

葡萄糖 B-Z 体系中酸度变化诱导的复杂振荡反应

李和兴

(上海师范大学化学系, 上海 200234)

本文首次报导了葡萄糖-KBrO₃-丙酮-MnSO₄-H₂SO₄体系的化学振荡反应, 在这一体系中改变酸度可产生一系列复杂的振荡现象, 当[H₂SO₄]₀>0.36mol·l⁻¹或[H₂SO₄]₀<0.074mol·l⁻¹时, 体系分别出现二种不同类型的振荡波形 OA 和 OB. OA 振荡存在一诱导期, OB 振荡无诱导期; OA 的振幅较小, 但振荡频率比 OB 快得多; OB 的振荡周期逐渐缩短, 但 OA 却相反变化. 当0.074mol·l⁻¹<[H₂SO₄]₀<0.36mol·l⁻¹时, 体系同时出现上述二种类型的振荡波形, 中间存在一过渡区域, 即产生连续振荡波形. 文章讨论了诱导期及过渡时间与[H₂SO₄]₀的关系, 对酸度的影响机理作了说明.

关键词: Belousov-Zhabotinsky(B-Z)振荡反应 葡萄糖(Glu) 硫酸 振荡周期(t_p)
振荡诱导期(t_i)

溴酸盐推导的化学振荡反应称为 Belousov-Zhabotinsky(B-Z)反应⁽¹⁾, 这些反应都必须在酸性介质中进行, 其中研究最多的是在硫酸介质中进行的振荡反应. 增加酸度通常可缩短诱导期及振荡周期, 即加快振荡反应⁽²⁾, 但有关酸度对振荡反应影响的系统研究尚未见报道, 本文系统研究了酸度变化对葡萄糖(Glu)-KBrO₃-丙酮(Act)-MnSO₄-H₂SO₄体系(简称 Glu-BZ 体系)振荡反应的影响, 随着酸度的变化, Glu-BZ 体系呈现一系列复杂的振荡现象.

实验部分

一.试剂及药品: 实验中各物质均采用分析纯, 溶液均在去离子水中配制, 各种酸的浓度由基准 Na₂CO₃ 进行标定, 以酚酞作终点指示剂.

二.仪器及实验方法: 反应在恒温 30.5±0.1℃ 下进行, 先混和所需量的 H₂O, H₂SO₄, Glu, Act 及 MnSO₄, 最后加入 KBrO₃, 并以此为时间起点, 以溴离子选择性电极及 PXS-215 型离子活度计测量并通过 XWT-台式自动平衡电位记录仪记录反应中电位(E)随时间(t)的变化来反映[Br⁻]的变化, 以 Hg|Hg₂SO₄|K₂SO₄ 为参比电极, 实验时溶液均匀搅拌.

三.反应条件: [Glu]₀=0.050mol·l⁻¹, [Mn²⁺]₀=0.015mol·l⁻¹, [BrO₃⁻]₀=0.050mol·l⁻¹, [Act]₀=0.14mol·l⁻¹, 反应总体积 V=50ml, 反应温度为 30.5℃, 当改变[H₂SO₄]₀时, 实验结果如下:

1.当[H₂SO₄]₀>0.36mol·l⁻¹时, Glu-BZ 体系只出现一种振荡波形, 以 OA 表示, 图 1(a)表示当[H₂SO₄]₀=0.40mol·l⁻¹时, 刚开始时的振荡波形. 从图 1(a)可见, Glu-BZ 体系须经过较长的诱导期才能开始振荡, 振荡周期逐渐增大, 振荡时体系出现大量气泡, 振幅先逐渐增大, 振荡结束时又突然迅速减小(图中未能画出), 振荡可持续二小时左右.

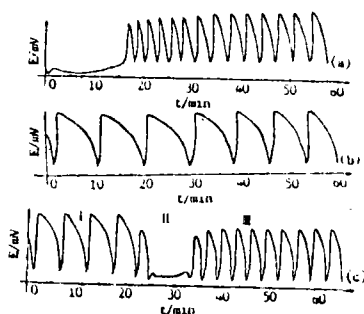


图1 不同硫酸浓度对 Glu-BZ 体系的振荡波形

Fig. 1 Oscillating waves in Glu-BZ system at different

concentrations of H_2SO_4 reacting conditions: $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[\text{Glu}]_0 = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[\text{Mn}^{2+}]_0 = 0.015 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[\text{Act}]_0 = 0.14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $V = 50 \text{ ml}$, $\text{temp.} = 30.5^\circ\text{C}$ (a) $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0.40 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$,(b) $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0.074 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$,(c) $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0.126 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

增加 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ 可缩短振荡反应的诱导期 (t_{in}) 及振荡周期 (t_p), 以 t_{in} 及 t_p 的对数分别对 $\log[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ 作图, 在 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ 为 $0.36 \sim 2.52 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的范围内得二条光滑直线, 由斜率求得 t_{in} 及 t_p 与 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ 的关系为:

$$t_{in} = 10.09[\text{H}_2\text{SO}_4]_0^{-0.60} - 1.45 \quad (1)$$

$$t_p = 4.38[\text{H}_2\text{SO}_4]_0^{-0.20} - 2.85 \quad (2)$$

其中 t_{in} 和 t_p 都以 min 为单位。

2. 当 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 < 0.074 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, Glu-BZ 体系的振荡波形为 OB, 图 1 (b) 表示当 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0.074 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 时的波形。对照图 1 (a) 与图 1 (b), 可发现二种振荡存在明显的差别, 表现在以下几个方面: (i) 不管 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ 如何改变, OB 振荡都没有诱导期; (ii) OB 振幅较大, 开始时比 OA 大 20mV 左右, 随反应进行, 振幅以约 2mV 的幅度递减; (iii) OB 的振荡频率比 OA 慢得多, 随反应进行, 振荡频率逐渐加快, 这与 OA 振荡频率的变化相反; (iv) 在 OB 振荡过程中观察不到气泡的产生, 说明不存在脱羧反应。上述区别表明 OA 和 OB 是二种不同类型的振荡反应。

随着 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ 的减小, OB 振荡周期 (t_p') 增大, 振荡次数增多, 利用上述方法可得:

$$t_p' = 0.47[\text{H}_2\text{SO}_4]_0^{1.20} - 0.12 \quad (3)$$

其中 t_p' 单位为 min, 对照方程 (2), OB 中 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ 对振荡周期的影响比 OA 中 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ 的影响大得多。

3. 当 $0.074 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} < [\text{H}_2\text{SO}_4]_0 < 0.36 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, Glu-BZ 体系可依次出现二次振荡, 即出现连续振荡反应⁽³⁾, 已发现 Γ 及金属离子 (如 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$) 可诱导连续振荡反应^(4,5), 但这种由酸度诱导的连续振荡至今尚未见报道。图 1 (c) 表示 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0.126 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 时 Glu-BZ 体系的振荡波形。

从图 1(c) 可见, 可以把振荡波形分为三个区域, 区域 (I) 的振荡波形与图 1 (b) 相似, 反应物混和以后不经过诱导期即开始振荡, 振荡时观察不到气泡的释放, 振幅及振荡频率的变化情况均与图 1 (b) 的变化一致, 可以认为该振荡即为 OB。区域 (II) 是一暂稳态, $[\text{Br}^-]$ 保持在一个较低的定态, 这是连续振荡反应的特征区域, 称为过渡态 (τ)。经过 10min 后, 体系又开始新的振荡, 如区域 (III)。区域 (III) 的振荡波形与图 1(a) 的波形相同, 振荡时有气泡释放, 振幅及振荡频率的变化情况与图 1(a) 的变化一致, 可以认为该振荡即为 OA。

在这一范围内, 增加 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ 可使区域 (I) 的振荡周期缩短, 但振荡次数也随之减少, 振荡周期与 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ 的定量关系与方程 (3) 基本一致; 增加 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ 也可使区域 (III) 的振荡周期缩

短, 但相对区域 (I) 的振荡, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ 对区域 (III) 振荡的影响小得多; 振荡周期与 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ 的定量关系与方程 (2) 基本一致, 说明前面对区域 (I) 及区域 (III) 振荡性质的分析基本正确。

当 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ 增加时, 过渡区 (II) 的时间 (τ_i) 增长, 这与方程 (1) 正好相反, 说明尽管区域 (II) 与 OA 振荡反应诱导期的波形相似, 但 τ_i 与 OA 振荡反应的诱导期 (t_{in}) 是二个不同的概念, 当 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0.11 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, $\tau_i = 0$, 这时仅出现区域 (I) 和区域 (III), 如图 2:

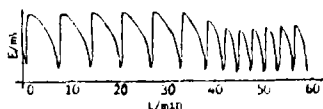


图 2 Glu-BZ 体系的连续振荡反应

Fig.2 Sequential oscillating reaction in Glu-BZ system

$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0.11 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, other conditions are given in Fig.1

由 τ_i 对 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ 作图, 在 $0.11 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \sim 0.36 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 范围内, 得一直线, 由直线斜率求得 τ_i 与 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ 关系为:

$$\tau_i = 69.5[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 \quad (4)$$

在 $0.11 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \sim 0.074 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, τ_i 恒为 0.

讨 论

一. 影响本振荡反应的主要因素 水溶液中 H_2SO_4 电离产生 H^+ , HSO_4^- 及 SO_4^{2-} , 为了证实何种离子影响振荡反应, 进行以下实验:

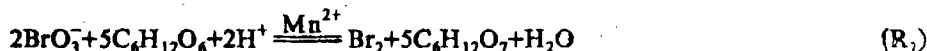
1. 硫酸盐的影响: 在 Glu-BZ 体系中加入 Na_2SO_4 , 当初始浓度低于 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 对振荡波形无明显的干扰, 继续增大其浓度时, 出现一定的干扰, 但干扰很小, 不管 $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0$ 多大, 均不能诱导连续振荡, 以 K_2SO_4 代替 Na_2SO_4 , 实验结果相似。

2. 磷酸的影响: 在 Glu-BZ 体系中加入 H_3PO_4 , 可产生类似 H_2SO_4 的影响, 只是 H_3PO_4 所需的量更多一些, 当 $[\text{H}_3\text{PO}_4]_0 > 0.80 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 可诱导连续振荡反应。

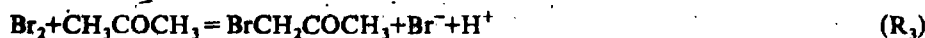
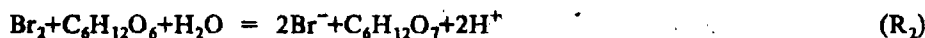
上述实验说明, 硫酸浓度变化导致 Glu-BZ 体系复杂振荡反应是由于 H^+ 引起的, 而不是其他离子。

通常, H_2SO_4 可以用 HClO_4 或 HNO_3 代替⁽⁶⁾, 但在 Glu-BZ 体系中加入 HClO_4 及 HNO_3 时, 对振荡反应的影响出乎意料, 不但不能象 H_2SO_4 那样诱导连续振荡反应, 甚至可抑制振荡。这可能是因为 Glu 具有较强的还原性, 加入具有氧化性的 HClO_4 及 HNO_3 会导致 Glu 的氧化, 所以这二种酸对 Glu-BZ 体系振荡反应的影响与非氧化性的稀 H_2SO_4 和 H_3PO_4 的影响是不同的。

二. 酸度诱导的连续振荡反应机理的研究 当 Glu-BZ 体系中各物质混和后首先发生以下反应:



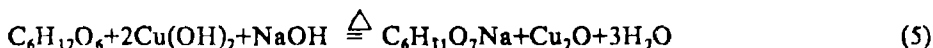
产生的 Br_2 由以下反应消耗:



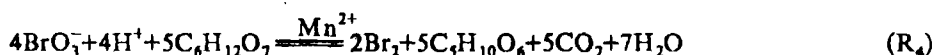
在有 Glu 存在时, 主要由 (R_2) 反应消耗 Br_2 。

增加酸度可使 BrO_3^- 的氧化性增强, 同时也可加速反应 (R_1) , 当酸度很高时, (R_1) 反应很

快进行, Glu 迅速转化为葡萄糖酸(以 Gla 表示), 此时观察到的振荡反应实际上为 Glu-BZ 体系的振荡反应, 溶液中观察到气泡产生, 说明存在脱羧反应, 为此先由以下反应制备 Gla:



过滤除去 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 及 Cu_2O 沉淀, 酸化得到 Gla. 用 Gla 代替 Glu 进行上述振荡试验, 发现 Gla-BZ 体系经过一诱导期后也可产生振荡, 振荡波形与图 1 (a) 的振荡波形很相似, 振荡时有大量气泡产生, 可认为 OA 振荡就是 Gla-BZ 体系的振荡. 如考虑脱去一个羧基, 则体系反应为:

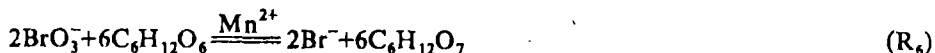


产生的 Br_2 主要由 (R_3) 消耗, 总反应为 $(\text{R}_4 + 2\text{R}_3)$:



从反应式可见, 振荡反应中 H^+ 被消耗, 使酸度降低, 可说明在 OA 振荡波形中, 振荡周期随时间逐渐增长的原因.

当酸度较低时, (R_1) 反应较慢, 故此时的振荡主要是 Glu-BZ 体系的振荡, 在这种条件下, 振荡时观察不到气泡的产生, 说明不存在脱羧反应, 由于 (R_1) 反应产生的 Br_2 主要由 (R_2) 反应消耗, 故总反应为 $(\text{R}_1 + \text{R}_2)$:



从反应式可见, 方程式二边不出现 H^+ , 但由于 Glu 的醛基转化为 Gla 的羧基, 故溶液中酸度增大, 所以根据酸度对振荡周期的影响 (3), 随着的反应的进行, 酸度增大, 振荡周期逐渐缩短, 振幅逐渐减小.

三. 结论 在 Glu-BZ 体系中, 随着酸度的改变, 可产生一系列复杂的振荡现象, 在一定的浓度范围内可产生连续振荡, 如图 1(c). 区域(I)的振荡与酸度较低 $([\text{H}_2\text{SO}_4]_0 < 0.074 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})$ 时的振荡 (OB) 相似, 振荡时不发生脱羧反应, 这一振荡对应于 Glu-BZ 体系的振荡, 振荡时 Glu 被氧化为 Gla. 区域 (III) 的振荡与酸度较高时 $([\text{H}_2\text{SO}_4]_0 > 0.36 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})$ 的振荡 (OA) 相似, 振荡时有气泡产生, 这一振荡对应于 Gla-BZ 体系的振荡, 振荡时存在脱羧反应. 当酸度改变时, 对 BrO_3^- 氧化 Glu 的反应速度起重要的影响, 从而导致 Glu-BZ 体系的复杂振荡现象.

参 考 文 献

- [1] Field, R. J., Koros, E., Noyes, R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8649 (1972).
- [2] 李和兴、许海涵, 物理化学学报, **4**, 554 (1984).
- [3] Helweil, E. J., Henchman, M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3698 (1979).
- [4] 李和兴等, 自然杂志, **11**, 77 (1988).
- [5] Kaner, R. J., Epstein, I. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4073 (1978).
- [6] Field, R. J., Burger, M., *Oscillating and Travelling Waves in Chemical System*.
Wiley-Interscience, New York, 1984.

COMPLEX OSCILLATION IN THE GLUCOSE-BZ SYSTEM INDUCED BY THE CHANGE OF ACIDITY

Li Hexing

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

Changing the concentration of sulfuric acid in glucose-KBrO₃-acetone-MnSO₄-H₂SO₄ system induces a series of complex oscillating phenomena. There are two different kinds oscillating waves (OA and OB) which appear when the concentration of sulfuric acid is over 0.36 mol · l⁻¹ or below 0.074 mol · l⁻¹. When the concentration of sulfuric acid is in the range of 0.074 mol · l⁻¹ to 0.36 mol · l⁻¹, the subsequent oscillating waves divided by the transient area could be observed. Experiments show that oscillation in area(I) is OB and in area (III) is OA. The relationship between the induction period, oscillating period and the transient period with the concentration of sulfuric acid are obtained and the mechanism of effects of acidity on the oscillating reaction are discussed.

Keywords: Belousov-Zhabotinsky(B-Z) reaction glucose(Glu) oscillating period(t_p)
induction period(t_u)