Башмаков А.С., Дягилева Е.П., Зайкова Е.О., Леонтьева Е.В.
*Кемеровская государственная медицинская академия
Кемерово, Россия*

doi: 10.18411/lj2016-5-2-02

Катализ реакции между гидроксиламмонием и нитритом

Реакция между NH_3OH^+ и NO_2^- представляет интерес как способ получения чистого N_2O . Эта реакция оказалась удобной моделью для исследования катализа реакций в растворах.

Цель работы — разработать способ титриметрического исследования кинетики рассматриваемой реакции, исследовать способы и закономерности ее катализа.

Для определения суммарной концентрации нитрита и гидроксиламмония мы разработали методику обратного титрования броматом калия с йодометрическим окончанием. Адекватность этой методики была доказана титрованием стандартных растворов NaNO_2 и NH_3OHCl . Оба эти вещества KBrO_3 в кислой среде окисляет до нитрата.

Начальные концентрации NaNO_2 и NH_3OHCl в реакционной смеси были одинаковы и равны 0,0500 М. Реакцию проводили при комнатной температуре (25°C) в присутствии: 1) H_3BO_3 в концентрации 0,5 М, 2) NaH_2PO_4 (1 М) + Na_2HPO_4 (0,12 М), 3) H_3BO_3 (0,5 М) + CuSO_4 (0,005 М), 4) H_3BO_3 (0,5 М) + Na_2SO_4 (0,005 М). Борную кислоту и фосфаты использовали для поддержания постоянного рН реакционной смеси, который во всех опытах был равен 4,68. Предварительно мы установили, что добавки H_3BO_3 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 в указанных концентрациях не влияют на результаты титрования восстановителей по использованной методике.

Зависимость суммарной концентрации NaNO_2 и NH_3OHCl от времени реакции не описывается кинетическими уравнениями первого и второго порядка. Причина этого в том, что реакция происходит через образование промежуточного продукта — восстановителя, который титруется броматом, предположительно, азотноватистой кислоты $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$. При таком предположении экспериментальные кинетические кривые соответствуют последовательности реакций

Из полученных зависимостей суммарной концентрации восстановителей от времени определены константы реакции второго порядка (k_2) между NaNO_2 и NH_3OHCl и константы реакции первого порядка (k_1) разложения $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$. Из значения этих констант следует: 1) фосфат (дигидрофосфат)-ион катализирует реакцию второго порядка, 2) Ионы меди катализируют обе стадии реакции.

Мы предполагаем, что влияние ионов меди связано с их участием в процессе образования нитрозил-иона, из которого образуется $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$:

Литература:

1. Башмаков А.С., Дягилева Е.П., Кургачев Д.А., Леонтьева Е.В. К вопросу о механизме образования N_2O в катализируемой реакции между гидроксиламмонием и нитритом в воде, этиленгликоле и диоксане. // Вестник Кемеровского государственного университета. 2015. №4 - 3 (64). С.228 – 232.
2. Hughes M. N., Stedman G. Kinetics and mechanism of the reaction between nitrous acid and hydroxylamine. Part I // Journal of the Chemical Society. 1963. P. 2824 – 2830.
3. Hussian M. A., Stedman G., Hughes M. N. Kinetics and mechanism of the reaction between nitrous acid and hydroxylamine. Part III. The formation of hyponitrous acid // Journal of the Chemical Society. (B). 1968. P. 597 – 603.
4. Morgan T. D. B., Stedman G., Hughes M. N. Kinetics and mechanism of the reaction between nitrous acid and hydroxylamine. Part II. The alkyl hydroxylamines // Journal of the Chemical Society. (B). 1968. P. 344 – 349.