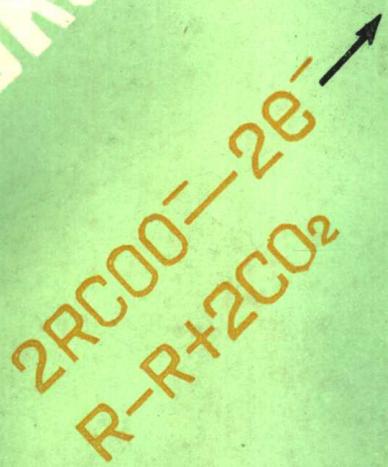


有机电化学及其应用

陈敏元等编著

1989

1834 FARADAY
1849 KOLBE



邯郸市化工自动化应用技术研究所出版

有机电化学及其应用

陈敏元等编著

本书提要：

有机电化学是一门新兴的边缘学科，近一、二十年来在世界上得到了迅速的发展，在国内也展开了蓬勃的研究，正在冲破实验室大门走向工业界。

本书对有机化学、有机合成、物理化学、电化学、分析化学、高分子合成化学工作者，以及对有机化学试剂工业、医药工业、染料工业、香料工业、食品添加剂工业，高分子材料工业、有机精细化学工业、电池工业、电镀工业工作者教育工作者都是十分有益的。

本书参考文献从略

此类书籍系国内首次出版，在编印过程中难免有差错，希望读者批评指正。

目 录

第一篇：基础知识 (执笔 王少昆 陈敏元)

(一) 绪论	(1)
(二) 有机电化学和有机电解合成的历史	(2)
(三) 有机电解基本原理	(3)
(四) 电源简介	(57)
(五) 实用电解槽介绍	(60)

第二篇：应用及研究论文 (执笔 陈敏元)

(一) 低温高能锂有机电解质电池概况	(81)
(二) 有机电化学及其应用	(92)
(三) 电化学工业概况	(99)
(四) 高能锂有机电解质电池	(105)
(五) 有机电化学——一门化学的边缘科学	(116)
(六) α -氨基酸的电化学合成	(127)
(七) 有机电化学	(135)
(八) 染料中间体的电解合成	(143)
(九) 工业有机电解合成工艺	(150)
(十) 有机电解化学工业	(156)
(十一) 有机电解合成法在合成纤维工业中的应用	(162)
(十二) 有机农药的电解合成	(170)
(十三) 有机试剂的电解合成	(175)
(十四) 有机药物的电解合成	(181)
(十五) L-半胱氨酸盐酸盐水合物及其应用研究和合成概况	(184)
(十六) 有机电解氧化合成	(187)
(十七) 间接有机电解合成	(198)
(十八) 低温高解锂有机电解质电池	(206)
(十九) 毛细管间隙电解槽有机电解合成	(215)
(二十) L-半胱氨酸盐酸盐水合物电解还原合成的研究	(219)
(二十一) 有机添加剂在电镀中的作用机理	(223)
(二十二) 有机电解合成在食品工业中的应用	(230)
(二十三) 香料的电解合成	(233)
(二十四) 高能锂电池用的有机电解质	(238)
(二十五) 金属有机化合物的电解合成	(243)

(二十六) 地方工业发展有机电解合成工业大有可为.....	(248)
(二十七) 有机电解合成工业中使用的电解槽.....	(253)
(二十八) SPE电解法在有机电解合成中的应用.....	(260)
(二十九) 有机电解合成及其在精细化工中的应用.....	(263)
(三十) 中国有机电解合成的现状和发展.....	(268)
(三十一) 有机电解合成(一).....	(271)
(三十二) 有机电解合成(二).....	(272)
(三十三) 有机电解合成(三).....	(273)
(三十四) 有机电解合成(四).....	(274)
(三十五) 有机电解合成(五).....	(275)
(三十六) 有机电解合成(六).....	(276)
(三十七) 有机电解合成(七).....	(277)
(三十八) 有机电解合成(八).....	(278)
(三十九) 有机电化学在我国必将为热门学科.....	(279)
(四十) 有机电解合成可使氯碱工业和精细化工同时得到发展.....	(282)
(四十一) 苯胺的电解合成.....	(285)
(四十二) 有机电解合成在氯碱工业中的应用.....	(287)
(四十三) 有机电解合成是发展精细化工的重要手段.....	(293)
(四十四) 合成金属和其电解合成.....	(302)
(四十五) 有机聚合物的电解合成.....	(307)
(四十六) 有机电解还原合成.....	(315)
(四十七) 导电性有机聚合物的电解合成及其应用.....	(325)
(四十八) 电解聚合和其在机能性材料中的应用.....	(333)
(四十九) 电解聚合和有机聚合物蓄电池.....	(337)
(五十) 导电性L B膜和有机电解合成.....	(342)
(五十一) 修饰电极与有机电解合成.....	(347)
(五十二) 电解聚合和有机聚合物显示元件、敏感元件、光电材料.....	(352)
(五十三) 二氧化炭为原料的有机电解合成和其某些进展.....	(356)
(五十四) 有机薄膜的电解合成和其在防腐蚀中的应用.....	(362)
(五十五) 高分子修饰电极和其在有机电解合成中的应用.....	(366)
(五十六) 聚吡咯和聚苯胺的电解合成、性质和应用.....	(372)
(五十七) 有机电解合成的现状和展望.....	(379)

一、绪 论

电化学无论在科学上还是在工业上都是一个极为重要的化学领域。电化学作为学科，多数把它视为物理化学的一个分支。电化学是化学和物理学之间的特殊的边缘学科，几乎与物理学的所有领域都有密切的关系。近年来逐渐知道，在生物体内引起的各种现象，例如情报传递和能量代谢等现象，它们极为重要的部分属于电化学，因此电化学的方法成为这些生物体内现象的一种重要研究手段。

电化学在实用中具有非常综合的性质。电化学在实用上大致有制造工艺、能量变换装置、分析方法等。而这些都有相互密切的关系。作为无机电解工业的代表是食盐电解制氯气和烧碱。并且它们的生产规模可以说是衡量一个国家的化学工业的尺度。还有，电池不仅作为单独的轻便的直流电源，而且还是支撑电子工业的一个重要支柱。除此之外，电化学的应用技术还担任了加工、处理、计测、情报的传递、变换、记录、医疗等多种领域中的重要任务。

电化学作为学科是非常边缘的作为技术是非常综合的。电化学学科水平的提高，很多关系到新的实用技术的开发。这意味着各个领域的知识和经验的收集都不可缺少。有机电化学是把有机化合物作为反应基质的电极反应作为研究对象的学科分支形成电化学的一个领域。但正如在有机极谱中见到的那样，以往其进步停留在有限的范围内。有机电化学的发展经历了漫长的时间。但是自从1963年美国孟山都公司在季铵盐水溶液中，使用水银阴极把丙烯腈电解还原成作为尼龙66单体己二胺的中间体的己二腈，并且发现几乎是定量生成。此反应仅在此后的二年内就作为年产万吨以上有机电解工业实用了。有机电化学工业在理论上和实践上终于走出了实验室阶段进入了大规模工业化的生产阶段。其间在理论上、设计上、施工上都发生了根本性的变化。以后又在节能上、环境保护上、工艺条件的温和化等上陆续发现有比普通有机工业所不可比的优越性，有机电化学工业越来越被人们所认识和重视。从一个单纯性的学科发展成为当今一个既不断更新电化理论又有大规模工程实践的重要化学工业分支，并且还朝着更加蓬勃发展的前景迅猛发展着。

本书为国内首次出版的有机电化专业书籍，难免有错误缺点，望广大读者批评指正。

原书空白页

三、有机电解基本原理

为了理解有机电解合成和其有关的领域，谋求有益的应用，首先必须得到有关的基本原理和方法的知识。本章的目的就在这里。

3·1 电解过程的特征：长处和短处

长处：

(1) 电解反应本身所有的特征，这从丙烯腈和柯尔贝电解反应如果考虑采用非电解法的可能性就可自明了。当然，采用其他的方法进行类似的反应是可能的，但由于反应条件显著的剧烈或收率(选择率)显著的低等理由可以说没有实用性。

此点是非常重要的，这在以后还会逐渐涉及到。

(2) 电解反应在温和的条件下进行。

除去个别例外，电解反应是在常温、常压下进行的。这成为具有不稳定的复杂分子结构的化合物的合成场合是非常有利的。

(3) 电解反应是清洁的合成法。

在电解反应中氧化剂在本质上是 $H_2O - e$ ，还原剂是 $H_2O + e$ 。这样就不要使用有害的氧化、还原剂。另外没有排出有害物质，这对环境污染烦恼的近代化学工业实在是有益的，在工业国中，对有机电解过程寄以很大关心的最大的理由也就在这里。

(4) 电解过程是省能的。

电能在大多数国家中价格是非常高的。但是，在电解反应中与其说把电作为能源莫如说把它作为物质(氧化、还原剂)使用。当然电费可由(电流)×电压算出。电流(电量)与成品的生产量成比例，而两极间的电压能够接近热力学的要求值(通常在3伏以下)。为此对电解槽整个的设计必须从优进行。另外，如果将此与碳化钙制造的电热化学过程中，把电作为能源使用电费成本高的近代工业正在衰落相比的话，是能够很好理解的。

(5) 电解反应是容易控制的过程。

电解反应的反应速度可以由电流来表示，反应的开始、停止只要开或闭开关，还有电流控制只要操作调压器，这些都是非常容易进行的。当然也容易进行自动控制。反应事故等的危险几乎没有。

(6) 电解过程的规模效应小。

这暂时未必是长处，但鉴于下面的理由，一般认为是长处：通常的化学过程大规模化效率提高，成本下降。石油化学工业等是其很好的例子。但是由于为了大规模化，必须要有大型的反应装置。这在设计上可能有很多困难。另外，在制做中往往产生材料和工程上的问题。还有，大型装置的运转控制不容易，也成为危险事故的原因。对此电解过程的规模效应小，可以设计制作、控制方便比较小型的装置。当然对于必须大量制造

产品的场合这就成了问题。但由于最近电解槽设计技术的进步，有可能把很多小型电解槽连接起来，可以说克服最早的致命缺陷。这点是非常重要的问题。总之，规模效应小作为精细化学品的制造是优良的特征。在这方面留意可望实用化。

短处：

(1) 电解反应限于氧化、还原反应。

明确这一点可以避免电解反应使命的短处。但是利用在阳极的氧化反应和在阴极的还原反应常常同时发生来同时制造氧化生成物和还原生成物，所谓的成对电解合成，如果从这方面考虑使用有机电解合成也未必单独说此为短处。

(2) 电解反应装置复杂。

如果与通常的反应器相比，电解槽是复杂的。另外还必须有电源等外部装置。但是，此短处在最近由于流动槽和前槽式间接电解的技术进步等正在得到改善。

(3) 电解过程没有亲近感。

这是现在所知的最深刻的短处，但由于启蒙的宣传和很多实用化例的出现，这是容易解决的短处。

3·2 电解反应的反应过程

当然电解反应是由于基质分子与电极间的电子移动的氧化、还原反应，但细看是由电化学过程(电子移动反应)、化学过程、物理过程等几个过程组合起来的。

图1所示是比较单纯的电解反应，它有象下述那样复杂的构成：

(a) 电解液中的基质分子(S)由于扩散和泳动达到电极表面。

(b) S在电极表面由于脱溶剂、解离等化学反应变成中间体(I)。当然，也有不经过此化学反应的场合。

(c) I在电极上吸附(主要是物理吸附，也有化学吸附)，成为吸附中间体(I'ad)。

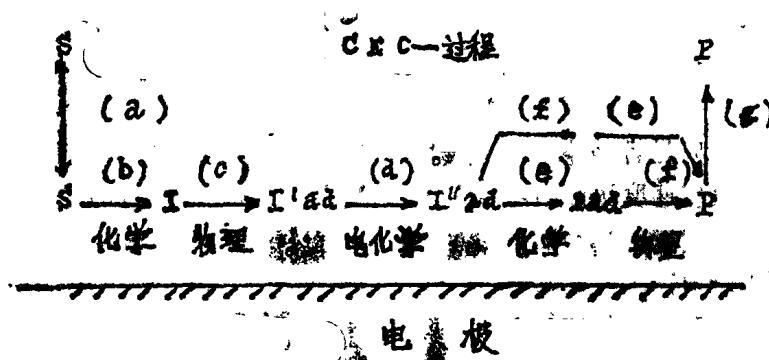


图1 电极反应的过程

(d) I'ad与电极间发生电子转移生成新的吸附中间体(I''ad)。这是电化学过程。

(c) $I''ad$ 在电极表面或界面发生化学反应变成吸附生成物 (P_{ad})。

(f) P_{ad} 脱附成脱附生成物 (p)。

过程 (e) 和 (f) 的顺序相反的场合也有。

(g) 脱附生成物 (p) 在电解液中扩散或泳动，电解反应结束。

过程 (a) 和 (g) 物质移动是物理过程，这在有机电解合成的基础研究阶段不是太重要的问题。但在实用过程中往往成为限制反应速度的重要因素，这与电解槽设计和运转条件有密切的关系必须给予充分的考虑。很多把它作为化学工程的问题处理。

过程 (b)、(d) 和 (e) 都是广义的化学过程。特别是 (d) 的电子转移过程在电解反应中是最重要的电化学行为。二个化学过程中的，在电子转移过程之后的 (e) 在有机电解反应中对致使电子转移过程变坏是重要的。

过程 (c) 和 (f) 是吸附现象，除了与生成物的立体选择性等有关的场合，一般在有机电解合成中没有给予太多的考虑。

3·3 电极界面的结构

电解反应的反应场在电极表面和近旁（两者合在一起称为电极界面）。这在有机电解反应中也具有重要的意义。在此，对其结构作一简单的解释。

电极界面的模型有很多方案，但是都是构成层状区域。图 2 是比较单纯的模型的一

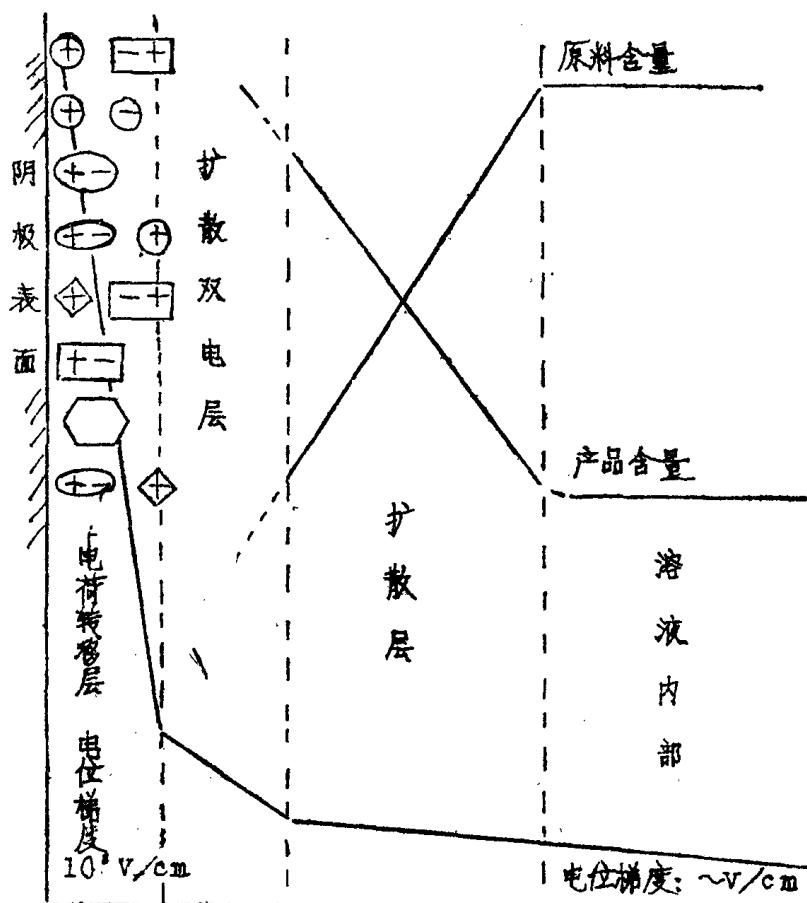


图 2 电极 (阴极) 界面的结构

种，有三层结构。

离电极最近的一层称电荷转移层，认为它是非常薄的，只有几 \AA ~十几 \AA 。在这层内有非常大的电位梯度，电解液中的离子和分子（双极子）由于静电力的作用而吸附取向。在这层内必保持电中性。在吸附中非双极性分子也能参加。一般来说，分子形状复杂的有机分子在电解反应中由于强的电位梯度吸附取向时，由于极性效应和电极的立体阻碍，立体效应的影响同时并且特别显著的表现出来。

在电荷转移层的外侧的扩散双电层中，离子和双极子具有弱的规律性取向形成层状。此层在有机电解合成中不太重要不予详叙。

在扩散双电层的外侧是由于浓度梯度造成的扩散层。在此层内基质和生成物的扩散（移动）不少人把它作为电解反应的速率过程，为了得到大的电解电流使此层尽可能的薄是必要的。为此在实用过程中避免效率的变化是必要的，但在基础研究中不太留意。

溶液相内部，即电解液组成也是重要的问题，但对此，将在别处论述。

3·4 电极电位、平衡电位、氧化还原电位、过电位，扩散临界电流，反应电池。

上述各项都是重要的，是一般的问题，在所有的电化学和物理化学的教科书中都有充分的解释。

3·5 电化学测定

电化学的测定除极简单的以外，在有机电解合成的研究中不进行。但是，在电解反应的中间体的检出，反应过程的追踪，反应机理的阐明等在有机电解合成中也是非常重要的，为此，电化学的测定是非常有力的方法。同时，近年来电化学测定法的理论、技术、装置飞跃进步，没有专家也能容易的使用，这是有机电解合成的研究者很关心的问题。从各种各样的电化学测定法中选一些对非专家也能充分使用的，并且在有机电解合成的研究上带来有益的情报方法作一介绍。

电解反应在电化学中以电位、电流和时间为特征。因此，用电化学测定法限定这个或那个测定参数的相互关系，必要时提出广泛合理的假定进行理论上的分析。在此不把测定法的原理和理论作重点，而以利用方法作重点。

(1) 电流—电位曲线

在有机电解合成中由使用的电解槽、电极（包括参考电极）和极谱简单的求出基质的氧化或还原电位。即，首先使用不含基质的电解液，分段改变作用电极（引起目的物反应那侧的电极）的电位，在各电位下的电流一定时，读取其值，作图的话得到图3的曲线(a)。然后，加基质后用同样的方法测定。如果得到曲线(b)的话，这是此基质在此溶剂和支持电解质(后叙)低的电位下进行电解，达到研究目的。一般这种可能性大，是好的；如果基质的反应电位比溶剂和支持电解质的反应电位高的话，得不到曲线(b')，而实际上与(a)重合。象这样的场合必须改变溶剂和支持电解质后再电解。在这种测定法中没有时间因素。

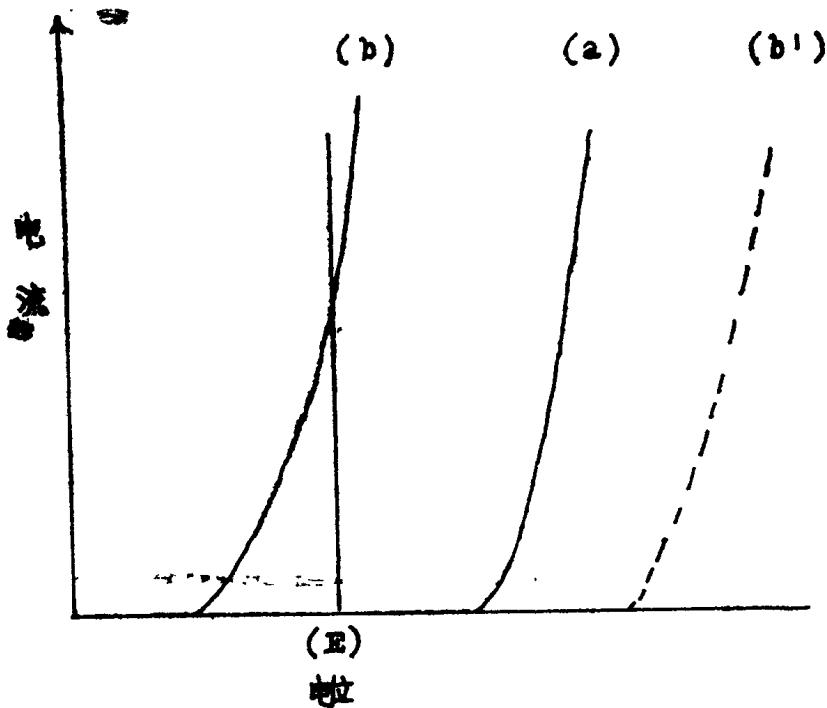
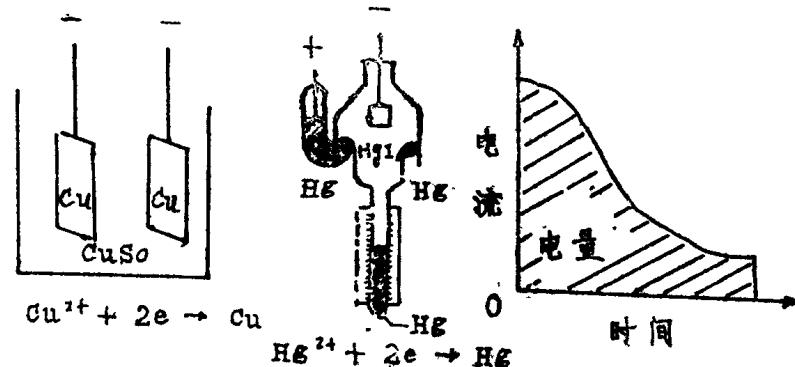


图 3 电流一电位曲线

(2) 库仑分析法

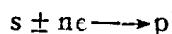
由得到曲线 (b) 那样的基质用图 3 的电位 E 作恒电位电解，得到图 4(c) 的电流一时间曲线，如将斜线部分积分的话，可求出电量。此电量如与使用电量计 (图 4 的 A、B、D) 所得的电量相比，可以知道是正确的。从基质的量根据法拉弟定律能算出如下



(A) 铜电量计 (B) 水银电量计 (C) 图积分法
(D) 电流一时间积分装置：机械式；电气式；电子式。

图 4 电量计

电解反应的反应电子数 n :



由于 n 是整数，因此电量的测定精度不高也可以。

(3) 极谱法:

极谱法是作为电化学测定法的最普及的方法。使用滴汞电极(DME)，但只有在不使水银氧化溶解的电位领域内才有使用的可能。主要用于阴极还原反应的解析。

由极谱法得到的情报实际很多，但对有机电解合成的研究重要的是反应电位的测定。象图5所示的那样反应电位是以半波电位 $E_{1/2}$ 给出。这与从(1)电流一电位曲线得到的相比是普遍性更高的值，在数据集等中收录。

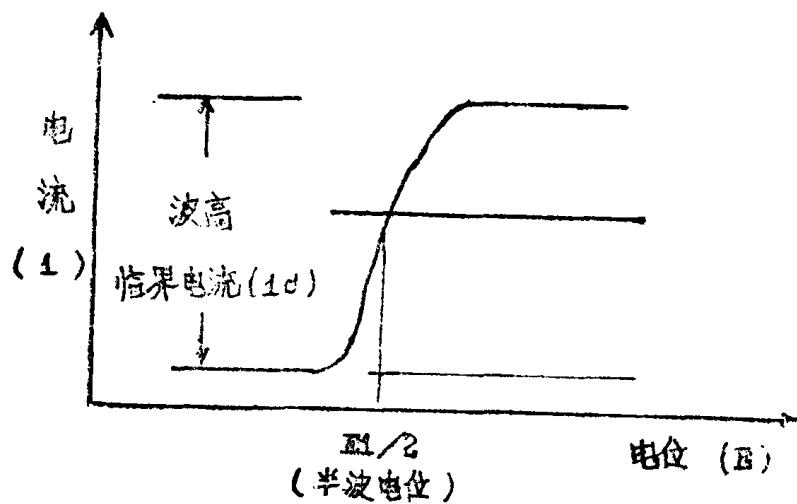


图5·极谱图

由极谱法能够求出反应电子数 n 。此包含的方法有二个：反应的速率过程在基层的扩散场合，是由有名的依尔柯费希(II-kovich)式算出 n :

$$n = \frac{i_d}{708 m^{2/3} f^{1/6} D^{1/2} C}$$

($i_d/\mu A$, m/mgs^{-1} , t/S , D/cm^2s^{-1} , C/mM)

还有反应在可逆的场合，由电流一电位曲线得到下式：

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} L n \frac{i}{i_d - i}$$

如果被称为波形分析的 E 对 $\log i / id - i$ 作图的话，得到直线，从其梯度 $X(V)$ 由下式算出 n ：

$$n = \frac{RT}{XF} = \frac{0.059}{X} \text{ (在 } 25^\circ\text{C})$$

(4) 循环伏安测定法

此也用水银以外的电极，这是在反应可逆性的判断和反应中间体的检出中方便的方法。

法。但由于电位循环扫描简单的读数发生器是必需的。此法作为电极反应的解析法是非常重要的。但在有机电解合成研究中的应用还是近年的事。

在可逆反应中可得到一对电流峰值 i_{pa} 、 i_{pc} ，而在不可逆的场合，不管是哪一个，只有一个（图6）。在可逆的场合下成立：

$$E_{pa} - E_{pc} = \frac{0.057}{n} \text{ (V) (在 } 25^\circ\text{C)}$$

$$E_{pa} = E_{1/2} + \frac{0.0285}{n} \text{ (V) (在 } 25^\circ\text{C)}$$

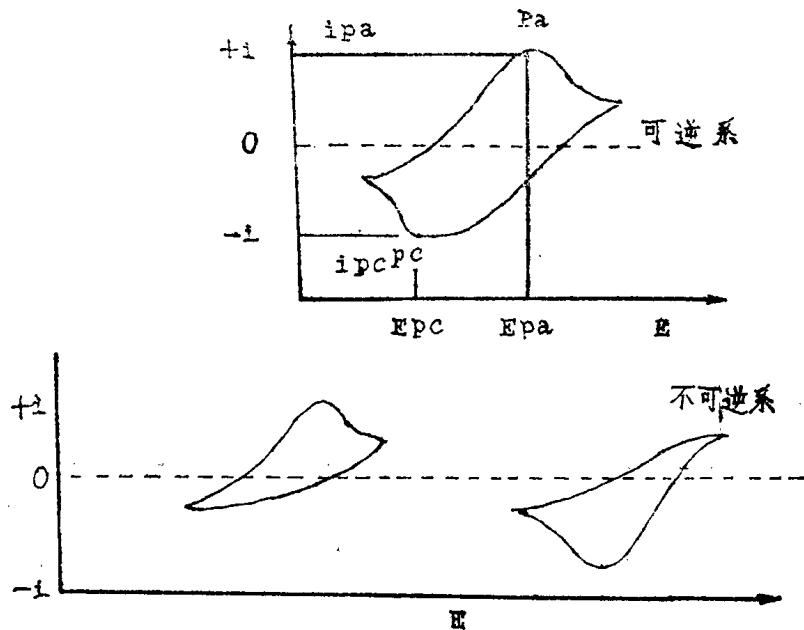


图6 循环伏安图

3·6 支持电解质、溶剂、参考电极、电位窗 (Potential Window)

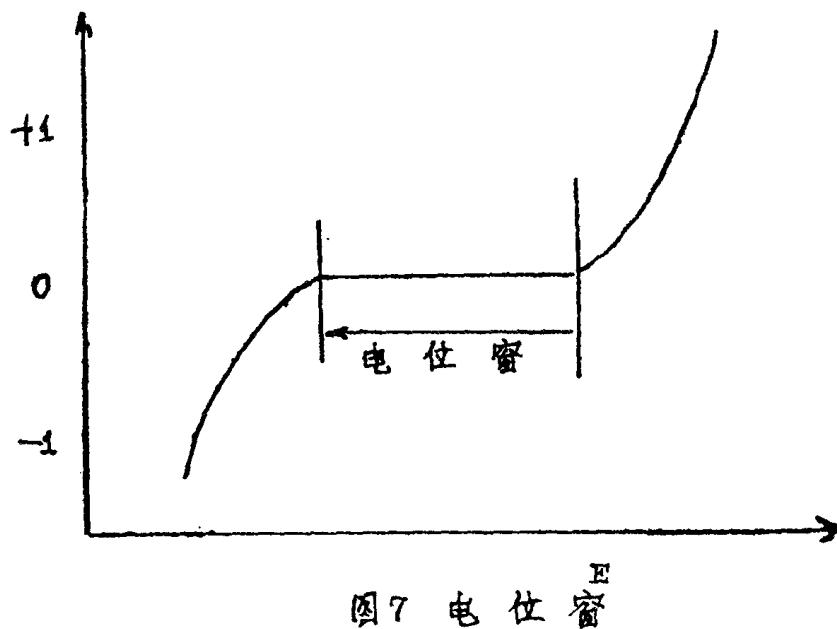
电解液中靠离子移动来传电。因此在电解液中离子浓度必须高。为此需要添加支持电解质，如盐、酸、碱等。支持电解质具有足够高的溶解度和离解度，通常使用比基质的浓度高几十倍，但溶解度和解离度不仅决定于支持电解质自身的性质，也依赖于溶剂种类的不同，所以对溶剂的选择是重要的。一般来说，在极性（介电常数）高的溶剂中电解质的溶解度、解离度大，这意味着水是优良的溶剂，但对一般的有机质溶解性能差。这样，在有机电解合成中使用非水溶剂或非水溶剂和水的混合物。

在水溶液中饱和甘汞电极 (SCE) 作为最方便的参考电极使用，但在非水溶液中多数使用其他参考电极。不同的参考电极间的电位的相对差是不同的。使用一种参考电极测定的电位能够换算成以别的参考电极为基准的值。

要把基质进行电解氧化或还原的场合，基质自身的氧化或还原电位必须比支持电解

的阳离子的氧化电位或阴离子的还原电位低。还有，溶剂的氧化或还原电位比基质的这些必须高。不满足这些条件的场合将引起电解质或溶剂的氧化、还原，基质的反应或许全不发生，效率显著下降。

物质的氧化、还原电位对电极材料也有显著的依赖性。因此在支持电解质—溶剂—电极材料的某个特定组合中，在某个电位范围中有不发生电解反应的部分，这个电位范围称电位窗，象图 7 所示的那样，如果测定电流—电位曲线就能知道，基质要进行电解反应的场合其氧化、还原电位必须在这个电位窗中。



与本节有关的，在表 1 中列出了用于电解的各种溶剂的物性值；在表 2 中列出了在非水溶剂中使用的支持电解质和参考电极；在表 3 中列出了电位窗。

表 1

溶剂	剂	在电解液中使用的各种溶剂的物理性				对水的溶解度*2	重量%	毒性*3 LDSD
		液体范围℃	介电常数*2	比导电率*2 S cm ⁻¹	粘度系数*2 10 ⁻² g cm ⁻¹ s ⁻¹			
水	质子性溶剂	0	100	79	4.4 × 10 ⁻⁸	0.89	—	有毒
甲酸	酸	8	101	60	6.4 × 10 ⁻⁸	1.97	∞	0.24
乙酸	酸	17	118	6	4 × 10 ⁻⁹	1.0	∞	5
三氟醋酸	酸	-16	72	40	0.60	∞	∞	有毒
甲基磺酸	酸	20	310	100	1 × 10 ⁻²	0.25	∞	有毒
硫化氢	酸	-89	19	80 (0 °C)	1 × 10 ⁻⁶	—	∞	有毒
甲氟	氟化物	-97	64	33	1.5 × 10 ⁻⁹	0.45	∞	有毒
甲醇	甲醇	-114	78	24	1.3 × 10 ⁻⁹	1.10	∞	10
乙醇	乙醇	-126	97	20	9 × 10 ⁻⁹	2.00	∞	2
1—丙醇	丙醇	-89	82	18	5.1 × 10 ⁻⁷	1.8	∞	5.8
2—丙醇	丙醇	-89	118	17	9.1 × 10 ⁻⁹	2.3	7.5	4.3
1—丁醇	丁醇	-78	138	15	—	3.35	2.5	5.5
1—戊醇	戊醇	-12	197	38	1.3 × 10 ⁻⁷	13.55	∞	—
乙二醇	乙二醇	18	290	43	1.6 × 10 ⁻⁸	5.9	∞	—
甘油	甘油	-70	135	30	1.8 × 10 ⁻⁹	1.85	∞	3.0
2—2氧基乙醇(乙二醇乙醚)	(乙二醇乙醚)	-85	125	16	1 × 10 ⁻⁶	1.60	∞	2.5
2—甲氧基乙醇	甲胺	-93	-6	11 (-10 °C)	—	—	—	有毒
甲吗啉	吗啉	-4	128	-7	7 × 10 ⁻⁸	2.23	∞	1.0
乙二胺	乙二胺	11	117	13	9 × 10 ⁻⁹	1.54	可溶	1.2
氯	氯	-77	-23	24 (-34 °C)	1 × 10 ¹¹ (-34 °C)	0.65 (-34 °C)	∞	有毒

续表 1

溶剂	液体范围℃	沸点	介电常数 ^{•2}	比导电率 ^{•2} S cm ⁻¹	粘度系数 ^{•2} $10^{-4} \text{ g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$	对水的溶解度 ^{•2} 重量%	毒性 ^{•3} LD ₅₀	
							g kg ⁻¹	mg m ⁻³
非质子性溶剂								
乙腈 (AN)	-45	81	38	2×10^{-8}	0.33	∞	3.8	3.8
丙腈 (PN)	-91	92	27	8×10^{-8}	0.39	10.3	0.3	0.3
丙烯腈	-82	78	38	1×10^{-6}	0.34	6	0.09	0.09
丁腈	-112	117	20	5×10^{-8}	0.52	3.3	剧毒	剧毒
异丁腈	-71	103	20	1×10^{-6}	0.46	不溶	剧毒	剧毒
苯甲腈	-13	191	26	8×10^{-8}	1.11	难溶	0.18	0.18
苯乙腈	-23	233	19	1×10^{-6}	1.96	不溶	0.04	0.04
甲酰胺	3	210	110	3×10^{-8}	3.30	∞	4.0	4.0
N,N-二甲基酰胺 (DMF)	-61	153	37	1×10^{-6}	0.80	∞	3.0	3.0
N-甲基甲酰胺 (NMF)	-5	180	182	3×10^{-8}	1.65	易溶	2.7	2.7
N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc)	-20	165	39	7×10^{-8}	0.92	∞	3.9	3.9
N-甲基乙酰胺 (NMAC)	28	206	179	2×10^{-8}	3.0	易溶	4.0	4.0
N-甲基吡咯烷酮 (NMP)	-24	205	32	6×10^{-8}	1.65	∞	7	7
六甲基磷酰胺 (HMPA)	7	235	30	3.47 (cst)	1.51	∞	2.6	2.6
N,N,N',N'-四甲基脲 (TMU)	-1	166	23	3×10^{-10}	0.88	∞	0.76	0.76
吡啶	-41	115	13	3.7×10^{-13}	0.22	7	1.5	1.5
乙醚	-116	34	4	4.7×10^{-6}	0.4	5.2	3.5	3.5
1,2-环氧丁烷	-150	63	7	0.5	0.5	剧毒	1.2	1.2
四氢呋喃 (THF)	-108	64	8	1.1	可溶	7	7	7
1,2-二甲氧基乙烷	-58	85	8	4.7×10^{-6}	4.7×10^{-6}	4.7×10^{-6}	4.7×10^{-6}	4.7×10^{-6}