

Б. А. СКОПИНЦЕВ

**ИЗУЧЕНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА
РАСТВОРАМИ ХЛОРИДОВ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 11 VIII 1949)

Исследованиями (2-4, 6) было показано, что внесенная в морскую воду перекись водорода разлагается. Данный процесс идет с убывающей скоростью, пропорциональной концентрации H_2O_2 в каждый данный момент, что характерно для реакций первого порядка. Наблюдения показали, что в поверхностных пробах морской воды скорость разложения H_2O_2 значительно меньше чем в глубинных водах. Так же медленнее идет разложение H_2O_2 в прибрежных водах.

Таблица 1

Константы скорости разложения H_2O_2
в растворах хлоридов*

| № опыта | Соль | Молярность | | | |
|---------|-------------------|------------|--------|--------|----------|
| | | 0,5 ** | 0,25 | 0,10 | контроль |
| 2 | NaCl | 0,0082 | — | 0,0017 | 0,00018 |
| 3 | NaCl | 0,0108 | — | 0,0020 | 0,00019 |
| 4 | KCl | 0,0196 | 0,0092 | 0,0043 | 0,00075 |
| 5 | KCl | 0,0167 | 0,0077 | — | 0,00085 |
| 6 | KCl | 0,0250 | — | 0,0038 | 0,00075 |
| 7 | CaCl ₂ | 0,0112 | 0,0071 | 0,0031 | 0,00072 |
| 8 | CaCl ₂ | 0,0175 | 0,0098 | 0,0043 | 0,00105 |
| 9 | MgCl ₂ | — | 0,0166 | 0,0117 | 0,00156 |
| 10 | MgCl ₂ | 0,0154 | 0,0091 | 0,0039 | 0,00128 |

* Содержание H_2O_2 , найденное в опытах в разные сроки и вычисленное на основании этих констант, было обычно практически одинаковым (расхождение не более $\pm 2-3\%$).

** В океанской воде концентрация хлоридов $\sim 0,54 M$; преобладает NaCl.

Величины констант скорости разложения k , вычисленные нами по всем литературным и собственным материалам, колебались от 0,0003 до 0,051 и доходили до $\geq 0,080$ (в некоторых водах Белого моря)*. Тем-

* Вычисление производилось по формуле $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$, где a — начальная концентрация H_2O_2 , x — количество H_2O_2 , разложившейся за время t в часах (обычно около 40 час.), и k — константа скорости разложения.

пература в разных опытах колебалась от 16 до 27°. При нагревании глубинных вод до 100° их активность в отношении разложения H_2O_2 не уменьшалась, если только не выпадал осадок гидроокиси магния. Добавка солей железа (3 мг $FeCl_3$ на 1 л) приводила к уменьшению активности воды; такое же действие оказывало введение некоторых органических соединений (в количестве от 1 до 5 мг/л).

Харвей считал, что разложение H_2O_2 морской водой обусловлено каталитическим действием находящихся в воде трудно окисляющихся железосодержащих органических соединений. С другой стороны, некоторые органические соединения и, в частности, продукты жизнедеятельности организмов, являются основной причиной замедления данной реакции.

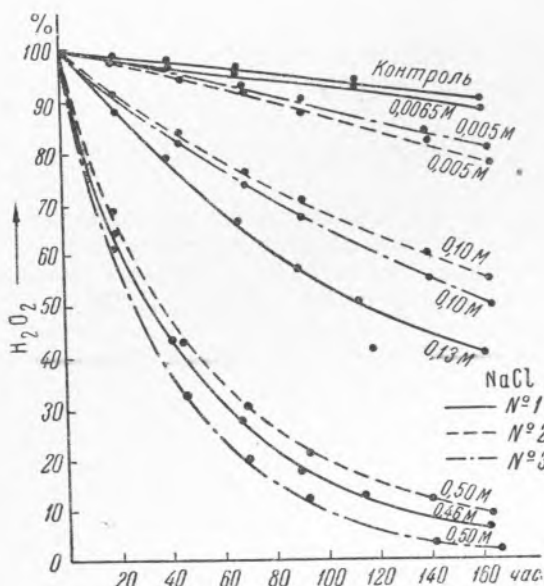


Рис. 1. Разложение H_2O_2 в растворах $NaCl$

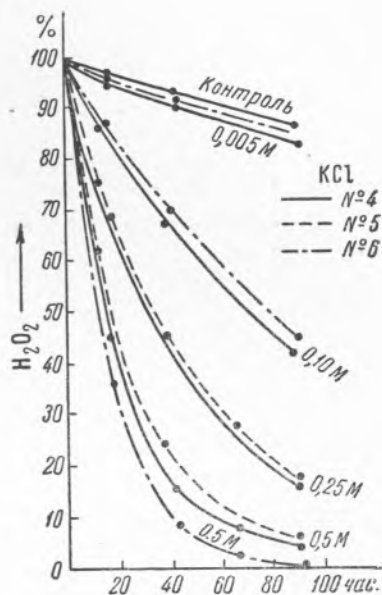


Рис. 2. Разложение H_2O_2 в растворах KCl

Проведенное нами изучение механизма разложения H_2O_2 в морской воде показало, что хлориды оказывают каталитическое действие на разложение H_2O_2 ; данная реакция также относится к типу реакций 1-го порядка.

В свете многочисленных данных по каталитическому разложению H_2O_2 в растворах иодидов (^{1, 5}) аналогичное действие хлоридов надо считать естественным, и на это имеются краткие литературные указания. Однако, как показывает проведенное нами сопоставление, скорость реакции в последнем случае значительно ниже, чем в растворах иодидов. На рис. 1—4 и в табл. 1 приведены основные результаты произведенных нами исследований.

Опыты ставились с химически чистыми, иногда перекристаллизованными хлоридами различных фабричных марок; в отдельных случаях растворы их готовились путем смешения соответствующих химически чистых кислот и щелочей. Применявшаяся дистиллированная вода была дважды перегнана над хамелеоном в приборе со стеклянными шлифами. 100 мл приготовленных растворов солей различной концентрации разливались в склянки с притертой пробкой. В них вносился 3% раствор H_2O_2 в количестве от 100 до 160 мг/л и буферный боратный раствор с рН 7,9—8,0, в первых трех опытах по 2 мл и в остальных по 4 мл; таким образом, во всех опытах поддерживалась близкая величина рН.

Как показали наблюдения, данный фактор оказывает большое влияние на скорость разложения H_2O_2 . Опытные склянки хранились в термостате при $20 \pm 1,0^\circ$.

В каждой серии ставились контрольные опыты, т. е. определялась скорость разложения H_2O_2 в дистиллированной воде, куда добавлялся только вышеупомянутый буферный раствор. Концентрация хлоридов в контрольном опыте составляла $0,0015 M$ (хлориды, входящие в состав буферной смеси). Содержание H_2O_2 определялось перманганатометрически (с $0,01 N$ раствором $KMnO_4$).

Как следует из данных табл. 1, наибольшая активность характерна для калийных солей; щелочно-земельные соли, взятые в эквимольных концентрациях, обладают несколько меньшей активностью, чем калийные соли. К концу опыта, обычно продолжавшегося около 100 час., рН в среде снижался максимально на 0,5.

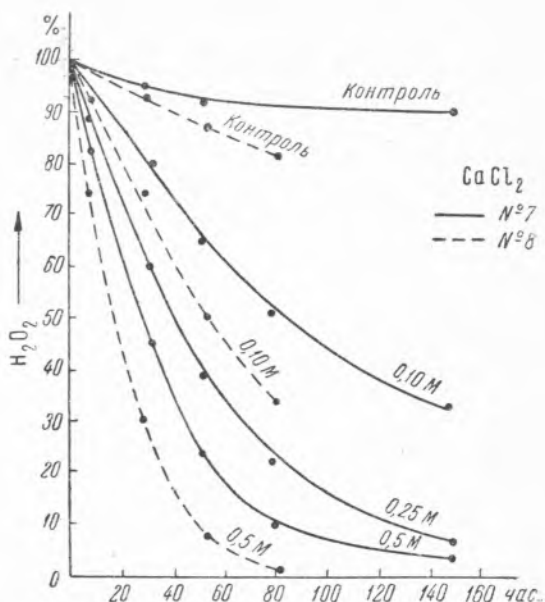


Рис. 3. Разложение H_2O_2 в растворах $CaCl_2$

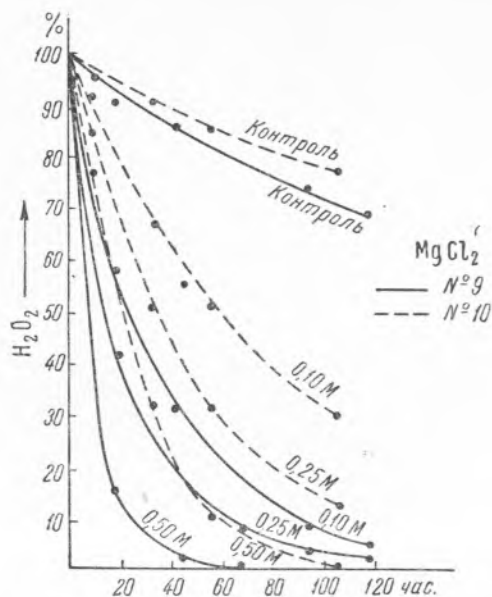


Рис. 4. Разложение H_2O_2 в растворах $MgCl_2$

Таким образом, скорость разложения H_2O_2 , и концентрацией хлоридов.

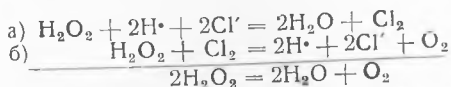
Увеличение концентрации $NaCl$ и KCl до $4 M$ приводило к увеличению константы до $0,0370$ — $0,0453$.

Увеличение количества H_2O_2 в 9 раз практически не сказывалось на величине константы. Аналогичные опыты, поставленные с различными сульфатами, показали, что скорость разложения H_2O_2 в данном случае мало отличалась от скорости в контроле. В опытах с искусственно приготовленной морской водой константа скорости разложения H_2O_2 была несколько выше, чем это наблюдалось в растворах KCl равнозначной концентрации: при $0,55 M$ по хлору $k = 0,0240^*$. С уменьшением солености искусственной морской воды (так же как и натуральной) ее активность уменьшалась.

* Очевидно, в данном случае также проявлялось каталитическое действие бромидов, входящих в смесь реактивов, идущих на приготовление искусственной морской воды.

Анализ газа, выделившегося при разложении H_2O_2 в 0,5 М растворе NaCl , показал, что это кислород. Таким образом, очевидно, что разложение H_2O_2 хлоридами в условиях слабо щелочной среды, имевшейся в наших опытах (как и в морской воде), протекает по схеме: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_5 + \text{O}$.

Повидимому, эта реакция, как и в случае иодидов ⁽⁵⁾, складывается из двух отдельных реакций, идущих с одинаковыми скоростями:



Приношу благодарность руководителю лаборатории химии моря Всесоюзного научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии проф. С. В. Бруевичу за предоставление возможности выполнить настоящую работу.

Государственный
океанографический институт

Поступило
6 VIII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Орлов, ЖРФХО. 44, 1576 (1912); 45, 467 (1913). ² Б. А. Скопинцев, Тр. Гос. океанограф. ин-та, № 4 (16), 3 (1948). ³ Б. А. Скопинцев, там же, № 10 (22), 3 (1948). ⁴ A. Defant, G. Böhncke u. H. Wattenberg, Veröffentlich. d. Instit. f. Meereskunde, No. 32 (1936). ⁵ Gmelins Handb. d. anorg. Chem., 8 Aufl., No. 8, 1933. ⁶ H. Harvey, Journ. Marine Biol. Assoc., 13, 964 (1925).