硫酸羟胺与水合肼对 B-Z 反应的影响

黄振炎 周开雄

(温州师范学院化学系, 浙江温州 325000)

关键词: 硫酸羟胺, 水合肼, B-Z 反应

化学振荡^[1]与生化、生理现象关系密切, 有维生素 C 参与的化学振荡反应也很引人注目^[2]. 赵学庄等对维生素 C 存在的 B-Z 反应的振荡行为与机理进行了研究^[3]. 他们的实验表明, 当加入维生素 C 时, B-Z 反应的诱导期增长, 振荡周期增大, 振荡寿命缩短, 与向反应体系加入等量的 Br^- 所产生的影响是一致的, 并由此推断, 维生素 C 对 B-Z 反应的影响可能是由维生素 C 与 BrO_3^- 反应生成 Br^- 抑制了此反应的化学振荡. 据此, 凡是能与 BrO_3^- 反应生成 Br^- 的物质, 其对 B-Z 反应的影响必将类似于维生素 C. 硫酸羟胺与水合肼就属于此类物质^[4]. 本文初步研究了它们对 B-Z 反应的影响.

1 实验方法

试剂除丙二酸与硫酸羟胺为化学纯外, 其它均为分析纯, 溶液由去离子水配制.

实验在带夹套的恒温玻璃反应器中进行. 实验温度控制在 $35 \pm 0.2^\circ\text{C}$. 电磁搅拌速度在每次实验中均相同. 反应液总体积为 50ml. 先将丙二酸、 MnSO_4 、 H_2SO_4 、 KBr 、硫酸羟胺(或水合肼)的溶液注入反应器中恒温, 然后将恒温好的 KBrO_3 溶液注入搅拌着的反应器中, 以此时间作为反应的开始时间, 以 $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{K}_2\text{SO}_4$ 为参比电极, 利用铂电极测定其电动势 E_f 来反映 $\ln([\text{Mn}^{2+}]/[\text{Mn}^{3+}])$ 的变化, 以溴离子选择电极测定其电动势 E_b 来反映 $\ln[\text{Br}^-]$ 的变化. E_f 与 E_b 均由 XWT 台式自动平衡记录仪记录, E_f 与 E_b 可采用任意比例.

2 结果讨论

E_f 与 E_b 的振荡是同步的, 反应液的颜色也由淡红色与无色交替同步变化. 我们在给定的条件下加入不同量的 $(\text{NH}_2\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ 或 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, 考察其对 B-Z 反应的诱导期 (t_{in} , 从开始至第一个振荡出现的时间)、振荡周期 (t_p , 由于振荡波形的变频性质, 因第一周期与其它周期相差较大而采用第二至第十一周期的平均值) 与振荡寿命 (t_l , 从振荡开始至振荡结束的时间, 不包括诱导期) 的影响.

实验结果如图 1 所示. 在一定浓度范围内增加 $(\text{NH}_2\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ 的浓度将使 B-Z 反应的诱导期与周期增长而使寿命缩短. 以 c_0 表示硫酸羟胺的初始浓度, $\ln t_{in} \sim \ln c_0$, $\ln t_p \sim \ln c_0$ 及 $\ln t_l \sim \ln c_0$ 近为线性关系.

1992-10-15 收到初稿, 1993-01-18 收到修改稿. 联系人: 黄振炎.

这些影响与维生素 C 加入对 B-Z 反应是相似的^[3], 它们都使 B-Z 反应起振困难 (t_{in} 增大), 振荡迟缓 (t_p 增大) 与振荡难持久 (t_1 减少), 即硫酸羟胺与维生素 C 一样, 其加入都对振荡起抑制作用。

以水合肼代替硫酸羟胺可以得到完全类似的线性关系。

硫酸羟胺与水合肼对 B-Z 反应的影响可由 FKN 机理^[5] 得到合理的解释。

FKN 机理认为 B-Z 反应由三个独立部分 A、B、C 过程构成:

过程 A

过程 B

过程 C

$(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 或 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 加入反应体系后, 它们使 BrO_3^- 还原为 Br^- ^[4]:

由于反应体系中 $[\text{BrO}_3^-]$ 较大, 由 BrO_3^- 减少引起的影响可忽略不计, 因此可以认为硫酸羟胺或水合肼的加入与增加 Br^- 的浓度直接有关。

$[\text{Br}^-]$ 的增加虽然能加速 FKN 机理中 A 过程的反应 (3), 但由于 Br^- 很容易与 HBrO_2 进行 (2) 反应使得 HBrO_2 消耗掉, 从而总的结果是阻滞 HBrO_2 积累, 延缓起振, t_{in} 增大。当体系中 Br^- 量越多时, Br^- 消耗时间就会变长, 从而使振荡周期变长, t_p 增加。丙二酸的消耗时间决定了振荡寿命长短, 当 $[\text{Br}^-]$ 增大时, 过程 A 所包括的三个反应的右向反应速率增大, 从而使 Br_2 生成速率增大, 这就导致反应 (8) 的速率增大, 丙二酸消耗速率增大, 从而振荡寿命 t_1 就缩短了。

赵学庄等关于维生素 C 对 B-Z 反应的影响研究指出, 其机理可能是维生素 C 与 BrO_3^- 反应生成 Br^- 抑制了此反应的化学振荡, 而硫酸羟胺与水合肼也与 BrO_3^- 作用生成 Br^- , 它们对 B-Z 反应的作用与维生素 C 对 B-Z 反应的作用极为相似。以上实验事实可以进一步支持赵学庄等的结论。

图1 硫酸羟胺的 c_0 对 t_{in} t_p 、 t_i 的影响
Fig.1 The effects of c_0 of hydroxylamine sulfate on t_{in} , t_p and t_i
[CH₂(COOH)₂]₀ = $5.60 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
[H₂SO₄]₀ = $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
[MnSO₄]₀ = $4.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
[KBr]₀ = $6.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
[KBrO₃]₀ = $5.40 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

当然, 硫酸羟胺或水合肼对于 B-Z 反应的影响同维生素 C 还是有区别的, 主要是它们与 BrO₃⁻ 作用除了生成 Br⁻ 还有气体产生, 由于气体的逸出, 使得反应在不同的气氛或类似于不同的搅拌条件下进行. 这此因素显然会对反应产生影响的^[6,7]. 尤其是硫酸羟胺, 它与 BrO₃⁻ 作用, 除了析出 N₂ 外, 还析出 O₂, 而 O₂ 对 B-Z 反应有抑制作用^[8], 这一点也为等效对比实验所证实. 等效对比实验为加入等量的 Br⁻ 代替硫酸羟胺, 不论是诱导期还是周期, 硫酸羟胺的总是大于 Br⁻ 的, $\ln t_{in} \sim \ln c_0$ 及 $\ln t_p \sim \ln c_0$ 直线也是前者在后者上方. 这表明硫酸羟胺比等量 Br⁻ 使振荡反应受到更大的抑制, 因为硫酸羟胺对 B-Z 反应的抑制作用是由其与 BrO₃⁻ 反应生成 Br⁻ 与 O₂ 共同引起的.

参 考 文 献

- 1 Field R J, Burger M. Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems, New York: Wiley-Interscience, 1985, 55
- 2 Labuba J. *Proc. Conf. Coord. Chem.*, 1985, 10 : 227
- 3 赵学庄, 赵鸿喜, 徐跃东等. 科学通报, 1985, 10 : 586
- 4 陈寿椿. 重要无机化学反应 (第二版), 1982, 1114
- 5 Noyes R M, Field R J, Koros E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94 : 1394
- 6 张义学, 赵鸿喜, 臧雅茹等. 物理化学学报, 1985, 1 : 350
- 7 李 京, 李如生. 物理化学学报, 1989, 5 : 44
- 8 Bar-Eli K, Haddad S. *J. Phys. Chem.*, 1979, 83 : 2952

The Effects of Hydroxylamine Sulfate and Hydrated Hydrazine on the B-Z Reaction

Huang Zhenyan Zhou Kaixiong

(Department of Chemistry, Wenzhou Teachers' College, Zhejiang Wenzhou 325000)

Abstract In this paper, the effects of hydroxylamine sulfate and hydrated hydrazine on the B-Z reaction are studied. Hydroxylamine sulfate and hydrated hydrazine can react with BrO₃⁻ to produce Br⁻. They show some analogies with vitamin C in their effects on B-Z reaction, that is, they similarly lengthen the induction period and oscillating period, and shorten the life-span of this oscillating reaction.

From this reason the conjecture of reaction mechanism that is proposed by Zhao Xuezhuan et al can be confirmed.

Keywords: Hydroxylamine sulfate, Hydrated hydrazine, B-Z reaction