

107-110

20

第20卷 第3期
1992年8月西北农业大学学报
Acta Univ. Agric. Boreali-occidentalisVol.20 No.3
Aug. 1992果糖- BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 -丙酮
体系的振荡反应原春兰¹ 李宗孝¹ 冯贵颖²

(1 宝鸡师范学院化学系, 陕西宝鸡·721007)

(2 西北农业大学基础课部, 陕西杨陵·712100)

Q532.3

摘 要 对果糖- BrO_3^- - H_2SO_4 -丙酮体系在 Mn^{2+} 催化下的振荡反应动力学及其机理, 以及各种因素对振荡反应的影响作了实验研究, 得到了振荡反应诱导期 t_{in} 及振荡周期 t_p 与各反应物浓度间的关系式。

关键词 果糖、振荡反应、反应机理

中图分类号 S621.251、O629.112

Rastogi 等^[1]报道了果糖等 8 种有机底物在丙酮存在下的振荡行为, Sevcik 等^[2]又报道了在 N_2 流通入的情况下果糖等 9 种糖类有机物所发生的振荡反应, 从而证实了丙酮的主要作用是消耗过多的 Br_2 。迄今, 以果糖(用 Fru 表示)- BrO_3^- - Mn^{2+} - H_2SO_4 -丙酮(用 Act 表示)为体系的 B-Z 反应的详细研究未见报道。本文采用电势法和分光光度法对此体系进行了较为详细的研究, 探讨了本体系可能的反应过程以及各种因素对振荡反应的影响。

1 实验方法

1.1 试剂

实验所用试剂除果糖为生化试剂外其余均为分析纯, 溶液用去离子水配制。

1.2 仪器

7230 型分光光度计, Super 计算机, DXY-1100 Plotter 绘图仪, PXS-215 型离子计, XWC 自动平衡记录仪, 501 型超级恒温槽。

1.3 测量

分光光度法 实验在恒温 $30 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 下进行, 采用自制恒温夹套的 7230 型分光光度计测定其吸光率的变化, 特征吸收波长 $\lambda = 485 \text{ nm}$ 。按 H_2O 、 H_2SO_4 、Fru、Act、 Mn^{2+} 和 BrO_3^- 的顺序依次将事先配好的溶液加入, 以 BrO_3^- 滴加一半开始计时, 以 5 s 的间隔时间自动记录, 所得数据用 Super 计算机外联 DXY-1100 Plotter 绘图仪处理, 得到振荡波形如图 1。

电位法 反应在超级恒温槽恒温玻璃反应器中进行, 总体积 50 cm^3 , 反应温度为 $30 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 。按上法的溶液加入顺序, 用 PXS-215 型离子计, 以 217 型双液接甘汞电极作参比, 采用 213 型铂电极测定 E 来反映 $(\text{Mn(III)}/\text{Mn(II)})$ 的变化, 外接 XWC 自动平衡记录仪记录 $E \sim t$ 曲线。由于我们的主要目的是考察与振荡有关的时间因素变

文稿收到日期: 1991-09-25。

化, 所以 E 采用任意单位。

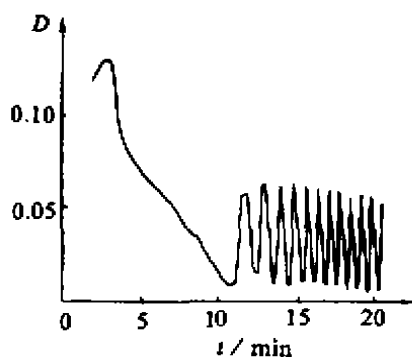


图 1 $\lambda = 485 \text{ nm}$ 处的振荡波形

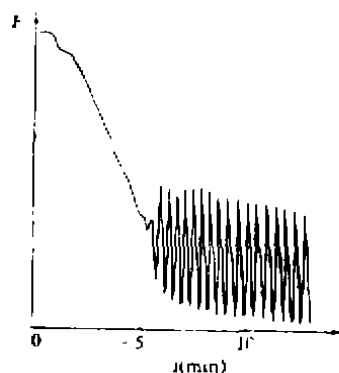


图 2 电势法得到的振荡曲线

$$[\text{Fru}]_0 = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}; [\text{BrO}_3^-]_0 = 0.040 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}; [\text{Mn}^{2+}]_0 = 0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3};$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0.36 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}; [\text{Act}]_0 = 0.27 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}; V = 50 \text{ cm}^3; T = 303 \text{ K}$$

选择与图 1 相同的浓度条件, 得典型振荡波形如图 2。

2 结果与讨论

2.1 振荡现象

实验表明, $\text{Fru}-\text{BrO}_3^--\text{Mn}^{2+}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{Act}$ 体系在表 1 所示的浓度范围能发生连续振荡。

表 1 振荡体系中反应物的浓度范围

				$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
$[\text{Fru}]_0$	$[\text{BrO}_3^-]_0$	$[\text{Mn}^{2+}]_0$	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$	$[\text{Act}]_0$
0.015~0.23	0.040	0.02	0.36	0.27
0.100	$8 \times 10^{-3} \sim 0.064$	0.02	0.36	0.27
0.100	0.040	$2 \times 10^{-3} \sim 0.060$	0.36	0.27
0.100	0.040	0.02	0.036~2.34	0.27
0.100	0.040	0.02	0.36	0.031~3.42

由图 1 和图 2 可见, 体系随时间的延长, 周期逐渐加大, 为阻尼振荡。振荡反应开始前溶液为粉红色, 以后溶液逐渐褪色向无色转化, 整个振荡过程溶液始终在无色与粉红色之间交替变化。振荡可维持 90 min。

振荡结束后, 分别加入 Fru, Act, H_2SO_4 及 Mn^{2+} , 体系均无变化, 但加入 BrO_3^- , 体系重新开始振荡, 说明体系的振荡寿命主要由 $[\text{BrO}_3^-]$ 决定。

2.2 一些因素对振荡反应的影响

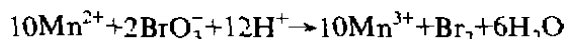
Cl^- 的影响 Cl^- 对振荡反应有抑制作用, 初始加 $8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Cl^- 可完全抑制振荡, Cl^- 是通过竞争 HBrO_2 而抑制振荡反应的。

温度的影响 升高温度可加速振荡反应, 缩短反应诱导期 t_{in} 及振荡周期 t_p , 如表 2, 在 298~318 K 的浓度范围内以 $-\ln(t_{in}/s)$ 及 $-\ln(t_p/s)$ 分别对 $1/T$ 作图^[3], 根据直线的斜率及阿累尼马斯公式, 求得体系在诱导期及振荡周期中反应的表现活化能分别是

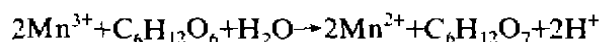
$20.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $31.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.3 各种反应物的作用及影响

Mn^{2+} 的影响 如果将体系的加料顺序改为 H_2O , H_2SO_4 , Fru, Act 而不加 Mn^{2+} , 则反应液不出现粉红色, 亦即无 Br_2 生成, 不发生振荡。可见积累 Br_2 必须以 Mn^{2+} 参加为前提, 因而可能存在下述反应

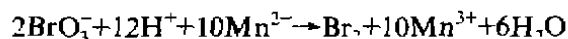


果糖的作用 增加 $[\text{Fru}]_0$ 可缩短诱导期及振荡周期, 由表 1 可知, $[\text{Fru}]_0$ 也存在上、下限。在图 1 体系中, 如不加 Fru, 则观察不到振荡现象, 此时溶液呈粉红色, 说明催化剂处于高价氧化态 Mn(III) ⁽⁴⁾, 如加入一些还原性物质使反应中产生的 Mn(III) 还原, 此时又可出现振荡反应, 所以 Fru 在振荡反应中的主要作用是还原催化剂使其再生, 其还原机理为



当 $[\text{Fru}]_0$ 太大时, 由于还原能力太强, 一旦 Mn(III) 产生即被还原, 此时体系中不能积累足够的 Mn(III) , 也可抑制振荡, 故 $[\text{Fru}]_0$ 存在上限。

丙酮的作用及影响 在初始体系中, 加入 Act 可增加诱导期, 而当丙酮浓度增至 $3.57 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 则观察不到振荡行为, 说明丙酮的主要作用是消耗 Br_2 , 其机理为



2.4 反应物浓度对 t_{in} 及 t_p 的影响

反应物浓度对振荡反应的影响主要表现在对振荡反应诱导期 t_{in} 及振荡周期 t_p 的影响。我们采用第 2~3 峰间的数据来作为振荡周期, 以这些参数的对数分别对各反应物不同起始浓度的对数, 即以 $\ln(t_{in}/s)$ 或 $\ln(t_p/s) \sim \ln(c/c_0)$ 作图 ⁽⁵⁾, 则得到各反应物浓度与各参数之间的定量关系为:

$$t_{in} \propto [\text{Fru}]_0^{-2.0} \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]_0^{0.86} \cdot [\text{BrO}_3^-]_0 \cdot [\text{Act}]_0^{0.73}$$

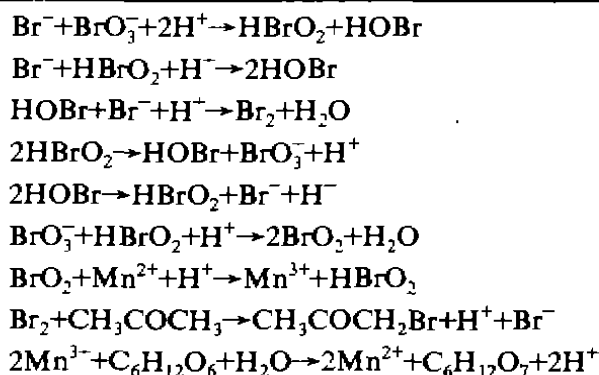
$$t_p \propto [\text{Fru}]_0^{-0.76} \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]_0^{0.47} \cdot [\text{BrO}_3^-]_0^{0.74} \cdot [\text{Act}]_0^{-1.01}$$

其中 BrO_3^- 与其他反应物不同, 它对诱导期的影响呈现函数关系。

3 振荡反应的控制机理

在 $\text{Fru}-\text{BrO}_3^--\text{H}_2\text{SO}_4-\text{Mn}^{2+}-\text{Act}$ 体系的振荡过程中, 加入少量的 Br^- 或 Br_2 均可抑制振荡反应, 加入 Br^- 或 Br_2 的量越多, 则抑制时间越长, 但加入 BrO_3^- 又很快能使振荡反应开始。在图 2 体系的振荡过程中加入 AgNO_3 以除去体系中的 Br^- , 振荡同样可以抑制。说明振荡过程中 $[\text{Br}^-]$ 及 $[\text{Br}_2]$ 均需维持在一定浓度范围, 超出浓度范围, 将抑制振荡。

Field ⁽⁶⁾ 等人通过系统研究草酸-Act- $\text{Ce}^{3+}-\text{BrO}_3^--\text{H}_2\text{SO}_4$ 体系的振荡反应, 提出了 Br_2 -水解控制模型。根据本文结果, 在 $\text{Fru}-\text{BrO}_3^--\text{Mn}^{2+}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{Act}$ 体系的振荡反应中, 一般因素如反应活化能, 丙酮, Br^- 和 Br_2 在振荡反应中的作用均与上述振荡反应相似, 因此可以用 Br_2 -水解控制模型解释该体系的振荡反应。因而它的机理为:



参 考 文 献

- 1 Rastogi R P, Yadava R D, Singh S, *et al* New bromate-driven oscillators containing mixed organic substrates. *Indian J Chem Sect A*. 1985, 24A(1), 43~44
- 2 Sevcik P, Adamcikova L The oscillating Belousov-Zhabotinsky type reaction with saccharides. *J Phys Chem*, 1985, 89(24), 5178~5179
- 3 赵学庄, 张一宝. 以邻菲罗啉亚铁离子为催化剂的Belousov-Zhabotinskii反应的研究. *催化学报*. 1984, 5(1), 69
- 4 李和兴. GA-BrO₃⁻-H₂SO₄-Mn²⁺体系的复杂振荡反应的研究. *物理化学学报*, 1989, 5(5), 597
- 5 赵莲青, 陈治融. 锰离子催化B-Z反应的E~t图及浓度曲线. *高等学校化学学报*, 1988, 9(3), 256
- 6 Field R J, Boyd P M. Bromine-hydrolysis control in the cerium ion-bromate ion-oxalic acid-acetone Belousov-Zhabotinskii oscillator. *J Phys Chem.*, 1985, 89(17), 3704~3714

A Study on Chemical Oscillation in Fructose-BrO₃⁻-Mn²⁺-H₂SO₄-Acetone System

Yuan Chunlan¹ Li Zongxiao¹ Feng Guiying²

(¹Chemistry Department of Baoji Normal College, Baoji, 721007)

(²Northwestern Agricultural University, Yangling Shaanxi 712100)

Abstract An oscillation reaction dynamics and its mechanism of fructose-BrO₃⁻-H₂SO₄-acetone in the presence of Mn²⁺ as catalyst and its effects of many factors on the oscillation reaction were studied experimentally in this paper. As a result, an equation was obtained among the induced period t_{in} of oscillation reaction and oscillation cycles t_p and the concentration of each reaction substance.

Key words fructose, oscillation reaction, reaction mechanism