

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. И. ЖДАНОВ и академик А. Н. ФРУМКИН

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ГИДРОКСИЛАМИНА НА КАПЕЛЬНОМ РТУТНОМ КАТОДЕ

Восстановление гидроксиламина изучали Петру (1) и Водражка (2). Однако из их работ нельзя получить правильных представлений об этом процессе, так как авторы, повидимому, приняли волну иона водорода за волну восстановления иона гидроксиламмония NH_4O^+ .

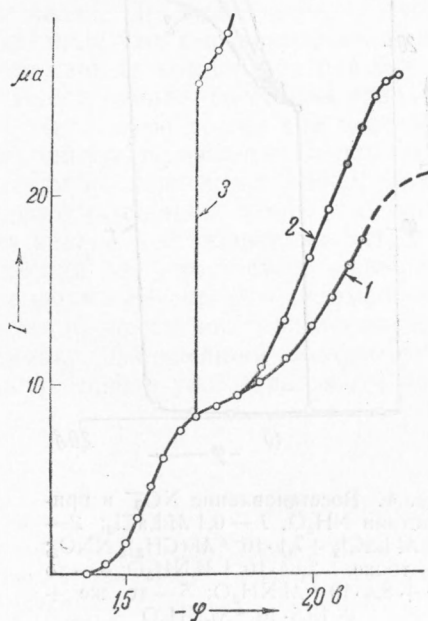


Рис. 1. Восстановление $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ в присутствии катионов различной валентности. 1 — $3,73 \cdot 10^{-3} \text{ M NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl} + 0,5 \text{ M (CH}_3)_4\text{NBr}$; 2 — $3,73 \cdot 10^{-3} \text{ M NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl} + 0,1 \text{ M CaCl}_2$; 3 — $3,73 \cdot 10^{-3} \text{ M NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl} + 0,1 \text{ M LaCl}_3$. Кривые 1 и 2 исправлены на ток фона

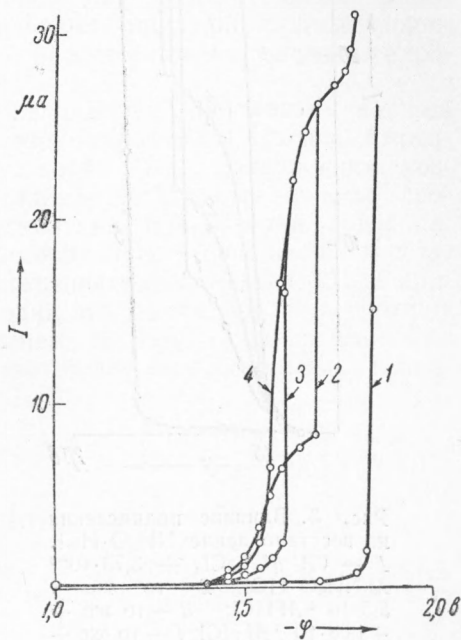


Рис. 2. Влияние подщелачивания на восстановление $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$. 1 — $0,1 \text{ M LaCl}_3$; 2 — $0,1 \text{ M LaCl}_3 + 3,73 \cdot 10^{-3} \text{ M NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$; 3 — то же + $3,73 \cdot 10^{-3} \text{ M LiOH}$; 4 — то же + $3,4 \cdot 10^{-2} \text{ M LiOH}$

Нами найдено, что солянокислый гидроксиламин дает две волны. Первая волна при примененных нами концентрациях практически не зависит от валентности и природы катиона постороннего электролита (рис. 1). Она падает при подщелачивании и почти полностью исчезает при прибавлении к раствору эквивалентного количества щелочи (рис. 2). При подкислении первая волна растет (рис. 3). По потенциалу полуволны первая волна очень близка к волне разряда иона водорода. Эти факты заставляют считать, что первая волна соответствует разряду H^+ -ионов,

образующихся вследствие гидролиза ионов NH_4O^+ в объеме раствора или в околоэлектродном слое.

Вторая волна обнаруживает большое сходство с волной восстановления нитрат-иона. Так, она смещается в сторону более положительных потенциалов при переходе от $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ к Ca^{++} и La^{+++} .

В присутствии ионов лантана на второй волне появляется резкий скачок тока, который устраняется как при подкислении, так и при подщелачивании раствора. При подкислении раствора волна смещается в сторону более отрицательных потенциалов, а при подщелачивании — в сторону более положительных, причем форма второй волны приближается к обычной (рис. 2 и 3).

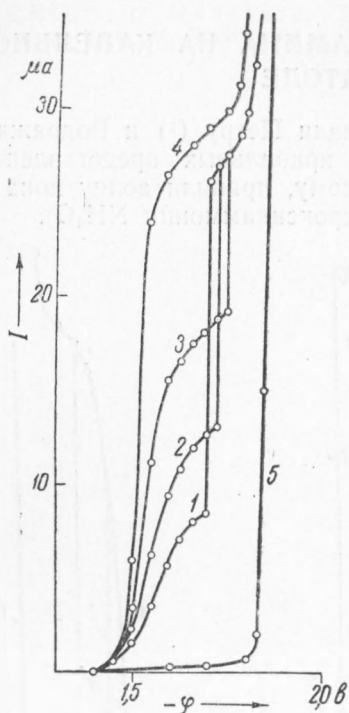


Рис. 3. Влияние подкисления на восстановление $\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$. 1 — $0,1 \text{ M LaCl}_3 + 3,73 \cdot 10^{-3} \text{ M NH}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$; 2 — то же + $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ M HCl}$; 3 — то же + $1,08 \cdot 10^{-3} \text{ M HCl}$; 4 — то же + $2,64 \cdot 10^{-3} \text{ M HCl}$; 5 — $0,1 \text{ M LaCl}_3$

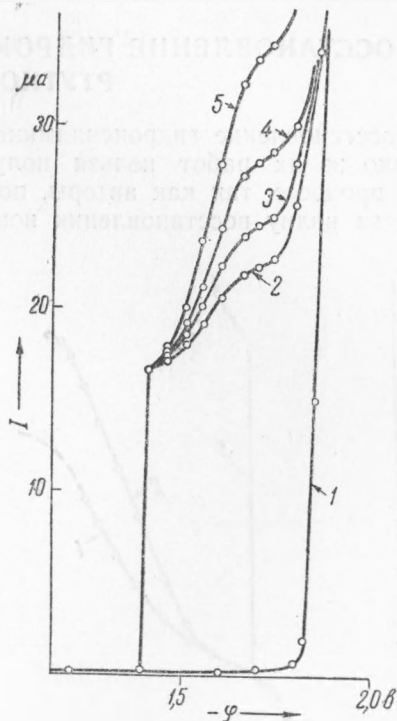
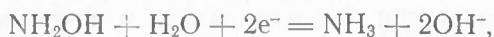


Рис. 4. Восстановление NO_3^- в присутствии NH_3O . 1 — $0,1 \text{ M LaCl}_3$; 2 — $0,1 \text{ M LaCl}_3 + 7,1 \cdot 10^{-4} \text{ M (CH}_3)_4\text{NNO}_3$; 3 — то же + $2,84 \cdot 10^{-4} \text{ M NH}_3\text{O}$; 4 — то же + $8,4 \cdot 10^{-4} \text{ M NH}_3\text{O}$; 5 — то же + $19,5 \cdot 10^{-4} \text{ M NH}_3\text{O}$

Сравнение высоты волны гидроксилamina с волной нитрат-иона показывает, что при восстановлении гидроксилamina расходуется два электрона. Обе волны солянокислого гидроксилamina имеют диффузионную природу, так как предельные токи прямо пропорциональны \sqrt{p} (p — давление столба ртути).

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что вторая волна солянокислого гидроксилamina соответствует восстановлению гидроксилamina до аммиака по суммарной реакции



которая в присутствии ионов La^{+++} , как и в случае восстановления ионов NO_3^- и NO_2^- , автокатализируется возникающими при реакции ионами OH^- . В отличие от случая восстановления нитрат-ионов, при восстанов-

лении неподкисленного раствора $(\text{NH}_4\text{O})\text{Cl}$ гистерезис силы тока нами не наблюдался.

Из более детального разбора условий возникновения петли гистерезиса следует, что повышение буферности раствора должно приводить к уменьшению ширины этой петли. Возможно, что петля гистерезиса при восстановлении гидроксилamina настолько узка, что не обнаруживается на опыте.

Каталитическое действие ионов OH^- при восстановлении гидроксилamina нельзя свести к переводу ионов NH_4O^+ в молекулы NH_3O . Действительно, после нейтрализации всего HCl в растворе солянокислого гидроксилamina добавкой LiOH (рис. 2, 3) на поляризационной кривой сохраняется резкий подъем силы тока, и дальнейшее подщелачивание раствора (рис. 2, 4) продолжает сдвигать волну гидроксилamina в сторону более положительных потенциалов. Между тем содержание ионов NH_4O^+ по отношению к общему количеству NH_3O в нейтральном растворе, как это следует из величины константы основности NH_3O ($k \sim 10^{-8}$), меньше 2%.

Наиболее вероятным является предположение, согласно которому подщелачивание в присутствии положительно заряженных ионов La^{+++} на поверхности электрода приводит к возникновению анионов NH_2O^- , адсорбирующихся и восстанавливающихся при положительных ψ_1 -потенциалах. Предположение о существовании анионной формы гидроксилamina уже высказывалось в связи с рассмотрением поведения гидроксилaminных комплексов платины (3).

Исследование восстановления гидроксилamina проливает свет на природу второй волны при восстановлении нитрат-иона. На рис. 4 представлены поляризационные кривые растворов NO_3^- , содержащих возрастающие количества NH_3O . Гидроксилamin добавлялся в виде свободного основания, чтобы избежать появления волны иона водорода. Как видно, при добавлении NH_3O к раствору NO_3^- вторая волна восстановления NO_3^- возрастает по мере повышения концентрации NH_3O , причем форма ее остается неизменной. Волна эта, таким образом, соответствует процессу восстановления возникшего из NO_3^- гидроксилamina до аммиака. Дальнейший подъем тока при более отрицательных потенциалах связан уже с разрядом ионов La^{+++} .

Поступило
24 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Petru, Coll. Czech. Chem. Comm., 12, 620 (1947). ² З. Водражка, Химия, 2, 125 (1952). ³ И. И. Черняев, Изв. Ин-та по изучению платины, в. 4, 243 (1926).