

BrO₃⁻ - SO₃²⁻ - H⁺ - KMnO₄ 系 pH 振荡反应

刘治建 蔡遵生 宁宇 李艳妮 王贵昌 赵学庄

(南开大学化学系, 天津 300071)

摘要 在 BrO₃⁻ - SO₃²⁻ - H⁺ - KMnO₄ 振荡体系的基础上, 通过改变反应参数, 研究了对体系振荡现象的影响, 发现了一些新的现象, 如颜色的振荡, 无沉淀的高 pH 值稳态及沉淀的生成等, 并结合我们的实验对现象进行了解释, 对前人提出的机理进行了改进, 在此基础上绘制了 KMnO₄ 的浓度对 CSTR 的总流量的相图 ([KMnO₄]-K_T)

关键词: pH 振荡, BrO₃⁻, 反应机理, 相图

自从发现了有些含硫体系的 pH 值在反应中有大幅振荡以来^[1], 人们又发现了许多其它 pH 振荡体系^[2], 从而组成了 pH 振荡器的大家族. pH 振荡体系的共同特征是, 反应体系中存在着生成 H⁺ 的自催化过程和 H⁺ 的消耗过程, 我们把前一个过程叫做 H⁺ 的正反馈过程, 后一个过程叫做 H⁺ 负反馈过程, 并可以根据这一规律来设计新的 pH 振荡体系^[2-3]. 近来人们在 pH 振荡体系当中引入了两个可以引起 H⁺ 负反馈的新物种, 使体系出现混沌行为^[4-6]. 尽管在众多的 pH 振荡体系研究的报导当中, 人们主要集中在对它的基础动力学行为的研究, 但是, 随着人们对它认识的逐渐深入, pH 振荡已经被用来控制药物在身体系统当中的传递^[7-9], 用在控制聚合氢系统激发肌肉组织有规律运动的中介物质^[10]中.

对于 BrO₃⁻ - SO₃²⁻ - H⁺ (BSH) 封闭体系, 人们发现它有时钟反应的动力学行为, 而在连续流动搅拌的反应器中 (CSTR), 由于存在 H⁺ 的自催化过程而使体系存在双稳态等非线性动力学行为^[11]. 当体系中存在适当的 H⁺ 负反馈剂时, 如 Fe(CN)₆³⁻^[12]、CaCO₃^[13] 等, 体系就能够呈现大振幅的 pH 振荡反应, 人们已经对其反应机理进行了深入的研究. 通过 Hanazaki 和 Rabai^[11] 的深入系统研究, 发现对于 BSH 反应只要存在合适的 H⁺ 反馈剂, 系统就能呈现振荡现象. 据此, Mn²⁺、KMnO₄ 均可作为反馈

剂, 使其呈现很好的 pH 振荡. 本文对 BrO₃⁻ - SO₃²⁻ - H⁺ - KMnO₄^[14] 反应体系的反应机理进行研究, 提出改进的模型, 并绘制 [KMnO₄] 对 CSTR 总流量 (K_T) 的相图^[12].

1 实验部分

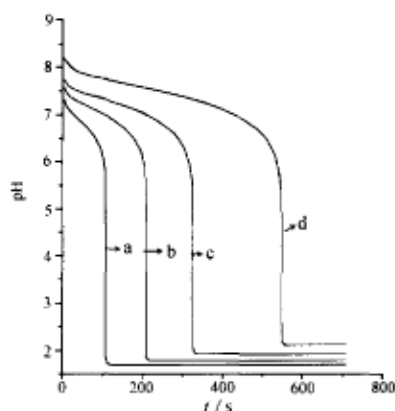
所有试剂均为分析纯, 蒸馏水为二次去离子水, 用 I₂ 滴定法来标定 Na₂SO₃ 的纯度和 HClO₄ 的摩尔数, Na₂SO₃ 溶液要新鲜配制且用 N₂ 饱和 (以消除氧气的存在对体系的影响).

CSTR 反应器的体积为 21 mL, 用带有玻璃夹套的反应器通过超级恒温槽控制温度波动 (± 0.1°C), 812 型电磁搅拌器使反应液充分混合 (> 600 rpm), NaBrO₃ 和 HClO₄ 的混合液、KMnO₄ 溶液、Na₂SO₃ 溶液分别从三个口等流量进入反应器, 由微机在线控制 Ismatec 蠕动泵控制流速, 并以 217 型甘汞电极为参比电极、231 型玻璃电极为工作电极测定溶液的 pH 变化, 反应中体系的电极信号通过 A/D 转化板由计算机采集数据.

2 结果与讨论

2.1 BSH 封闭体系的研究

体系中 pH 值用 HClO₄ 调节, 当 [H⁺] 很低即几乎没有 H⁺ 存在时, 反应过程中体系的 pH 基本没有什么变化, 所以 H⁺ 在振荡反应中起重要的作用. 当

图1 体系中 H^+ 的浓度对诱导期的影响Fig. 1 Experimental curves of the dependence of induction period on $[\text{H}^+]$

$[\text{H}^+]_a = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}^+]_b = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $[\text{H}^+]_c = 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}^+]_d = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

过量的 BrO_3^- 和 $\text{SO}_3^{2-} - \text{H}^+$ 混合液反应时, 如果没有酸碱缓冲溶液的存在, 体系在诱导期结束后表现出大的 pH 突跃现象, pH 将从 8 突跃到 3 (此时体系中的 SO_3^{2-} 已经完全被氧化为 SO_4^{2-}). 同时, 因为体系中不存在 H^+ 的负反馈过程, 当体系中的 SO_3^{2-} 反应完以后, 体系中的 pH 基本保持不变. 此时该体系已进入 pH 振荡所需的 H^+ 的自催化过程, 即反应中随着 $[\text{H}^+]$ 的增大反应越来越快. 当体系中 $[\text{H}^+]$ 对反应诱导期产生影响时, 发现反应的诱导期随 $[\text{H}^+]$ 的增加而变短. 图 1 中给出在固定 $[\text{NaBrO}_3] = 0.065 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, 得到的反应诱导期长度与 $[\text{H}^+]$ 的关系^[12]; 反应体积为 40 mL, 温度为 40℃.

2.2 $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{H}^+ - \text{KMnO}_4$ 反应的振荡现象

本体系是 Noriaki Okazaki 于 1999 年提出的新的振荡反应^[14]. 在开放体系 (CSTR) 中, 当 $[\text{BrO}_3^-] = 120 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{SO}_3^{2-}] = 118 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}^+] = 16.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{KMnO}_4] = 2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应物在反应器中的停留时间为 7.77 min 时, 可以产生明显的大振幅的 pH 振荡现象, 我们采用 $[\text{BrO}_3^-] = 150 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 停留时间为 10.00 min, 温度恒定为 $45.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 得到很规则的 pH 振荡现象 (图 2). 并且还发现体系中存在颜色的振荡, pH 高时, 体系呈现浅黄色; pH 低时, 体系无色, 而且在一定浓度范围内有沉淀生成, 这些现象将在下面具体讨论.

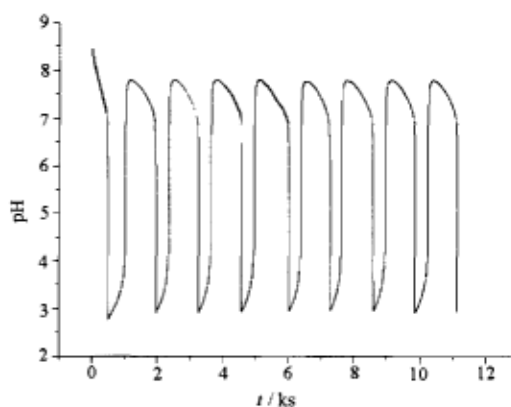


图2 体系中的 pH 振荡现象

Fig. 2 pH oscillations

$[\text{BrO}_3^-] = 150 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{SO}_3^{2-}] = 118 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $[\text{H}^+] = 16.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{KMnO}_4] = 2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 45°C , residence time = 10.00 min

2.3 改变反应参数对体系振荡现象的影响

2.3.1 总流量对体系振荡的影响

体系中反应物浓度为 $[\text{NaBrO}_3] = 0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{HClO}_4] = 0.0165 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 0.118 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{KMnO}_4] = 0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 调节总流量, 可产生振幅和周期不同的振荡现象, 但它们的电位所在位置几乎相同. 从图 3 可见, 总流量改变对振荡曲线高 pH 段 (ab) 有很明显的影响, 而对低 pH 段 (cd) 几乎没有影响 (图 4 中各次实验的平均 cd 段的长度为 $372 \pm 8 \text{ s}$). 因此可以用振荡周期的长度来代表 ab 段长度对 K_f 作图 (图 4). 从图 4 可发现, 体系的振荡周期在 $K_f = 3.15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 左右出现一个最大值, 其原因将在下文讨论.

2.3.2 $[\text{KMnO}_4]$ 对振荡的影响

当体系固定为 $[\text{NaBrO}_3] = 0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{HClO}_4] = 0.0165 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 0.118 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_f = 2.7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 只改变 $[\text{KMnO}_4]$, 体系振荡现象变化见图 5. 从图可以看出, $[\text{KMnO}_4]$ 越低, 体系中 H^+ 的负反馈所用的时间 (cd 段) 就会越长, 而 H^+ 的自催化步骤所用的时间 (ab 段) 越短. 这是因为 $[\text{KMnO}_4]$ 对生成 $\text{MnO}(\text{OH})^+$ 有一定的影响, $[\text{KMnO}_4]$ 越高, 生成的 $[\text{MnO}(\text{OH})^+]$ 就会相应地增加, 所以相应的 H^+ 的负反馈就会加快, 详细讨论见下文. $[\text{KMnO}_4]$ 对体系处于低 pH 和高 pH 阶段的影响如图 6.

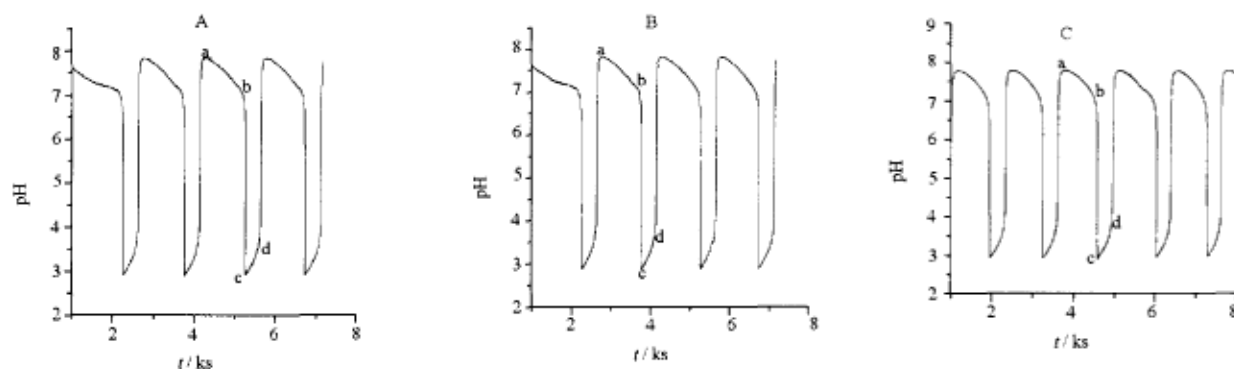


图3 几种不同流量下的 pH 振荡现象

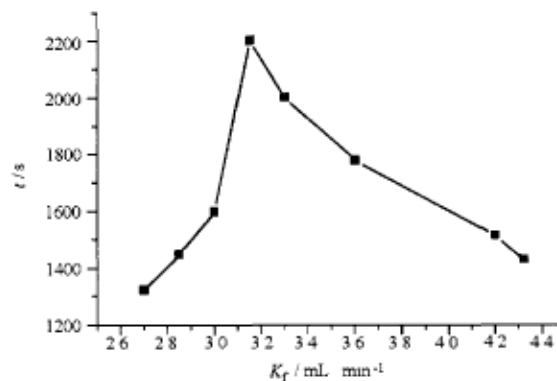
Fig. 3 Curves of pH oscillations at different flow rates [K_f]A) $K_f = 3.9 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; B) $K_f = 3.15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; C) $K_f = 2.7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 

图4 pH 振荡周期随流量的变化关系

Fig. 4 Curves of pH oscillating period vs flow rate (K_f)

2.4 体系相图的研究

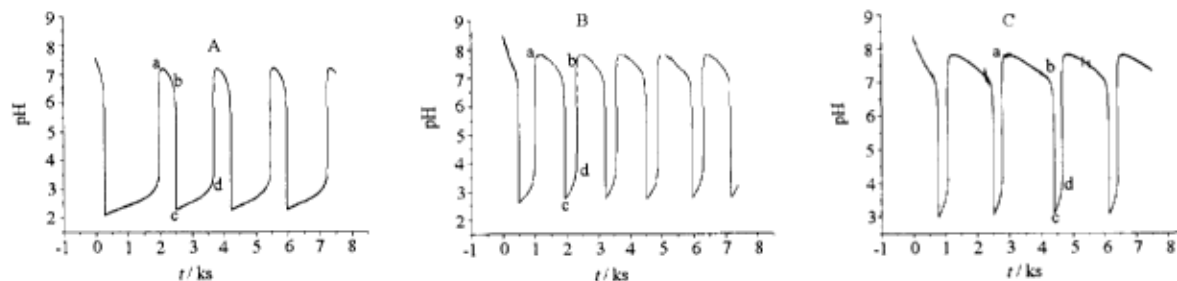
固定其他条件,只考察 K_f 和 $[\text{KMnO}_4]$ 对振荡反应的影响,发现 $[\text{KMnO}_4]$ 超过 $4.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,体系将不再出现振荡现象,而是生成了黑色的 MnO_2 沉淀,而当浓度低于 $4.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,体系在一定的总流量下就能呈现出一些非线性动力学行为.体系的相图具体制作如下述.

(1) 固定 $[\text{KMnO}_4]$ 在某一个值,通过改变 CSTR 进样流量,找出体系在此 $[\text{KMnO}_4]$ 上的振荡区、稳态区、不规则振荡区以及沉淀区.

(2) 改变 $[\text{KMnO}_4]$,重复(1)的操作.

(3) 通过一系列实验做出 $[\text{KMnO}_4]$ - K_f 的相图,如图 7,其中图 7(B)为图 7(A)区域 b 的放大.

从相图我们可以看出,在整个流量范围之内,如果高锰酸钾的浓度合适,体系就能呈现多种非线性动力学行为,表现出规则振荡、不规则振荡、高 pH 稳态和低 pH 稳态.而在其它反应参数不变,但高锰酸钾的浓度超过 $4.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,体系中不再存在振荡现象.这是因为体系中的 $\text{MnO}(\text{OH})^+$ 以 MnO_2 的形式存在,而失去了它的催化活性.在 d 区,溶液呈现浅黄色,在 c 区,溶液存在着颜色的振荡现象,由高 pH 时的浅黄色变为低 pH 时的无色,在振荡不规则区颜色很浅,振荡的振幅变化没有规律,先小振幅,随着反应的进行,变为大振幅的复杂振荡现象,或大小振幅混杂的振荡现象,在 a 区溶液呈无色.至于在 b 区域,究竟是何种不规则振荡还有待进一步的研究.

图5 几种不同 $[\text{KMnO}_4]$ 浓度下的 pH 振荡现象Fig. 5 Curves of pH oscillations at different concentrations of $[\text{KMnO}_4]$ A) $[\text{KMnO}_4] = 1.35 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; B) $[\text{KMnO}_4] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; C) $[\text{KMnO}_4] = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

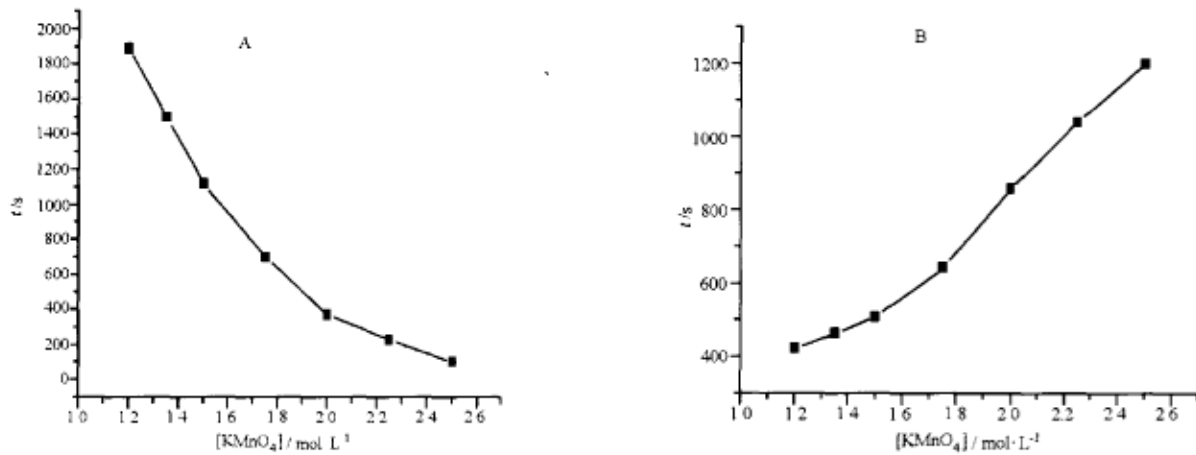
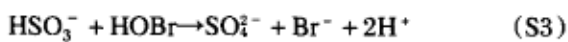
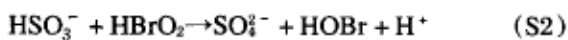
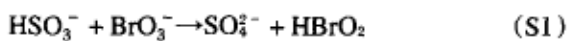


图6 [KMnO₄]对体系处于低 pH 段(cd)的时间影响(A)和对体系处于高 pH 段(ab)时间的影响(B)
Fig. 6 [KMnO₄] dependences of the resistance time at low pH (cd) (A) and at high pH (ab) (B)

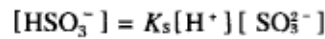
2.5 体系反应机理的进一步的改进

虽然 Noriaki Okazaki 根据他们的试验结果提出了该体系的反应机理,但通过我们的试验,又发现了一些新的现象,如颜色的振荡,一定条件下体系中沉淀的生成等.这些新现象是原有机理无法解释的.我们认为在本实验条件下,该体系是按一个更完善的机理反应的,具体表述如下.

(a)反应开始阶段由 H⁺引发的过程,即 HSO₃⁻ 反应过程:

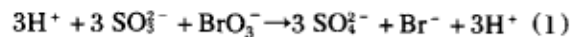


反应(SE)被认为是快速平衡步骤^[11]:



K_s是快速平衡反应(SE)的平衡常数,在 35℃ 下, K_s ≈ 9.9 × 10⁶ mol⁻¹ · L.

由于反应开始阶段 [SO₃²⁻] 远远大于 [H⁺],又由于 K_s 很大,只要体系中有 SO₃²⁻,则体系中的 H⁺ 主要以 HSO₃⁻ 的形式存在,所以 [H⁺] ≈ 0,且 K_s >> K_D (K_D 见下文),这时 [H₂SO₃] ≈ 0,反应主要按式(1)进行,过程中 [H⁺] 不变化,构成了体系的诱导期.总反应如下:



随着反应的进行,体系中的 SO₃²⁻ 通过反应(S1) - (S3) 逐渐变少,则平衡反应(DE)开始进行.

(b)H⁺的自催化过程:

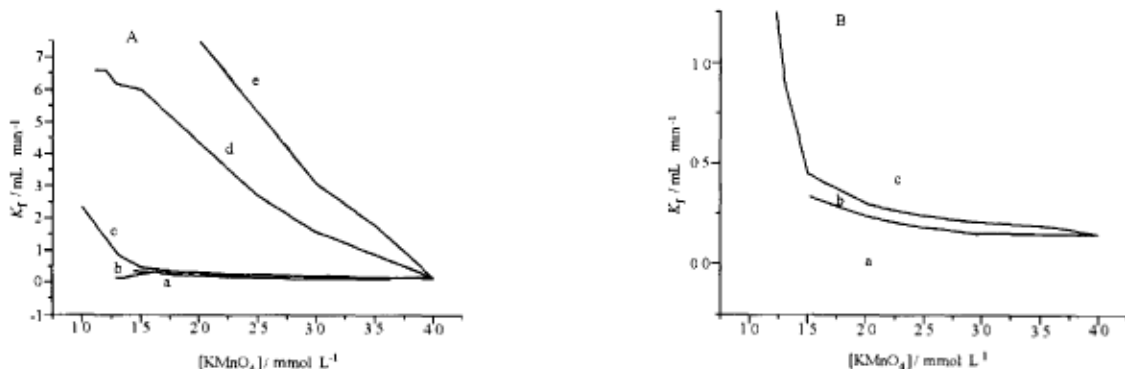
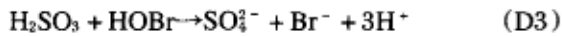
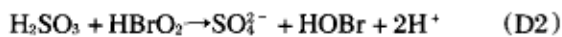
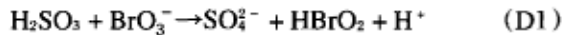


图7 体系的[KMnO₄]-K_t的相图

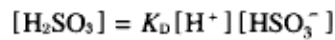
Fig. 7 Phase diagram of [KMnO₄]-K_t, (B) was the magnification of the b area of (A)

a) low pH steady state, b) irregular oscillation, c) oscillation, d) high pH steady state, e) MnO₂ sedimentation

The experimental conditions are [BrO₃⁻] = 120 mmol · L⁻¹, [SO₃²⁻] = 118 mmol · L⁻¹, [H⁺] = 16.5 mmol · L⁻¹, T = 45.0 ± 0.1℃

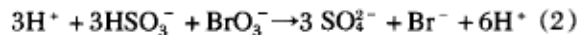


反应(D4)也被认为是快速平衡步骤^[11]:



K_D 为反应 DE 的平衡常数, 在 35°C 下, $K_D \approx 50 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$.

平衡反应(D4)开始进行以后, 体系中 H^+ 、 HSO_3^- 、 H_2SO_3 共存, 而 H_2SO_3 与 BrO_3^- 的反应速率远远大于 HSO_3^- 与 BrO_3^- 的反应速率^[11], 体系中的硫的化合物将很快被氧化, 且提供 H^+ , 其总反应是:

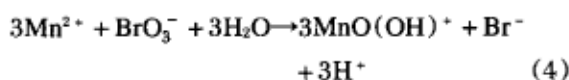
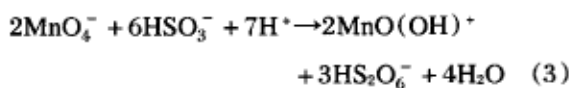


如果没有 H^+ , 则反应(2)将不会进行, 但一旦反应, 则体系中的 $[\text{H}^+]$ 将会成倍地增加, 构成体系的 H^+ 的自催化过程, 使体系在适当的情况下构成 pH 振荡现象. 若开始时 $[\text{H}^+]$ 大, 则体系中相应的 $[\text{H}_2\text{SO}_3]$ 就会变大, 即 $[\text{H}^+]$ 大将加快 H^+ 的自催化的进行, 体系反应的诱导期就相应的变短, 所以在整个反应过程中 $[\text{H}^+]$ 随反应的进行不断增大(由反应初期的 $\text{pH} = 7.5$ 降到 3.0 左右).

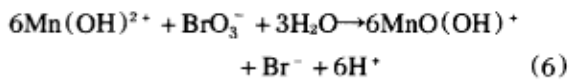
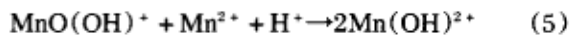
由于 H^+ 的自催化过程取决于 HSO_3^- 的质子化而反应(D4)只是相对较快而已, 当 CSTR 中流量改变(但 $K_f < 3.15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)时, 较大流量使通过反应(D4)产生的 H_2SO_3 量下降, 从而使得图 3 中体系处于高 pH(ab 段)的时间增长, 即在图 4 中表现为 pH 振荡周期随流量而增长.

对于 $K_f > 3.15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 流量的增加主要影响 $\text{MnO}(\text{OH})^+$ 的生成. 由于 $\text{MnO}(\text{OH})^+$ 的生成消耗 HSO_3^- (反应 3), 所以这是与 H^+ 的自催化过程(2)相竞争的过程. 我们在分析总流量对振荡的影响时发现, 当 $K_f > 3.15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时振荡周期变短. 这可以理解为反应(3)相对不易进行而使反应液中 $[\text{HSO}_3^-]$ 较高, 从而有利于 H^+ 的自催化过程发生, 使处于高 pH 的反应时间变短, 导致总的反应周期变短.

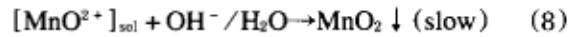
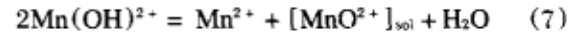
(c) $\text{MnO}(\text{OH})^+$ 的生成过程:



(d) $\text{MnO}(\text{OH})^+$ 的自催化过程:

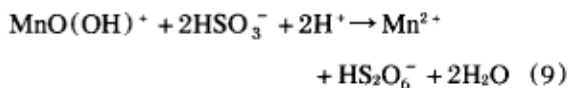


(e) MnO_2 沉淀生成的催化过程:



其中 $[\text{MnO}^{2+}]_{\text{sol}}$ 为可溶性的 $[\text{MnO}^{2+}]$

(f) H^+ 的负反馈过程:



本机理的最大的特点是我们综合了 MnO_2 的沉淀和 $\text{MnO}(\text{OH})^+$ 的自催化过程, 从而更好地解释了体系的一些现象(颜色的变化和沉淀的生成). 此外, 从以上的振荡现象可以看出, 体系的振荡曲线和以前我们见到的振荡曲线不一样, 主要是体系中高 pH 态和低 pH 态能够明显地分离, 并且他们之间的过渡非常明显. 还可以通过改变反应参数来控制反应体系处于高 pH 态和低 pH 态的时间, 如前面我们通过改变 K_f 和 $[\text{KMnO}_4]$ 都可以影响处于高 pH 态和低 pH 态的时间. 据此我们认为, 高 pH 态主要进行的是反应(1), 并通过(2)使 $[\text{H}^+]$ 逐渐变大, 最后突跃至低 pH 态; 而低 pH 态主要进行的是反应(3)和少量的(4), 并通过 $\text{MnO}(\text{OH})^+$ 的自催化过程和 H^+ 的负反馈过程而使低 pH 态过渡到高 pH 态. 当 $[\text{KMnO}_4]$ 改变时, 由于反应(3)和反应(D4)对 HSO_3^- 的竞争, 即 $[\text{KMnO}_4]$ 越高则反应(3)消耗的 HSO_3^- 就越多, 使相应的 $\text{MnO}(\text{OH})^+$ 浓度变大, 导致 $\text{MnO}(\text{OH})^+$ 的自催化过程变快, 从而使 H^+ 的负反馈步骤反应时间相应的变短. 这使参加(D4)的 HSO_3^- 就越少, 导致 H^+ 的自催化过程时间变长, 即反应(D4)变慢. 从而使处于高 pH 的反应时间随 KMnO_4 的浓度增加而变长, 而处于低 pH 的时间时, 随 KMnO_4 的浓度增加而变短, 如图 6. 体系中沉淀的生成则由反应(7)、(8)决定, 当 KMnO_4 的浓度大时, 由反应(3)生成的 $\text{MnO}(\text{OH})^+$ 的浓度就相应增加, 有利于反应(7)、(8)的进行, 即 $[\text{KMnO}_4]$ 变大导致了 $\text{MnO}(\text{OH})^+$ 以 MnO_2 沉淀的形式析出, 阻止了 H^+ 的负反馈步骤, 从而导致振荡的消失.

通过改变反应参数, 如 $[\text{KMnO}_4]$ 或 K_f , 发现该体系存在着颜色的变化. 反应液处于高 pH 值时,

溶液呈现浅黄色, 而当溶液处于低 pH 值时, 为无色. 我们通过对反应机理的分析, 及查看相关文献^[15]得出, 溶液呈现浅黄色是因为高 pH 值溶液中存在着大量的可溶性 Mn^{3+} (主要以 $\text{MnO}(\text{OH})^+$ 的形式存在), 这时 $[\text{H}^+]$ 很低, 溶液中 H^+ 的生成过程占主导地位, 而反应 (9) 进行得很微弱, 所以溶液当中 $[\text{MnO}(\text{OH})^+]$ 较高而呈现浅黄色. 而在低 pH 时, 由于 H^+ 比较多, 从而使 $\text{MnO}(\text{OH})^+$ 主要参与了 H^+ 的负反馈反应 (9), 使溶液当中 $[\text{MnO}(\text{OH})^+]$ 很小, 从而使溶液呈现无色. 反应 (7)、(8) 为沉淀生成步骤, 而沉淀的生成将会导致振荡现象的消失, 从而进一步说明了 $\text{MnO}(\text{OH})^+$ 在该体系当中的催化活性. 要保持体系的振荡, $\text{MnO}(\text{OH})^+$ 的存在是很重要的. 而在一些 KMnO_4 参加的振荡体系当中, 为了维持 Mn^{3+} 的反应活性, 一般都加入适当的缓冲剂使溶液的 pH 在 3~4 之间, 例如最常用的缓冲剂 H_3PO_4 ^[15]. 此外, 在本体系当中, 我们还通过对流量的控制来控制溶液当中 $\text{MnO}(\text{OH})^+$ 的稳定性, 当 KMnO_4 的浓度变大时, 流量达到一定数值时, 体系中的 $\text{MnO}(\text{OH})^+$ 就会失稳以沉淀的形式出现, 从而使体系不再出现振荡现象. 说明反应物的进样流量对 $\text{MnO}(\text{OH})^+$ 中间物的稳定性有一定的影响.

3 结论

我们在前人研究 $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{H}^+ - \text{KMnO}_4$ pH 振荡体系的基础上, 通过改变反应体系中的某些参数对一些现象进行了研究, 并对反应的机理进行了改进, 更好地解释了实验中的一些现象. 在动力学

研究中, 总流量经常被用来作为动力学系统的一个分叉参数, 当其改变时, 反应体系会进入不同的动力学状态, 在此基础上, 改变总流量和 $[\text{KMnO}_4]$ 绘制出了该体系的相图, 为这方面的基础研究工作提供了可靠数据. 对该体系中新出现的复杂振荡现象 (图 7 中 b 区), 我们正在研究之中, 关键是如何使它出现的区域扩大些, 以便得到更多可靠的数据供分析.

References

- Orban M, Epstein I R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*: 2302
- Rabai G, Orban M, Epstein I R. *Acc. Chem. Res.*, **1990**, *23*: 258
- Luo Y, Epstein I R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*: 1518
- Rabai G, Kaminaga A, Hanazaki I. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1996**, *18*: 2181
- Rabai G, Hanazaki I. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*: 15454
- Rabai G. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*: 7085
- Giannos S A, Dinh S M, Berner B. *Macromol. Rapid Commun.*, **1995**, *16*: 527
- Giannos S A, Dinh S M, Berner B. *J. Pharm. Sci.*, **1995**, *84*: 539
- Siegel R A, Zou X, Baker J P. *Proc. Int. Symp. Controlled Release Bioactive Mater.*, 1996, 23rd: 115
- Yoshida R, Ichijo H, Hakuta T, et al. *Macromol. Rapid Commun.*, **1995**, *16*: 305
- Rabai G, Hanazaki I. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*: 9912
- Eltzabeth E C, Luo Y, Orban M, et al. *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*: 2722
- Rabai G, Hanazaki I. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*: 10615
- Okazaki N, Rabai G, Hanazaki I. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*: 10915
- Orban M, Lengyel I, Epstein I R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*: 1978
- Orban M, Epstein I R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*: 8543

$\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{H}^+ - \text{KMnO}_4$ pH Oscillation Reaction

Liu Zhi-Jian Cai Zun-Sheng Ning Yu Li Yan-Ni Wang Gui-Chang Zhao Xue-Zhuang

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Based on the $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{H}^+ - \text{KMnO}_4$ pH oscillation system, the effect of changing the reaction parameters on the properties of the oscillation system was studied. Some new phenomena, such as the color oscillation of $\text{MnO}(\text{OH})^+$ and the appearance of MnO_2 precipitation were found. These phenomena by our modified reaction mechanism including an autocatalytic process of $\text{MnO}(\text{OH})^+$ were explained, and its phase diagram on the $[\text{KMnO}_4] - K_f$ plane was drawn (see Fig. 7).

Keywords: pH oscillation, BrO_3^- , Reaction mechanism, Phase diagram