

УДК 544.431.8(09)

Л. Л. Прилепская, Е. Ю. Старикова

К 60-ЛЕТИЮ ОТКРЫТИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

В 2011 г. исполнилось 60 лет со дня открытия нового типа реакций, названных колебательными, или периодическими реакциями [1]. Первооткрывателем колебательной реакции являлся замечательный советский ученый-химик Борис Павлович Белоусов. Решающий вклад в изучение этой реакции принадлежит Анатолию Марковичу Жаботинскому.

История открытия колебательной реакции и жизненного пути Белоусова полна драматизма. Известно, что После подавления революции 1905 г. их семья из-за участия в ней Александра, старшего брата Бориса, была вынуждена эмигрировать в Швейцарию. Там Борис оказался в окружении большевистской колонии. Увлеченный благодаря брату идеей создания бомбы для революционной работы, Борис в Цюрихе начал активно изучать химию.



После возвращения в Россию в советское время Белоусов поступил на работу в химическую лабораторию металлургического завода «Серп и Молот», идейно руководимой Ипагьевым - создателем теоретических основ промышленной химии и разработчиком военной химии. Борис Павлович усовершенствовал там свое образование и стал настоящим военным химиком. Еще до революции он разрабатывал способы борьбы с отравляющими веществами, думал над особыми составами для противогазов. После революции стал военным, с 23-го года, по рекомендации академика П. П. Лазарева, преподавал химию командирам Красной Армии в Высшей Военно-химической школе РККА, а в 1933 году становится старшим преподавателем Военно-химической академии имени К. Е. Ворошилова.

Однако основное в его жизни - научные исследования. В силу их специфики все результаты трудов Белоусова шли в виде закрытых инструкций, приказов с грифом «совершенно секретно» [2]. В секретном отзыве академика А. Н. Теренина

отмечается, что Б. П. Белоусовым начато новое направление газового анализа, заключающееся в изменении цвета пленочных гелей при сорбции ими активных газов. Задача заключалась в создании специфических и универсальных индикаторов на вредные газообразные соединения с обнаружением их в исключительно малых концентрациях. Для этого был разработан ряд оптических приборов, позволяющих автоматически или полуавтоматически производить качественный анализ воздуха на вредные газы. В этой группе работ Б. П. Белоусов проявил себя как ученый, по-новому ставящий проблему и решающий ее совершенно оригинальным путем. В дальнейшем Борис Павлович, хотя и не имел университетского диплома, стал работать в медицинском институте, выполняя обязанности заведующего лабораторией, где занимались, в основном, токсикологией, а затем лучевыми проблемами.

В это время в биохимии были открыты циклические реакции. Борис Павлович, изучая биохимические процессы, в частности, цикл Кребса, решил найти его неорганический аналог. С этой целью он решил окислить лимонную кислоту бертолетовой солью. Но вспомнив детские увлечения по созданию взрывчатых смесей с использованием KClO_3 , он заменил эту соль броматом KBrO_3 , решив, что, благодаря окраске брома, реакция будет более наглядной. Кроме того, чтобы ускорить реакцию, Борис Павлович добавил в раствор в качестве катализатора окисления соли церия, который переходил в реакции из четырех- в трехвалентное состояние. В результате он обнаружил автоколебания: характер реакции менялся со временем, что проявлялось периодическим изменением цвета раствора от бесцветного (Ce^{+3}) к желтому (Ce^{+4}) и обратно. Эффект был ещё более заметен в присутствии индикатора ферроина. Так была открыта колебательная химическая реакция в растворе.

Однако большинство ученых критически отнеслись к результатам работы Белоусова, поскольку с позиций равновесной термодинамики автоколебания в химических системах считались невозможными. Триумф равновесной термодинамики, созданной Карно, Гельмгольцем, Больцманом, Планком, Гиббсом, определил мировоззрение нескольких поколений исследователей. Нельзя было представить в беспорядочном тепловом движении огромного числа молекул макроскопическую упорядоченность, когда все молекулы пребывали то в одном, то в другом состоянии. Но в те годы в химической термодинамике рассматривались процессы только вблизи состояния равновесия. Однако от внимания химиков ускользало,

что ограничений на сложные, в том числе колебательные, режимы нет для неравновесных химических систем, когда концентрации реагентов не достигли равновесного уровня.

В 1951 году Белоусов послал статью об открытой им колебательной реакции в «Журнал общей химии» и получил обидную отрицательную рецензию: «такого быть не может», хотя в статье был описан легко воспроизводимый процесс. Впоследствии эта статья стала одной из самых цитируемых в данной области [3].

А Белоусов продолжал изучать свою замечательную реакцию. Колебания «желтый-бесцветный» были не очень яркие. Ученик и сотрудник Бориса Павловича А.П. Сафронов посоветовал ему добавить в раствор комплекс железа с фенантролином. Окраска резко изменилась: лилово-красная переходила в ярко-синюю.

Дальнейшее развитие исследований этой реакции произошло, когда профессор Симон Эльевич Шноль предложил молодому аспиранту Анатолию Жаботинскому исследовать механизм колебательных реакций. От приглашения проводить совместные исследования Белоусов отказался, хотя выражал удовлетворение тем, что его работа продолжена. Работы Жаботинского сочетали химический эксперимент, методы физической регистрации и составление системы дифференциальных уравнений. Появилась возможность сравнивать экспериментальные записи колебаний с кривыми, которые получались при математическом моделировании. Для обработки результатов использовались громоздкие и неудобные компьютеры, в которых данные вводились на перфоленгах или перфокартах. К 1963 году основной качественный этап изучения реакции Белоусова был завершен. Аспирант написал замечательную первую статью [4], которая вышла за подписью одного Жаботинского. Статья произвела неожиданный эффект. Основные результаты были изложены в книге Жаботинского «Концентрационные колебания» [6]. Реакция была названа именами Белоусова и Жаботинского и именуется почетным образом двумя инициалами: BZ-reaction (Belousov-Zhabotinsky).

Научное сообщество постепенно проникалось сознанием, что колебательные режимы не только возможны, но даже обязательны и достаточно распространены в химии и биохимии. С обоснованием высокой вероятности колебательных биохимических реакций с точки зрения теории колебаний выступил на семинаре в Физическом институте АН СССР в 59-м году аспирант И. Е. Тамма Д. С. Чернавский. Теперь уже возникла ситуация, когда теория опережала феноменологию.

В 1966 г. был создан первый Всесоюзный симпозиум по колебательным процессам в химии, биохимии и биологии, к которым относятся различные процессы типа «биологические часы», сердечной деятельности, перистальтики кишечни-

ка и даже численность популяций. Все эти процессы могут быть описаны подобными дифференциальными уравнениями [7]. Центральное место в работе симпозиума занимали доклады А. М. Жаботинского и его соавторов М. Д. Корзухина, В. А. Вавилина. Активное участие принимал принимал в нем Д. А. Франк-Каменецкий, И. Е. Сальников и Б. В. Вольтер, Д. С. Чернавский. Но Борис Павлович Белоусов от участия в симпозиуме отказался. В январе 1967-го вышла книга «Колебательные процессы в химических и биологических системах» [5]. В 1980 году, через десять лет после смерти Бориса Павловича была присуждена Ленинская премия.

Интересные и неожиданные результаты были получены С. Э. Шнолем при изучении биофизических, биохимических, радиоактивных процессов. Обычно в соответствии с основополагающим законом вероятности процессы в природе описываются плавными кривыми нормального распределения с одним экстремумом («кривая Гаусса»). Им показана высокая вероятность колебательных режимов и обнаружено закономерное изменение статистических измерений процессов разной природы. Об этом свидетельствовало удивительное сходство тонкой структуры графиков (гистограмм). Наблюдалось закономерное изменение их формы, которые были аналогичными и синхронными для процессов разной природы при измерениях в одно и то же местное время в разных географических пунктах на одном и том же меридиане, а амплитуды изменялись с периодом, равным звездным суткам (23 ч. 56 мин. с точностью до 1,5 мин). Адекватность измерений была проверена и установлено, что эти «неестественные» распределения не объясняются тривиальными причинами неточности исследований. Вначале возникло предположение, что во всех этих опытах проявляются особые свойства воды как растворителя. Однако аналогичные распределения скоростей были получены и при исследовании реакции в неводных растворителях. Тогда в 1979 году в качестве последнего контроля были изучены детальные распределения результатов измерений радиоактивности. К 1983 г. исследователи окончательно убедились в том, что необъяснимое поведение вероятности (они называли его макроскопическим квантованием) характерно для процессов принципиально разной природы [8-9]. По мнению С. Э. Шноля такое закономерное изменение динамики процессов происходит из-за влияния вращения Земли вокруг оси и Солнца, воздействия Луны, звездного неба, т.е. из-за прохода планеты через неоднородное пространство, сгущенную материю. Флуктуации 4-х-мерного пространства приводят к колебательному характеру процессов. Отсюда был сделан вывод о фундаментальной, космофизической природе этого явления [10].

Сегодня BZ-реакция вошла в учебники и стала одним из ярких объектов в различных областях

естественных наук. Реакция Белоусова – Жаботинского стала одной из самых известных в науке химических реакций, её исследованиями занимаются множество учёных и групп различных научных дисциплин и направлений во всём мире [11]. Обнаружены ее многочисленные аналоги в разных химических системах. Опубликовано тысячи статей и книг, защищено множество кандидатских и докторских диссертаций. Открытие реакции фактически дало толчок к развитию таких разделов науки как синергетика, теории динамических систем и детерминированного хаоса. Учитывая значимость выявленных реакций для науки, эта работа была признана как научное открытие и занесена в Государственный реестр открытий СССР [12].

Автоколебательная ВZ-реакция широко известна не только в научном мире, но и учащимся школ и вузов. С колебательными процессами неожиданно соприкоснулись и студенты КузГТУ в ходе изучения курса «Химия материалов» при проведении опытов по оксидированию металлов для защиты от коррозии. Так, студенты гр.ХМ-071 Иван Торопов и Марат Загриев с преподавателем Л. Л. Прилепской и инженером Г. И. Железняк обнаружили необычное явление: при оксидировании некоторых стальных образцов в растворах азотной кислоты средней концентрации наблюда-

лись колебательные хемилюминесцентные реакции, когда при определенных условиях окислительно-восстановительные реакции сопровождались периодическими световыми вспышками [13].

Для объяснения причин возникновения гетерогенных колебательных процессов на поверхности металлического сплава проводилось изучение химического состава стальных образцов и растворов после опыта. Было выдвинуто предположение, что на их поверхности происходит многократная обратимая реакция: кратковременная пассивация – депассивация железа с выделением тепловой и световой энергии. Как правило, на эти процессы влияли различные металлические примеси, содержащиеся в стальных образцах, в частности, марганец, цинк, что могло способствовать образованию микрогальванических пар. Поэтому на следующем этапе исследований студентами группы ХМ-091 Даниилом Ивановым и Антоном Ямщиковым проверялось влияние анодных покрытий на ход реакции. О результатах этих исследований студенты докладывали на прошедшей в апреле 2011 г. в КузГТУ 56-й Всероссийской научно-практической конференции «Россия молодая».

Сегодня реакция Белоусова – Жаботинского вошла в учебники и стала одним из ярких объектов в различных областях естественных наук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белоусов, Б. П. Периодически действующая реакция и ее механизм // Автоволновые процессы в системах с диффузией: сб. науч. тр. / Горький: Изд-во ГГУ, 1951. – С.76.
2. Белоусов, Б. П. Периодически действующая реакция и ее механизм // Сборник рефератов по радиационной медицине за 1958 г. – М.: Медгиз, 1959. – С.145-147.
3. Белоусов, Б. П. Периодически действующая реакция и ее механизм // Автоволновые процессы в системах с диффузией: сб. науч. тр. / Горький: Изд-во ГГУ, 1981. – С.176-186.
4. Жаботинский, А. М. Периодический ход окисления малоновой кислоты в растворе (исследование кинетики реакции Белоусова) // Биофизика, 1964. – Т. 9. – С. 306-311.
5. Колебательные процессы в химических и биологических системах // Тр. Всесоюзного Симпозиума по колебательным процессам в биологических и химических системах. Пушино-на-Оке, 21-26 марта 1966 г. / М.: Наука, 1967.
6. Жаботинский, А. М. Концентрационные автоколебания. – М.: Наука, 1974. – 179 с.
7. Zhabotinsky, A. M. A history of chemical oscillations and waves, CHAOS 1(4), 1991. – P. 379-385.
8. Шноль, С. Э. Физико-химические факторы биологической эволюции. – М.: Наука, 1979. – 263 с.
9. Шноль, С. Э. О закономерностях в дискретных распределениях результатов измерений (космофизические аспекты) / С.Э. Шноль и [др.] // Биофизика, 1992, т. 34, вып. 3. – С. 467-488.
10. Шноль, С. Э. Космофизические факторы в случайных процессах. – Stockholm (Швеция): Svenska fysikarkivat, 2009. – 388 с.
11. Шноль, С. Э. Герои, злодеи, конформисты отечественной науки. – Изд.4, стереот. – М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2010. – 720 с.
12. Научные открытия России. Научное открытие № 174 «Явление образования концентрационных автоволн в гомогенной активной химической среде».
13. Торопов, И. В. Колебательные процессы на границе «металлический сплав – электролит» / И. В. Торопов, М. Р. Загриев // 54 Всероссийская научно-практическая конференция «Россия молодая»: сб. докладов / Кемерово, 2009. – С. 146-147.

□ Авторы статьи:

Прилепская
Людмила Львовна,
канд. техн. наук, доцент каф. химии
и технологии неорганических ве-
ществ КузГТУ.
E-mail: zlaatin@rambler.ru

Старикова
Елена Юрьевна,
канд. техн. наук, доцент каф. про-
цессов, машин и аппаратов химиче-
ских производств КузГТУ
Email: cej.pmiahp@kuzstu.ru