

# Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与过氧化合物之间的 非线性化学反应研究 \*

高庆宇 汪跃民 王贵昌 张松林 \*\* 岌雅茹 赵学庄 \*\*\*

(南开大学化学系, 天津 300071)

**摘要** 研究了 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与过氧化合物 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) 的反应在 batch 和 CSTR 中的动力学情况, 发现无催化剂时在 CSTR 中 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 氧化有稳态振荡出现, 在 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 反应体系中振荡范围外高低流速体系稳定定态 (Pt 电位和 pH) 皆处在振荡反应同一极值状态边, Cu<sup>2+</sup> 催化反应中有可分离的催化振荡过程和无催化振荡过程。在实验的基础上提出 3 个阶段反应机制: 氢离子正反馈反应、负反馈反应 (非催化负反馈和催化负反馈) 及过渡反应, 可合理解释硫代硫酸钠被过氧化合物氧化过程中出现的非线性化学现象。

**关键词** 硫代硫酸钠 非线性 反应机理 动力学模型

硫代硫酸钠被一些氧化剂氧化<sup>[1~4]</sup>呈现丰富多彩的奇怪行为如振荡、混沌和前沿波, 但反应机理远没有其非线性现象研究进展快; Cu<sup>2+</sup> 催化过氧化氢或过硫酸钠氧化硫代硫酸钠皆发现振荡现象<sup>[3,4]</sup>, 尤其是 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CuSO<sub>4</sub> 反应体系还出现复杂振荡现象, 搞清 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与过氧化合物之间的非线性化学反应机制需要进一步现象摸索和动力学研究; 我们发现在无催化剂存在时 CSTR 中 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应体系和 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 反应体系皆观察到稳态振荡现象, 对这两个体系进行了实验研究并提出反应机理。并用动力学模型模拟解释非催化反应中一些重要现象。

## 1 实验部分

所有物质均为分析纯以上试剂, 蒸馏水用阴阳离子交换树脂纯化, 过氧化氢溶液用高锰酸钾标定, 硫酸铜用碘量法标定, 过硫酸钠溶液随用随配因为其在水溶液中易分解, 硫代硫酸钠溶液配制时要用煮沸的 2 次水溶解。

封闭体系中的反应在水浴夹层恒温磁搅拌反应器中进行, 反应体积为 30mL, CSTR 为 DDB-320(浙江象山产, 精度 ± 2%) 蠕动泵供反应液的水浴夹层恒温磁搅拌反应器, 固定磁

1996-02-26 收稿, 1996-06-26 收修改稿

\* 国家自然科学基金资助项目

\*\* 山西医学院的进修学者

\*\*\* 联系人

搅拌转速(约 600 r/min)确保不同组分充分混合, 3 管分别输入硫代硫酸钠、氧化剂和酸碱溶液, 反应器体积为 6.3 mL( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$  反应体系) 和 13.1 mL( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  反应体系), 用 231 玻璃电极和铂电极(以硫酸亚汞电极为参比电极)监测溶液 pH 和铂电位的变化, 电极信号通过 A-D 板(精度 0.1 mV)进行计算机采集、储存、平滑并打印出图形, 未知溶液玻璃电极电信号与标准 pH 溶液的电信号比较转换为 pH 值.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ 反应体系

首先在封闭体系中研究此反应, 曲线如图 1,  $\text{Cu}^{2+}$  是否存在此反应皆有单峰行为和氢离子自催化产生过程; 不同点是  $\text{Cu}^{2+}$  催化的反应 pH 最大值高, 当无  $\text{Cu}^{2+}$  催化时 pH 升高的最大值在 6 左右; 在有  $\text{Cu}^{2+}$  催化中 pH 升高到 6 时 pH 的升高速度变慢, 接着又有第 2 次快速升高,  $\text{Cu}^{2+}$  催化反应 pH 峰的最高值一般在 8~9 之间, 显然 pH 的第 2 次升高由  $\text{Cu}^{2+}$  催化氧化造成.

CSTR 中  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$  反应体系有稳定振荡出现. 如图 2, 酸度和温度对振荡现

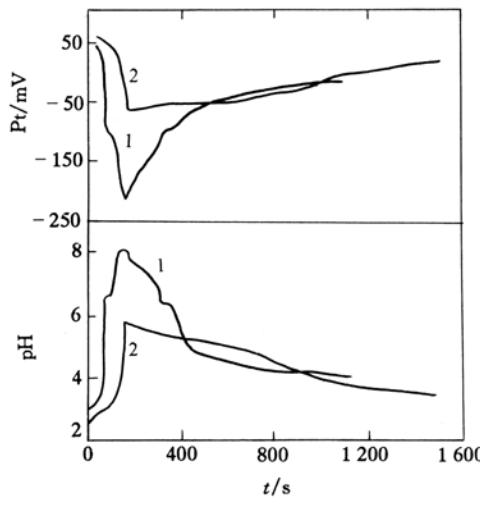


图 1 封闭体系中  $\text{Cu}^{2+}$  催化和非催化  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$  反应的 Pt 电极电位与 pH 变化曲线  
 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  
 $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.00225 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ; 1 为  $[\text{Cu}^{2+}] = 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 2 为无催化剂

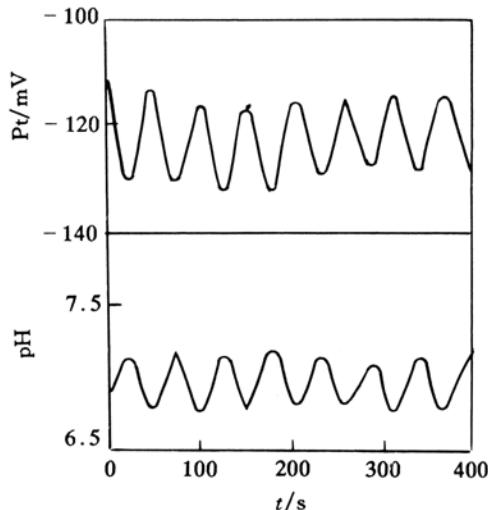


图 2 CSTR 中  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$  反应体系的溶液铂电位和 pH 时间变化曲线  
 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.124 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  
 $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.00225 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $k_0 = 0.00119 \text{ s}^{-1}$ ,  $T = 16^\circ\text{C}$

象的产生起重要的作用, 温度降低振荡周期拉长, 振幅降低且稳定性加强, 在  $25^\circ\text{C}$  以上几乎得不到稳定的振荡, 从图 2 可以看出 pH 与 Pt 电位相位相反与封闭体系一样. 选择  $[\text{H}^+] = 0.0045 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $T = 18^\circ\text{C}$ , 我们做出  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] - \log k_0$  相图和  $[\text{H}_2\text{O}_2] - \log k_0$  相图如图 3, 在一定流速时, 随着硫代硫酸钠或过氧化氢浓度的变化振幅出现最大值但周期变化不大; 此反应体系没有双稳态存在, 也没有发现复杂振荡现象; 振荡前后高低流速 Pt 电位基本相同, 都在

振荡曲线的同一极值态处, 这种情况在反应模型的分析中也出现过<sup>[5]</sup>, 作为实验现象文献中尚未报道过。

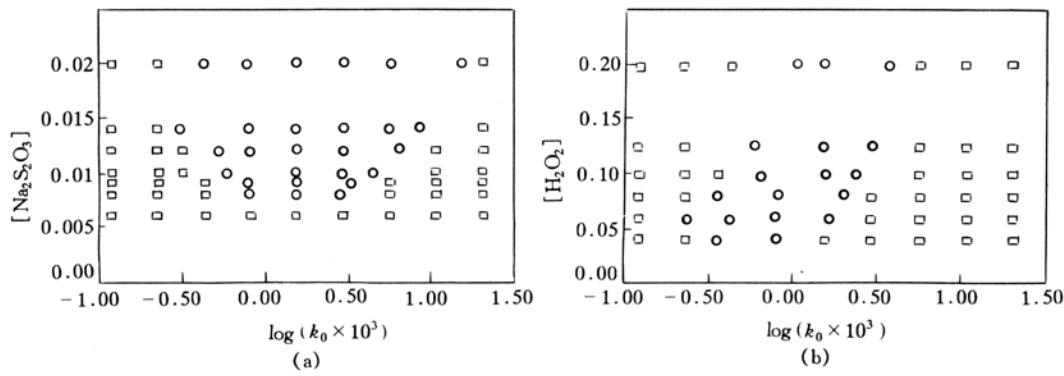


图 3 CSTR 中  $Na_2S_2O_3\text{-}H_2O_2\text{-}H_2SO_4$  反应体系的相图

温度为 18°C。 (a)  $[Na_2S_2O_3]$ - $\log k_0$  相图, 固定  $[H_2O_2] = 0.1247 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[H_2SO_4] = 0.0045 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (b)  $[H_2O_2]$ - $\log k_0$  相图, 固定  $[Na_2S_2O_3] = 0.008 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[H_2SO_4] = 0.0045 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . □ 为稳态, ○为振荡

在一定温度和浓度下, 把  $Cu^{2+}$  催化和无催化时的振荡曲线进行比较, 图 4 中的小振荡恰好为非催化的振荡曲线, 这就确定了催化反应的小振荡根源在  $Na_2S_2O_3\text{-}H_2O_2$  非催化反应。大振荡随着流速的降低周期加长振幅减小, 小振荡随着流速的降低周期加长, 但振幅稍增大, 表明低流速有利于非催化振荡的出现。

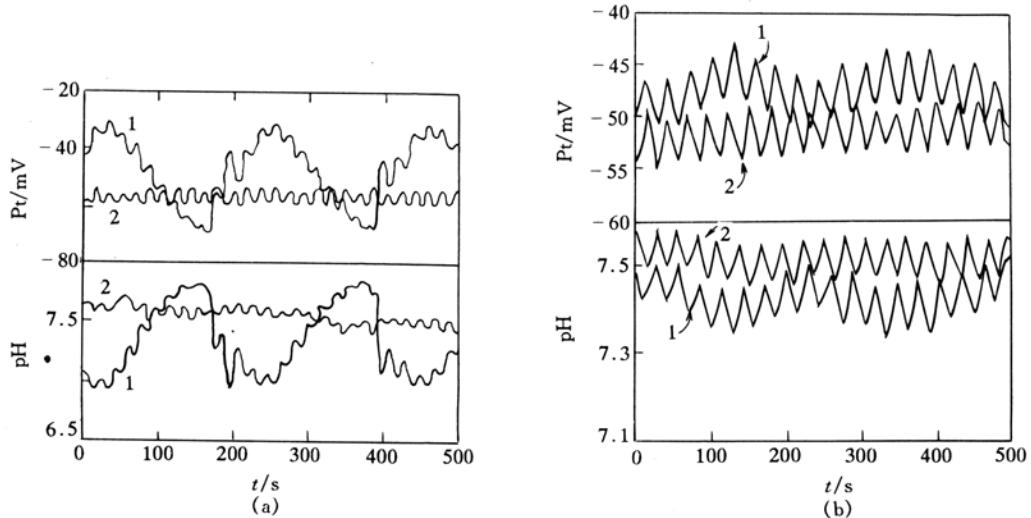


图 4 CSTR 中  $Na_2S_2O_3\text{-}H_2O_2\text{-}H_2SO_4$  振荡反应的 Pt 电位和 pH 变化曲线

$[Na_2S_2O_3] = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[H_2O_2] = 0.124 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[H_2SO_4] = 0.00225 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 25°C. 1 为  $[Cu^{2+}] = 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 2 为无催化. (a)  $k_0 = 3.49 \times 10^{-3} \cdot s^{-1}$ , (b)  $k_0 = 2.38 \times 10^{-3} \cdot s^{-1}$

## 2.2 $Na_2S_2O_3\text{-}Na_2S_2O_8$ 反应体系

Epstein 等人设计了  $Na_2S_2O_3\text{-}Na_2S_2O_8\text{-}CuSO_4$  振荡反应体系<sup>[6]</sup>, 他们提出以  $Cu(\text{III})\text{-}Cu$

(II)-Cu(I)变化为主线的反应机理; 我们观察无催化反应动力学过程, 在封闭体系呈现类似  $\text{S}^{2-}$ <sup>[9]</sup>,  $\text{SCN}^-$ <sup>[10]</sup> 被氧化时 Pt 电位 S 形上升现象, 但是 pH 曲线 S 形下降不明显如图 5。在 CSTR 中  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  反应体系出现 Pt 电位稳态振荡现象, 而 pH 值变化看不出振荡现象(图 6)。温度低于 30℃ 难以观察到振荡, 温度升高有利于振荡出现并使振荡周期缩短振幅增大(表 1)。

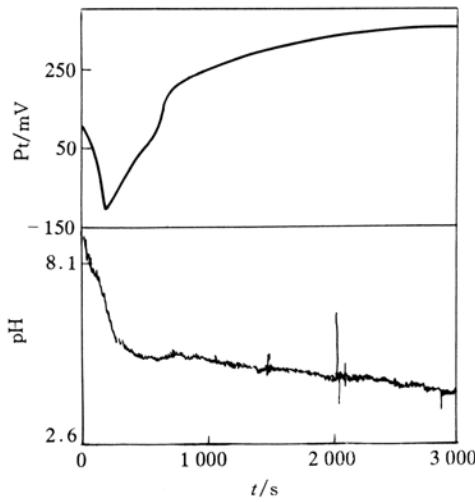


图 5 封闭体系中非催化  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  反应的 Pt 电极电位与 pH 变化曲线

$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 45℃

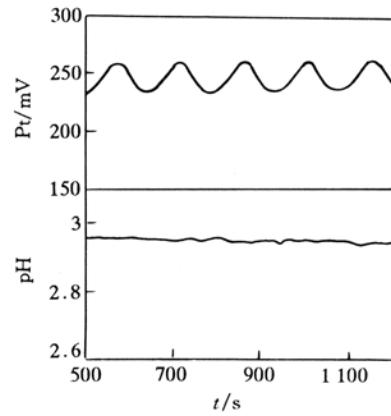


图 6 CSTR 中  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  反应体系的溶液铂电位和 pH 时间变化曲线

$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $k_0 = 2.3 \times 10^{-4}$  45℃

表 1 温度对振荡周期和振幅的影响<sup>a)</sup>

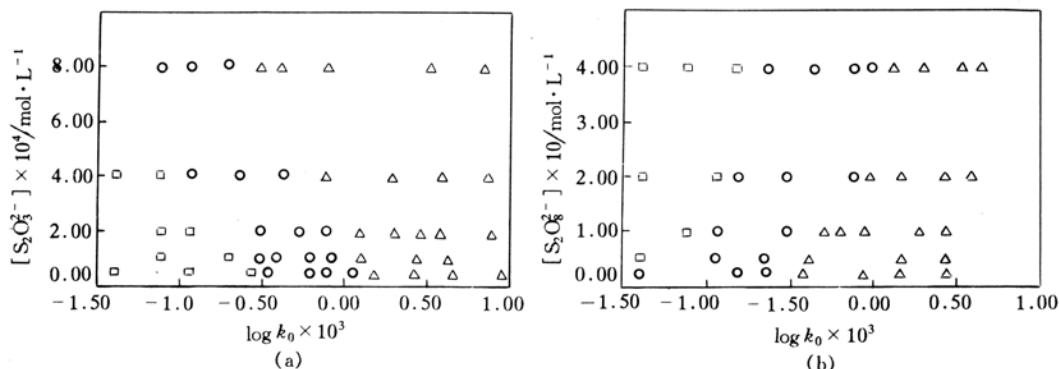
温度/℃	周期/s	振幅/mV
40	825	2.2
45	85.5	8.3
50	67	13.3

a)  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $k_0 = 3.85 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

流速从高向低降低过程中各个流速稳态 Pt 电位从低到高, 但在一定范围流速出现的 Pt 电位稳态振荡对应封闭体系时间曲线的 S 形上升处电位, 可见 Pt 电位振荡是由于 batch 曲线上 S 形上升造成, 图 7 为  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \times 10^4] - \log [k_0 \times 10^3]$  与  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \times 10^4] - \log [k_0 \times 10^3]$  相图, 硫代硫酸钠浓度越小, 过硫酸钠浓度越大, 振荡趋向高流速区域。高流速稳定态为低电位态, 低流速稳定态为高电位态, 没有出现  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  反应体系中的振荡区域两边高低流速稳定态的 Pt 电极电位基本不变的现象。

### 2.3 反应机理讨论与现象解释

Epstein 等<sup>[3]</sup>根据当时的实验现象对于  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  反应体系提出一个酸消耗酸产生模型, 未能清楚地阐明本质中间体及其反应, 而且对于出现的复杂振荡和相图中大振荡区

图 7 CSTR 中  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  反应体系的相图

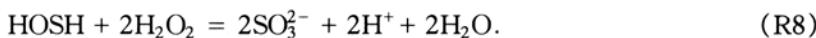
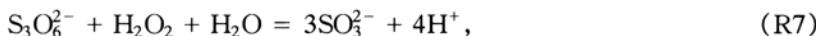
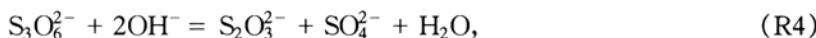
温度为  $45^\circ\text{C}$ . (a)  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \times 10^{-3}]$ - $\log[k_0 \times 10^{-3}]$  相图, 固定  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , (b)  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \times 10^3]$ - $\log[k_0 \times 10^{-3}]$  相图, 固定  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\triangle$  为低电位稳态,  $\square$  为高电位稳态,  $\circ$  为振荡态

域外的小振荡无法解释, 现在根据本文进一步的实验研究和一些文献, 提出 3 阶段的反应机理.

首先讨论  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  反应体系,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  在低 pH 值氧化为  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  使 pH 升高, 此反应速率随 pH 升高而降低<sup>[8]</sup>, 这是反应第 1 个过程.



反应的第 2 过程是  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  歧化<sup>[9]</sup>、水解<sup>[10]</sup>和氧化消耗氢氧根离子, pH 高时



R3, R4, R6, R7, R8 有利,  $\text{pH} < 7$  有利于反应 R5, 在 pH 达到最大值时, 这两个过程相互抵消; 随着 pH 开始降低第 2 反应过程占优势; 第 2 过程产生的  $\text{SO}_3^{2-}$  和  $\text{HSO}_3^-$  在  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  化学氧化<sup>[11]</sup>等过程中已经检测到, 且含量时间系列呈现单峰变化.

反应的第 3 个过程是  $\text{SO}_3^{2-}$  和  $\text{HSO}_3^-$  氧化反应, 此过程为酸自催化反应, 在 Pt 电位曲线上表现为 S 形上升, 在 pH 变化曲线上表现为 S 形下降.



这一过程成为氧化剂 ( $\text{BrO}_3^{-1}$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) -  $\text{HSO}_3^-$  - 反馈剂 ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , Thiourea,

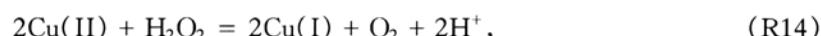
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  等)系列化学振荡反应设计<sup>[12,5]</sup>的基础.

第3过程为氢离子产生的正反馈阶段, 第1过程为氢离子产生的负反馈阶段, 第2过程为联结其他2个过程的过度阶段, 这3个过程在CSTR中表现为化学振荡反应.

当  $\text{Cu}^{2+}$  存在时, pH 存在第2次升高, 我们观察最高值在8~9左右, 显然是与催化氧化硫代硫酸钠有关



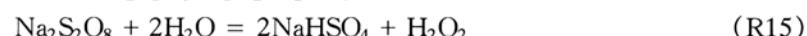
当 pH 升高  $\text{Cu}^{2+}$  催化分解过氧化氢加快<sup>[13]</sup>,  $\text{Cu(I)}$  和  $\text{Cu(II)}$  分别代表一价和二价铜的硫代硫酸根配合物,  $\text{Cu}^+$  与  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  络合能力较强(1:2时络合常数为  $10^{12.27}$ <sup>[14]</sup>, 而与  $\text{Cu}^{2+}$  络合常数为  $3.6 \times 10^4$ <sup>[15]</sup>)使  $E_{\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}}$  增大, pH>9 时过氧化氢分解占优势,



过氧化氢的氧化还原电位随 pH 的变化而变化, 氧化还原电位大小决定  $\text{Cu}^{2+}$  催化分解反应(R13与R14)和催化氧化硫代硫酸钠反应(R12与R13)谁占优势, pH降低时(特别小于9时), R12与R13占优势, 而不利于R14; 当 pH 升高时, 有利于 R14 的进行, 特别 pH>9 时过氧化氢分解反应(R13与R14)占优势.

由于  $\text{Cu(II)}$  的催化, 在  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4$  反应体系中不仅有非催化负反馈而且有铜离子催化的负反馈, 因此体系的小振荡仅涉及非催化负反馈, 而大振荡与催化负反馈作用相关.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  反应在封闭体系中 pH 的变化处于一直下降的趋势, 使 pH 曲线和 Pt 电位曲线不对应, 这是由于除了类似  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$  反应体系的三阶段的



反应外, 过硫酸钠不断水解产生氢离子使 pH 降低覆盖产生振荡机制过程的 pH 变化, 因此在 CSTR 中只表现 Pt 电位振荡而 pH 变化不明显.

## 2.4 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 被过氧化合物氧化非线性动力学模型分析

在  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$  反应体系中, 过氧化氢在正负反馈反应中皆为氧化剂, 我们用以下模型说明此体系的化学振荡现象:



其中 A 为过氧化氢(大大过量 A 认为是常数), H 为氢离子, B 为亚硫酸盐(硫代硫酸盐氧化的中间产物, 在此模型假设为流入物), M1 为负反馈反应, M2, M3 为酸碱平衡反应, M4 为正反馈反应, 此模型的显著特点是 A 即作用负反馈反应(M1)又作用于负反馈反应(M4), 数学方程如下:

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = -k_1[\text{A}][\text{H}] - k_2[\text{B}][\text{H}] + k_3[\text{HB}] + k_4[\text{H}][\text{A}][\text{HB}], \quad (\text{E1})$$

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = -k_2[\text{B}][\text{H}] + k_3[\text{HB}], \quad (\text{E2})$$

$$\frac{d[\text{HB}]}{dt} = k_2[\text{B}][\text{H}] - k_3[\text{HB}] - k_4[\text{H}][\text{A}][\text{HB}]. \quad (\text{E3})$$

用 Gear 算法对这个模型的数值模拟呈稳定振荡反应(图 8(a)), 与实验曲线比较, 由于玻璃电极响应慢, 模拟曲线尖锐下降在实验中显示不出, 因此在实验只能观测到振幅比实际值小的 pH 振荡。状态变量-反应参数曲线(图 8(b))显示高低流速稳定态皆为高 pH 状态, 此模型可解释高低流速稳态一致的实验现象。 $\text{Cu}^{2+}$  存在时呈现大小振荡复杂振荡(图 4), 其中小振荡为非催化振荡, 大振荡为铜离子催化振荡, 这两种振荡相互叠加表明可以以非偶合的形式存在, 催化振荡也可用 M1~M4 说明, 但 2 种振荡反应机制不同。

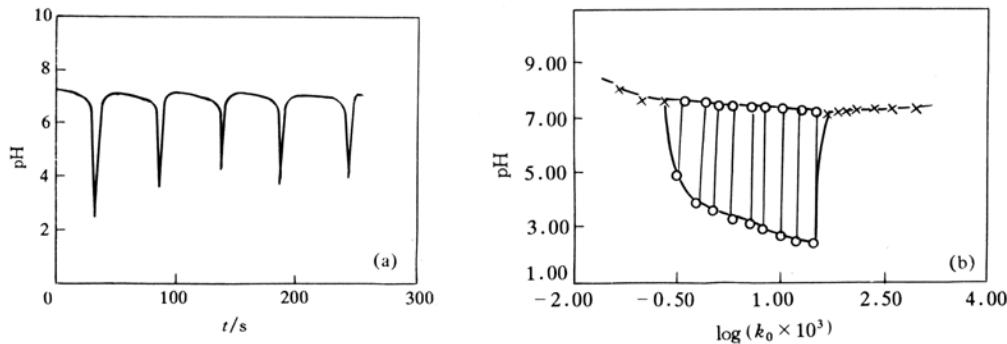


图 8 模型(M1~M4)的 pH 振荡曲线(a), 模型(M1~M4)的 pH- $\log(k_0 \times 10^3)$  曲线(b)(即状态变量-反应参数曲线)

(a) 条件:  $k_1 = 1.4 \times 10^1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_2 = 5 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_3 = 3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_4 = 4 \times 10^6 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $[\text{A}]_0 = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{B}]_0 = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{H}]_0 = 0.0045 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $k_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ; (b) 条件:  $k_1 = 2.5 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_2 = 5 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_3 = 3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_4 = 2 \times 10^7 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , 流入浓度同图 8(a).  $\times$  为稳态, ○为振荡极值点

对于  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  反应涉及高温过硫酸盐的水解, 产生酸与过氧化氢可能导致实验中的低 pH, 因为硫代硫酸盐及中间产物( $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 、 $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ 、S 等)还原过氧化氢动力学优先, 因此正负反馈的氧化剂除过量的  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  外还有活泼的中间产物过氧化氢, 另外较低 pH 时酸自催化的 pH 变化不明显。

### 3 结论

我们首次发现硫代硫酸钠被过氧化氢氧化在非催化反应时有振荡行为, 振荡开始前和结束后高低流速的状态(Pt 电位、pH 等)基本相同, 非催化振荡反应为铜离子催化振荡反应中的小振荡, 另外在一定条件下硫代硫酸钠被过硫酸钠氧化也可出现无催化振荡, 根据我们提出三阶段反应机制: 氢离子正反馈反应、负反馈反应(非催化负反馈和催化负反馈)及过渡反应, 可以合理解释 batch 反应、CSTR 振荡反应及复杂振荡反应现象。忽略过渡反应阶段, 用一个三变量动力学模型解释高低流速状态一致振荡反应。

**致谢** 本文得到蔡遵生教授和访问学者林娟娟老师的帮助, 在此表示衷心感谢。

## 参 考 文 献

- 1 Orban M, Epstein I R. The minimal permanganate oscillator and some derivates oscillatory oxidation of  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  and  $\text{S}^{2-}$  by permanganate in a CSTR. *J Am Chem Soc*, 1990, 112:1 812~1 817
- 2 Rabai G, Beck M T. Sustained and Damped pH oscillation in the perodate-thiosulfate reaction in a CSTR. *J Phys Chem*, 1989, 93:2 853~2 858
- 3 Orban M, Epstein I R. Chemical oscillators in group VIA: The Cu(II)-catalyzed reaction between hydrogen peroxide and thiosulfate ion. *J Am Chem Soc*, 1987, 109: 101~106
- 4 Orban M, Epstein I R. Chemical oscillators in group VIA: The Cu(II)-catalyzed reaction between thiosulfate ion and peroxodisulfate ions. *J Am Chem Soc*, 1989, 111: 2 896~2 897
- 5 Luo Y, Epstein I R. A General model for pH oscillators. *J Am Chem Soc*, 1990, 113: 1 518~1 522
- 6 Orban M, Epstein I R. A new halogen-free chemical oscillator: the reaction between sulfide ion and hydrogen peroxide in a CSTR. *J Am Chem Soc*, 1985, 107: 2 302~2 305
- 7 高庆宇, 汪跃民, 赵学庄, 等. 硫化合物与  $\text{H}_2\text{O}_2$  在非催化反应中的非线性行为. *物理化学学报*, 1996, 12:1
- 8 Abel E. Kinetics and catalysis of the reaction between hydrogen peroxide and thiosulfate. *Monatsh Chem*, 1907, 28:1 239~1 312
- 9 Fava A, Bresadola S. Kinetics of the catalytic rearrangement of tetrathionate. *J Am Chem Soc*, 1995, 77, 5 792~5 794
- 10 Naito K, Shieh M C, Okabe T. The chemical behavior of low valence sulfur compounds. V decomposition and oxidation of tetrathionate in aqueous ammonia solution. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1970, 43: 1 372~1 376
- 11 Takizawa M, Okuwaki A, Okabe T. The chemical behavior of low valence sulfur compounds. VIII. The oxidation of sodium thiosulfate with ozone. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1973, 46:3 785~3 789
- 12 Rabai G, Orban M, Epstein I R. Design of pH-regulated oscillators. *Acc Chem Res*. 1990, 23, 258~263
- 13 Luo Y, Kustin K, Epstein I R. Kinetics and mechanism of  $\text{H}_2\text{O}_2$  Decomposition catalyzed by  $\text{Cu}^{2+}$  in alkaline solution. *Inorg Chem*, 1988 27: 2 489~2 496
- 14 Sillen A I, Martell A E. *Stability Constants of Metal-ion Complexes: Special Publication No. 17*. London: Chemical Society, 1964
- 15 Rabai G, Epstein I R. Equilibria and kinetics of the fast interaction between copper(II) and thiosulfate ions in aqueous solution. *Inorg Chem*, 1994 31: 3 239~3 242