

К ВОПРОСУ О ДЕЙСТВИИ НЕСКОЛЬКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА
ОДНУ И ТУ ЖЕ РЕАКЦИЮ В ГОМОГЕННОЙ СРЕДЕI. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА ПРИ СОВМЕСТНОМ
ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ МОЛИБДЕНА И ЖЕЛЕЗА

Г. А. Богданов и Н. Н. Петин

Лаборатория химической кинетики и катализа Московского университета им. М. В. Ломоносова и Лаборатория общей химии Ростовского на Дону университета

Как известно, в отношении гетерогенных катализаторов давно установлен факт усиления или ослабления действия одного катализатора в присутствии другого.

Такого же рода явления наблюдаются и в гомогенной среде^[1]. Однако с количественной стороны для гомогенных катализаторов эти процессы до сих пор были изучены в далеко недостаточной мере, несмотря на их немалое практическое значение. Поэтому представлялось интересным изучить кинетику подобного рода реакции при систематической замене одного катализатора другим. В результате поисков удобной для исследования системы мы обратились к изучению кинетики каталитического разложения H_2O_2 при воздействии попарно взятых различных катализаторов.

Мы изучили следующие системы катализаторов распада перекиси водорода: молибденовоокислый натрий и серноокисное железо, молибденовоокислый натрий и вольфрамвоокислый натрий, молибденовоокислый натрий и серноокисная медь.

В настоящей статье мы сообщаем результаты наших исследований по кинетике каталитического разложения H_2O_2 при совместном действии молибденовоокислого натрия и серноокислого железа.

1. Методика

Кинетика разложения H_2O_2 при совместном присутствии катализаторов Na_2MoO_4 и $FeSO_4$ исследовалась нами газометрически.

В колбу вносилось 20 мл кислого раствора H_2O_2 и 2 мл раствора Na_2MoO_4 (отдельно не катализирует в кислой среде^[2]). Смесь оставалась стоять в течение 10 минут в термостате при 25°, затем к ней прибавлялось 2 мл раствора другого катализатора, после чего мы приступили к кинетическим измерениям.

В нашей работе мы пользовались перекисью водорода марки „Импорт“ и химически чистыми H_2SO_4 , Na_2MoO_4 , $FeSO_4$. Вода, служившая для приготовления растворов, получалась перегонкой дистиллированной воды в посуде из кварцевого стекла, и чистота ее контролировалась определением удельного сопротивления, не падавшего ниже 10^6 ом. Концентрация H_2O_2 в реакционной смеси определялась по объему выделившегося кислорода, приведенному к нормальным условиям. Исходная концентрация проверялась титрованием марганцовокислым калием. За меру каталитического действия принимали абсолютные величины средней скорости разложения H_2O_2 в г экв. на л/минуту.

В работе приняты следующие обозначения:

$C_{H_2O_2}$	— концентрация H_2O_2 в г экв/л,
$C_{H_2SO_4}$	— H_2SO_4 в г экв/л,
$C_{Na_2MoO_4}$	— Na_2MoO_4 в г экв/л,
C_{FeSO_4}	— $FeSO_4$ в г экв/л,

$\frac{c_1 - c_2}{t_2 - t_1}$ — средняя скорость разложения H_2O_2 за промежуток $t_2 - t_1$,

$\frac{c_1 + c_2}{2}$ — средняя концентрация H_2O_2 в г/экв. на л.

Во всех случаях на оси ординат откладывалась скорость разложения H_2O_2 , а на оси абсцисс концентрация перекиси водорода.

2. Каталитическое разложение H_2O_2 под влиянием каждого катализатора в отдельности

Экспериментальная часть нашей работы сводилась к изучению влияния на скорость реакции разложения H_2O_2 различных факторов: начальной концентрации H_2O_2 , повторного действия катализаторов, ионов водорода, изменения концентрации одного катализатора при постоянной концентрации другого. Последний этап исследования состоял в выделении промежуточного продукта для солей молибдена, вероятность образования которого вытекала из характера наших кривых и в сравнении кинетики распада его под влиянием $FeSO_4$ с кинетикой разложения H_2O_2 под действием Na_2MoO_4 и $FeSO_4$ в одних и тех же условиях.

Вначале мы провели серию предварительных опытов, давших нам качественную картину взаимодействия перекиси водорода с соединениями молибдена и железа. Установлено, что отдельно взятый Na_2MoO_4 при внесении в кислый раствор перекиси не вызывает распада H_2O_2 [2]. В этих же условиях (кислотности среды, температуры) сернокислое железо довольно слабо катализирует разложение H_2O_2 [3]. Между тем, совместно Na_2MoO_4 и $FeSO_4$ дают значительный каталитический эффект. Результаты опытов приведены на рис. 1, а условия их даны в табл. 1. Кривая 1 отвечает каталитическому действию

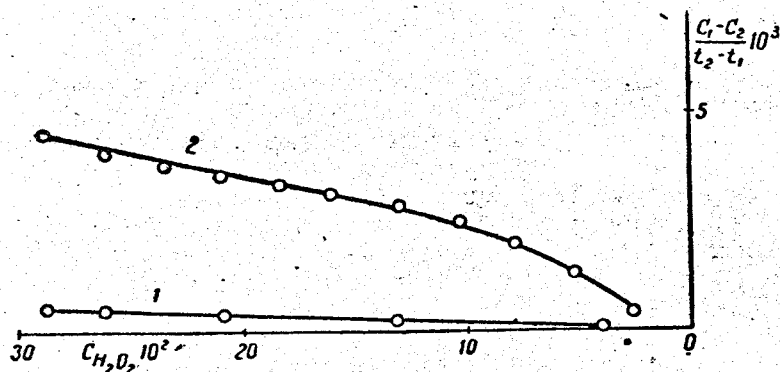


Рис. 1.

одного сернокислого железа. Кривая 2 соответствует каталитическому влиянию совместного присутствия сернокислого железа и молибденовокислого натрия. Реакционная смесь в этих опытах с качественной стороны оставалась гомогенной. В опыте № 2 при

совместном действии Na_2MoO_4 и FeSO_4 в самом конце реакции, когда оставалась небольшая концентрация H_2O_2 , образовался осадок, легко растворимый от прибавления одной капли H_2O_2 или KMnO_4 .

ТАБЛИЦА 1

№ опыта	CH_3SO_4	CFeSO_4	CNa_2MoO_4	CH_2O_2
1	0,05454	0,0037	—	0,3068
2	0,05454	0,0037	0,0167	0,3068

ТАБЛИЦА 2

CH_3SO_4	CFeSO_4	CNa_2MoO_4	CH_2O_2
0,05454	0,0037	0,0167	0,31

Предварительные опыты показали хорошую воспроизводимость;

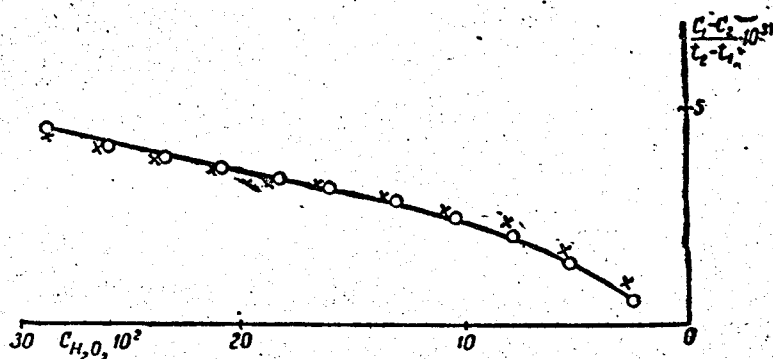


Рис. 2.

кинетические кривые параллельных опытов хорошо накладывались друг на друга, как это видно из рис. 2, табл. 2.

3. Влияние начальной концентрации H_2O_2 на скорость реакции

Как показывают опыты, результаты которых графически представлены на рис. 3, скорость реакции совершенно не зависит от исход-

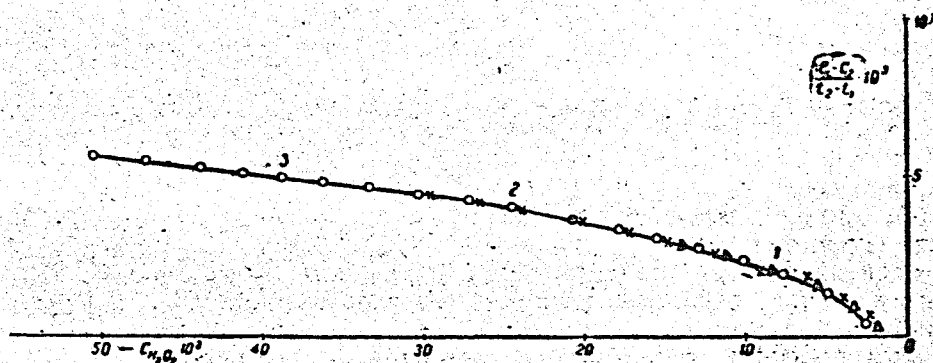


Рис. 3.

ной концентрации H_2O_2 , которая в наших опытах изменялась от 0,1536 и до 0,6143 н.

Концентрация H_2SO_4 равнялась для всех опытов 0,05454 н., Na_2MoO_4 — 0,0167 н., FeSO_4 — 0,0037 н.

Характер кинетических кривых с различной начальной концентрацией H_2O_2 не изменяется и кривые довольно хорошо накладываются друг на друга (рис. 3).

Кривая 1 соответствует начальной концентрации H_2O_2 , равной 0,1536 н., 2 — 0,3068 н., 3 — 0,6143 н.

Примеров полной независимости скорости реакций от исходной концентрации субстрата мы знаем очень много, да и то эти примеры относятся к каталитическим системам с одним катализатором. Поэтому катализ H_2O_2 соединениями молибдена и железа с этой точки зрения представляет несомненный интерес.

При внесении этого количества H_2O_2 в реакционную смесь, спустя 2—3 часа после практического окончания первичного опыта, не только величина скорости, но и самый кинетический ход процесса остается прежним. Кривые скорости, полученные при вторичном действии катализаторов, накладываются на кривые скорости при первичном действии. Результаты приведены на рис. 4, а условия даны в табл. 3. Кривая 1 соответствует первичному опыту, а кривая 2 —

ТАБЛИЦА 3

№ опыта	CH_2SO_4	CFeSO_4	CNa_2MoO_4	CH_2O_2
1	0,05454	0,0037	0,0167	0,3126
2	0,05454	0,0037	0,0167	0,3126

повторному. Осадок, выпавший от первичного опыта, сравнительно быстро растворяется от прибавления новой порции H_2O_2 и после

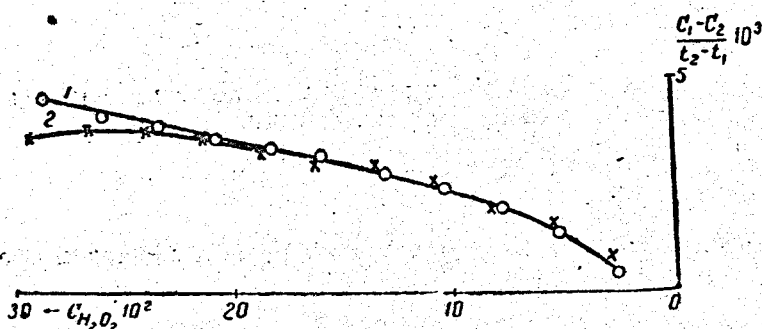


Рис. 4.

практического окончания вторичного опыта осадок снова образуется, что также указывает на совершенно полную идентичность первичного и повторного действия катализаторов. Таким образом, спустя 2—3 часа после окончания первой каталитической реакции, катализаторы вполне сохраняют свои каталитические свойства. Независимость скорости реакции от исходной концентрации субстрата и полная идентичность катализаторов при первичном и вторичном действии дает нам основания катализ H_2O_2 с солями Na_2MoO_4 и FeSO_4 отнести к идеально обратимому [4]. Полная обратимость при совместном действии двух катализаторов наблюдается впервые именно для данной реакции.

4. Влияние концентрации ионов водорода на скорость разложения H_2O_2

В наших исследованиях кислотность варьировалась от 0,01363 н. до 0,05454 н. при концентрации катализаторов Na_2MoO_4 , 0,0034 н.; $FeSO_4$ —0,0037 н. и концентрации субстрата 0,3 н. При содержании кислоты в реакционной смеси больше 0,05454 н. скорость реакции распада H_2O_2 становилась исчезающе малой. При прибавлении кислоты концентрации меньше 0,01363 н. тотчас же появлялся осадок, т. е. катализ переходил в гетерогенный. Ввиду этого мы ограничили исследование вышеуказанным интервалом кислотности. На рис. 5 представлены три кривые.

Кривая 1 соответствует концентрации кислоты 0,05454 н., 2—0,02727 н., 3—0,01363 н.

Как видно из рис. 5, чем больше кислотность среды, тем ниже лежит соответствующая ему кинетическая кривая, тем меньше скорость распада H_2O_2 . При увеличении концентрации кислоты в два раза скорость реакции на большей части своего протяжения уменьшалась приблизительно в четыре раза, а при изменении концентрации кислоты в четыре раза эта скорость изменялась приблизительно в шестнадцать раз, следовательно в то время,

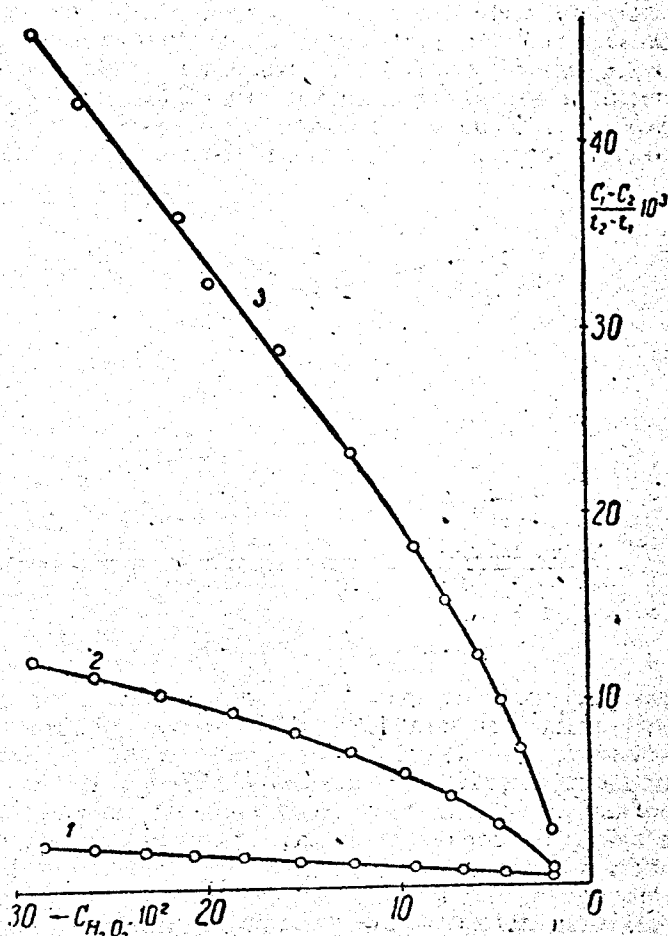


Рис. 5.

как концентрация кислоты находится в отношении 1:2:4, отношение скоростей составляет приблизительно — 16:4:1, т. е. скорость реакции приблизительно изменяется обратно пропорционально квадрату концентрации ионов водорода. Из этих опытов явствует, что ионы водорода значительно замедляют каталитический распад H_2O_2 и что катализ H_2O_2 при совместном присутствии Na_2MoO_4 и $FeSO_4$ является весьма чувствительным к явлению концентрации ионов водорода, но эта чувствительность выражается только в изменении абсолютного значения скорости разложения H_2O_2 , не меняя, однако, самого порядка реакции.

Кинетические кривые, независимо от концентрации кислоты, представляют линии, отклоняющиеся от прямых небольшой вогнутостью к оси абсцисс. Независимо от концентрации ионов водорода к концу реакции, когда оставалась небольшая концентрация H_2O_2 , выпадал осадок.

5. Влияние различной концентрации соли молибдена на скорость реакции

Была поставлена особая серия опытов с одинаковой концентрацией соли железа, но с изменяющейся концентрацией другого катализатора соли молибдена. Концентрации серной кислоты, перекиси водорода и сернокислого железа во всех опытах оставались постоянными и соответственно равными $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, 0,5454 н., $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$, 0,3 н., C_{FeSO_4} , 0,0037 н. Кривая 0 на рис. 6 отвечает каталитическому влиянию одного сернокислого железа концентрации 0,0037 н. Кривая 1 того

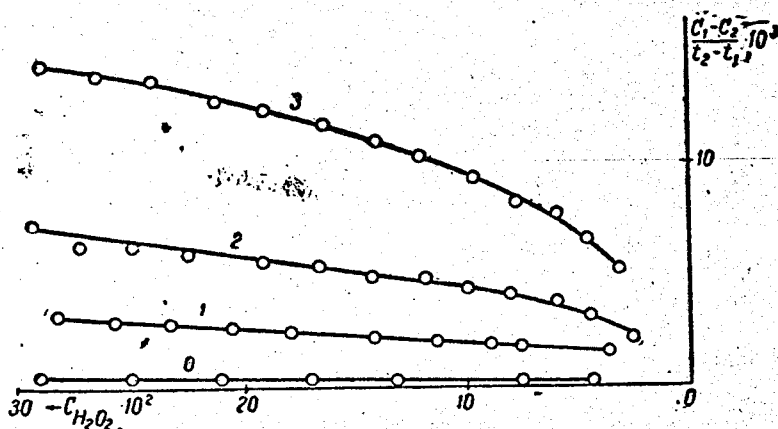


Рис. 6.

же рисунка соответствует влиянию совместного присутствия солей при концентрации Na_2MoO_4 , равной 0,0084 н. Кривая 2 отвечает концентрации Na_2MoO_4 , равной 0,0162 н. Кривая 3 получена при концентрации Na_2MoO_4 , равной 0,0334 н. Из рис. 6 видно, что прибавленные соли молибденовокислого натрия резко увеличивают скорость реакции по сравнению с каталитическим влиянием одного сернокислого железа (кривая 0) и притом чем больше затем прибавлять соль молибдена, тем выше лежит кинетическая кривая. Скорость реакции приблизительно прямо пропорциональна концентрации Na_2MoO_4 . Некоторые отступления от прямой пропорциональности концентрации соли молибдена объясняются, повидимому, естественной гидролитической щелочностью Na_2MoO_4 .

Что касается порядка каталитической реакции распада H_2O_2 , то он остается не зависимым от изменения концентрации молибденовокислого натрия.

6. Влияние различных концентраций соли железа на скорость реакции

Результат этих опытов представлен на рис. 7. Концентрация $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ равнялась 0,05454 н., перекиси водорода $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$, 0,3 н. и молибденовокислого натрия $\text{C}_{\text{Na}_2\text{MoO}_4}$, 0,0167 н.

Кривая 1 соответствует концентрации сернокислого железа 0,00377 н., 2 — 0,0074 н., 3 — 0,0148 н.

Следовательно, чем больше концентрация соли железа, тем больше скорость распада H_2O_2 , тем выше лежит кинетическая кривая. Скорость реакции приблизительно прямо пропорциональна концентрации соли сернокислого железа. В данном случае отклонение от прямой пропорциональности концентрации катализатора обусловлено каталитическим эффектом $FeSO_4$ самого по себе, как видно из рис. 6.

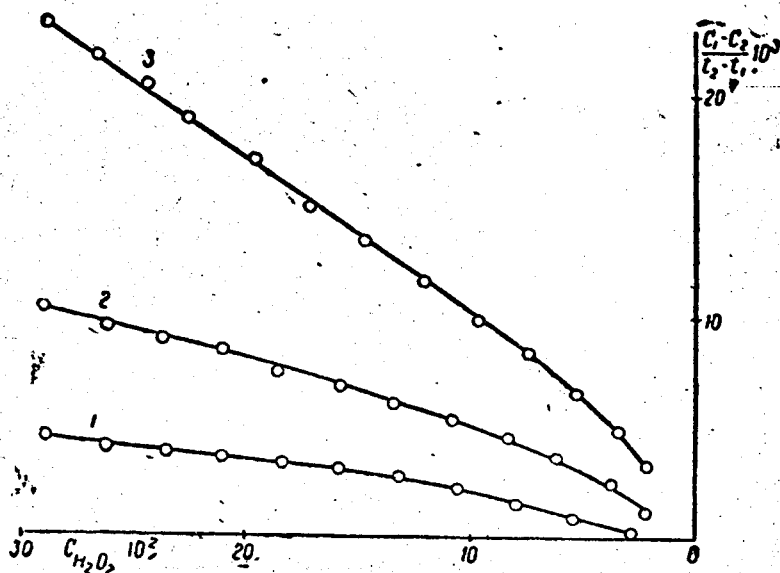


Рис. 7.

7. Кинетика разложения пероксида молибдена при каталитическом разложении соли железа

Как указывалось выше, один молибденовокислый натрий не вызывает каталитического разложения H_2O_2 в присутствии концентрации кислоты равной 0,05454 н. Прибавление же к этому раствору даже незначительных количеств соли сернокислого железа вызывает значительный распад перекиси водорода.

На основании этих наблюдений можно предположить, что молекулы перекиси водорода образуют обратимо с молекулами молибденовокислого натрия персоединения, последние распадаются необратимо с выделением кислорода и полной регенерацией катализаторов под влиянием соединений железа. Бонсон и Робертсон, производя измерение абсорбционного спектра, доказали существование H_2FeO_4 в кислом растворе перекиси, содержащем соль железа. Все это дает право предполагать, правда, с некоторой осторожностью, что и железо находится в виде пероксида в случае катализа H_2O_2 солями Na_2MoO_4 и $FeSO_4$. Предполагая в качестве активных промежуточных продуктов пероксиды, мы видели перислиблат состава Na_2MoO_8 [6] и исследовали его кинетику распада под влиянием соли $FeSO_4$ в одинаковых условиях с катализом H_2O_2 солями Na_2MoO_4 и $FeSO_4$.

Работа с пермолибдатом представляла экспериментальную трудность из-за его неустойчивости и переменного содержания воды в нем. Оба эти фактора, кроме других трудностей, вносили еще неуверенность в точном количественном перечислении пермолибдата

на продукты распада его, т. е. на кислород и молибденовокислый натрий. Навеска пермолибдата бралась такой, чтобы количество кислорода, выделяющегося из него, приблизительно соответствовало количеству кислорода, образующемуся при разложении взятой H_2O_2 , и чтобы концентрация полученного (регенерацией) Na_2MoO_4 из пермолибдата равнялась концентрации Na_2MoO_4 , взятого для катализа H_2O_2 . Известное количество пермолибдата мы растворяли в кислом водном растворе и тотчас же производили газометрические исследования кинетики его распада в одинаковых условиях (кислотности и температуры) с кинетикой разложения H_2O_2 . Оказалось, что один пермолибдат в кислом водном растворе $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,5454 н. при его навеске 0,16 г почти не распадался подобно тому, как один молибденовокислый натрий не вызывал распада H_2O_2 . Пермолибдат распадался в кислом водном растворе только в присутствии соли FeSO_4 .

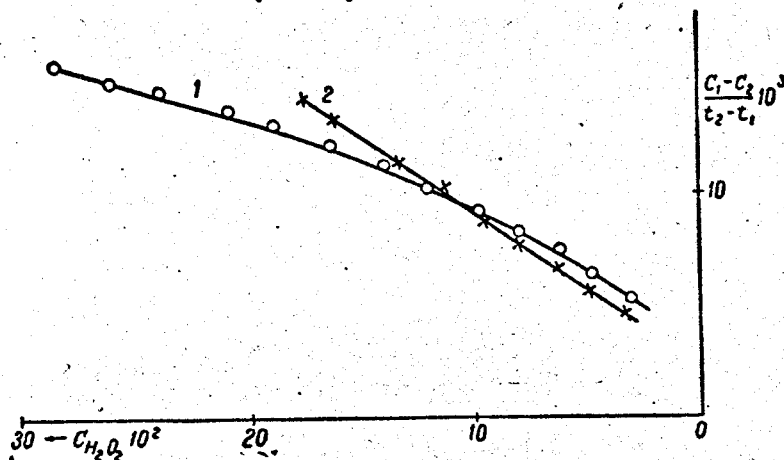


Рис. 8.

что опять находит аналогию с катализом H_2O_2 солями NaMoO_4 и FeSO_4 . Полученные кинетические кривые распада пермолибдата под влиянием соли FeSO_4 имеют общий характер с кинетическими кривыми, полученными при катализе H_2O_2 совместным действием NaMoO_4 и FeSO_4 . Результаты опытов представлены на рис. 8, а условия приведены в табл. 4.

8. Обсуждение результатов

Исходя из представлений об образовании промежуточных веществ [7], попытаемся теперь подойти к механизму гомогенного катализа H_2O_2 при совместном присутствии сернокислого железа и молибденовокислого натрия. Как указывалось ранее, зависимость скорости реакции от концентрации H_2O_2 графически выражается линиями, несколько вогнутыми к оси абсцисс. Характер кривых не зависит от концентрации кислоты, катализаторов и перекиси водорода. Скорость реакции в конце опыта замедляется, что связано, повидимому, с об-

ТАБЛИЦА 4

№ опыта	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	CNa_2MoO_4	CFeSO_4	CH_2O_2	Na_2MoO_4
1	0,05454	0,0338	0,0037	0,31	—
2	0,05454	—	0,0037	—	0,16

разованием осадка. Осадок представляет малоустойчивый продукт, очевидно, состоящий из смеси пероксидов молибдена и железа. Скорость разложения H_2O_2 не зависит от начальной концентрации H_2O_2 и не зависит от того, реагировали ли катализаторы первый раз или они уже разлагали перекись водорода. Следовательно, в данном случае мы имеем дело с почти идеальным катализом. Наблюдаемая независимость скорости реакции от исходной концентрации H_2O_2 и полная идентичность первичного и повторного действия катализаторов укладывается в рамки представления о моментальном и обратимом образовании промежуточных веществ. В каждый данный момент концентрация образующихся промежуточных продуктов и, следовательно, пропорциональная ей скорость разложения при данной концентрации катализаторов и кислоты однозначно определяется исключительно наличной концентрацией перекиси водорода.

Неразлагаемость красного пермолибдата в кислом водном растворе и отмеченное выше сходство полученных кривых при катализе H_2O_2 солями Na_2MoO_4 и FeSO_4 с кривыми распада пермолибдата в присутствии соли железа подтверждает наше предположение, что главную активную роль в катализе H_2O_2 играют пероксиды. Достаточно простой кинетический ход, соответствующий приблизительно уровню первого порядка, дает нам право предположить, что здесь образуется один общий промежуточный продукт (пероксид), состоящий из пероксидов молибдена и железа. Этот общий неустойчивый промежуточный продукт образуется в незначительном количестве и быстро разлагается с регенерацией катализаторов и выделением кислорода. Уклонения реакции от первого порядка объясняются, повидимому, тем, что наряду с образованием общего промежуточного продукта образуются еще промежуточные вещества отдельных катализаторов, которые тоже разлагаются, но очень медленно. Кроме того, неизбежное гидролитическое расщепление солей изменяет кислотность соответственно щелочности среды. Резкое замедление скорости распада H_2O_2 ионами водорода сводится либо к увеличению прочности неустойчивых промежуточных продуктов, либо, что более вероятно, к образованию общего промежуточного продукта, связанного с потреблением ионов гидроксила.

Переходя теперь к математической интерпретации наблюдаемых соотношений, обозначим через:

S и s (малое) — перекись водорода и ее наличную концентрацию.

F_1 и F_2 и f_1 и f_2 — катализаторы и их концентрации.

M и m — промежуточное вещество и его концентрации.

k — константу равновесия реакции образования промежуточного вещества.

L — константу скорости процесса распада промежуточного вещества, выражающую степень его неустойчивости.

h — концентрацию ионов гидроксила.

$(f - m)$ — концентрацию свободного (несвязанного) катализатора.

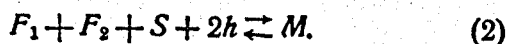
$\frac{ds}{dt}$ — скорость распада перекиси водорода.

$\frac{dm}{dt}$ — скорость разложения промежуточного продукта.

Скорость каталитического процесса пропорциональна концентрации промежуточного вещества, т. е.

$$-\frac{ds}{dt} = -\frac{dm}{dt} = Lm. \quad (1)$$

На основании прямой пропорциональности между скоростью реакции и концентрации одного катализатора при постоянной концентрации другого, мы можем предполагать, что в состав общего промежуточного продукта входит по одной молекуле или по одному иону каждого катализатора. Из того факта, что скорость реакции при постоянстве всех прочих условий изменяется прямо пропорционально квадрату концентрации ионов гидроксила (или обратно пропорционально концентрации ионов водорода) следует, что еще в состав промежуточного продукта входят два иона гидроксила и так как порядок реакции первый, то в образовании промежуточного вещества принимает участие одна молекула перекиси водорода. Поэтому можно написать следующее уравнение образования промежуточного продукта:



Константа равновесия реакции образования промежуточного вещества равна:

$$k = \frac{m}{s(f_1 - m)(f_2 - m)(h - 2m)^2}. \quad (3)$$

Если разрешить это выражение относительно m , то получим:

$$m = ks(f_1 - m)(f_2 - m)(h - 2m)^2.$$

Произведем умножение и отбросим внешне члены, как малые:

$$m = \frac{k s f_1 f_2 h^2}{1 + ks(f_1 h^2 + f_2 h^2 + f_1 f_2 4h)}.$$

Подставляем это выражение в формулу (1)

$$-\frac{ds}{dt} = \frac{k L f_1 f_2 s h^2}{1 + ks(f_1 h^2 + f_2 h^2 + f_1 f_2 4h)}. \quad (4)$$

Если k мало, то членом $ks(f_1 h^2 + f_2 h^2 + f_1 f_2 4h)$ по сравнению с 1 можно пренебречь и выражение скорости реакции изобразится так:

$$-\frac{ds}{dt} = k L f_1 f_2 s h^2. \quad (5)$$

Величины k и L постоянны, поэтому и их произведение тоже постоянное, т. е. $K = kL$,

тогда

$$-\frac{ds}{dt} = K f_1 f_2 s h^2. \quad (6)$$

Это уравнение очень хорошо оправдывается в наших опытах.

Скорость реакции при постоянстве всех прочих условий изменяется прямо пропорционально квадрату концентрации ионов гидроксила или обратно пропорционально квадрату концентрации ионов водорода. Если концентрация кислоты и концентрация одного катализатора постоянны, то скорость реакции изменяется прямо пропорционально концентрации другого катализатора. Порядок реакции во всех случаях остается почти первым. Таким образом, уравнение (6)

действительно оправдывается в наших опытах, поэтому остается верным выражение (2), показывающее, что промежуточное вещество при катализе H_2O_2 солями Na_2MoO_4 и $FeSO_4$ в среднем состоит из одной молекулы или одного иона катализатора железа, одной молекулы или одного иона катализатора молибдена, одной молекулы перекиси водорода и двух ионов гидроксила.

От написания формулы этого промежуточного вещества мы воздерживаемся, так как оно выделено нами не было и по всей вероятности не может быть выделено вследствие того, что оно образуется в малом количестве, а разлагается быстро (k мало; L велико; $kL = \text{Const}$).

Возможно так же, что в данной реакции мы имеем дело с одним из случаев переходного состояния.

Выводы

1. В кислой среде (концентрация кислоты 0,5454 н.) соль Na_2MoO_4 не катализирует реакции разложения H_2O_2 , а одно сернокислое железо лишь очень слабо катализирует распад. Совместное действие обеих солей обладает значительным каталитическим эффектом.

2. Скорость реакции зависит от начальной концентрации H_2O_2 . Скорость первичных реакций равна скорости вторичных.

3. Скорость реакции приблизительно прямо пропорциональна концентрациям катализаторов в отдельности и обратно пропорциональна квадрату концентрации серной кислоты (в пределах концентрации H_2SO_4 от 0,01361 н. до 0,05454 н.).

При изменении концентрации кислоты, перекиси водорода и катализатора порядок реакции не изменяется.

4. С целью установления механизма катализа H_2O_2 солями Na_2MoO_4 и $FeSO_4$ был выделен пермолибдат состава Na_2MoO_8 . При концентрации кислоты, равной 0,05454 н., один пермолибдат не распадается. В присутствии соли $FeSO_4$ пермолибдат распадается и довольно значительно. Характер кривых распада пермолибдата в присутствии соли $FeSO_4$ одинаков с характером кривых, полученных при катализе H_2O_2 солями Na_2MoO_4 и $FeSO_4$.

5. Сделано наиболее вероятное предположение, что этот катализ ведет к одним промежуточным продуктам, в состав которых входит по одной молекуле катализатора или соответственно по одному их иону, одна молекула перекиси водорода и два иона гидроксила. Промежуточный продукт образуется моментально и в малом количестве, распадается он быстро, но во времени.

A CONTRIBUTION TO THE PROBLEM OF THE EFFECT OF SEVERAL CATALYSTS UPON THE SAME REACTION IN HOMOGENEOUS MEDIUM

I. CATALYTIC DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE DURING A SIMULTANEOUS PRESENCE OF THE SALTS OF MOLYBDENUM AND IRON

G. A. Bogdanow and N. N. Petin

Summary

1. In an acid medium (conc. acids, 0,05454 N) the salt Na_2MoO_4 does not catalyze the reaction of decomposition of H_2O_2 , and iron sulphate alone catalyzes the disintegration but very weakly. The joint action of the two salts possess considerable catalytic effect.

2. The velocity of the reaction is independent of the initial concentration of H_2O_2 . The velocities of the primary reactions are the same with those of the secondary ones.

3. The velocity of the reaction is roughly proportional to the concentrations of each individual catalyst and inversely proportional to the square of the concentration of sulphuric acid (in the range of concentrations of H_2SO_4 from 0,01361 N to 0,05454).

The order of the reaction remains unchanged with variation in the concentration of the acid, hydrogen peroxide and the catalysts.

4. Permolibdate having the composition H_2O_8 has been prepared in order to establish the mechanism of the catalysis of by the salts Na_2MoO_4 and $FeSO_4$. At the concentration of the acid equal to 0,5454 N permolibdate taken alone does not decompose. In the presence of $FeSO_4$, permolibdate is decomposed quite considerably. The nature of the decomposition curves in the presence of $FeSO_4$ is the same with the nature of the curves obtained during the catalysis of by Na_2MoO_4 and $FeSO_4$.

5. The most plausible assumption has been advanced that this catalysis leads to the intermediate products comprising one molecule of each catalyst or, respectively, one ion of the same, one molecule of hydrogen peroxide and two hydroxyl ions. The intermediate product is formed instantaneously and in small quantities, but decomposed rapidly though within distinct time intervals.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bonson a, Robertson. J. Am. Soc. 45, 2493 (1923); Robertson. J. Am. Soc. 47, 1299 (1925); Robertson. J. phys. Chem. 25, 19 (1921); Коновалова. ЖРХО, 62, 1033 (1920); Коновалова. ЖФХ, 6, 704 (1935); Коновалова, Монахова, Ангарская и Петин. ЖФХ, 10, 313 (1927). — 2. Zupsk. Z. phys. Chem., 60, 126 (1927). — 3. Petin. Z. phys. chem., 113, 161 (1924); Петин и Коновалова. ЖРХО, 60, 1271 (1928). — 4. Z. phys. chem., 127, 129 (1927). — 5. Bonson a, Robertson. J. Am. Soc., 45, 2439 (1923); Hoard u. Ricdall. Z. phys. chem. 122, 257 (1926). — 6. Кобозев и Соколов. ЖФХ, 4, 275 (1933); Pissarjewsky. Z. phys. chem., 43, 166, 40, 369; Z. Anorg. Chem. 24, 108; Меликови Писаржевский. Z. Anorg. Chem., 18, 54 (1898); Pechak d. Ann. Chim. phys., 28, 537 (1893). — 7. Z. phys. Chem., 127, 129 (1927).

Поступило в Редакцию
29 мая 1942 г.