ , но расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Этой структуре не противоречит и химическое поведение  $\text{H}_2\text{O}_2$ . 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 (<sup>3</sup>) по методу Квинке. Ими было получено для объемной восприимчивости  $\text{H}_2\text{O}_2$  при  $10^\circ$  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%  $\text{H}_2\text{O}_2$  выполнили Савитри и Рао (<sup>4</sup>).

Нами были проведены измерения магнитной восприимчивости водных смесей перекиси водорода в широком интервале концентраций — от 6 до 98%  $\text{H}_2\text{O}_2$  при комнатной температуре. Наряду с этим была измерена магнитная восприимчивость твердой 98% перекиси водорода в интервале температур от  $-5$  до  $-183^\circ$ . 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  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$  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 (<sup>3</sup>). Анализ производился путем титрования 0,1 N раствором  $\text{KMnO}_4$ .

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  $\sim 4$  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-

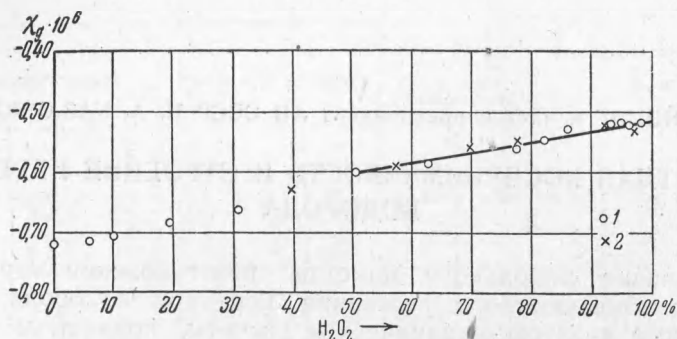


Рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости водных смесей H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> от концентрации. 1 — препарат № 1, 2 — препарат № 2

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 <sub>2</sub> O <sub>2</sub> в %	Плотность растворов *	χ <sub>g</sub> · 10 <sup>6</sup>	Содержание H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> в %	Плотность растворов *	χ <sub>g</sub> · 10 <sup>6</sup>
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%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Результаты приведены в табл. 2 и на рис. 2.

Таблица 2

Т-ра в °С	Агрегатное состояние	$\chi_g \cdot 10^6$	
		препарат № 1 (98,16% $\text{H}_2\text{O}_2$ )	препарат № 2 (96,66% $\text{H}_2\text{O}_2$ )
+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

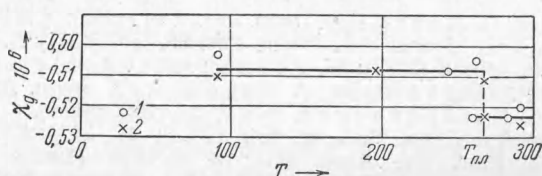


Рис. 2. Зависимость магнитной восприимчивости  $\text{H}_2\text{O}_2$  от температуры. 1 — препарат № 1, 2 — препарат № 2

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  $-110^\circ$  модификации перекиси водорода, отличающейся от обыкновенной <sup>(5)</sup>. Магнитные данные не подтверждают этого предположения.

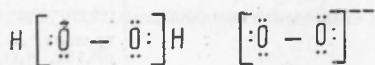
Из полученных данных можно сделать некоторые выводы о строении молекулы перекиси водорода. Диамагнетизм перекиси водорода прежде всего исключает предложенную ранее формулу, по которой перекисная группа обладает таким же строением, как молекула кислорода; вместе с тем отпадает и формула  $\text{H}_2\text{O} \dots \text{O}$  <sup>(6)</sup>, 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  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\chi_m = -24 \cdot 10^{-6}$  <sup>(8)</sup> \*\*,

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

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

принимая для иона натрия  $\chi_{\text{Na}^+} = -3 \cdot 10^{-6}$  (°), находим для инкремента иона  $\text{O}_2^{--}$  значение  $\chi_{\text{O}_2^{--}} = -18 \cdot 10^{-6}$  \*. Близкое совпадение этой величины с полученным нами значением восприимчивости  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\chi_m = -17,7 \cdot 10^{-6}$ ) 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  $1,48 \text{ \AA}$  <sup>(11)</sup>, совпадающему с величиной  $1,47 \text{ \AA}$  в перекиси водорода <sup>(1)</sup>.

Сопоставление магнитных и рентгеновских данных указывает на эквивалентность обоих атомов кислорода в молекуле  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 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 <sup>(12)</sup>.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
29 VII 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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

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