

# 硫在疏质子介质中电化学还原机理的研究

## II. 第二步氧化还原过程的研究

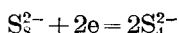
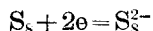
谢乃贤\* 黄义祥

(湖南大学化学化工系, 长沙)

用电化学方法研究了硫在 DMSO 溶剂中的第二步氧化还原过程。该过程在扫速大于 200 mV/s 时表现为简单的电子转移过程; 扫速小于 200 mV/s 时转化为 ECE 机理。发现了  $S_8^{2-}$ ,  $S_8^{3-}$ ,  $S_4^{2-}$  的氧化峰, 峰电位分别为 -1.50, -0.96, -0.60 (相对于银参比电极)。对  $S_8^{2-}/S_8^{3-}$  电对测定了标准电极电位和标准速率常数, 分别是  $-1.547 \pm 0.002$  V (相对于银参比电极) 和  $3.3 \times 10^{-3}$  cm/s。

在疏质子介质中, 当硫的电价发生变化时, 伴随着颜色变化, 因而光学方法成为研究该体系的常用手段。据报道由光学方法能检测到的硫在疏质子介质中各种价态的分子、阴离子及阴离子自由基有:  $S_8$ ,  $S_8^{2-}$ ,  $S_8^{3-}$ ,  $S_8^{\cdot-}$ ,  $S_4^{2-}$ ,  $S_4^{3-}$ ,  $S_4^{\cdot-}$  等<sup>[1-5]</sup>。它的平衡组成和每个  $S_8$  分子的平均价电子数  $z$  有关。当  $z \leq 8/3$  时, 溶液中主要是  $S_8$ ,  $S_8^{2-}$ ,  $S_8^{3-}$  (或  $S_8^{\cdot-}$ ) 等的平衡; 当  $z > 8/3$  时, 溶液中存在  $S_8^{2-}$ ,  $S_4^{2-}$ ,  $S_6^{2-}$  ( $S_6^{\cdot-}$ ) 之间的平衡<sup>[6]</sup>。

电化学研究发现了硫的两步氧化还原过程<sup>[3, 5, 7]</sup>:



但显然这远未能充分地揭示出各种价态粒子的电化学特性及它们之间复杂的反应。本研究将建立检测各种形态硫离子(或硫离子自由基)的电化学谱及它们在电极上氧化还原的动力学过程, 并测定该体系的某些电化学参数。

前文报道了对第一步氧化还原过程的研究<sup>[8]</sup>, 本文讨论第二步氧化还原过程的研究。

实验部分见前文<sup>[8]</sup>。

## 结果和讨论

**第二波的电子数** 对于  $z=0$  和  $z=2$  的溶液, 在循环伏安图上硫的第二步氧化还原表现为一还原峰( $R_2$  峰,  $E_{pc2} = -1.57$  V, 文中所有电位皆为相对于银参比电极<sup>[8]</sup>的值)和一氧化峰( $O_2$  峰,  $E'_{pa2} = -1.51$  V) (图 1), 及还原峰电流略大于第一峰 ( $i_{pc2}/i_{pc1} = 1.23$ )。由于扩散系数  $D_s$  略大于  $D_s^{2-}$ <sup>[8]</sup>, 故此波的表现电子数和第一波应均为 2。

**第二波的还原产物** 据前人报道  $R_2$  峰的还原产物为  $S_4^{2-}$ <sup>[8]</sup> 或  $S_8^{3-}$ <sup>[5]</sup>, 我们则倾向于后者, 因为在  $z=4$  溶液的循环伏安图上 (图 2) 未发现有  $O_2$  峰, 直到 -0.605 V 才出现一个氧化峰 ( $O_2$  峰, 见图 3)。该溶液所含主要物质为  $S_4^{2-}$ , 可见  $S_4^{2-}$  的氧化在  $O_2$  峰, 据此  $O_2$  峰应是  $S_8^{3-}$  的氧化峰, 即  $R_2$  峰的还原产物为  $S_8^{3-}$ 。 $R_2/O_2$  波代表了下面氧化还原电对的反应:



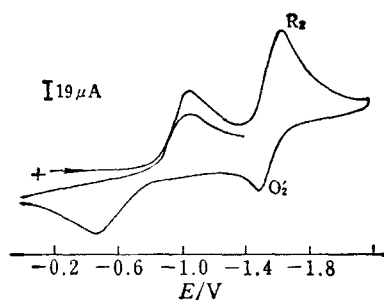


图1 循环扫描伏安图

3.69 mmol·dm<sup>-3</sup> S<sub>8</sub>; 0.1 mol·dm<sup>-3</sup> TEAP;  
DMSO;  $v=100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

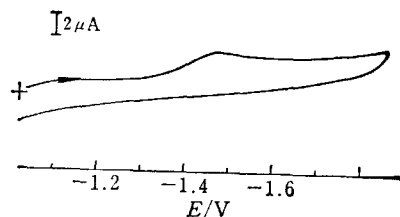


图2 循环伏安图

2.13 mmol·dm<sup>-3</sup> S<sub>8</sub>( $z=4$ ); 0.1 mol·dm<sup>-3</sup> TEAP;  
DMSO;  $v=173 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

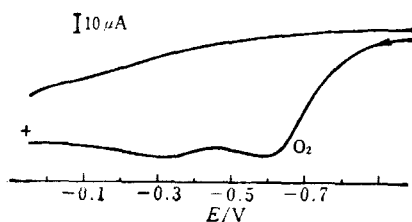


图3 循环伏安图

$v=230 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 其他条件同图2

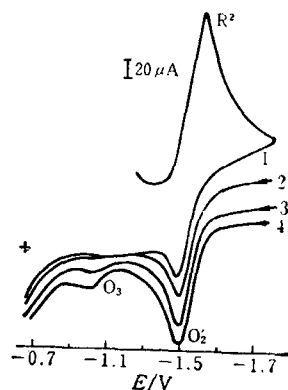


图4 预电解伏安图

4.02 mmol·dm<sup>-3</sup> S<sub>8</sub>( $z=0$ ); 0.1 mol·dm<sup>-3</sup> TEAP; DMSO;  
 $v=209 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  预电解时间: 1—0 s; 2—5 s; 3—15 s; 4—120 s

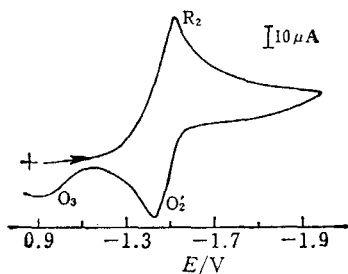


图5 循环伏安图

2.47 mmol·dm<sup>-3</sup> S<sub>8</sub>( $z=2$ ); 0.1 mol·dm<sup>-3</sup> TEAP  
DMSO;  $v=100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  (溶液电阻未补偿)

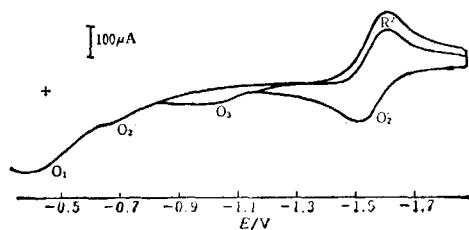
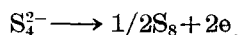


图6 预电解伏安图

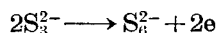
5.65 mmol·dm<sup>-3</sup> S<sub>8</sub>( $z=0$ ); 0.1 mol·dm<sup>-3</sup> TEAP; DMSO;  $v=244 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

在 O<sub>2</sub> 峰的电位范围内, 稳定的氧化形态是 S<sub>8</sub>, 即 O<sub>2</sub> 峰代表:



**第二波伴随的均相化学反应** 图1中 R<sub>2</sub> 峰电流 ( $i_{\text{pc}2}$ ) 显著大于 O<sub>2</sub> 峰电流 ( $i_{\text{pa}2}$ ), 显示了伴随均相反应对 R<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 波的影响, 在预电解伏安图<sup>[8]</sup>上表现得更为明显. 将  $z=0$  的溶液在 -1.86 V 进行预电解, 然后向阳极扫描, 则随着预电解时间的增加, 一个新的氧化峰 (O<sub>3</sub> 峰,  $E_{\text{pa}3} = -0.96 \text{ V}$ ) 越来越明显 (图4). 显然在预电解时间内 S<sub>8</sub><sup>2-</sup> 发生了转化, 其转化物的氧化形成 O<sub>3</sub> 峰. 在  $v=100 \text{ mV/s}$ ,  $z=0$  溶液的循环伏安图上不出现 O<sub>3</sub> 峰 (见图1), 但在相同扫

速下,  $z=2$  溶液的循环伏安图上出现此峰(见图 5)。当扫速大于  $70 \text{ mV/s}$  时,  $z=0$  和  $z=2$  溶液的差别在于后者中存在  $\text{S}_8^{2-}$ <sup>[8]</sup>, 故  $\text{O}_3$  峰可能和  $\text{S}_8^{2-}$  的存在有关。对于  $z=2$  溶液, 在  $\text{R}_2$  峰处  $\text{S}_8^{2-}$  和  $\text{S}_8^{2-}$  一起分别还原为  $\text{S}_3^{2-}$  和  $\text{S}_8^{4-}$ (见后)。在回扫时, 后者在  $\text{O}_2$  峰处氧化, 因此  $\text{O}_3$  峰应为  $\text{S}_3^{2-}$  的氧化:



对于  $z=0$  溶液, 在电位为  $-1.86 \text{ V}$  的预电解过程中能产生  $\text{S}_8^{2-}$ 。可能的反应为:



然后在预电解电位下  $\text{S}_6^{2-}$  能在电极上被还原:



故在预电解过程中电极表面主要存在  $\text{S}_8^{4-}$ ,  $\text{S}_4^{2-}$  及  $\text{S}_3^{2-}$ 。将  $z=0$  溶液预电解后向阳极扫描, 依次出现  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  及  $\text{O}_2$  峰(和  $\text{O}_1$  峰部分重叠)证实了这一点(图 6)。

表 1  $i_{\text{pc}2}/i'_{\text{pa}2}$  和扫速的关系

扫速 ( $\text{V/s}$ )	0.983*	0.489	0.244	0.197	0.099	0.050	0.0248	0.0182
$i_{\text{pc}2}/i'_{\text{pa}2}$	1.04	1.00	1.02	1.05	1.35	1.54	1.71	1.43

\* 由 SR-8 示波器测定

若在  $z=0$  溶液的预电解循环伏安实验<sup>[8]</sup>中(见图 6), 固定预电解时间(120 s)和转向电位( $-1.2 \text{ V}$ ), 改变扫速, 测定  $\text{R}_2$  和  $\text{O}_2$  峰电流比  $i_{\text{pc}2}/i'_{\text{pa}2}$  随扫速的变化(见表 1)。当  $v \geq 200 \text{ mV/s}$  时,  $i_{\text{pc}2}/i'_{\text{pa}2} \approx 1.03$ , 不随扫速改变, 表明在这个时间窗范围内, 反应(2), (3), (4)的影响微不足道。当  $v < 200 \text{ mV/s}$  时,  $i_{\text{pc}2}/i'_{\text{pa}2}$  先随扫速降低而增大, 出现一极大值后下降。显示出反应(2), (3), (4)等均相反应对  $\text{R}_2/\text{O}_2$  峰的干扰。极大值的出现是由于在很低的扫速下,  $\text{R}_2$  峰分裂为两个峰(见后), 引起  $i_{\text{pc}2}$  下降所致。

新极谱法(半微分, 1.5 次微分, 2.5 次微分)的实验结果同样证实了  $\text{O}_3$  和  $\text{O}_2$  峰的存在(见图 7a, b, 图 8a, b)。

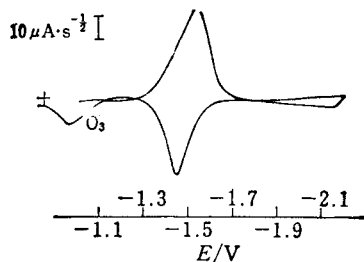


图 7(a) 半微分谱

$2.47 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{S}_8 (z=2)$ ;  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{TEAP}$ ;  $\text{DMSO}$ ;  $v=100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

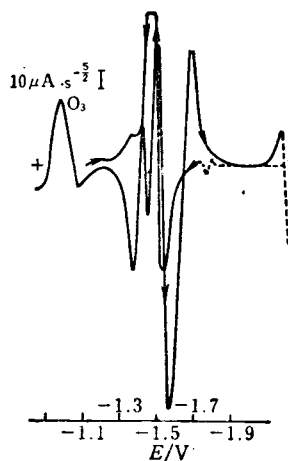


图 7(b) 2.5 微分谱

条件同 7(a)

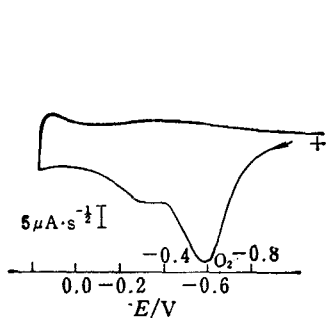


图 8(a) 半微分谱

2.13 mmol·dm<sup>-3</sup> S<sub>8</sub>(z=4); 0.1 mol·dm<sup>-3</sup> TEAP; DMSO; v=100 mV·s<sup>-1</sup>

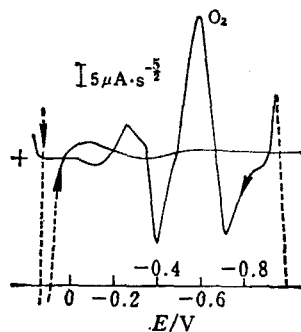


图 8(b) 2.5 微分谱

条件同 8(a)

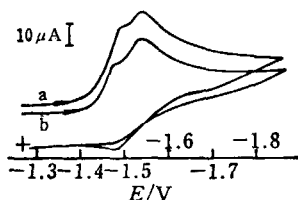


图 9 循环伏安图

a—v 为 17.3 mV·s<sup>-1</sup>; b—v 为 15.4 mV·s<sup>-1</sup>; 5.65 mmol·dm<sup>-3</sup> S<sub>8</sub>(z=0); 0.1 mol·dm<sup>-3</sup> TEAP; DMSO

Sawyer 等人曾在实验中发现 O<sub>3</sub> 峰<sup>[5]</sup>, 并将此峰归之于体系中质子的存在. 他们将 35% 的高氯酸水溶液加入 z=0 的微摩尔级溶液中, 发现在 R<sub>2</sub> 峰前产生一微弱还原峰. Sawyer 等认为 O<sub>3</sub> 峰是和此还原峰对应的氧化峰. 但该还原峰在采取干燥措施后完全可以消除, O<sub>3</sub> 峰却依然存在. 并且, 如果不认为 O<sub>3</sub> 峰是体系本身的氧化所引起, 对上述实验现象也将无法理解.

**S<sub>6</sub><sup>2-</sup> 和 S<sub>8</sub><sup>2-</sup> 在 R<sub>2</sub> 峰同时还原的证据** 将 z=0 溶液进行预电解循环伏安实验(见图 6), 可以证明 S<sub>6</sub><sup>2-</sup> 和 S<sub>8</sub><sup>2-</sup> 同时还原. 当向阴极回扫的转向电位 -1.2 V 时(在 O<sub>3</sub> 峰出现之前), 氧化过程中只有 S<sub>8</sub><sup>4-</sup> 被氧化为 S<sub>8</sub><sup>2-</sup>, 故回扫阴极峰 R<sub>2</sub> 只能是 S<sub>8</sub><sup>2-</sup> 的还原. 当转向电位为 -0.8 V 时(在 O<sub>2</sub> 峰出现之前), S<sub>8</sub><sup>4-</sup> 和 S<sub>6</sub><sup>2-</sup> 分别在 O<sub>2</sub> 和 O<sub>3</sub> 氧化为 S<sub>8</sub><sup>2-</sup> 及 S<sub>6</sub><sup>2-</sup>, 较高的 R<sub>2</sub> 峰代表 S<sub>8</sub><sup>2-</sup> 和 S<sub>6</sub><sup>2-</sup> 的同时还原. 在很低的扫速下, 还可观察到 R<sub>2</sub> 峰分裂为两个峰(见图 9). 由图 6 可以看到 S<sub>8</sub><sup>2-</sup>/S<sub>8</sub><sup>4-</sup> 电对的可逆性显著大于 S<sub>6</sub><sup>2-</sup>/S<sub>3</sub><sup>2-</sup> 电对, 所以当扫速下降时, S<sub>6</sub><sup>2-</sup>/S<sub>3</sub><sup>2-</sup> 电对的还原峰更多地向正方向位移, 导致图 9 中 R<sub>2</sub> 峰的分裂.

综上所述, 可为该体系提出如下电化学谱:

反应	峰电位 (v=100 mV/s)	峰符号
$S_8 + 2e \longrightarrow S_8^{2-}$	$E_{pc1} = -1.02 \text{ V}$	R <sub>1</sub>
$S_8^{2-} \longrightarrow S_8 + 2e$	$E_{pa1} = -0.47 \text{ V}^{[8]}$	O <sub>12</sub>
$S_8^{2-} + 2e \longrightarrow S_8^{4-}$	$E_{pc2} = -1.57 \text{ V}$	R <sub>2</sub>
$S_8^{4-} \longrightarrow S_8^{2-} + 2e$	$E'_{pa2} = -1.50 \text{ V}$	O' <sub>2</sub>
$S_6^{2-} + 2e \longrightarrow 2S_3^{2-} \text{ (或 } S_6^{4-})$	$E_{pc2} = -1.57 \text{ V}$	R <sub>2</sub>
$2S_3^{2-} \longrightarrow S_6^{2-} + 2e$	$E_{pa3} = -0.96 \text{ V}$	O <sub>3</sub>
$S_4^{2-} \longrightarrow \frac{1}{2} S_8 + 2e$	$E_{pa2} = -0.60 \text{ V}$	O <sub>2</sub>
$S_6^{2-} \longrightarrow \frac{3}{4} S_8 + 2e$	$E'_{pa1} = -0.29 \text{ V}^{[8]}$	O <sub>11</sub>

**某些电化学参数测定** 一个准可逆电子转移过程的循环伏安行为决定于电子转移系数  $\alpha$  和动力学参数  $\psi (k^0/\sqrt{\pi D\alpha})$ . Nicholson 曾提出根据阴、阳极峰电位差  $\Delta E_p$  值测定标准速率常数  $k^0$  的方法<sup>[9]</sup>, 但仅对  $\alpha=0.5$  的情况由积分方程的数值解给出了工作曲线. 我们对准可逆电子转移过程采用数字模拟的方法完善了这一工作曲线(见图 10), 并从中抽取另一类数值样本, 得  $[(E_{pa} + E_{pc})/2 - E^0]$  随  $(E_{pa} - E_{pc})$  的变化(图 11).

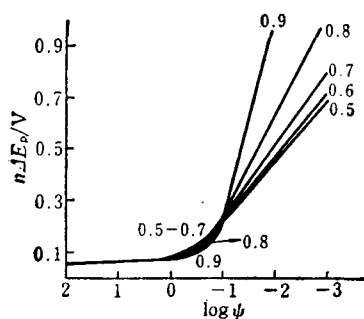


图 10 静止平面电极  $n\Delta E_p$  与  $\log \psi$  工作曲线(线上数字为  $\alpha$  值)

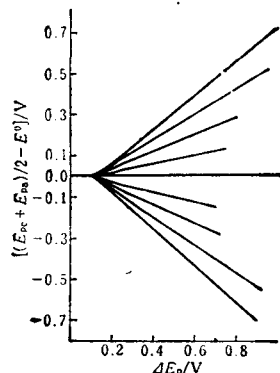


图 11 静止平面电极  $(E_{pc} + E_{pa})/2 - E^0$  与  $\Delta E_p$  工作曲线(线上数字为  $\alpha$  值)

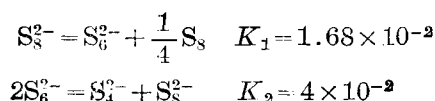
对于  $z=0$  溶液的预电解循环伏安实验(转向电位  $-1.2$  V), 当  $v \geq 200$  mV/s 时, 对于  $S_8^{2-}/S_8^{4-}$  电对的氧化还原峰  $R_2/O_2$  是简单电子转移过程, 可以应用上述方法处理. 其测量数据及处理结果见表 2.  $(E'_{pa2} + E_{pc2})/2$  保持常数, 不随  $E'_{pa2} - E_{pc2}$  变化, 由图 11 得  $\alpha=0.5$ ,  $E^0 = (E'_{pa2} + E_{pc2})/2 = -1.547 \pm 0.002$  V. 由图 10 得  $k_2^0/\sqrt{D_{S_8^{2-}}} = 1.13 \pm 0.10$ , 若设扩散系数  $D_{S_8^{2-}} = D_{S_8^{4-}} = 8.4 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s<sup>[6]</sup>, 可得  $k_2^0 = 3.3 \times 10^{-3}$  cm/s.

表 2  $S_8^{2-}/S_8^{4-}$  电对  $E_2^0$  及  $k_2^0$  的测定

扫速 ( $v \cdot s^{-1}$ )	$E_{pc2}$ (V)	$E'_{pa2}$ (V)	$\frac{1}{2}(E'_{pa2} + E_{pc2})$ (V)	$E'_{pa2} - E_{pc2}$ (V)	$\log \psi$	$k_2^0 \cdot D_{S_8^{2-}}^{-1/2}$ ( $s^{-1/2}$ ) <sup>3</sup>
0.983*	-1.615	-1.485	-1.550	0.130	-1.18	1.02
0.489	-1.600	-1.490	-1.545	0.110	-1.01	1.06
0.244	-1.595	-1.500	-1.548	0.095	-0.84	1.16
0.197	-1.585	-1.505	-1.545	0.085	-0.73	1.29
平均值			-1.547 ± 0.002			1.13 ± 0.10

\* 由 SR-8 示波器测定.

**$S_8^{4-}$  为热力学不稳定物质的证明** 在循环扫描实验中, 第二波的还原产物虽为  $S_8^{4-}$ , 但它在热力学上是不稳定的, 最终将降解为  $S_4^{2-}$ , 根据已有的实验数据可予证明. 第一波 ( $S_8 + 2e \rightarrow S_8^{2-}$ )  $E_{pc1} = -1.02$  V,  $E_{pa1} = -0.47$  V, 取两峰中间值作为该电极反应的近似标准电位  $E_1^0 = -0.745$  V. 对第二波  $S_8^{2-} + 2e \rightarrow S_8^{4-}$ , 有  $E_2^0 = -1.547$  V. 据文献[5]可得如下平衡数据:



根据以上数据及规定  $S_8$  在溶液中的标准化学势(标准生成自由焓)为零, 可得该体系的基本热力学数据为:  $\mu_{S_8}^0 = 0$ ;  $\mu_{S_4^{2-}}^0 = 143.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\mu_{S_3^{2-}}^0 = 153.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\mu_{S_2^{2-}}^0 = 172.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\mu_{S_4^{4-}}^0 = 442.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $t = 25^\circ\text{C}$ ). 由上述数据可计算得反应:  $S_8^{2-} = 2S_4^{2-}$  的平衡常数  $K = 1.7 \times 10^{17}$ . 可见  $z = 4$  的硫离子稳定形态为  $S_4^{2-}$ .

本文系国家自然科学基金资助的课题.

### 参 考 文 献

- [1] Bonnatere, R.; Cauquis, G., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 293.
- [2] Chivers, T.; Drummond, I., *J. Chem. Soc. (D)*, **1974**, 631.
- [3] Badoz-Lambling, J.; Bonnatere, R.; Cauquis, G.; Delamar, M.; Demange, G., *Electrochim. Acta*, **1976**, *21*, 119.
- [4] Seel, F.; Guttie, H. J.; Simon, G.; Wieckowski, A., *Pure Appl. Chem.*, **1977**, *49*, 45.
- [5] Martin, R.; Doub, W.; Roberts, J.; Sawyer, D., *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 1921.
- [6] Paris, J.; Plichon, V., *Electrochim. Acta*, **1981**, *26*, 1823.
- [7] Fujinaga, T.; Kuwamoto, T.; Okazaki, S.; Hojo, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1980**, *53*, 2851.
- [8] 谢乃贤, 黄义祥, 化学学报, **1988**, *46*, 631.
- [9] Nicholson, R. S., *Anal. Chem.*, **1965**, *37*, 1351.

## Studies on Electroreduction Mechanism of Sulfur in Aprotic Medium

### II. Researches of the Second Redox Step

Xie Nai-Xian\* Huang Yi-Xiang

(Department of Chemistry and Engineering, Hunan University, Changsha)

#### Abstract

Mechanism of the second step of electrochemical reduction of sulfur in DMSO was studied by electrochemical methods. The reduction process appears as a simple electron transfer reaction when scan rate is larger than 200 mV/s, and becomes complicated by coupled homogeneous reactions (ECE mechanism) while scan rate is less than 200 mV/s. Separate anodic peaks for  $S_4^{4-}$ ,  $S_3^{2-}$  and  $S_2^{2-}$  were discovered at potential values of -1.50, -0.96 and -0.60V vs. Ag ref. respectively. An electrochemical spectra was set up for this system on the basis of potential values of redox peaks. The formal standard potential and standard rate constant for  $S_8^{2-}/S_4^{2-}$  couple were calculated to be  $-1.547 \pm 0.002 \text{ V}$  vs. Ag ref. and  $3.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  respectively.