

无机去极剂半波电位表

A. A. 伏契克 著

科学出版社

无机去极剂半波电位表

A. A. 伏契克 著

章 咏 华 译
汪 尔 康

科学出版社

1954

A. A. VLČEK

Tabulka Pálynových Potenciálů
Anorganických Depolarisátorů

[原文載 "Chemické Listy", 50, No. 3, 400 (1956)
Československá Akademie Věd, Praha]

內 容 簡 介

本书系根据 A. A. Vlček 博士所著“无机去极剂半波电位表”一文譯出,原文載于捷克斯洛伐克科学院出版的“Chemické Listy”, 50, No. 3, 400 (1956)。譯者并参考 L. Meites 所著“Polarographic Techniques” (1955) 一书,补充了一些新的数据。

原作者蒐集半波电位数据甚为丰富,并以图表方式来总结性地表达出无机去极剂原子价的变换过程,至于各元素的詳細性能条件均另列于半波电位表中。所引文献中遇有錯誤或值得怀疑之处,还給予了一定的标记与說明。

本书的优点在于原著編訂严谨,又便于检索,对极譜工作者是一本良好的工具书。

无机去极剂半波电位表

A. A. 伏契克 著

章咏华 汪尔康 譯

科学出版社出版 (北京朝阳门大街 117 号)

北京市书刊出版业营业登记证出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

1961 年 4 月第 一 版

书号: 2331 字数: 108,000

1961 年 4 月第一次印刷

开本: 850×1168 1/32

(京) 0001—7,000

印张: 4 1/4

定价: 0.63 元

譯 者 序

極譜學為捷克斯洛伐克著名化學家、諾貝爾獎金獲得者 J. 海洛夫斯基院士於 1922 年所創立。它是一種電化學分析方法，能快速、準確地同時測定一個或幾個成份，尤其適於微量分析，目前又開始應用於超純物質的分析。它也能用來研究很多物理化學方面的理論問題。迄今，有關極譜學原始文獻已逾萬篇，以 20 種文字發表。至 1958 年底，已有極譜學專著 43 種，以 14 種文字刊印。我國解放後自 1950 年開展這方面工作以來，在黨的領導下，獲得很大的發展，現在很多大學、研究所、工廠、化驗室都已普遍建立了極譜實驗室，應用了這項新的技術。就我們管見所及，捷克斯洛伐克科學院極譜研究所 A. A. 伏契克(Vlček)博士所著“無機去極劑半波電位表”一文*，內容‘蒐集至富，厘訂精審，綱舉目張，有条不紊。’因此，我們征得 A. A. 伏契克博士同意，把他所著的這本書譯成中文。另外，也適當補充了一些內容**。這對我國從事極譜學和極譜工作者一定會有不少方便和幫助。在此，我們謹向 A. A. 伏契克博士欣然同意將此書譯成中文出版，表示衷心感謝。譯文間有未盡符合原意之處，讀者如有發現，敬希予以指正。

章咏華 汪永康

1960 年 1 月 25 日於晨春

* A. A. Vlček, Tabulka Půlvinových Potenciálů Anorganických Depolarisátorů (1956).

** L. Meites, Polarographic Techniques (1955).

目 录

譯者序·····	i
关于半波电位表的几点說明·····	1
1. 无机物去极化过程表·····	1
符号的意义·····	2
2. 半波电位表之注解与簡述·····	4
(i) 半波电位的意义与定义·····	4
(ii) 半波电位值之測定及其准确度·····	5
(iii) 半波电位之排列·····	5
(iv) 半波电位值之选择及其准确度·····	7
縮写符号的意义·····	8
无机物去极化过程一覽表·····	10
表 I 用延长法求得的半波电位·····	12
表 II 用实验求得的半波电位·····	12
阳极电位(大面积汞极电位)·····	118
底液的阳离子析出电位·····	118
参考文献·····	121

关于半波电位表的几点说明

1. 无机物去极化过程表

第 10-11 页列出的无机物去极化过程一览表，系根据截至最近以来文献上记载的结果而以图表形式总结出来的无机去极剂原子价的变换过程。从这个表能很快地找到各元素的性能及其原子价变换的可能性的概况，至于各元素的详细性能条件（如离子形态、介质、电位值）均列于半波电位表中。

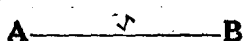
这个表总结了直至 1955 年初以前的文献上的结果。基本工作大部分均被选入，并尽可能列出最新的结果，若某些工作中对机制的解释或得出之性能还存在分歧，这种情况在表中便以虚线表示（见下），如文献作者们的一些解释是原则上的错误或值得怀疑的也在表中给以同样的标记。该表主要是基于利用滴汞电极（或泉汞电极）之工作，仅在利用滴汞电极不能得出数据的例外情况下，才引用铂电极的数据。

表中元素按门捷列夫周期表系统绘成，不分主族与副族。电极反应有 d 或 f 电子参加的元素之符号用暗背景。

数字值代表各元素之诸原子价态，原子价由最高价至零再至负按由左向右的次序。在数字值之上的联线代表还原过程或阴极过程，即减低原子价态变化的过程；在数字值之下的联线表示氧化过程或阳极过程，即增高原子价态变化之过程。在数字值之下一般的或者是涉及两个过程所引的符号均是一样的，所引元素的方格中如是空的，就表示该元素到目前为止还未进行过极谱研究，但能预期是有极谱活性的。

符号的意义

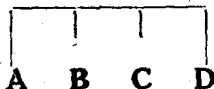
i 表示所引元素原子价态的改变还未肯定。



表示单电子可逆转换，不包括后步还原或氧化。



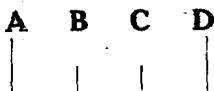
由 A 态还原至 B 态，无稳定的中间步骤（即一个波）电子转换数为 (A—B) 之差值。



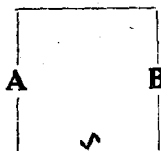
由 A 态还原至 D 态其中间稳定步骤 B 和 C（即数个波）[若原子价的转换（例如为 A—B）得出数个波是相当于数种 A 形态（或 B 形态）而没有中间稳定状态，所产生的这些波在图表中未加特殊标记]。



由 B 到 A 之氧化作用不包括中间稳定步骤（即一个波）。

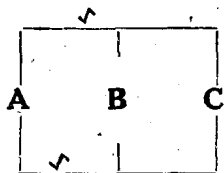


由 D 态氧化至 A 态具中间稳定步骤 B 和 C（即呈现两个或两个以上的波）。

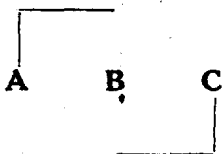


A—B 体系，可在一定条件下为可逆（即呈现可逆的阴阳联波）*。

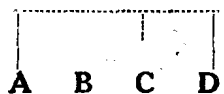
* 可逆过程之定义是：1. 阳极波与阴极波之半波电位一样；2. 半波电位（校准至离子强度为零时）与该氧化还原体系之标准氧化还原电位值一致；3. 波形（斜率）与热力学可逆的假定计算出之形状一致。



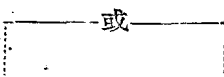
多步骤的过程，其中一个或一个以上的步骤总是可逆的。



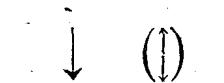
对反应产物之确实性缺乏实验证明。



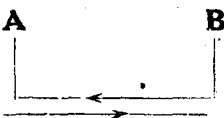
过程 A——D, 其变化过程尚未肯定。



起始(或最终)原子价态尚未肯定。



与汞形成沉淀(可逆地)。单一向下的箭头表示形成沉淀。



在电极周围化学反应由 B 态再变为 A 态(或由 A 态至 B 态)。



在电极周围化学反应形成过氧化物。



在电极表面 C 原子价态歧化作用形成 A 与 B 态。



电位滴定法确定由原子价态 C 歧化作用形成 A 和 B 态。

2. 半波电位表之注解与简述

(i) 半波电位的意义与定义

极谱半波电位可定义为：极限电流一半处之电位值^[80]，在下述假定条件下

$$\frac{[\text{还原}]_0}{[\text{氧化}]_0} = \frac{\sqrt{D_{\text{氧化}}}}{\sqrt{D_{\text{还原}}}} \quad (1)$$

式中 $[]_0$ 表示电极表面之浓度， D 为扩散系数，半波电位与标准氧化还原电位间之关系为^[291]

$$E_{1/2} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{\text{还原}}}{f_{\text{氧化}}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\sqrt{(D_0)_{\text{氧化}} \cdot \varphi(\mu)}}{\sqrt{(D_0)_{\text{还原}} \cdot \varphi'(\mu)}} \quad (2)$$

式中 $f_{\text{还原}}$ ， $f_{\text{氧化}}$ 分别表示活度系数， D_0 表示在无限稀释时之扩散系数， $\varphi(\mu)$ ， $\varphi'(\mu)$ 为离子强度 μ 对扩散系数关系的函数

$$\varphi_i(\mu) = 1 + B_i f(\mu).$$

方程式(2)只适用于可逆电位过程；不可逆过程时，半波电位与此表示式得出者相差一极谱过电压值，此过电压即为过程不可逆之量度。

半波电位为物质定性的特征，于可逆氧化还原系时，它与各体系之热力学的标准氧化还原电位值的意义一样。于不可逆过程时，半波电位与总反应机构及总反应速度有关，与不稳定电极活性之中间体系的存在有关，并以电极反应之动力学与机构为其特征。从分析化学观点来看，半波电位具备确定溶液组分之定性意义。

由方程式(2)知半波电位与溶液之离子强度有关。从 $E_{1/2} - \sqrt{\mu}$ 之关系可借延长线法测出在 $\mu=0$ 下之半波电位 $(E_{1/2})_{\mu=0}$ ，可逆电极过程之 $(E_{1/2})_{\mu=0}$ 即等于在通电流状态下之标准氧化还原电位

$$(E_{1/2})_{\mu=0} = E_i^0 = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\sqrt{(D_0)_{\text{氧化}}}}{\sqrt{(D_0)_{\text{还原}}}} \quad (3)$$

利用 $(E_{1/2})_{\mu=0}$ 可以計算絡合物热力学常数。但到現在为止只有一些 $(E_{1/2})_{\mu=0}$ 值被測出并列于表 I。

(ii) 半波电位值之測定及其准确度

半波电位值是由手工式或自动式記錄出之极譜曲綫直接來測出的。由手工式記錄出之曲綫所測之半波电位值总較准确些。測出的半波电位值总包括一些誤差：如溶液之电位降；在通电流过程中不恒定的参比电极电位值；扩散电位及电位值測定之不准确性；这样測出值的誤差約为 $\pm 0.02V$ 。在用底部层汞电极作为参比电极时，所得半波电位很不确切，直到現在底部层汞电极电位还并未用三电极装置或借 Tl^+ 波校正而測量。用分开的水溶液参比电极在非水溶液中工作会引起更大的不准确性，在非水介质中工作时，最合适的方法是測量各去极剂与鉀(或鉀)之半波电位差值、这个方法可用来比較在不同溶剂中的半波电位值。

最准确的測半波电位的方法是用各种修正的三电极系統的裝置(參見文献[289])測量。用此法測半波电位通常达 ± 0.002 伏特，在一定之特殊条件下可測至 ± 0.5 毫伏，文献上也常有引出更高的准确度(达 ± 0.2 毫伏)，但在很多情况下并无实用意义。

(iii) 半波电位之排列

半波电位值是按在电极反应过程中原子价改变的元素(原子态或联結在一定化合物上的离子态)的符号字母順序列入，每种物質的半波电位次序是按原子价的大小排列的(由极譜活性最高原子价态起始)。

在去极剂栏中，同一原子价态的每种物質的半波电位是按在溶液中去极剂形态之順序而排列。去极剂之形态是按电活性质点与电不活性中心质点間形成的鍵型(定义見文献[296])的順序而排列*。第一行之化合物的鍵型为金属与水分子成水离子，其次为

* 表內有 * 号者未按此順序排列。

化合物 $M-X$ 鍵, X 表示 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CNS^- ; $M-A$ 鍵, A 为无机酸阴离子; $M-OR$ 鍵化合物, 最初为所有的等价鍵化合物(例如 OR 草酸基), 随后为不等价鍵(例如 OR 水楊醛)。再下面为 $M-NR$ 鍵型的化合物, 其排列次序与 $M-OR$ 鍵化合物相同。最后为 $M-SR$ 鍵和 $M-CR$ 鍵的化合物。

在“去极剂”栏中引出在溶液中可能存在的质点形态(或按原作者的結果或按其他工作的数据), 在某些情况下引出了能溶于所述底液中之化合物。在尚未知道哪一个溶液组分与活性离子联结时, 用 $M^a \cdot (X)$ 表示; a 代表离子的原子价态, 若已知哪一个溶液組成与活性离子結合, 但并不知道是怎样的形态, 則用 $M^a \cdot (K)$ 标明, 符号 K 用来表示一般絡合剂的縮写, 对去极质点的組成有某些怀疑时則以(?)标明。

在“溶液組成”栏中尽可能引出全部測定半波电位的实验条件。对每一个去极剂, 溶液組成是由最惰性的(例如 ClO_4^-)到取代傾向逐步地增加的次序排列。溶液組成的浓度或用克分子浓度(M)表示或用克式量浓度(F)表示。当溶液中质点状态与曾溶解的质点不一样时, 用克式量浓度表示; 在沒有詳細的說明时, 也同样仅用克分子量浓度(例如 $K-Cit.$ pH 5.0)。电解质组分和溶液组分一样, 也以分子式表示, 并給出 pH 值。如分子式复杂时, 則用名称或縮写表示。緩冲溶液时, 仅引出相应盐之浓度和 pH 值。但盐的名称只縮写且未注明为緩冲液。反应栏中引出相当于所生成相应波的原子价轉換。起始之原子价态以黑体字标示。原子价态之变化与形成电活性的中心质点(原子或离子)有关。

$E_{1/2}$ 栏中列出在常温下(即 $20-25^\circ C$ 下)对饱和甘汞电极(S. C. E.)的半波电位值。若系对其他参比电极工作时, 就用下式变换为对饱和甘汞电极电位值。

$$E_{(\text{饱和甘汞电极})} = +0.241_5 \text{ 伏特(对标准氢电极)}$$

$$E_{(\text{标准甘汞电极})} = +0.280 \text{ 伏特(对标准氢电极)}$$

当換算至对甘汞电极不肯定或不可能时, 則所引出之半波电位值为对原始作者实验中所用之电极而言, 在备注中加以說明。

符号 $\uparrow$ 表示所指去极剂由于汞的溶解而直接还原。

如果原子价的轉換相同,由于去极剂(或产物)具有不同的形态而产生数个波,則引出之各半波电位值間用一大括弧联結,逐級原子价轉換的半波电位分別按次序列入,与在反应栏中所引之原子价态的轉換相当。阴—阳联波的半波电位值在反应栏中以 $\longleftrightarrow$ 标明,其两种原子价态均以黑体字表示。

备注栏引出关于阳极波(*a*)或阴极波(*k*)以及可逆波(*ar*或*kr*)。若作者仅引出一种原子价轉換,而实际上还存在另外的轉換(阴极或阳极的)时,則波形以短綫标明(如*a-*或*k-*)。用铂电极(Pt)或汞电极(Hg)工作时也加以註明。在这一栏中还引出影响波的諸因素之关系及波的特性的小註。

参考文献栏中引出所給半波电位值的文献。于“溶液組成”栏中仅在相应于第一个半波电位值的一行中引出影响半波电位的全部組分,但在此以后仅引出改变的組分,同时也不再引出参考文献。如反应没有什么改变时,“反应栏”及波之标记仅引于第一半波电位值的一行中。如有数个波出現时,就都分別引出相应于所有半波电位值的反应及波的标记。

(iv) 半波电位值之选择及其准确度

表中所引的半波电位值均尽可能从最新的工作中引出。如系某些同样的工作,則引出实验条件最理想及工作最新的文献。

如前所述,通常半波电位值变化 $\pm 0.02V$,因而在表中之半波电位值只引至百分之几伏特。若准确度再高些則引出半波电位值至千分之几伏特(以小字表示之)。半波电位值較 ± 0.003 伏特为准时,則引出千分之几伏特(用三电极体系測出者)。呈現的波不好时,其大多数半波电位值只引至十分之几伏特。在对半波电位值有怀疑时也以同样的方式表示,其半波电位值准确度最大达 ± 0.1 伏特。

縮写符号的意义

A	普通阴离子	general anion
a	阳极波	anodic wave
Ac	醋酸根	acetate
Ala	丙氨酸	alanine
aq ($M^+ \cdot aq$)	水化离子	hydrated ion
ar	可逆阳极波	reversible anodic wave
Arg	精氨酸	arginine
Asp	天冬素	asparagine
Bu	丁基	butyl
Bz	苯甲酸盐	benzoate
chenta	环己二胺四醋酸	cyclohexanediaminetetraacetic acid
Cit	柠檬酸根	citrate
CNS	硫氰根	thiocyanate
dien	二乙三胺	diethyltriamine
dipy	联吡啶	dipyridyl
en	乙二胺	ethyldiamine
enta	乙二胺四醋酸	ethyldiaminetetraacetic acid
Et	乙基	ethyl
BtOH	乙醇	ethanol
o-fen	邻二氮杂菲	o-phenanthroline
Ft	酞酸根	phthalate
ge	动物胶	gelatine
gl	葡萄糖	glucose
Glk	葡萄糖酸盐	glukonate
Glu	谷氨酸盐	glutaminatc
Gly	甘氨酸	glycine
im	咪唑(2,3-二氮杂茂)	imidazole
K	半波电位表第二栏底液中的络合剂的一般符号	
k	阴极波	cathodic wave
kr	可逆阴极波	reversible cathodic wave
(l)	液体	liquid
Lys	赖氨酸(2,6-二氨基己酸)	lysine
Mal	苹果酸盐	malate
Malon	丙二酸盐	malonate
Man	甘露醇	mannite
Me	甲基	methyl
MeC	甲基红	methyl red
MeO	甲基橙	methyl orange
MeOH	甲醇	methyl alcohol

Met	甲硫丁氨酸	methionine
NCS	异硫氰酸盐	isothiocyanate
nita	硝基硫代乙酸	nitritthioacetic acid
Ox	草酸盐	oxalate
phe	2-氨基-3-苯(代)丙酸	phenylalanine
Pn	丙二胺	propylenediamine
Pt	铂电极	platinum electrode
Py	吡啶	pyridine
Sach	蔗糖	saccharose
sat	饱和	saturated
Salic	水杨酸盐	salicylate
Ser	3-羧基-2-氨基丙酸	serine
Suc	丁二酸[1,4]盐	succinate
Sulfosalic	磺基水杨酸盐	sulfosalicylate
t_d	汞滴滴下的时间	time of dropping of mercury
Tart	酒石酸盐	tartrate
thio	硫尿	thioharnstoff
Thr	苏氨酸或 β -羧(基)丁氨酸	threonin
tiron	1,2-二羧基, 苯-3,5-二磺酸	(1, 2-dihydroxy benzene-3,5-disulfonic acid)
tr	汞汞极	streaming mercury electrode
trien	三乙四胺	triethyltetramine
X	未定组成	indefinite component
μ	离子强度	ionic strength
?	表示不肯定	

半波电位的各种变量关系的表示

$\Delta(x) = aV$	表示: x 变化单位值时, $E_{1/2}$ 变 aV 。
[]	表示: 浓度。
< >	表示: 变化的范围。

无机物去极化

H									
Li		Be		B		C	<i>i</i>	N	
Na		Mg		Al		Si	<i>i</i>	P	<i>i</i>
K		Ca							
		Zn		Ga		Ge		As	
Rb		Sr							
		Cd		In		Sn		Sb	
Cs		Ba					<i>i</i>		
		Hg		Tl		Pb		Bi	
Fe		Ra					<i>i</i>		

--	--	--	--	--	--	--	--	--

表 I 用延长法求得的半波电位

去 极 剂	底 液	反 应	$(E_{1/2})_{u=0}$	参考文献
$K^+ \cdot aq$	Me_4NCl	$1 \rightarrow 0$	-2.12_a	292
$Li^+ \cdot aq$	Me_4NCl	$1 \rightarrow 0$	-2.34	292
$Na^+ \cdot aq$	Ne_4NCl	$1 \rightarrow 0$	-2.09_a	292
$Pb^{2+} \cdot aq$	$NaNO_3$	$2 \rightarrow 0$	-0.36_a	291
$HPbO_2^-$	$NaOH$	$2 \rightarrow 0$	-0.77_a	291
$Rb^+ \cdot aq$	Me_4NCl	$2 \rightarrow 0$	-2.11_a	292
$Tl^+ \cdot aq$	$KCl; NaNO_3$	$1 \rightarrow 0$	-0.44_a	291
$Zn^{2+} \cdot aq$	$KClO_3, 1 \times 10^{-3} M Zn^{2+}$	$2 \rightarrow 0$	-0.986	194
	$Na_2SO_4, 2 \times 10^{-4} M Zn^{2+}$		-0.996	

表 II 用实验求得的半波电位

Ag, Al, As

鋅

直到现在为止,被研究过的 Ag^I 溶液,银的析出电位与汞溶出电位相同。故不能产生良好的波。

鋁

去 极 剂	底 液	反 应	$E_{1/2}$	备注	参考文献
$Al^{3+} \cdot aq$	0.05N $BaCl_2$	$3 \rightarrow 0(?)^{1)}$	-1.7	k	228
	0.2M $Li_2SO_4, 5 \times 10^{-3} M H_2SO_4$	$3 \rightarrow 0(?)$	-1.64	k	321
	0.5M Li_2SO_4	$3 \rightarrow 0(?)$	-1.8	k	321
Al^{III}	0.2M $NaOAc$, 过量的镆紫 SW, pH4.7	—	-0.53		★ ²⁾
	0.6M $NaOAc$, 过量的过镆 深红 Y, pH4.6	—	-0.45		★
	0.1M H_2OAc , 0.1M NH_4OAc , 0.1M NH_4ClO_4 , 过量的紫 BA, pH4.6	—	-0.44		★

1) 没有将 H^+ 之波除外。

2) 系参考 L. Meites, 'Polarographic Techniques' 一书补充编辑, 以下参考文献栏有大量号者与此同。