

# $\text{H}_2\text{O}_2$ -KSCN- $\text{CuSO}_4$ -NaOH 非线性反应 在封闭体系中的新现象\*

高庆宇 薛万华\*\* 林娟娟\*\* 臧雅茹 赵学庄\*\*\*

(南开大学化学系, 天津 300071)

关键词 非线性化学反应 pH 振荡 复杂振荡

近几年来, 在无卤液相反应体系中开展非线性化学反应设计、机理和复杂现象研究方面的工作逐渐增加, Jensen 振荡反应<sup>[1]</sup>、 $\text{O}_2$ - $\text{S}^{2-}$ - $\text{SO}_3^{2-}$ -亚甲蓝振荡反应<sup>[2]</sup>引发人们对无卤非线性反应体系的兴趣, 后来设计的其中一个无卤振荡体系过氧化氢-硫氰酸盐-硫酸铜反应<sup>[3]</sup>在封闭体系和开放体系皆可产生双稳态和振荡现象, Epstein 等<sup>[4]</sup>根据当时的实验现象推测反应机理, 其中包括 30 步反应和 26 个中间体, 但无法满意解释和说明一些 CSTR 现象<sup>[4]</sup>、发光现象<sup>[5]</sup>以及振荡波形, 而且机理中的自催化剂是否存在尚未确证, 因此进行公认的机理研究和模型提取遇到非常麻烦的困难. 我们对此体系进一步实验研究, 发现 pH 振荡和复杂振荡等现象, 此结果对于反应机理和此反应复杂非线性的研究具有重要的意义.

## 1 实验部分

所有反应在恒温充分磁搅拌的反应器中进行, 以 217 型甘汞电极(或硫酸亚汞电极)为参比电极通过 213 型铂电极、231 型 pH 电极(皆为上海电光器件厂产)测量溶液电位、pH 的变化, 并分别通过 PC 板(精度 0.1mV)储存在 IBM 计算机中或用 XWT-204 记录仪记录, 反应液总体积 30 mL, 在反应器中各反应液加入顺序为: 水、硫氰化钾、氢氧化钠、过氧化氢、硫酸铜.

双氧水、硫氰化钾、硫酸铜皆为分析纯试剂, 氢氧化钠为优级纯试剂, 蒸馏水采用阴阳离子树脂净化, 双氧水用高锰酸钾法标定, 硫氰化钾用硝酸银法标定, 硫酸铜用碘量法标定, 氢氧化钠用邻苯二甲酸氢钾法标定.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 封闭体系中的 pH 的变化

按照文献[3], 此反应 pH 值在振荡过程中是单调降低的; 经过仔细观察 pH 振荡振幅一般在 0.01~0.1 之间, pH 振荡振幅之所以这么小, 因为溶液中有  $\text{NH}_3$ - $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ - $\text{H}_2\text{CO}_3$  和

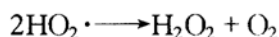
1995-09-12 收稿, 1996-01-03 收修改稿

\* 国家自然科学基金资助项目

\*\*分别是山西雁北师范学院和浙江温州师范学院来南开大学访问学者

\*\*\* 联系人

HCNO-CNO<sup>-</sup> 等缓冲对, 振荡 pH 值、电位曲线如图 1(a), 说明 OH<sup>-</sup> 为振荡中间物, pH 振荡中的 pH 降低是由于 Cu<sup>2+</sup> 氧化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的反应<sup>[4]</sup>, 产生的 HO<sub>2</sub>-Cu(I) 易分解最后生成 [Cu(SCN)<sub>n</sub>]<sup>1-n</sup> 并放出氧气.



振荡 pH 的升高可能来源于自催化剂(尚无法确定)的自催化反应同时伴随氢氧根的产生, 此 pH 的振荡为伴随自催化反应的振荡. 由图 1 看出 pH 振荡总体下降; 另外由图 1(b)看出升高温度振荡次数减少, 高温时 pH 振荡开始到结束保持不变或略有升高, 振荡结束后 pH 下降较快, 这说明本质振荡动力学过程不包含溶液整体 pH 下降有关的反应, 当然 pH 下降到一定值 Cu<sup>2+</sup> 不能氧化双氧水, 也就不能构成动力学振荡回路.

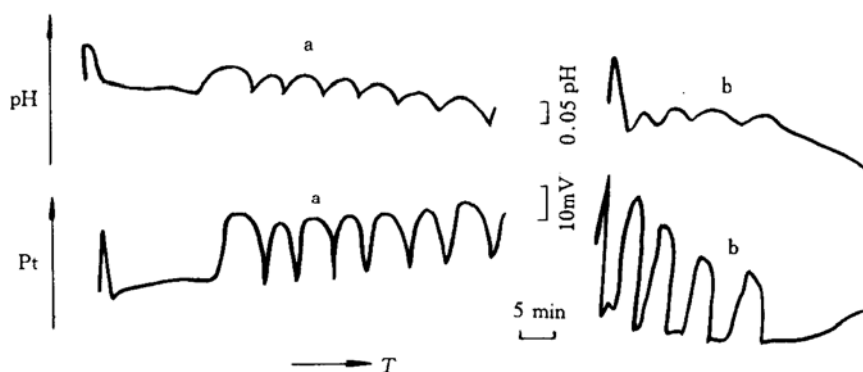
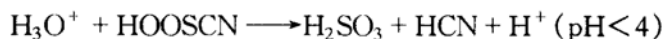
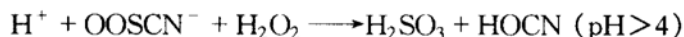


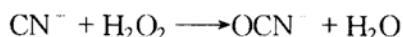
图 1 过氧化氢-硫氰酸盐-硫酸铜-氢氧化钠振荡反应在封闭体系中 pH 和电位时间系列

参比电极为 217 型甘汞电极; a 为 [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0.197 6 mol/L, [KSCN] = 0.017 6 mol/L, [NaOH] = 0.035 6 mol/L, [CuSO<sub>4</sub>] = 6.369 × 10<sup>-5</sup> mol/L, T = 25.0℃; b 为 [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0.149 1 mol/L, [KSCN] = 0.017 6 mol/L, [NaOH] = 0.034 6 mol/L, [CuSO<sub>4</sub>] = 4.12 × 10<sup>-5</sup> mol/L, T = 45.6℃

Cu<sup>2+</sup> 是否存在对长时间整体波形影响不大, 如图 2(a), 但 Cu<sup>2+</sup> 不仅对于封闭体系 Pt 电位与 pH 同步变化的振荡是必要的, 而且使 Pt 电位与 pH 变化反相大波形的反应加快; 图 2(a) 部分放大即图 2(b)可观察到振荡结束后 Pt 电极电位和 pH 分别有两次突然升高和降低, 本质是由 H<sup>+</sup> 的自催化反应造成, 总的反应<sup>[4]</sup>是:



当 pH < 4 时, 溶液中的 HCN 浓度增加, 过氧化氢氧化氰氢酸引起氢氧根自催化反应<sup>[6]</sup>, 这就说明图 2(a)中 pH 最后的迅速上升和 Pt 电极电位又迅速下降.



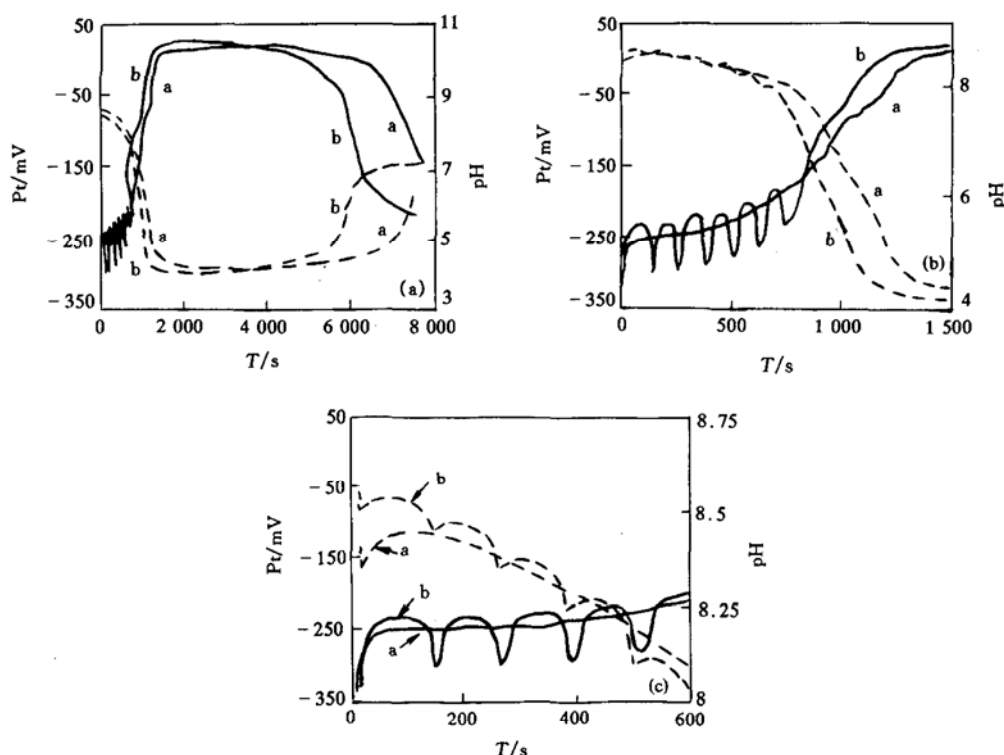


图 2 过氧化氢-硫氰酸盐-氢氧化钠反应在封闭体系中 pH(虚线)和 Pt 电位(实线)的时间系列  
 硫酸亚汞电极为参比电极, (b) 图为(a)图一部分放大, (c) 图为(b)图进一步放大;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.2530 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{KSCN}] = 0.008 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.003 \text{ mol/L}$ ,  $T = 35.0^\circ\text{C}$ . 图中 a 为无铜离子, b 为  $[\text{CuSO}_4] = 4.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

图 2(b) 进一步放大得图 2(c), 可看到  $\text{Cu}^{2+}$  存在时有 Pt 电极电位与 pH 变化同步的振荡, 但整体溶液 Pt 电极电位升高, 同时 pH 下降.

## 2.2 其它因素对振荡的影响和复杂振荡现象

用过氧乙酸代替过氧化氢, 有振荡现象; 过硫酸盐代替过氧化氢无振荡现象. 在振荡体系中加一小滴  $10 \text{ mol/L}$  氨水, 振荡停止, 溶液呈黄色; 同样在振荡体系加一滴  $5 \text{ mol/L}$  的乙酸锰, 振荡频率增加且寿命降低.

实验研究发现, 封闭体系中在一定浓度范围内(见表 1) 出现复杂振荡, 一般如图 3, 条件固定的情况下实验现象皆能重复, 反应曲线一开始类似 BZ 反应 CSTR 中的周期 2, 随着反应趋向平衡, 复杂振荡消失, 另外升高温度不利复杂振荡的出现.

表 1 封闭体系中在一定浓度范围内出现复杂振荡情况<sup>a)</sup>

| $\text{H}_2\text{O}_2$ | $\text{SCN}^-$ | $\text{Cu}^{2+}$                   | $\text{OH}^-$ | $T$   |
|------------------------|----------------|------------------------------------|---------------|-------|
| 0.25                   | 0.0125~0.02    | $6.25 \times 10^5$                 | 0.0270        | 25    |
| 0.195~0.300            | 0.0175         | $6.25 \times 10^5$                 | 0.0355        | 25    |
| 0.25                   | 0.0175         | $6.25 \times 10^5$                 | 0.0355        | 20~30 |
| 0.25                   | 0.0175         | $4 \times 10^5 \sim 1 \times 10^4$ | 0.0355        | 25    |

a) 溶液浓度单位为  $\text{mol/L}$ , 温度单位为  $^\circ\text{C}$

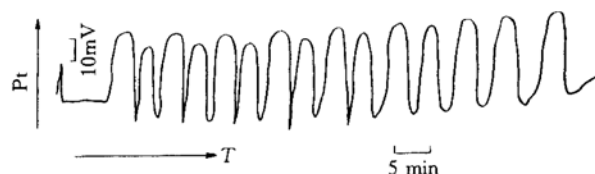


图 3 过氧化氢-硫氰酸盐-硫酸铜-氢氧化钠振荡反应在封闭体系中 pH 和 Pt 电位时间系列  
参比电极为 217 型甘汞电极;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.2500 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{KSCN}] = 0.0175 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.0355 \text{ mol/L}$ ,  
 $[\text{CuSO}_4] = 6.25 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $T = 25.0^\circ\text{C}$

### 3 结论

在溶液中加入氨,铜离子周围的配体被氨取代,体系失去了铜离子参与自催化振荡过程;另外过氧化物必须在溶液中容易产生与铜离子配位的  $\text{ROO}^-$  基团,不然,不能产生封闭体系振荡;氢离子不是振荡过程的作用中间体,因此 pH 振荡为伴随振荡;pH 的两次突降来源于氢离子自催化反应,pH 的突升来源于氢氧根离子自催化反应。

实验发现<sup>[7]</sup>,BZ 反应在一定浓度下(远离平衡,不一定需要 CSTR)可以出现倍周期暂态混沌,在  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-SCN}^- \text{-Cu}^{2+} \text{-OH}^-$  封闭体系出现暂态周期 2 振荡,表明此反应在开放体系中可能存在更复杂振荡(CHAOS)现象。

### 参 考 文 献

- 1 Jensen J H. A new type of oscillation reaction: air oxidation of benzaldehyde. *J Am Chem Soc*, 1983, 105: 2 639~2 641
- 2 Burger M, Field R J. A new chemical oscillator containing neither metal nor oxyhalogen. *Nature (London)*, 1984, 307: 720~721
- 3 Orban M. Oscillation and bistability in the  $\text{Cu(II)}$ -catalyzed reaction between  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{KSCN}$ . *J Am Chem Soc*, 1986, 108: 6 893~6 898
- 4 Luo Y, Orban M, Kustin K. Mechanistic study of oscillation and bistability in the  $\text{Cu(II)}$ -Catalyzed reaction between  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{KSCN}$ . *J Am Chem Soc*, 1989, 111: 4 541~4 548
- 5 Sattar S, Epstein I R. Interaction of luminol with the oscillating system  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-KSCN-CuSO}_4\text{-NaOH}$ . *J Phys Chem*, 1990, 94: 275~277
- 6 陈寿椿等编. 重要的无机化学反应, 第三版. 上海: 上海科技出版社, 1994. 1 547
- 7 Wang J C, Soerensen P G, Hynne F. Transient period doublings, torus oscillation, and chaos in a closed chemical system. *J Phys Chem*, 1994, 98: 725~727