

## 三个含不同有机底物的 Belousov - Zhabotinskii 反应系统受 $\text{Ag}^+$ 干扰的研究

黄振炎\* 吴加样

(温州师范学院化学系 温州 325003)

许海涵

(上海师范大学化学系 上海 200234)

**摘要** 三种有机底物的 B-Z 反应系统当受  $\text{Ag}^+$  干扰时显示类似的实验结果. 这些结果可由 FKN 机理得以合理的解释.

**关键词** 银离子, B-Z 反应

1979 年 Noszticzius<sup>[1]</sup>将适量的  $\text{Ag}^+$  加入 Belousov - Zhabotinskii 反应系统, 发现溴离子选择电极上振荡虽被抑制, 但铂电极上却出现频率更高的振荡, 按照 FKN 机理<sup>[2]</sup>, B-Z 反应是受  $\text{Br}^-$  控制的, 当 B-Z 反应系统中加入  $\text{Ag}^+$  后, 由于  $\text{Ag}^+$  易与  $\text{Br}^-$  生成  $\text{AgBr}$  沉淀致使系统中  $[\text{Br}^-]$  降至其临界值以下, 因此 Noszticzius 认为受  $\text{Ag}^+$  干扰后出现的振荡不可能再是  $\text{Br}^-$  控制的, 从而 FKN 机理不再适用. 此后十几年来引起广泛的兴趣与争议. 除了 Noszticzius 与 McCormick 等认为反常振荡是非溴离子控制外, Ganapathisubramanian 与 Noyes 提出溴原子与溴酸根离子竞争  $\text{HBrO}_2$  的机理, 而 Varga 与 Koros 等则认为仍是溴离子控制的<sup>[3~7]</sup>.

以往有关  $\text{Ag}^+$  干扰 B-Z 反应系统的研究大多均以  $\text{Ce}^{3+}$  为催化剂的. 本文以  $\text{Mn}^{2+}$  为催化剂研究  $\text{Ag}^+$  对 B-Z 反应系统: (I) 丙二酸 -  $\text{BrO}_3^-$  -  $\text{Mn}^{2+}$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  系统; (II) 柠檬酸 -  $\text{BrO}_3^-$  -  $\text{Mn}^{2+}$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  系统; (III) 葡萄糖 - 丙酮 -  $\text{BrO}_3^-$  -  $\text{Mn}^{2+}$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  系统干扰作用, 实验结果能由 FKN 机理得到合理的解释.

### 1 实验方法

实验在带恒温夹套的玻璃反应器中进行. 反应液总体积为 50mL, 温度控制在  $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ , 先将未加  $\text{KBrO}_3$  的其余物质混合液恒温, 开动电动搅拌器并保持每次实验搅拌速度相同. 加入已恒温的  $\text{KBrO}_3$  溶液后即开始计时. 以  $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{K}_2\text{SO}_4$  为参比电极, 铂电极电势  $\phi_f$  反映溶液中  $[\text{Mn}^{3+}]/[\text{Mn}^{2+}]$  的变化, 溴离子选择电极电势  $\phi_b$  反映溶液中  $[\text{Br}^-]$  的变化  $\phi_f$  与  $\phi_b$  均由 WXT 台式记录仪自动记录, 用 LZS-204 函数记录仪观察极限环行为.

试剂除丙二酸为化学纯外, 其余均为分析纯试剂.

各物质的初浓度为:

[I]系统: [丙二酸]<sub>0</sub> = 0.10 mol/dm<sup>3</sup>, [BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> = 0.04 mol/dm<sup>3</sup>, [Mn<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> = 0.010 mol/dm<sup>3</sup>, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sub>0</sub> = 1.5 mol/dm<sup>3</sup>.

[II]系统: [柠檬酸]<sub>0</sub> = 0.10 mol/dm<sup>3</sup>, [BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> = 0.04 mol/dm<sup>3</sup>, [Mn<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> = 0.010 mol/dm<sup>3</sup>, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sub>0</sub> = 1.5 mol/dm<sup>3</sup>.

[III]系统: [葡萄糖]<sub>0</sub> = 0.053 mol/dm<sup>3</sup>, [丙酮]<sub>0</sub> = 0.14 mol/dm<sup>3</sup>, [BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> = 0.05 mol/dm<sup>3</sup>, [Mn<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> = 0.015 mol/dm<sup>3</sup>, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sub>0</sub> = 0.72 mol/dm<sup>3</sup>.

Ag<sup>+</sup> 以适量的 AgNO<sub>3</sub> 溶液形式加入反应系统.

## 2 结果与讨论

实验结果如图 1~3 所示 ([Ag<sup>+</sup>]<sub>0</sub> = 1.96 × 10<sup>-3</sup> mol·dm<sup>-3</sup>), 可以看出, 以 Mn<sup>2+</sup> 为催化剂的三种有机底物的 B-Z 反应系统, 当受 Ag<sup>+</sup> 干扰后出现的实验现象与 Noszticzius 的结果是完全类似的.

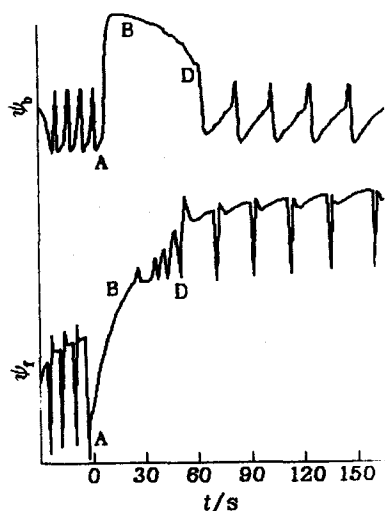


图 1 Ag<sup>+</sup> 对系统(I)的影响

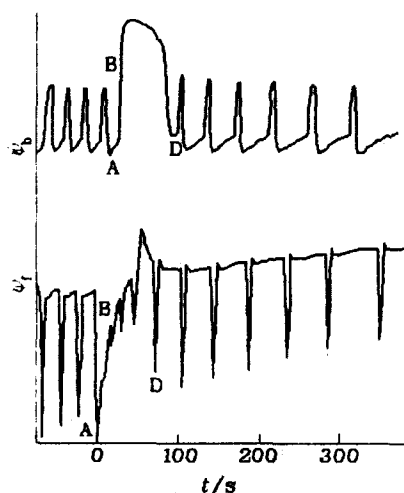
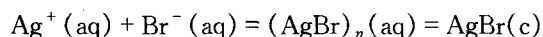


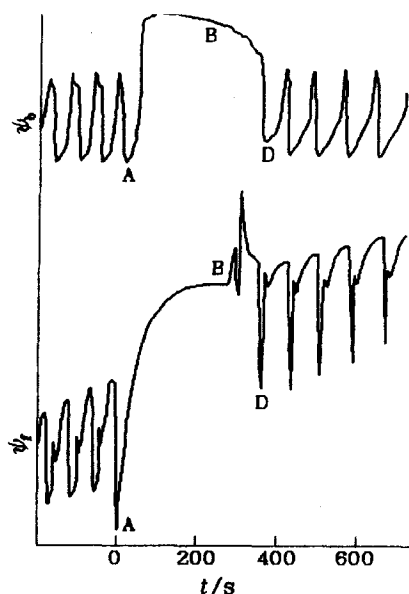
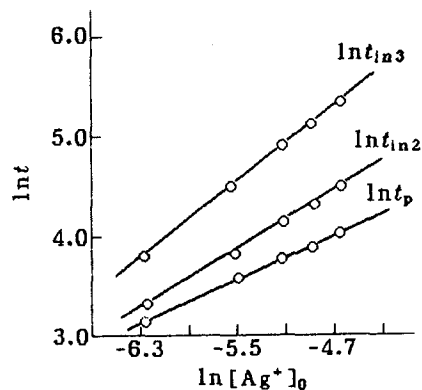
图 2 Ag<sup>+</sup> 对系统(II)的影响

图中 A 点为第八个振荡出现时 Ag<sup>+</sup> 加入处. B 点为铂电极上开始出现频率增加的振荡处, AB 段时间称第二诱导期  $t_{in2}$ . D 点为溴离子选择电极上开始恢复振荡处(此时铂电极上也恢复同步振荡)称 AD 段时间为第三诱导期  $t_{in3}$ , 取恢复振荡后五个振荡周期的平均值为平均周期  $t_p$ .

对三个不同底物的 B-Z 反应系统, 于 A 点加入不同初浓度的银离子 [Ag<sup>+</sup>]<sub>0</sub> 观察其对  $t_{in2}$ ,  $t_{in3}$  及  $t_p$  的影响, 实验结果如表 1~3 所示, 可以看出, 对此三个 B-Z 反应系统, 均有线性关系:  $\ln[Ag^+]_0 - \ln t_{in2}$ ,  $\ln[Ag^+]_0 - \ln t_{in3}$  与  $\ln[Ag^+]_0 - \ln t_p$ . 图 4 是系统(I)的情况.

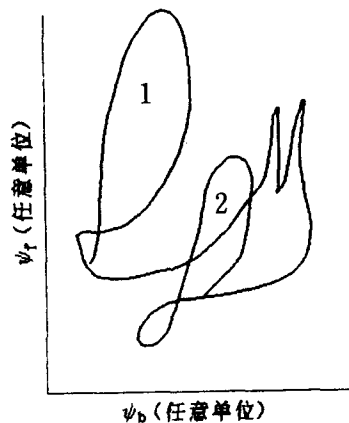
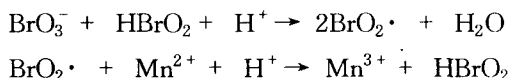
对于 Ag<sup>+</sup> 加入以 Ce<sup>3+</sup> 为催化剂的 B-Z 反应系统出现的反常振荡现象, Kshirsagar<sup>[8]</sup> 等根据他们的实验曾作了比较有说服力的解释, Ag<sup>+</sup> 加入 B-Z 反应系统后很快建立平衡:



图3  $\text{Ag}^+$  对系统(Ⅲ)的影响图4 系统(I)  $[\text{Ag}^+]_0$  与  $t_{\text{in}2}$ ,  $t_{\text{in}3}$ ,  $t_p$  的关系

即认为当  $\text{Ag}^+$  加入反应系统并非即与  $\text{Br}^-$  生成  $\text{AgBr}$  沉淀而脱离反应系统,而是生成活性的  $(\text{AgBr})_n(\text{aq})$  齐聚物(oligomers),这已由他们的分光光度实验证实,而  $(\text{AgBr})_n(\text{aq})$  可以象  $\text{Br}^-$  一样与  $\text{BrO}_3^-$  及  $\text{HBrO}_2$  反应而纳入 FKN 机理.由于以  $\text{Mn}^{2+}$  为催化剂的 B-Z 反应系统受  $\text{Ag}^+$  干扰出现的实验结果与以  $\text{Ce}^{3+}$  为催化剂的 B-Z 反应系统完全类似,因此, Kshirsagar 的解释同样适用.

第三诱导期  $t_{\text{in}3}$  是  $\text{Ag}^+$  加入至溴离子选择电极上重新恢复振荡所需的时间,显然它与第一诱导  $t_{\text{in}1}$  (即原来振荡反应的诱导期)一样是取决于  $\text{HBrO}_2$  的积累<sup>[9]</sup>,根据赵学庄等的研究,  $1/t_{\text{in}1} \propto [\text{BrO}_3^-]^{1.5}$ ,由于  $\text{Ag}^+$  加入后,除少量与  $\text{Br}^-$  生成  $(\text{AgBr})_n(\text{aq})$  外,其余均与  $\text{BrO}_3^-$  生成  $\text{AgBrO}_3$  沉淀,致使溶液中  $[\text{BrO}_3^-]$  下降,  $[\text{Ag}^+]_0$  越大,则溶液中剩下的  $[\text{BrO}_3^-]$  越低,这就可解释  $\ln[\text{Ag}^+]_0$  与  $\ln t_{\text{in}3}$  的线性关系,第二诱导期  $t_{\text{in}2}$  是  $\text{Ag}^+$  加入至铂电极上开始出现频率增高振荡的时间,根据 Kshirsagar 的解释,  $\text{Ag}^+$  加入后生成的  $(\text{AgBr})_n(\text{aq})$  齐聚物起了与  $\text{Br}^-$  相当的作用,其它反应机理均未改变,从而诱导期同样也取决于  $\text{HBrO}_2$  的积累.由此可同样解释  $\ln[\text{Ag}^+]_0 \sim \ln t_{\text{in}2}$  的线性关系.赵学庄等研究还指出,  $1/t_p \propto [\text{BrO}_3^-]^{1.5}$ ,这同样可解释  $\ln[\text{Ag}^+]_0 \sim \ln t_p$  的线性关系.FKN 机理包括自由基参与历程:

图5  $\text{Ag}^+$  加入 B-Z 反应系统对极限环的影响

自由基抑制剂可抑制 B-Z 反应系统的振荡<sup>[10,11]</sup>, 实验表明受  $\text{Ag}^+$  干扰的 B-Z 反应系统出现反常振荡同样会被自由基抑制剂所抑制, 例如向上述三个系统加入 5mL 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  或丙烯腈可以完全抑制受  $\text{Ag}^+$  干扰的 B-Z 反应系统的反常振荡的出现.

极限环的存在是 FKN 机理的重要特征, 考察  $\text{Ag}^+$  加入 B-Z 反应系统对极限环的影响. 图 5 是初浓度为  $4 \times 10^{-3} \text{mol/dm}^3$  的  $\text{Ag}^+$  于 A 点加入丙二酸 -  $\text{BrO}_3^-$  -  $\text{Mn}^{2+}$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  系统的情况, 环 1 是未加  $\text{Ag}^+$  的极限环, 环 2 是加入  $\text{Ag}^+$  后极限环,  $\text{Ag}^+$  加入后,  $[\text{Br}^-]$  迅速下降, 脱离原来的 8 字型极限环, 开始出现一些不稳定的情况, 以后很快在新的条件下建立新的极限环.

表 1 丙二酸 -  $\text{BrO}_3^-$  -  $\text{Mn}^{2+}$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  系统受  $\text{Ag}^+$  干扰

$10^3[\text{Ag}^+]_0$ ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	$\ln[\text{Ag}^+]_0$	$t_{\text{in}2}$ (s)	$\ln t_{\text{in}2}$	$t_{\text{in}3}$ (s)	$\ln t_{\text{in}3}$	$t_p$ (s)	$\ln t_p$
1.96	-6.23	25	3.21	46	3.83	22	3.09
3.85	-5.56	42	3.73	74	4.30	31	3.43
5.66	-5.17	58	4.06	122	4.80	38	3.64
7.41	-4.91	73	4.29	156	5.05	45	3.81
9.09	-4.70	89	4.49	210	5.35	63	4.14

表 2 柠檬酸 -  $\text{BrO}_3^-$  -  $\text{Mn}^{2+}$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  系统受  $\text{Ag}^+$  干扰

$10^3[\text{Ag}^+]_0$ ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	$\ln[\text{Ag}^+]_0$	$t_{\text{in}2}$ (s)	$\ln t_{\text{in}2}$	$t_{\text{in}3}$ (s)	$\ln t_{\text{in}3}$	$t_p$ (s)	$\ln t_p$
1.96	-6.23	24	3.17	89	4.49	38	3.64
3.85	-5.56	43	3.76	180	5.19	68	4.22
5.66	-5.17	60	4.10	290	5.67	84	4.43
7.41	-4.91	83	4.42	375	5.93	123	4.81

表 3 葡萄糖 - 丙酮 -  $\text{BrO}_3^-$  -  $\text{Mn}^{2+}$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  系统受  $\text{Ag}^+$  干扰

$10^3[\text{Ag}^+]_0$ ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	$\ln[\text{Ag}^+]_0$	$t_{\text{in}2}$ (s)	$\ln t_{\text{in}2}$	$t_{\text{in}3}$ (s)	$\ln t_{\text{in}3}$	$t_p$ (s)	$\ln t_p$
1.96	-6.23	312	5.74	370	5.91	71	4.26
2.91	-5.84	433	6.07	521	6.26	80	4.38
3.85	-5.56	570	6.35	790	6.67	88	4.48
4.76	-5.35	665	6.50	976	6.88	97	4.57

综上所述, 可得如下结论:

1. 不论是以  $\text{Ce}^{3+}$  为催化剂, 还是以  $\text{Mn}^{2+}$  为催化剂, B-Z 反应系统受  $\text{Ag}^+$  干扰后出现实验现象是大致相似的.
2. 有机底物不同的各种 B-Z 反应系统受  $\text{Ag}^+$  干扰出现的反常振荡行为是基本一致的.
3. B-Z 反应系统受  $\text{Ag}^+$  干扰后出现的反常振荡现象可以由 FKN 机理得以合理解释. 其

理由是:

(1)  $\text{Ag}^+$  加入 B-Z 反应系统后,  $[\text{Ag}^+]_0$  对第二, 三诱导期及平均周期的影响实验结果都可由 FKN 机理解释.

(2) FKN 机理包括自由基参加的步骤, 自由基抑制剂对受  $\text{Ag}^+$  干扰的 B-Z 反应系统出现反常振荡同样起抑制作用;

(3) 极限环的存在是 FKN 机理与 Oregonator 模型的必然结果.  $\text{Ag}^+$  加入 B-Z 反应系统后, 极限环仍然存在.

### 参考文献

- 1 Z. Noszticzius, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 3660.
- 2 R. J. Field, E. Koros, R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 8649.
- 3 Z. Noszticzius, W. D. McCormick, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 4430.
- 4 N. Ganapathi Subramanion, R. M. Noyes, *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, 5155.
- 5 R. M. Noyes, R. J. Field, H. D. Forsterling, E. Koros, P. Ruoff, *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 270.
- 6 J. Roberts, L. Stuk, W. D. McCormick, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 3165.
- 7 M. Varga, E. Koros, *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 4373.
- 8 G. Kshirsagar, R. J. Field, L. Gyorgy, *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 2472.
- 9 赵学庄, 张一宝, 赵鸿喜, 王社义, 杜子云, 臧雅茹, 催化学报, **1984**, *3*, 69.
- 10 李和兴, 许海涵, 江 磊, 化学物理学报, **1992**, *5*, 231.
- 11 许志强, 倪诗圣, 徐济德, 化学学报, **1992**, *50*, 734.

## Study of Perturbations of $\text{Ag}^+$ on Three B-Z Reaction Systems with Different Organic Substrates

HUANG Zhen-Yan\*      WU Jia-Xiang

(Department of Chemistry Wenzhou Teachers' College, Wenzhou, 325003)

XU Hai-Han

(Department of Chemistry Shanghai Normal University, Shanghai, 200234)

**Abstract** The B-Z reaction systems of three organic substrates which suffer perturbations of  $\text{Ag}^+$  show similar experimental results. Those results can be explained by FKN mechanism.