

研究简报

亚硫酸盐对BZ振荡反应的影响

李和兴

(上海师范大学化学系)

本文讨论了亚硫酸盐对BZ振荡反应的影响,通过与 Cl^- 的影响进行比较,对其影响机理作了分析。

关键词: 振荡反应 诱导期 振荡周期 亚硫酸盐

以丙二酸(以 H_2M 表示)— BrO_3^- — Ce^{3+} — H_2SO_4 为体系的化学振荡反应称为Belousov-Zhabotinsky反应^[1],简称BZ反应。Field等^[2]对这一反应作了全面的研究,提出了完整的反应机理—FKN机理^[2]。在此基础上,Epstein^[3],赵学庄等^[4]分别研究了 Cl^- , I^- 和维生素C对BZ反应的影响。但亚硫酸盐(SO_3^{2-})对BZ反应的影响尚未见报道,这一影响和以上各种影响虽有相似之处,但也有明显的区别,对这一问题的研究,可进一步完善化学振荡反应的研究内容,同时也可对“还原性物质一般可暂时抑制BZ反应”这一观点进行修正。

实 验 部 分

实验中除 H_2M 为化学纯外,其余皆采用分析纯, H_2M 用2-丙醇重结晶提纯。以铂电极外接带有XWT—自动平衡记录仪的PXS-215型离子活度计测量并记录反应过程中电位随时间的变化情况。根据FKN机理,铂电极电位(mV)和 $[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]$ 成半对数对应关系,反应在恒温35℃下进行,溶液均匀搅拌。

实 验 结 果

1. 初始加入 SO_3^{2-} (以 $[\text{SO}_3^{2-}]_0$ 表示初始浓度),当 $[\text{SO}_3^{2-}]_0 \leq 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, SO_3^{2-} 对BZ反应无影响,当 $[\text{SO}_3^{2-}]_0 > 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,使BZ反应完全抑制,当 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} < [\text{SO}_3^{2-}]_0 < 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,其影响如图1a,b,c。

本文于1987年3月16日收到。

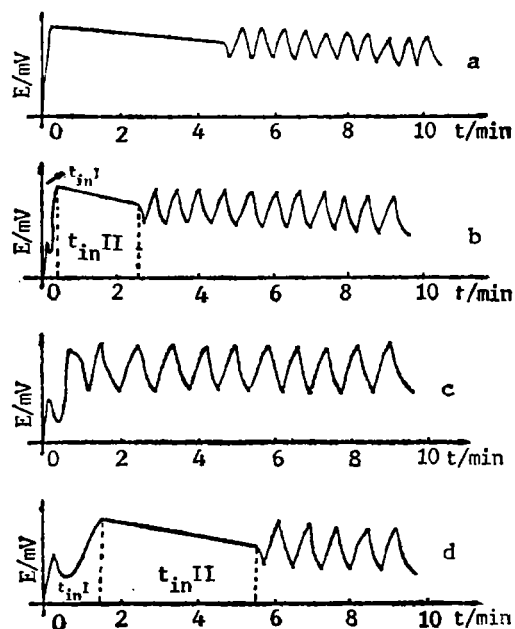
图1 SO_3^{2-} 和 Cl^- 对BZ振荡反应影响的比较

Fig. 1 Influence of SO_3^{2-} and Cl^- on the BZ oscillating reaction
 reacting conditions: $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{M}]_0 = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1.24 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{Ce}^{4+}]_0 = 0.0010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $V = 50 \text{ cm}^3$, $t = 35^\circ\text{C}$
 (a) $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0$, $[\text{Cl}^-]_0 = 0$, (b) $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 (c) $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0.030 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, (d) $[\text{Cl}^-]_0 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

对照 Cl^- 对BZ反应的影响(如图1d),可发现二者皆可使振荡周期(t_p)增长,振幅增大,可以使振荡诱导期(t_{in})分成 $t_{in I}$ 和 $t_{in II}$ 二个部分, $t_{in I}$ 随 $[\text{SO}_3^{2-}]_0$ 和 $[\text{Cl}^-]_0$ 的增加而增长, $t_{in II}$ 却减小,初始加入 Ce^{4+} ,可缩短 $t_{in II}$ 。 $t_{in I}$ 和图1a的振荡诱导期相似,加入溴代丙二酸(以BrHM表示)可使 $t_{in II}$ 缩短。但 SO_3^{2-} 的加入导致 t_{in} 的缩短,正好和 Cl^- 的影响相反,图2表示 $t_{in I}$ 、 $t_{in II}$ 、 $t_{in} = t_{in I} + t_{in II}$ 、 t_p 随 $[\text{SO}_3^{2-}]_0$ 的变化。

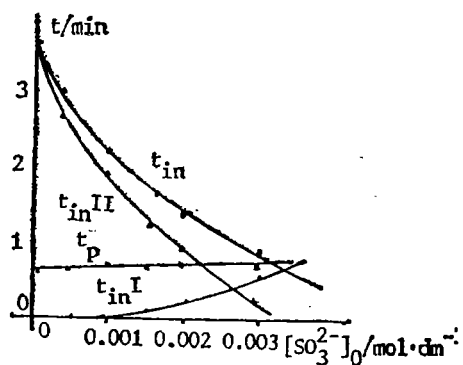
图2 振荡参数随 $[\text{SO}_3^{2-}]_0$ 的变化(其他反应条件同图1a)

Fig. 2 Change of oscillating parameters with $[\text{SO}_3^{2-}]_0$
 (other conditions are given in Fig. 1a)

2. 在振荡过程中加入 SO_3^{2-} , 可使 $[\text{Ce}^{4+}]$ 迅速下降, 振荡暂时抑制, 如图3。加入 SO_3^{2-} 的量增加, 抑制时间增长。

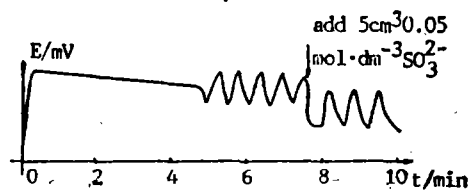
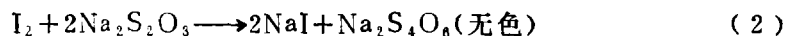
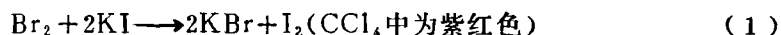


图3 振荡过程中加 SO_3^{2-} 的影响(初始反应条件同图1a)

Fig. 3 Influence of the addition of SO_3^{2-} in the oscillation
(initial conditions are given in Fig. 1a)

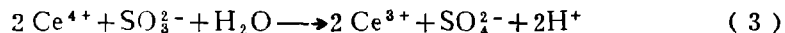
3. 在 SO_3^{2-} 存在的BZ反应体系中, 初始加入 CCl_4 , 则一开始就观察到 CCl_4 层呈黄色。分离后在 CCl_4 中加KI溶液, 出现紫红色, 又加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 紫红色消失, 说明 BrO_3^- 被还原成 Br_2 , 它在 CCl_4 中显黄色, 其他现象可表示为以下反应:



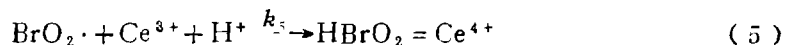
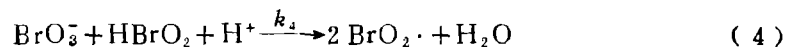
讨 论

Epstein^[3]把 Cl^- 对BZ反应的影响归结为 Cl^- 对 Ce^{4+} 的还原, 由于这一反应, 使振荡周期分为 $t_{ia \text{ I}}$ —用于积累足够 $[\text{Ce}^{4+}]$ 所需的时间; $t_{ia \text{ II}}$ —用于积累足够的 $[\text{BrHM}]$ 所需的时间, 根据前面的实验结果, SO_3^{2-} 对BZ反应的影响在形式上和 Cl^- 的影响相似, 所以我们以 Cl^- 的影响机理^[3]为基础, 讨论 SO_3^{2-} 的影响。

SO_3^{2-} 对BZ反应的影响由以下反应实现:

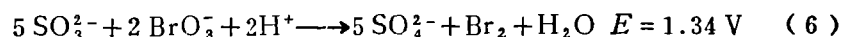


反应的标准电动势 $E^\ominus = 1.23 \text{ V}$, 因此在热力学上有利, 由于 Ce^{4+} 被 SO_3^{2-} 还原, 就出现 $t_{ia \text{ I}}$ 。 Ce^{3+} 被 BrO_3^- 的氧化反应为:

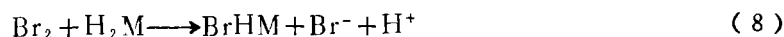


根据FKN机理^[2], $k_4 = 1.0 \times 10^4 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{S}^{-1}$, $k_5 = 6.5 \times 10^5 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{S}^{-1}$, 由于上述反应极快, 故 SO_3^{2-} 对 Ce^{4+} 的还原反应存在一滞后效应, 这样就出现 $t_{ia \text{ I}}$ 中 $[\text{Ce}^{4+}]$ 的极大值, 当 SO_3^{2-} 被消耗到一定程度时, Ce^{3+} 的氧化速度占优势 $[\text{Ce}^{4+}]$ 迅速上升, 最后进入 $t_{ia \text{ II}}$, 显然 $[\text{SO}_3^{2-}]_0$ 越大, 其还原能力越强, $t_{ia \text{ I}}$ 越长。

和 Cl^- 相似,在还原 Ce^{4+} 的同时, SO_3^{2-} 可还原 BrO_3^- ,Epstein认为 Cl^- 只能把 BrO_3^- 还原为 HBrO ,但 SO_3^{2-} 的还原性比 Cl^- 强得多,由前面的实验可知,一部分 SO_3^{2-} 可使 BrO_3^- 还原成 Br_2 :



显然这一反应在热力学上极为有利,这样在还原过程中产生的 HBrO 和 Br_2 可知 H_2M 反应产生 $\text{BrHM}^{(2)}$:



由于 $t_{ia} \text{ I}$ 中有 BrHM 积累,故 SO_3^{2-} 加入导致 $t_{ia} \text{ I}$ 缩短。

由上述可见, SO_3^{2-} 和 Cl^- 一样,对BZ反应产生二个作用:一是使 Ce^{4+} 还原($t_{ia} \text{ I}$),对振荡反应起抑制作用,二是加速 BrHM 的积累,使 $t_{ia} \text{ I}$ 缩短,起加速振荡的作用, Cl^- 的后一个作用比前一个作用小⁽³⁾,故 Cl^- 加入使总诱导期 t_{ia} 增长,而 SO_3^{2-} 使 BrO_3^- 还原成 Br_2 ,反应(8)远比反应(7)快⁽²⁾,故 SO_3^{2-} 存在时 BrHM 的积累比 Cl^- 存在时 BrHM 的积累快,同时由于反应(6)和反应(3)为竞争反应,故实际用于还原 Ce^{4+} 的 $[\text{SO}_3^{2-}]$ 减少(而 Cl^- 大部分用于还原 Ce^{4+})⁽³⁾,这样导致 SO_3^{2-} 对BZ反应的第二个作用比第一个作用大,所以 SO_3^{2-} 的加入使 t_{ia} 缩短。

在振荡过程中加入 SO_3^{2-} 可使振荡暂时抑制,主要是由于反应(3)。但由于 SO_3^{2-} 还原 Ce^{4+} 存在一滞后效应,故只有在 $[\text{Ce}^{4+}]$ 趋于稳定或开始下降时(如图3),加入 SO_3^{2-} 才可以使 $[\text{Ce}^{4+}]$ 迅速下降,在 $[\text{Ce}^{4+}]$ 迅速上升时加入 SO_3^{2-} ,可产生类似 $t_{ia} \text{ I}$ 的影响。

SO_3^{2-} 对 t_b 的影响主要是由于反应(6)使 $[\text{BrO}_3^-]$ 下降⁽⁶⁾,实验证明,当 $[\text{BrO}_3^-]$ 降低到 $0.029 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,BZ体系不发生振荡,所以可计算完全抑制振荡时 SO_3^{2-} 的临界浓度 $[\text{SO}_3^{2-}]_{\text{临界}}$ 为:

$$\begin{aligned} [\text{SO}_3^{2-}]_{\text{临界}} &= \frac{5}{2} ([\text{BrO}_3^-]_0 - 0.029) \\ &= \frac{5}{2} (0.050 - 0.029) \\ &= 0.052 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned} \quad (9)$$

与实验值 $[\text{SO}_3^{2-}]_{\text{临界}} = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 一致。

参 考 文 献

- [1] Belousov, B.P., Sb. Ref. Radiats, Med. Za(1958), Medgiz., Moscow, 145(1959).
- [2] Field, R. J., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 8649(1972).
- [3] a) Jacobs, S. S. and Epstein, I. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 1721(1976).
b) Kaner, P. J. and Epstein, I. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 4073(1978).
- [4] 赵学庄等, 科学通报, 30, 586(1985).
- [5] 赵学庄等, 催化学报, 5(1), 69(1984).

EFFECTS OF SULFITE ON THE
BZ OSCILLATING REACTION

Li Hexing

(Department of Chemistry, Shanghai Normal University)

The effects of sulfite(SO_3^{2-}) on the BZ oscillating induction period (t_{in}), oscillating period(t_p) and oscillating life time(t_1) have been studied and comparized with the effects of chloride ion(Cl^-). The mechanisms of these effects have been discussed.

Keywords oscillating reaction induction period oscillating period sulfite(SO_3^{2-})