

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه سوادکوه

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان:

بررسی اغتشاش برخی ترکیبات کمپلکس دهنده با مس بر
واکنش شیمیایی نوسانی

{ H_2O_2 -KSCN-NaOH- CuSO_4 }

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

استاد راهنما:

دکتر عبدالرئوف صمدی میدی

استاد مشاور:

دکتر سید ناصر عزیزی

نگارش:

کامبیز ابوالفضلی

۱۳۸۷ / ۷ / ۲۳

اسفند ۸۶

۱۰۲۳۷۵

تقدیم به:

وجود بزرگوار پدر مهربانم

وجود پر مهر مادر عزیزم

و

همسر با وفایم

تقدیر و تشکر:

با سپاس و استعانت از درگاه ایزد متعال فرصت را مغتنم شمرده و در انتهای این پروژه از زحمات جناب آقای دکتر عبدالرئوف صمدی میبیدی که سمت استاد راهنمای اینجانب را به عهده داشتند بی نهایت سپاسگذاری و تشکر می کنم .
از جناب آقای دکتر سید ناصر عزیزی که سمت استاد مشاور اینجانب را به عهده داشتند تقدیر و تشکر فراوان دارم.

از جناب آقای دکتر محمد رضا حاج محمدی و جناب آقای دکتر عباس اسلامی که به عنوان اساتید مدعو در جلسه دفاعیه حضور داشتند تشکر می کنم.
از جناب آقای دکتر رضا اوجانی که با سمت نماینده تحصیلات تکمیلی در جلسه دفاعیه حضور داشتند تشکر می کنم.

در پایان با سپاس و تشکر از تمام دوستان عزیزم که همواره همدل و همراه من بودند آرزوی سلامتی و بهروزی و توفیق روز افزون در تمام مراحل زندگی را برایشان دارم .

کامبیز ابوالفضلی

اسفند ۱۳۸۶

چکیده

واکنش های نوسانی نمونه هایی از پدیده های غیر خطی هستند. این نوع واکنش ها بسیار پیچیده بوده و از واکنش دهنده ها، کاتالیزورها و نیز تعداد زیادی حد واسط تشکیل می شوند. در طی چنین واکنشهایی غلظت واکنش دهنده ها کاهش و غلظت محصولها افزایش می یابد. در عین حال غلظت گونه های حد واسط و کاتالیزور رفتار نوسانی از خود نشان می دهند. با توجه به اینکه یونهای فراوانی در مراحل مختلف واکنشهای نوسانی وجود دارند (واکنش دهنده ها، حد واسطها و محصولات) در نتیجه انتظار می رود که هدایت الکتریکی این سیستمها نسبت به زمان تغییر کند. هدایت جریان الکتریکی یک محلول الکترولیت، شامل مهاجرت گونه های باردار مثبت (کاتیونها) به طرف کاتد و گونه های باردار منفی (آنیونها) به طرف آند است. اندازه هدایت الکتریکی یا رسانایی محلولها تابع تعداد ذرات باردار موجود در محلول است. در یک گروه عمده از واکنش های نوسانی، مس (II) بعنوان کاتالیزور عمل می کند، که اکسیداسیون $KSCN$ با H_2O_2 را در محیط بازی قوی کاتالیز می کند. در این پروژه واکنشهای نوسانی به کمک دستگاه هدایت سنج مورد مطالعه قرار گرفته شد. تأثیر غلظت مس (II) سولفات، هیدروژن پراکسید، پتاسیم تیوسیانات، سدیم هیدروکسید و همچنین اثر دما بر روی شدت نوسانها، تعداد نوسانات و زمان تناوب نوسانهای شیمیایی این سیستم، مورد مطالعه قرار گرفته شد. افزایش غلظت هیدروژن پراکسید، سدیم هیدروکسید، مس (II) سولفات و همچنین افزایش دما باعث کاهش فاصله بین نوسانها و افزایش شدت نوسانات می شود. ولی افزایش غلظت پتاسیم تیوسیانات باعث افزایش فاصله بین نوسانها و افزایش شدت نوسانات می شود. اغتشاش ایجاد شده در سیستمهای نوسانی و امکان اندازه گیری کمی سیستمین و متیونین نیز توسط این سیستمها به وسیله دستگاه هدایت سنج الکتریکی بررسی شد. محدوده دینامیکی خطی برای سیستمین $2/35 \times 10^{-4}$ - $3/25 \times 10^{-6}$ مولار و برای متیونین $1/1 \times 10^{-3}$ - $2/6 \times 10^{-4}$ مولار تعیین شد. همچنین حد تشخیص برای سیستمین و متیونین بترتیب $2/1 \times 10^{-6}$ و $8/9 \times 10^{-6}$ مولار بدست آمد.

۱- مقدمه.....	۲
۲- تئوری.....	۷
۲-۱- واکنش های نوسانی.....	۷
۲-۱-۱- سینتیک غیر خطی و پس خورد شیمیایی.....	۱۲
۲-۱-۲- سینتیک غیر خطی.....	۱۲
۲-۱-۳- پس خورد شیمیایی.....	۱۳
۲-۲- انواع واکنشهای شیمیایی نوسانی.....	۱۵
۲-۲-۱- سیستم نوسانی (BL).....	۱۵
۲-۲-۲- واکنش بریگز- راتوشر (BR).....	۱۶
۲-۲-۳- واکنش بلوسوف- ژابوتینسکی (BZ).....	۱۸
۲-۲-۴- واکنش نوسانی مس.....	۲۲
۲-۲-۵- زیر سیستم تجزیه پراکسید هیدروژن با کاتالیزور $CuSO_4$ در محیط قلیایی.....	۲۴
۲-۲-۶- زیر سیستم اکسیداسیون پتاسیم تیوسیانات با پراکسید هیدروژن.....	۲۵
۲-۳- کاربرد واکنش های نوسانی در اندازه گیریهای تجزیه ای.....	۲۶
۲-۳-۱- اندازه گیری یون های فلزی.....	۲۷
۲-۳-۲- اندازه گیری آنیون های معدنی.....	۲۷
۲-۳-۳- اندازه گیری سایر ترکیبات.....	۲۸
۲-۳-۴- آنالیز نمونه های حقیقی.....	۲۸
۲-۳-۵- اغتشاش ضربه ای آنالیت.....	۲۸
۲-۴- اساس هدایت سنجی و کمیتهای بکار رفته در آن.....	۳۰
۲-۴-۱- منبع تغذیه ، ظروف آزمایش، پلهای اندازه گیری مقاومت.....	۳۱

۳۳	بخش تجربی
۳۳	۱-۳- مواد مصرفی
۳۴	۲-۳- دستگاه هدایت سنج
۳۴	۳-۳- تهیه محلول‌های مورد نیاز
۳۴	۴-۳- بدست آوردن بهترین شرایط برای انجام نوسانات شیمیایی
۳۵	۳-۴-۱- اثر غلظت پراکسید هیدروژن
۳۵	۳-۴-۲- اثر غلظت سدیم هیدروکسید
۳۵	۳-۴-۳- اثر غلظت پتاسیم تیوسیانات
۳۶	۳-۴-۴- اثر غلظت مس (II) سولفات
۳۶	۳-۴-۵- اثر دما بر روی سیستم نوسانی
۳۶	۳-۵- بررسی اثر اغتشاش ترکیبات کمپلکس دهنده با مس
۳۶	۳-۵-۱- اندازه‌گیری کمی سیستمین
۳۷	۳-۵-۲- بر آورد کمی متیونین
۳۷	۳-۵-۳- بررسی اثر اغتشاش گونه‌های مزاحم
۳۹	۴- بحث و بررسی نتایج
۳۹	۴-۱- اثر غلظت مواد اولیه
۳۹	۴-۱-۱- بررسی اثر غلظت هیدروژن پراکسید
۴۳	۴-۱-۲- بررسی اثر غلظت سدیم هیدروکسید
۴۷	۴-۱-۳- بررسی اثر غلظت مس (II) سولفات
۵۱	۴-۱-۴- بررسی اثر غلظت پتاسیم تیوسیانات
۵۵	۴-۲- بررسی اثر دما بر روی سیستم
۵۸	۴-۳- بررسی امکان اندازه‌گیری کمی سیستمین بوسیله سیستم نوسانی مس
۶۳	۴-۴- اثر اغتشاش متیونین بر روی سیستم نوسانی مس و بررسی امکان اندازه‌گیری کمی آن
۶۷	۴-۵- اثر مزاحمتها

۴-۵-۱- اثر گلايسين ۶۷

۴-۵-۲- اثر آلانين ۷۱

۴-۵-۳- اثر ليوسين ۷۴

۴-۶- توجيه اثر مزاحمتها ۷۸

۵- فصل پنجم : مراجع ۸۱

- شکل (۱-۲). موجهای واکنش (BZ) ۹
- شکل (۲-۲). نمودار سرعت بر حسب پیشرفت واکنش ۱۴
- شکل (۳-۲). اجزای گوناگون برای تکنیک اغتشاش پالسی با استفاده از یک CSTR ۲۹
- شکل (۴-۲). سه نمونه ظرف یا پیل هدایتی ۳۱
- جدول (۱-۳). فهرست مواد شیمیایی مصرف شده ۳۳
- شکل (۱-۴). نمودارهای تأثیر غلظت هیدروژن پراکسید بر شدت و زمان تناوب نوسانهای شیمیایی در سیستم $H_2O_2 - KSCN - NaOH - CuSO_4$ ۴۲
- جدول (۱-۴). تأثیر غلظت هیدروژن پراکسید بر زمان تناوب نوسانهای هدایت الکتریکی شیمیایی در سیستم $H_2O_2 - KSCN - NaOH - CuSO_4$ ۴۲
- شکل (۲-۴). منحنی تأثیر غلظت پراکسید هیدروژن بر میانگین زمان تناوب نوسانهای شیمیایی بر حسب غلظت (M) $[H_2O_2]$ ۴۳
- شکل (۳-۴). نمودارهای تأثیر غلظت سدیم هیدروکسید بر روی شدت و زمان تناوب نوسانهای شیمیایی در سیستم $H_2O_2 - KSCN - NaOH - CuSO_4$ ۴۶
- جدول (۲-۴). تأثیر غلظت سدیم هیدروکسید بر روی میانگین زمان تناوب نوسانهای شیمیایی در سیستم $H_2O_2 - KSCN - NaOH - CuSO_4$ ۴۶
- شکل (۴-۴). منحنی تأثیر غلظت سدیم هیدروکسید بر روی میانگین زمان تناوب نوسانهای شیمیایی بر حسب غلظت M $[NaOH]$ ۴۷

شکل (۴-۵). نمودارهای تأثیر غلظت مس سولفات بر روی شدت و زمان نوسانهای شیمیایی در سیستم

۵۰ $H_2O_2 - KSCN - NaOH - CuSO_4$

جدول (۴-۳). تأثیر غلظت مس سولفات بر روی میانگین زمان تناوب نوسانهای شیمیایی در سیستم

۵۰ $H_2O_2 - KSCN - NaOH - CuSO_4$

شکل (۴-۶). منحنی تأثیر غلظت مس سولفات بر روی میانگین زمان تناوب نوسانهای شیمیایی بر حسب

۵۱ غلظت $[CuSO_4]$

شکل (۴-۷). نمودارهای تأثیر غلظت پتاسیم تیوسیانات بر روی میانگین زمان نوسانهای هدایت الکتریکی

۵۳ شیمیایی در سیستم $H_2O_2 - KSCN - NaOH - CuSO_4$

جدول (۴-۴). تأثیر غلظت پتاسیم تیوسیانات بر روی میانگین زمان تناوب نوسانهای شیمیایی در سیستم

۵۴ $H_2O_2 - KSCN - NaOH - CuSO_4$

شکل (۴-۸). منحنی تأثیر غلظت پتاسیم تیوسیانات بر روی زمان تناوب نوسانهای شیمیایی بر حسب غلظت

۵۴ $[KSCN] M$

شکل (۴-۹). نمودارهای تأثیر دما بر شدت و زمان تناوب نوسانهای شیمیایی در

۵۷ سیستم $H_2O_2 - KSCN - NaOH - CuSO_4$

۵۸ جدول (۴-۵). اثر دما بر میانگین فاصله بین نوسانات

شکل (۴-۱۰). نمودارهای تأثیر سیستم بر زمان تناوب نوسانها در

۶۱ سیستم $H_2O_2 - KSCN - NaOH - CuSO_4$

- جدول (۴-۶). اثر سیستین بر زمان تناوب نوسانات در سیستم ۶۱.
- شکل (۴-۱۱). منحنی اثر غلظت سیستین بر روی ΔT ۶۲
- شکل (۴-۱۲). نمودارهای تأثیر متیونین بر زمان تناوب نوسانات در سیستم
- ۶۵ $H_2O_2 - KSCN - NaOH - CuSO_4$
- جدول (۴-۷). اثر متیونین بر زمان تناوب نوسانات در سیستم ۶۶
- شکل (۴-۱۳). منحنی اثر غلظت متیونین بر روی ΔT ۶۶
- شکل (۴-۱۴). اندازه گیری میزان مزاحمت گلايسين ۷۰
- شکل (۴-۱۵). اندازه گیری میزان مزاحمت آلانين ۷۴
- شکل (۴-۱۶). اندازه گیری میزان مزاحمت لیوسين ۷۷
- شکل (۴-۱۷). ساختار ملکولی و فضائی اسید آمینه های (a) گلايسين، (b) آلانين، (c) لیوسين ۷۸

فصل اول

مقدمه

۱- مقدمه

واکنشهای شیمیایی نوسانی بدلیل پیچیدگی و کاربرد فراوان آنها در علم شیمی تجزیه توجه دانشمندان را در سالهای اخیر جلب کرده است. واکنش های نوسانی نمونه هایی از پدیده های غیر خطی هستند. این نوع واکنش ها بسیار پیچیده بوده و از واکنش دهنده ها، کاتالیزورها و تعداد زیادی حد واسط تشکیل می شوند. در طی چنین واکنشها غلظت واکنش دهنده ها کاهش و غلظت فراورده ها افزایش می یابد. در عین حال غلظت گونه های حد واسط و کاتالیزور رفتار نوسانی از خود نشان می دهند. جذابیت رو به فزونی این روش می تواند به دو دلیل باشد:

۱- مکانیسم واکنشهای شیمیایی نوسانی از نظر شیمی فیزیکی، روز به روز بهتر شناخته می شود و شیمیدانها از این تئوریهها استفاده می کنند و ابزارها و روش هایی را که بتوانند رفتار پیچیده این واکنش را تفسیر کنند توسعه می دهند.

۲- نتایج خوبی که اخیراً در مورد اندازه گیریهای تجزیه ای گزارش شده است انگیزه ای را برای همگان ایجاد کرده تا روی این موضوع تجزیه ای کار کنند.

برای ایجاد یک نوسان، سیستم باید از لحاظ ترمودینامیکی از حالت تعادل دور باشد، یعنی $(\Delta G \gg 0)$ ، و از نظر سینتیکی دارای سیستم غیر خطی باشد، به این معنی که سیستم از غلظت دو یا چند حد واسط ایجاد شود و یا اینکه از غلظت یک حد واسط که دارای توان بیشتر از یک است ایجاد شود. غیرخطی بودن سینتیک، معمولاً به یک مرحله خود کاتالیزوری خود بازداري یا یک چرخه پس خورد تأخیری^۱ در واکنش مربوط می شود.

^۱ - Delay negative Feed back loop

واکنشهای نوسانی بر اساس نوع واکنش و واکنشگر به دو دسته کاتالیزوری و غیر کاتالیزوری تقسیم می‌شوند. واکنشهای غیر کاتالیزوری مانند اکسایش آروماتیکها با یون برومات و واکنشهای کاتالیزوری که بیشتر کاربرد تجزیه ای دارند خود دو دسته اند:

الف). واکنشهای غیر همگن مثل اکسیداسیون Co توسط O_2 در سطح بلور Pt.

ب). واکنشهای همگن که معمولترند و اکثراً در فاز مایع صورت می‌گیرند.

تا کنون روشهای گوناگونی از قبیل pH-متری، پتانسیو متری [۳-۱]، و کمیلومینسانس [۴، ۵]، برای مطالعه سیستمهای نوسانی بکار برده شده است. پارامترهای موثر بر روی سینتیک نوسانگرها به وسیله روشهای اسپکتروفوتومتری [۶]، و ولتامتری چرخه ای [۷]، مطالعه شده است. ولتا موگرام نوسانی، اطلاعات جالبی را درباره تشکیل و تجزیه حد واسطها در واکنشهای نوسانی نشان می‌دهد [۷]. اثر برخی پارامترها از قبیل دما، طول موج، حلال و غلظت بر روی سینتیک واکنش نوسانی با استفاده از تکنیک اسپکتروفوتومتری در ناحیه UV مطالعه گردید [۸]. پارامترهایی از قبیل زمان تناوب نوسان، فرکانس نوسان و دامنه نوسان در شرایط مختلف برای بدست آوردن پارامترهای نوسانی بهینه آزمایش شده است. اخیراً تکنیک APP^۱ برای استفاده از واکنشهای شیمیایی نوسانی در تعیین تجزیه کمی ترکیبات توسعه داده شده است. برای ادامه نوسانات به مدت طولانی از CSTR^۲ استفاده شد [۹].

ترکیبات مختلفی مانند اسید گلوتامیک [۱۰]، ریوفلاوین [۱۱]، اسید آسکوربیک [۱۲]، اسید گالیک [۱۳] و نفتول [۱۴]، تا کنون با این روش اندازه گیری شده اند.

^۱-Analyte pulse perturbation

^۲- Continuous Stirred tank Reactor

هدایت الکتریکی بوسیله یک محلول الکترولیت، شامل مهاجرت گونه های باردار مثبت (کاتیونها) به طرف کاتد و گونه های باردار منفی (آنیونها) به طرف آند است. اندازه هدایت یارسانایی محلولها تابع تعداد ذرات باردار موجود در محلول است. مقدار هدایت الکتریکی حاصل از اعمال میدان الکتریکی معین بین دو الکترود قابل ارزیابی است. حدود مشارکت یونها در ایجاد هدایت الکتریکی تابع غلظت، بار و میزان تحرک آنها نیز می باشد.

اندازه گیری هدایت مستقیم محلولها، از نظر شیمی تجزیه کمی، ارزشمند نیست، بدلیل اینکه هدایت الکتریکی محلولها طبیعت غیر گزینشی دارد. از اندازه گیری مستقیم هدایت محلولها تنها می توان اطلاعات کیفی درباره حدود تراکم محلولها بدست آورد. مثلا با اندازه گیری مستقیم هدایت الکتریکی، می توان اطلاعات با ارزشی درباره خلوص آب مقطر بدست آورد. دراستفاده از دستگاه هدایت سنج الکتریکی برای تجزیه کمی، اندازه گیری مستمر هدایت الکتریکی محلول در جریان پیشرفت واکنشهای شیمیایی، وسیله ای برای تشخیص نقطه پایانی است واز آن تحت عنوان تیتراسیونهای رسانایی سنجی یا تیتراسیونهای هدایت سنجی نام برده می شود.

یک تیتراسیون رسانایی سنجی شامل اندازه گیری رسانایی یا هدایت الکتریکی نمونه پس از افزایش پیاپی واکنشگر است. نقطه پایانی تیتراسیون با رسم هدایت الکتریکی یا هدایت الکتریکی ویژه بر حسب حجم اضافه شده تیران بدست می آید.

مزایای تیتراسیونهای رسانایی سنجی را می توان بشرح زیر اعلام نمود:

- ۱- تیتراسیونهای هدایت سنجی را می توان در محلولهای بسیار رقیق بکار برد.
- ۲- تیتراسیونهای هدایت سنجی را می توان همانند دیگر روشهای الکتروشیمی در مواردی که شناساگرهای رنگی ممکن در اختیار نباشد، بکار برد.

۳- این روش را می توان برای تشخیص پایان واکنشهای نسبتاً غیر کمی نیز بکار برد.

با این حال، دقت و کارایی تیتراسیونهای هدایت سنجی در مواردی که غلظت کل الکترولیتها در یک محلول بالا می رود، کاهش می یابد. دلیل این امر نا مشخص بودن تغییرات جزئی هدایت الکتریکی محیط در قبال هدایت بسیار بالای آن، در جریان پیشرفت واکنشهای تیتراسیون هدایت سنجی است [۱۵].

همانطور که گفته شد، دستگاه هدایت سنج در اندازه گیریهای کمی ناتوان می باشد. با توجه به اینکه یونها نقش مهمی را در واکنشهای شیمیایی نوسانی ایفا می کنند، و نظر به اینکه در مراحل مختلف واکنشهای نوسانی (واکنش دهنده ها، حد واسطها، محصولات)، یونهای فراوانی وجود دارند، هدایت الکتریکی واکنشهای شیمیایی نوسانی با دستگاه هدایت سنج مورد بررسی قرار گرفت. اندازه گیری کمی ترکیبات با استفاده از واکنشهای شیمیایی نوسانی، بوسیله دستگاه هدایت سنج الکتریکی [۱۶]، مزیت های فراوانی دارد که از آن جمله می توان به موارد زیر اشاره نمود:

الف- استفاده از دستگاه هدایت سنج نسبتاً ساده می باشد.

ب- دستگاه هدایت سنج نسبت به دیگر دستگاه هایی که در تشخیص کمی ترکیبات استفاده می شوند، ارزانتر می باشد.

ج- معمولاً در بیشتر آزمایشگاه های شیمی دستگاه هدایت سنج الکتریکی وجود دارد.

د- گستره وسیعی از ترکیبات را می توان با این روش اندازه گیری کرد.

در این پروژه واکنشهای شیمیایی نوسانی بوسیله دستگاه هدایت سنج الکتریکی مورد مطالعه قرار گرفته است.

فصل دوم

تئوری

۲- تئوری

۲-۱- واکنش های نوسانی

واکنش های شیمیایی نوسانی شامل سیستم های پیچیده ای هستند که از تعداد زیادی اجزا از جمله واکنشگرها، محصولات و گونه های حد واسط تشکیل شده اند. در این گروه از واکنش ها، نوسانات در غلظت برخی از گونه های حد واسط مشاهده می شود. اگر گونه های نوسان کننده دارای دو فرم با رنگهای متفاوت باشند، نوسان به صورت تغییرات متناوب رنگ محلول مشاهده می شود.

نوسانات ممکن است در تغییرات غلظت H^+ و OH^- موجود در محیط، مشاهده شود. همچنین تغییرات نوسانی غلظت یک زوج اکسید و احیا به صورت نوسانات در پتانسیل مشاهده می شود. این دسته از واکنش ها از طریق مکانیسم های غیر معمول عمل می کنند. در طرح مکانیسم این واکنش ها یک یا چند حلقه پس خورد شیمیایی و مراحل خود کاتالیزوری مشاهده می شود. پیرامون سینتیک غیر خطی این سیستم ها مطالعات فراوانی از دیدگاه های شیمی فیزیکی انجام شده است. از نظر شیمی فیزیکی دارا بودن شرایط زیر برای این که سیستم رفتار نوسانی از خود نشان دهد الزامی است.

۱- سیستم باید از حالت تعادل ترمودینامیکی به دور باشد، به این معنی که تفاوت انرژی آزاد گیبس، ΔG ، باید مقدار منفی و بزرگ باشد.

۲- حداقل یک مرحله کاتالیزوری در مکانیسم واکنش موجود باشد.

۳- سیستم تحت شرایط اولیه حداقل شامل دو حالت پایا^۱ باشد [۱۷-۱۹].

در سال ۱۹۲۰ لوتکا^۲ احتمالاً اولین فردی بود که پیشنهاد نمود یک سیستم شیمیایی ممکن است نوسانات پایدار شده را تحمل کند [۱].

^۱- Steady state

2-Lotka

در سال ۱۹۷۴ مدل اورگوناتور توسط فیلد^۱ و نوویز^۲ در دانشگاه اورگن توسعه داده شد و مکانیسم واکنش

نوسانی بلوسوف-ژابوتینسکی^۳ (B-Z) بر اساس این مدل شرح داده شده است [۱].

در سال ۱۹۵۱ بوریس بلوسوف در مسکو، در تلاش برای ساختن همتای آزمایشگاهی یک فرآیند مهم

زیست‌شناختی (چرخه سیتریک اسید یا کربس) که از طریق آن انرژی در بدن از غذا تامین می‌شود،

سولفوریک اسید، یونهای برمات، سیتریک اسید و یونهای $Ce(IV)$ را به صورت محلول با هم مخلوط

کرد. محلول اسیدی برمات یک واکنشگر اکسنده استاندارد است. یون سریم به عنوان کاتالیزور زیست

شناختی (آنزیم) انتخاب شد، زیرا بلوسوف می‌دانست که این یون بین حالات اکسایشی-کاهش $Ce(IV)$ ،

$Ce(III)$ اکسیده و کاهش می‌شود.

بلوسوف انتظار داشت که رنگ محلول با کاهش کاتالیزور از زرد مربوط به $Ce(IV)$ ، تابی رنگ تغییر کند.

اما چیزی که باعث شد بلوسوف حیرت زده شود تغییر رنگ مداوم از زرد به بیرنگ و بالعکس بود. از اینرو

وی این پدیده را بعنوان یک مقاله برای یک مجله علمی فرستاد ولی شدیداً مورد انتقاد قرار گرفت و او کار

در این زمینه را متوقف کرد [۲۰ و ۲۱]. اما گزارشات وی توجه آناتل ژابوتینسکی^۴ دانشجوی دانشگاه مسکو را

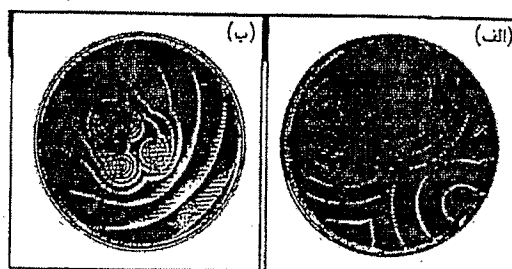
به خود جلب کرد. او به جای سیتریک اسید از مالونیک اسید استفاده کرد و بجای $Ce(IV)$ از فروئین استفاده

کرد.

1- Field
2- Noyes

3- Belousov-Zhabotinsky
4- A. Zhabotinski

در این حالت تغییر رنگ بجای زرد به بیرنگ، از قرمز تیره به آبی روشن مشاهده شد، که این تغییر رنگ به طور متوالی ادامه پیدا می کرد. وی در ۱۹۶۴ این مشاهدات را در یک نشریه علمی چاپ نمود. هنگامیکه محلول به صورت لایه ای نازک و هم نخورده در ظرف پخش شد، بجای اینکه همه محلول در یک زمان تغییر رنگ می داد، تغییر رنگ در یک یا دو موضع خاص شروع می شد، که این شروع با تغییر رنگ از قرمز (کمپلکس $(Fe(II))$ به آبی (کمپلکس $(Fe(III))$) به طور واضح معلوم بود. این اکسایش واکنشی را به راه انداخت، طوری که یک موج واکنش ایجاد شد و به صورت دایره ای رشد یا بنده از تغییر رنگ قرمز به آبی به سمت بیرون انتشار یافت. در هر نقطه به محض اکسایش، محلول دوباره کاهش می یافت و قرمز می شد. شکل (۲-۱ الف) نشان می دهد که با نوسان کردن واکنش در موضع شروع، موج اکسایشی دیگری به راه می افتد و الی آخر، تا ردیفی از دایره های هم مرکز ایجاد شود. در سال ۱۹۷۱ چند مشاهده جدید توسط ژابوتینسکی در دانشگاه شیکاگو به چاپ رسید. او پی برد که اگر یکی از موج های BZ شکسته شود، آنگاه دو انتهای شکسته به هم جوش نمی خورند، بلکه به شکل دو ماریچ ضد هم شروع به پیچیدن به دور خود می کنند (شکل ۲-۱ ب). این الگوی زیبا در واقع نتیجه اثر متقابل واکنش و نفوذ هستند [۲۲].



شکل ۲-۱: موجهای (الف) هدف و (ب) ماریچ در واکنش BZ. موج اکسایش کاتالیزور اکسایش-کاهش را که طی آن رنگ محلول از قرمز به آبی تغییر می کند، پشتیبانی می کند. کاهش بعدی، که طی آن رنگ محلول به قرمز برمی گردد، یک رشته موج واضح آبی رنگ مدور ایجاد می کند که از موضع «ضربان نما» انتشار می یابد. وقتی موج شکسته شود، دو «سر» آن می توانند به یک جفت ماریچ ضد هم چرخش تبدیل شود.