

Г. А. Богданов и Н. Н. ^{ата}Петин

¹ Г. А. Богданов и Н. Н. Петин. Каталитическое разложение перекиси водорода при совместном присутствии солей молибдена и железа.

сказывается особенно резко в начальный период, где кинетические кривые наиболее сильно расходятся. По мере исчезновения H_2O_2 ,

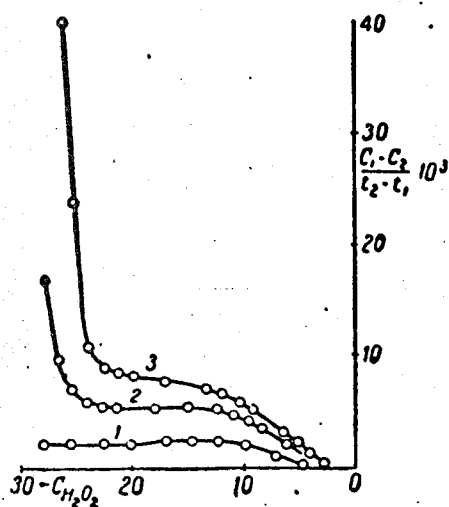


Рис. 1.

(начальный период) характерен очень сильным падением скорости по мере уменьшения концентрации H_2O_2 , затем после крутого перегиба кривой наблюдается очень малое падение скорости по мере распада H_2O_2 и, наконец, последний участок вновь показывает более сильное падение скорости реакции по концентрации субстрата.

Повидимому, влияние концентрации кислоты на скорость распада H_2O_2 и на порядок реакции объясняется, во-первых, тем, что ионы гидроксила, соответственно водорода, принимают участие в образовании промежуточных веществ и поэтому концентрации последних должны зависеть от концентрации кислоты. Во-вторых, кислота может своим присутствием изменять степень устойчивости промежуточных продуктов, влияя этим самым на скорость их распада.

2. Влияние начальной концентрации H_2O_2

Скорость идеально-каталитической реакции при постоянстве всех прочих условий (температуры, концентрации кислоты и катализаторов) должна однозначно определяться наличной концентрацией субстрата при условии образования им промежуточных веществ мгновенно и обратимо. Это условие сохраняется для катализа H_2O_2 соединениями молибдена и вольфрама в той же мере, как и для системы, ранее нами изученной, состоящей из Na_2MoO_4 и $FeSO_4$.

Как показывают опыты, результаты которых графически представлены на рис. 2, скорость каталитического распада H_2O_2 совершенно не зависит от начальной концентрации субстрата; последняя в наших опытах варьировалась от 0,18 н. до 0,6 н., при концентрациях катализаторов $Na_2MoO_4 = 0,0167$ н., $Na_2WO_4 = 0,0174$ н.

Концентрация серной кислоты равнялась 0,018 н., которая соответствовала той области кислотности, где отдельно взятые Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 в указанных концентрациях почти не вызывают каталитического разложения H_2O_2 .

Порядок реакции остается не зависимым от исходной концентрации H_2O_2 , и кинетические кривые, полученные при различной начальной концентрации перекиси водорода, хорошо накладываются друг на друга. Вышеотмеченное значительное замедление скорости

вследствие ее разложения, кривые сближаются, и скорость реакции к концу опыта, независимо от концентрации кислоты, замедляется.

Что касается порядка реакции, то он не остается неизменным в связи с изменением концентрации серной кислоты. При относительно большой концентрации кислоты (кривая 1) скорость реакции не зависит от концентрации H_2O_2 , о чем свидетельствует наиболее длинный участок кривой, идущий почти параллельно оси абсцисс, и только к концу опыта реакция переходит от нулевого к первому порядку.

Кинетическую кривую 3, соответствующую наименьшей концентрации кислоты, можно разбить на три участка: первый участок кривой

реакции при небольшой наличной концентрации H_2O_2 к концу опыта сохраняется для любых исходных концентраций субстрата.

На основании независимости скорости распада H_2O_2 от исходной концентрации ее, этот катализ можно отнести к идеально-обратимому.

Неизменяемость химической природы катализаторов после окончания реакции, которая указывает на их обратимость, подтверждается повторными опытами. По окончании первичного опыта, через промежутки времени 2—4 часа, в реакционную смесь вносилось столько концентрированной (30%) H_2O_2 , чтобы концентрация ее существенно не отличалась от концентрации H_2O_2 соответствующего первичного опыта.

Из рассмотрения кривых, представленных на рис. 3, явствует, что между кинетическим течением первоначального и повторного действия катализаторов нет никакого различия. Кинетические кривые повторно проводимых опытов накладываются на кинетические кривые исходных опытов.

3. Влияние соотношения концентраций катализаторов.

В одной из серии этих опытов оставались постоянными концентрации серной кислоты, перекиси водорода и вольфрамово-кислого натрия.

Концентрация Na_2MoO_4 изменялась в пределах от 0,0167 н. до 0,0833 н.

Концентрация H_2SO_4 равнялась 0,018 н.

• H_2O_2 „ 0,3 н.

• Na_2WO_4 „ 0,017 н.

На рис. 4 приведены три кинетические кривые.

Кривая 1 отвечает концентрации Na_2MoO_4 , равной 0,0167 н.

Кривая 2 отвечает концентрации Na_2MoO_4 , равной 0,0334 н.

Кривая 3 отвечает концентрации Na_2MoO_4 , равной 0,0833 н.

Из рассмотрения приведенных данных видно, что изменение концентрации катализатора Na_2MoO_4 довольно резко сказывается на скорости каталитического распада H_2O_2 . Скорость реакции оказывается тем больше, чем выше была концентрация Na_2MoO_4 . Кинетические кривые расходятся наиболее сильно в начальный период реакции, сближаясь к концу опыта по мере разложения H_2O_2 . Ранее наблюдавшееся заторможение скорости реакции, особенно резко сказывающееся при наличной концентрации H_2O_2 , равной прибли-

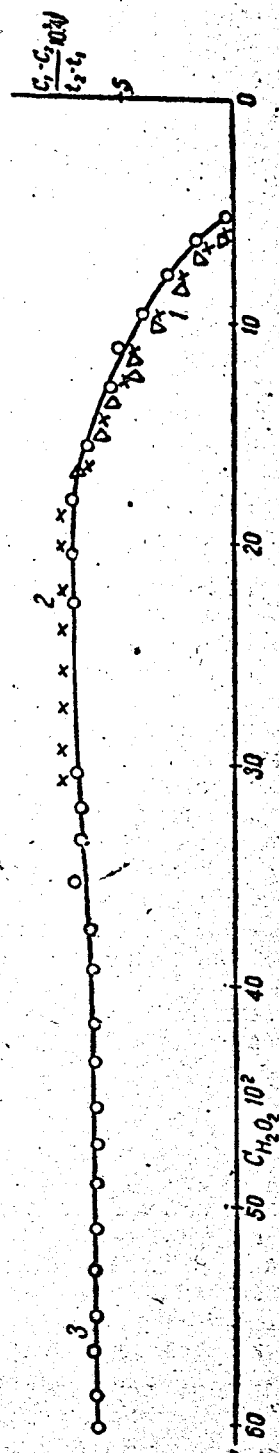


Рис. 2.

зительно 0,05 н., сохраняется независимо от концентрации Na_2MoO_4 .

Характер кинетических кривых изменяется по мере увеличения концентрации Na_2MoO_4 ; реакция постепенно переходит от нулевого к первому порядку.

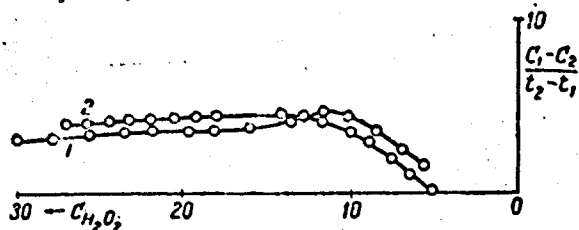


Рис. 3.

реакции в зависимости от изменения концентрации Na_2MoO_4 следует искать в постепенно уменьшающейся роли катализатора Na_2WO_4 (взятого при концентрации, равной 0,0174 н.) по мере увеличения концентрации Na_2MoO_4 и во все

большем влиянии последнего на скорость и порядок реакции. С целью проверки предположения, что относительно малая концентрация катализатора Na_2WO_4 (кривая 3) концентрации Na_2MoO_4 ,

мы провели следующую серию опытов: оставляя наибольшую концентрацию Na_2MoO_4 (равную 0,0833 н) постоянной, мы уменьшили концентрацию Na_2WO_4 вдвое. Оказалось, что уменьшение концентрации Na_2WO_4 не изменяет порядка реакции и не сказывается на скорости распада H_2O_2 . Кроме того, мы исследовали кинетику разложения H_2O_2 под влиянием одного молибденовоокислого натрия, взятого при концентрации 0,0833 н. Один молибденовоокислый натрий указанной концентрации катализирует распад H_2O_2 , и кинетический ход катализа

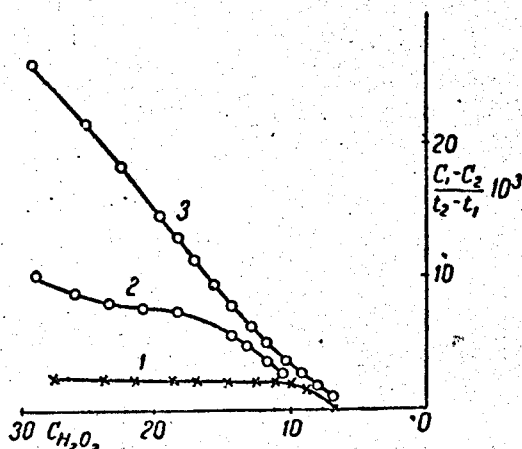


Рис. 4.

почти ничем не отличается от тех опытов, в которых, кроме соли молибдена ($C_{\text{Na}_2\text{MoO}_4} = 0,833$ н.) вводилось еще в реакционную смесь незначительное количество Na_2WO_4 (концентрации 0,0087 н. и 0,0174 н.)

Результаты этих опытов представлены на рис. 5.

Концентрация NaMoO_4 оставалась постоянной, равной 0,833 н.

" H_2SO_4 " " " 0,018 н.

" H_2O_2 " " " 0,3 н.

Кривая 3 и 3а (параллельных опытов) отвечает каталитическому влиянию соли молибдена при концентрации, равной 0,0833 н.

Таким образом, полученные данные сделали единственно возможным выводом признание за относительно большой концентрацией Na_2MoO_4 решающей роли, особенно в отношении порядка реакции.

Такая же закономерность наблюдается для серии опытов с постоянной концентрацией Na_2MoO_4 и при изменяющейся концентрации Na_2WO_4 .

Концентрация Na_2MoO_4 равнялась 0,0167 н.

" H_2SO_4 " " " 0,018 н.

" H_2O_2 " " " 0,3 н.,

случаю, легла лишь немного ниже двух предыдущих. Эти результаты приведены на рис. 7.

Концентрация Na_2WO_4 оставалась равной 0,0867 н.

" H_2SO_4 " " 0,018 н.

" H_2O_2 " " 0,3 н.

Кривая 3 соответствует концентрации Na_2MoO_4 , равной 0,0167 н.

" 2 " " Na_2MoO_4 , " 0,0083 н.

Кривая 1 отвечает каталитическому разложению H_2O_2 под влиянием одного вольфрамовокислого натрия.

4. Реакция между пероксидами молибдена и вольфрама

Вышеприведенные опыты привели нас к заключению, что первичным актом при катализе H_2O_2 солями Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 является образование их пероксидов. При относительно большой концентрации

кислоты и не очень значительном накоплении пероксиды отдельно друг от друга не распадаются (с выделением кислорода и регенерацией катализаторов), но при совместном присутствии они, взаимно раскисляясь, разлагаются и довольно значительно. Для подтверждения такого предположения

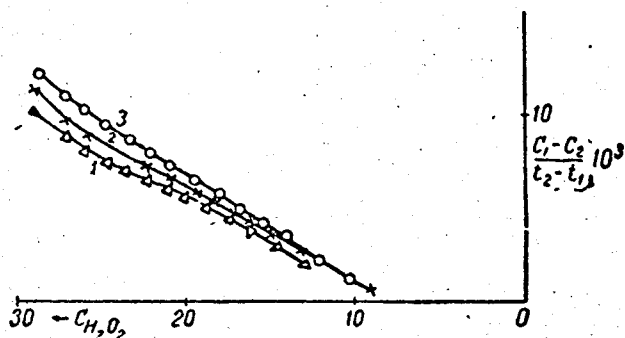


Рис. 7.

мы выделили пермолибдат Na_2MoO_8 и первовольфрамат Na_2WO_8 и сопоставили кинетику их взаимного разложения с кинетикой катализа H_2O_2 при совместном действии солей молибдена и вольфрама в строго одинаковых усло-

виях. Оказалось, что отдельно взятые пересоединения при навесках $\text{Na}_2\text{MoO}_8 = 0,11$ г и $\text{Na}_2\text{WO}_8 = 0,12$ г почти не распадаются в кислом водном растворе при концентрации кислоты, равной 0,018 н, подобно тому как один Na_2MoO_4 и один Na_2WO_4 не вызывают распада H_2O_2

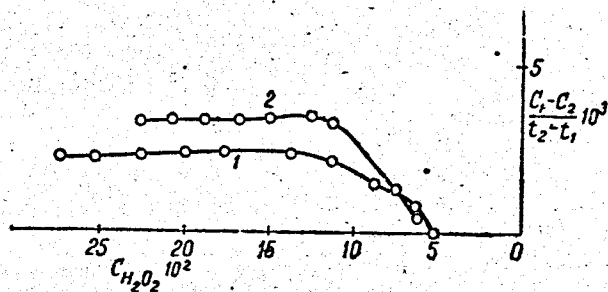


Рис. 8.

при той же концентрации кислоты. Между тем, совместно пермолибдат и первовольфрамат действительно разлагаются и притом довольно значительно. Характер кривых совместного распада пересоединений совершенно одинаков с характером кривых катализа H_2O_2 солями Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 . В обоих случаях вначале наблюдается нулевой порядок, переходящий к концу опыта к первому, как это видно из рис. 8.

Кинетическая кривая 1 соответствует катализу H_2O_2 солями Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 .

Кинетическая кривая 2 отвечает распаду персоединений.

Кривая разложения персоединений лежит выше кривой, соответствующей катализу H_2O_2 солями Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 , потому, что, во-первых, концентрация солей молибдена и вольфрама, полученных регенерацией персоединений, была больше концентраций Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 , взятых для катализа H_2O_2 , и, во-вторых, потому, что при катализе H_2O_2 катализаторы не полностью участвуют в образовании промежуточных веществ, а только частично.

Таким образом, следует считать доказанным, что катализ H_2O_2 при совместном действии Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 осуществляется образованием промежуточных веществ, представляющих высшие кислородные соединения — пероксиды. Пероксиды, взаимно раскисляясь, выделяют кислород с регенерацией катализаторов.

5. Обсуждение экспериментальных результатов

Полученный экспериментальный материал дает все основания предполагать, что при этом сложном катализе образуется несколько промежуточных продуктов.

Молибденовокислый натрий и вольфрамвокислый натрий, реагируя с H_2O_2 , дают промежуточные вещества — персоединения. В условиях большой концентрации кислоты, где отдельно Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 не катализируют H_2O_2 , образуется общий промежуточный продукт, состоящий из пероксидов молибдена и вольфрама. Общего промежуточного продукта образуется много, но распадается он медленно, поэтому наблюдается нулевой порядок реакции.

При относительно малой концентрации кислоты, где начальный участок кривой отвечает большой скорости, реакцию ведет более активный промежуточный продукт. В последующей части кривой скорости распада промежуточных продуктов отдельных катализаторов суммируются со скоростью распада общего промежуточного продукта. В конце реакции, независимо от концентрации кислоты, замедление скорости объясняется уменьшением концентрации субстрата и превращением промежуточных веществ в менее активные, возможно, более бедные кислородом.

При относительно большой концентрации кислоты катализаторы отдельно не катализируют H_2O_2 и наблюдается нулевой порядок реакции при условии, что концентрации катализаторов незначительны и взяты в приблизительно эквивалентном отношении друг к другу. Если же концентрация одного катализатора велика и значительно превосходит концентрацию другого, то катализатор с малой концентрацией почти не влияет на скорость и порядок реакции. В этом случае катализ ведется одним катализатором, взятым в большой концентрации по кинетическому уравнению первого порядка; это свидетельствует о том, что промежуточного продукта образуется мало, но распадается он быстро в силу своей неустойчивости.

Сходство полученных кинетических кривых совместного распада персоединений молибдена и вольфрама с кинетическими кривыми катализа H_2O_2 солями Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 дает нам право предположить, что общий промежуточный продукт образуется пероксидами молибдена и вольфрама. Объяснение независимости скорости реакции от начальной концентрации H_2O_2 вполне укладывается в рамки представления о моментальном и обратимом образовании промежуточных веществ.

Переходя теперь к трактовке наших результатов с количественной стороны, обозначим через:

- S (большое) и s (малое) — соответственно перекись водорода и ее наличную концентрацию,
 F_1, F_2 и f_1, f_2 — катализаторы и их концентрации,
 M_1, M_2 и m_1, m_2 — промежуточные вещества и их концентрации,
 k (малое) — константу равновесия реакции образования промежуточного вещества,
 L — константу скорости процесса распада промежуточного вещества, выражающего степень его неустойчивости,
 $(f-m)$ — концентрация свободного (несвязанного) катализатора,
 $-\frac{ds}{dt}$ — скорость распада перекиси водорода,
 $-\frac{dm}{dt}$ — скорость разложения промежуточного продукта.

Скорость каталитической реакции пропорциональна концентрации промежуточного вещества, т. е.

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

Катализаторы образуют, реагируя с субстратом, промежуточные продукты

$$\text{для первого катализатора: } F_1 + S \rightleftharpoons M_1, \quad (2)$$

$$\text{для второго катализатора: } F_2 + S \rightleftharpoons M_2, \quad (3)$$

$$k_1 = \frac{m_1}{(f_1 - m_1)s} \quad (4) \text{ и } k_2 = \frac{m_2}{(f_2 - m_2)s}. \quad (5)$$

Разрешим уравнения относительно m , тогда:

$$m_1 = \frac{k_1 f_1 s}{1 + k_1 s}, \quad (6)$$

$$m_2 = \frac{k_2 f_2 s}{1 + k_2 s} \quad (7). \text{ Подставляем значения из (6) и (7) в уравнение (1),}$$

получаем:

$$-\frac{ds}{dt} = \frac{L_1 k_1 f_1 s}{1 + k_1 s}; \quad (8)$$

$$-\frac{ds}{dt} = \frac{L_2 k_2 f_2 s}{1 + k_2 s}. \quad (9)$$

Если константы k_1 и k_2 очень малы, то членами $k_1 s$ и $k_2 s$ как малыми по сравнению с единицей можно пренебречь, и уравнения (8) и (9) примут вид:

$$-\frac{ds}{dt} = L_1 k_1 f_1 s, \quad (10) \quad -\frac{ds}{dt} = L_2 k_2 f_2 s, \quad (11)$$

т. е. зависимость между скоростью каталитической реакции и концентрацией субстрата выражается прямой линией.

В условиях, когда отдельно взятые катализаторы не катализируют разложения H_2O_2 , образуется общий промежуточный продукт M_2 , состоящий из промежуточных продуктов M_4 и M_5 :



$$k_3 = \frac{m_1}{m_4 \cdot m_5} \quad (13)$$

Отсюда: $m_2 = k_3 m_4 m_5$; $-\frac{ds}{dt} = L_3 k_3 m_4 m_5$ (14). По уравнению (1).

получаем: $m_4 = \frac{k_1 f_1 s}{1 + k_1 s}, \quad m_5 = \frac{k_2 f_2 s}{1 + k_2 s},$

$$-\frac{ds}{dt} = L_3 k_3 m_4 m_5 \quad (15). \text{ Подставляем в уравнение (15)}$$

значения m_4 и m_5 ,

тогда: $-\frac{ds}{dt} = \frac{L_3 k_3 k_1 k_2 f_1 f_2 s^2}{(1 + k_1 s)(1 + k_2 s)}.$

Раскроем скобки: $-\frac{ds}{dt} = \frac{L_3 k_3 k_1 k_2 f_1 f_2 s^2}{1 + k_1 s + k_2 s + k_1 k_2 s^2}. \quad (16)$

Если s очень велико, k_1 и k_2 сравнительно велики, то первыми тремя членами в знаменателе можно пренебречь по сравнению с членами $k_1 k_2 s^2$, тогда уравнение (16) примет вид: $-\frac{ds}{dt} = L_3 k_3 f_1 f_2, \quad (17)$ что соответствует реакции нулевого порядка.

Все эти предельные случаи уравнения (10), (11) и (17) очень хорошо оправдываются на наших опытах. При рассмотрении кривых, представленных на рис. 4, 5, 6 и 7, мы отмечали, что если концентрация одного катализатора значительно превосходит концентрацию другого, то изменение скорости реакции H_2O_2 графически выражается прямыми линиями — уравнения (10) и (11). В этих условиях ведет катализ и определяет порядок реакции один катализатор, концентрация которого значительно больше, чем другого. В условиях, где отдельно катализаторы не катализируют H_2O_2 , катализ ведет общий промежуточный продукт, и кинетическая кривая на большей части своего протяжения отвечает нулевому порядку реакции (уравнение 17).

ВЫВОДЫ

1. Изучена газометрическим методом кинетика каталитического разложения H_2O_2 при совместном присутствии Na_2WO_4 и Na_2MoO_4 .
2. Отдельно соли Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 при не очень большой концентрации их не катализируют процесса разложения H_2O_2 в условиях относительно большой концентрации кислоты. Совместное же присутствие солей Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 вызывает каталитический распад перекиси водорода.
3. Относительно малой концентрации кислоты соли Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 могут в отдельности катализировать распад H_2O_2 , однако суммарное воздействие этих солей превышает сумму действия их порознь.

4. При изменении концентрации кислоты изменяется не только скорость реакции, но и характер кинетической кривой.

При относительно большой концентрации кислоты процесс разложения H_2O_2 представляет собой реакцию нулевого порядка.

При небольшой концентрации кислоты кинетическую кривую можно разбить на три участка: первый участок отвечает большому значению скорости и сильному падению ее по концентрации субстрата, второй участок отвечает малому падению скорости по концентрации H_2O_2 , третий участок соответствует опять более сильному падению скорости по концентрации перекиси водорода.

5. Скорость реакции не зависит от начальной концентрации H_2O_2 . Кинетические кривые вторичных реакций вполне накладываются на кинетические кривые первичных реакций.

6. Скорость реакции разложения H_2O_2 увеличивается по мере возрастания концентрации каждого катализатора в отдельности, и порядок реакции при этом изменяется. Если концентрация одного катализатора значительно превосходит концентрацию другого, то катализ ведется одним катализатором, причем порядок реакции становится первым, так как катализатор с малой концентрацией почти не оказывает никакого влияния.

7. Для выяснения механизма катализа H_2O_2 солями Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 был выделен пермолибдат состава Na_2MoO_3 и первольфрамат состава Na_2WO_3 . При большой концентрации кислоты, где отдельно Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 не катализируют распад H_2O_2 , персоединения каждое в отдельности тоже не распадается. Пермолибдат и первольфрамат между собой энергично реагируют.

Характер кривых распада персоединений одинаков с характером кривых, полученных при катализе H_2O_2 солями Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 .

8. Наряду с образованием промежуточных продуктов каждым катализатором в отдельности, образуется еще, повидимому, общий промежуточный продукт, состоящий из пероксидов вольфрама и молибдена.

Промежуточные вещества образуются моментально, но распадаются они во времени.

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

II. CATALYSIS OF HYDROGEN PEROXIDE IN THE SIMULTANEOUS PRESENCE OF SODIUM MOLYBDATE AND WOLFRAMATE

G. A. Bogdanow and N. N. Petin

Summary

1. The kinetics of the catalytic decomposition of H_2O_2 in the simultaneous presence of Na_2WO_4 and Na_2MoO_4 have been studied by a gasometric method.

2. Individual salts Na_2MoO_4 and Na_2WO_4 taken in not overlarge concentrations do not catalyse the process of decomposition of H_2O_2 under the conditions of relatively large concentration of the acid. The simultaneous presence of the two salts Na_2MoO_4 and Na_2WO_4 initiates catalytic decomposition of hydrogen peroxide.

3. At relatively low concentrations of the acid the salts Na_2MoO_4 and Na_2WO_4 may separately catalyse the decomposition of H_2O_2 but, however, the summary effect of these salts exceeds the sum of their separate effects.

4. When the concentration of the acid was altered, not only the velocity of reaction but the nature of the kinetic curve was changed.

At relatively large concentration of the acid the process of decomposition of H_2O_2 is a reaction of the zero order.

At low concentration of the acid the kinetic curve may be divided into three sections: the first corresponds to large values of the velocity and to rapid decrease of the latter with the concentration of the substrate; the second corresponds to slow decrease of the velocity with the concentration of H_2O_2 ; the third section corresponds once more to greater decrease of the velocity with the concentration of hydrogen peroxide.

5. The reaction velocity is independent of the initial concentration of H_2O_2 . The kinetic curves of the secondary reactions fully superpose over the kinetic curves of the primary reactions.

6. The reaction velocity of the decomposition of H_2O_2 increases with the growth of the concentration of each catalyst separately and the order of reaction is altered therewith. If the concentration of one of the catalysts is greatly above that of the other one, the catalysis proceeds under the effect of one catalyst, the reaction becoming that of the first order since the catalyst with low concentration has almost no influence.

7. In order to look into the mechanism of the catalysis of H_2O_2 by the salts Na_2MoO_4 and Na_2WO_4 a permolybdate has been isolated, having the composition Na_2MoO_6 , and a perwolframate, having the composition Na_2WO_6 . At high concentration of the acid when individual Na_2MoO_4 or Na_2WO_4 do not catalyse the decomposition of neither of the per-compounds alone is decomposed. Permolybdate and perwolframate vigorously interact with each other.

The nature of the decomposition curves of the per-compounds is the same with the nature of the curves obtained during the catalysis of H_2O_2 by Na_2MoO_4 and Na_2WO_4 .

8. Along with the formation of intermediate compounds by each individual catalyst, a joint intermediate product is probably formed, which is composed of the peroxides of tungsten and molybdenum.

The intermediate compounds are formed instantaneously but decomposed within distinct periods of time.

Поступило в Редакцию
29 мая 1942 г.