

IUPAC

电分析化学报告选

第二辑

国际纯粹与应用化学联合会 编

高 鸿 沈 浩 译

南京大学出版社

1986 • 南京

责任编辑：丁 益

封面设计：郝庆祥

IUPAC

电分析化学报告选

第二辑

国际纯粹与应用化学联合会 编

高 鸿 沈 浩 译

*

南京大学出版社出版

(南京大学校内)

江苏省新华书店发行

江苏省国营阜宁印刷厂印刷

*

开本：850×1168 1/32 印张：4.5 字数：121,000

1986年10月第1版 1986年10月第1次印刷

印数：1—2,000

统一书号：13336·009 定价：1.80元

目 录

环丁砜: 提纯、纯度检验 和 性质.....	1
环丁砜中的伏安半波电位.....	8
N, N-二甲基甲酰胺中无机物质的极谱 半波电位.....	15
N, N-二甲基甲酰胺的纯化、纯度检验 和物理性质.....	24
溶液中离子和分子的条件扩散系数的测 定条件及测定方法的评价.....	38
三氟甲基磺酸及其盐在非水溶剂中的电 化学特性.....	47
六甲基磷酰三胺中电活性物质的半波电位.....	66
金属在汞中的扩散系数.....	80
玻碳电极上的伏安法.....	96

IUPAC 分析化学组

电分析化学委员会

环丁砜：提纯、纯度检验和性质

起草者： J.F.COETZEE

原出版单位： Pure and Applied Chemistry
49, 211—215(1977).

分析化学组电分析化学委员会*

环丁砜：提纯、纯度检验和性质

前 言

环丁砜（四氢噻吩-1,1-二氧化物，四亚甲砜）是最 近 采 用 的一 类 偶 极 非 质 子 溶 剂 的 一 种，它 的 一 些 物 理 性 质 列 于 表 1。 作 为 质 子 转 移 和 其 它 反 应 的 介 质，它 有 较 大 的 优 点。就 它 的 酸

表 1 环丁砜的物理性质

性 质 ^a	数 值	参 考 文 献
冰 点, °C	28.45	1
沸 点, °C (1 大气压, 分解)	285	2
密 度, 克·厘米 ⁻³	1.2625	3
	1.2623	4
动力粘度, 泊	0.1029	4
折射率, n_D^{20}	1.4820	5
偶极矩, μ (苯中)	4.7	1
相对电容率, ϵ	43.3	3, 4

a. 如与温度有关, 则温度为30°C。

• Titular Members: R.G.Bates, Chairman (USA); J.F.Coetzee, Secretary, Department of Chemistry, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pa. 15260, USA; Members: E.Bishop(UK), T.Fujinaga (Japan), Z. Galus(Poland), J.Jordan (USA), H. W. Nurnberg(FRG), P.Zuman (USA); Associate Members: M.Branica(Yugoslavia), A. K.Covington (UK), L.Gierst(Belgium), K.Izutsu(Japan), L.Meites(USA), E. Pungor (Hungary), O.A. Songina (USSR), B.Trémillon (France); National Representatives: D.D.Perrin(Australia), G.Kraft(FRG), R.C.Kapoor (India), N.Tanaka (Japan), W.Kemula (Poland), P.O.Kane (UK).

碱性质和其它类型的化学反应来看，它是惰性较大的一种偶极非质子溶剂，但是它的相对电容率（介电常数）却比较高，这些一般说来是可取的性质在一定程度上是相互排斥的，而在环丁砜中它们的协调似恰到好处。

环丁砜的质子碱度比水甚至比乙腈还要低得多，它的 pK_a (SH^+)值为 $-12.9^{[6]}$ ，而乙腈约为 $-9.5^{[7]}$ 。然而，环丁砜的路易斯碱性却更显著些。例如，它的给予体数（对五氯化锑）和乙腈相近，分别为14.8和14.1^[8]，而且它与三氯化硼生成一种加合物^[9]。它是一种很弱的布伦斯惕（Brønsted）酸，这可从它的 $pK_a(S)$ 值大于31^[10]看出。它对电化学氧化或还原^[3]以及化学浸蚀，甚至对来自反应性很强的硝鎓离子^[11]，都有很强的抵抗能力。它对许多（但不是全部）应用的主要局限性是粘度太大，约为水的10倍，是乙腈的30倍。

最近对环丁砜进行了以下典型的基础研究：氢键和质子转移反应^[12-15]，电解质的迁移性^[4,16]和无机化合物的伏安法^[17]。就分析化学而言，氢离子指示电极的响应特性尤其令人注意。在酸度不太高的缓冲溶液中，氢电极和玻璃电极的响应显然都符合能斯特理论，但对于很强的酸性溶液（ $HClO_4$ ， $HSbCl_6$ ）是否符合尚有疑问^[14,15]。

工业制备和已知杂质

工业上制备环丁砜时，先通过Diels-Alder反应，使二氧化硫与1,3-丁二烯生成2,5-二氢噻吩-1,1-二氧化物（3-环丁烯砜），然后在阮内镍催化剂存在下加氢生成环丁砜^[18]。据报道，主要的杂质是水和3-环丁烯砜，而2-环丁烯砜和异丙基环丁砜醚也可能存在^[19]。作为杂质存在的3-环丁烯砜在温度为70℃以上时分解成二氧化硫和1,3-丁二烯，但2-环丁烯砜具有相当高的热稳定性，在压力为5托时的沸点是143℃，而环丁砜本身的沸点为118℃。另一种杂质异丙基环丁砜醚在压力5托时的沸点为

133—136℃。最后考虑到还有其它一些制备环丁砜的专利^[20]，因此在某些商品中还可能存在吡啶、噻吩和亚砜。

提 纯 的 方 法

由于环丁砜比较惰性，因此所列举的一些杂质可以明显地改变它的性质。正象其它比较惰性的溶剂一样，要设计出在所有可能的应用中都能给出最佳结果的通用提纯方法是未必可能的。因此，提纯应使溶剂符合所预期的用途。

实质上还有几种不同的方法已有所报道，这些方法在复杂程度方面差别很大。但是，在大多数情况下，只提供了杂质测试的有限信息，因而还难以对不同方法的相对有效性作出评价。

已报道的最简单的方法中有Marnan-Harlow法^[12]以及Fernandez-Prini-Prue法^[4]。前者把商品溶剂用活性氧化铝进行简单处理，就得到适用于各种酸碱滴定的环丁砜。后者将Whiffen父子公司提供的产品经过两次真空蒸馏（第二次使用固体氢氧化钠），得到 $2-5 \times 10^{-9}$ 欧姆⁻¹·厘米⁻¹低电导率、含水量低于 $5 \times 10^{-3} M$ 、其它性质符合表1的环丁砜。可以看出，这种简单的提纯方法在多数情况下是可行的，只要原料的污染不大。

Benoit等^[21]用硫酸及过氧化氢（为了氧化可能存在的亚砜杂质）对溶剂进行预处理，再用二氯甲烷萃取，在进一步预处理后，进行真空蒸馏。这个方法可以消除在原料中观测到的、在220毫微米处的光吸收带和在滴汞电极电位为-1.2伏处（参比电极为 $Ag/10^{-2} M Ag^+$ ，环丁砜）的阳极波。产物中水的含量为 $8 \times 10^{-2} M$ ，但盐溶液可用分子筛或硫酸钙进一步干燥。

Coetzee等^[3, 19]提出一个更详细的方法，特别能使二氧化硫和其它酸性或碱性杂质含量减至最低。Benoit等^[13]在后来的工作中使用了类似的方法。这种方法的缺点是比较费时，并且不能完全除去在220毫微米产生光吸收带的未知杂质。每升商品

环丁砜加10克氢氧化钠固体，在170—180℃下共热24小时，与此同时用一根气体弥散管将氮气流缓慢地通过溶液直至起泡。这种处理应使3-环丁烯砜的热分解基本完全，并除去二氧化硫和其它一些挥发性杂质。环丁砜本身在200℃以下是热稳定的^[18]。这个阶段的产物是暗红棕色的，其电导率约为 5×10^{-8} 欧姆 $^{-1} \cdot$ 厘米 $^{-1}$ 。每升溶剂用10克去色炭（例如Fisher Norit-A去色炭）在80—90℃下搅拌6小时，接着用一个中速的砂芯漏斗趁热抽滤，从而使溶剂脱色。然后把浅黄色的产物，通过一个4英尺长的、用酸性大网状离子交换树脂的混合床填充了的柱子（Rohn-Hass Amberlyst-15 和 Amberlyst-A-21）。由于树脂的破损和不利的交换动力学，常规的离子交换树脂在许多非水溶剂中不能很好地起作用，而大网状树脂在这些方面则比较优越^[22]。因为环丁砜粘度高，需要把柱温加热到70—80℃以提高交换速率和流速。流出物应该是澄清的，并具有约 2×10^{-9} 欧姆 $^{-1} \cdot$ 厘米 $^{-1}$ 的低电导率。最后，将它从5克/升的氯化钙中真空蒸馏，最好在压力为0.01—0.02托、油浴温度为90—100℃的旋转式蒸馏器（例如Buchi旋转式真空蒸发器）上蒸馏。收集80%的中间馏分，并在氮气下转移到一个暗色的贮存器中，从这里再通过氮气压力分送它处。

杂质的检查

用Coetsee等人的方法提纯的环丁砜具有 2×10^{-9} 欧姆 $^{-1} \cdot$ 厘米 $^{-1}$ 的电导率， $1 \times 10^{-3} M$ 的含水量（经Karl Fisher法测定），以及列在表1的其它一些性质。酸性和碱性杂质（用等体积的甲醇稀释环丁砜后）分别以甲醇钠的甲醇溶液和高氯酸的甲醇溶液为滴定剂、玻璃电极为指示电极（检出极限约为 1×10^{-6}

M , 按一个质子转移计算), 用电位滴定法进行测定。商品环丁砜含有的酸性和碱性杂质分别为 $4 \times 10^{-3} M$ 和 $2 \times 10^{-4} M$, 而纯化过的溶剂中对应的浓度为 $5 \times 10^{-6} M$ 和小于 $1 \times 10^{-6} M$ [3, 19]。在 $0.1 M$ 的 Et_4NClO_4 中的伏安放电电位 (参比电极: $Ag/0.1 M AgNO_3$, 在环丁砜中) 为: 滴汞电极 $+0.04$ 和 -3.50 伏; 旋转铂电极 (转速为 $60 \text{ 弧度} \cdot \text{秒}^{-1}$, 面积为 9 毫米^2 , 电流为 2 微安) $+2.3$ 和 -2.9 伏 (如用 SCE 为参比电极, 电位值向正移 0.70 伏)。滴汞电极上的残余电流可以认为是很低的, 即使考虑到溶剂的高粘度, 例如在 -2.7 伏 (对银参比电极) 及 $m^{2/3}t^{1/6} = 1.0$ 时, 残余电流只有 0.2 微安 , 与只有电容电流时数量级相同。电流电位图的形状也表明, 残余电流的法拉第部分可以忽略。二氧化硫在 -1.4 伏和 -2.8 伏 (对银参比电极) 时产生的阴极波无法检出。在旋转铂电极和玻璃碳电极 [20] 上, 阳极残余电流随正电位的增加而平滑地增大, 但直到大约 $+2$ 伏时仍没有明显的波, 这是由于可氧化的杂质引起的。但是, 吸收光谱表明在 200 毫微米 处产生吸收的杂质却依然存在。此外, 该溶剂对溴和碱性高锰酸盐具有一定的去色能力。用后者作光度滴定表明, 可氧化杂质的量按环丁烯砜计算约为 $3 \times 10^{-4} M$ [20]。如果把可氧化杂质浓度降低到最小值是重要的话, 那么在提纯过程中包括用高锰酸盐处理的一步是有利的。如果省去 Coetzee 等人 [3, 19] 方法中的离子交换步骤, 而代之以用高锰酸钾 ($2 \text{ 克} \cdot \text{升}^{-1}$) 在 $90^\circ C$ 保温 3 小时, 继而过滤 [20], 就可使在 220 毫微米 处的光吸收和旋转玻璃碳电极上的阳极残余电流明显地减少 (以电导率增加 3 倍为代价)。另一种是采用 Benoit 等人 [21] 的方法。

参 考 文 献

1. L. Jannelli, M. Della Monica and A. Della Monica, *Gazz. Chim. Ital.* 94, 552 (1964).
2. R. W. Alder and M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* 4707 (1964).
3. J. F. Coetzee, J. M. Simon and P. J. Bertozzi, *Anal. Chem.* 41, 766 (1969).
4. R. Fernández-Prini and J. E. Prue, *Trans. Faraday Soc.* 62, 1257 (1966).
5. J. W. Vaughn and C. J. Hawkins, *J. Chem. Eng. Data* 9, 140 (1964).
6. S. K. Hall and E. A. Robinson, *Can. J. Chem.* 42, 1113 (1964).
7. N. C. Dono and M. J. Wisotsky, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 1735 (1963).
8. V. Gutmann, "Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions", Springer-Verlag, Wien, New York, p. 19 (1968).
9. J. G. Jones, *Inorg. Chem.* 5, 1229 (1966).
10. F. C. Bordwell, R. H. Imes and F. C. Steiner, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 3905 (1967).
11. J. Jones and J. Jones, *Tetrahedron Letters* 31, 2117 (1964).
12. D. H. Morman and G. A. Harlow, *Anal. Chem.* 39, 1869 (1967).
13. R. L. Benoit, A. L. Beauchamp and R. Domain, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 7, 557 (1971).
14. J. F. Coetzee and R. J. Bertozzi, *Anal. Chem.* 45, 1064 (1973).
15. R. L. Benoit and P. Pichet, *J. Electroanal. Chem.* 43, 59 (1973).
16. M. Della Monica and L. Senatore, *J. Phys. Chem.* 74, 205 (1970).
17. J. F. Coetzee and J. M. Simon, *Anal. Chem.* 44, 1129 (1972).
18. Shell Chemical Co., Technical Bulletins IC: 63-13R (Sulfolane) and PD-146 (3-Sulfolene).
19. J. M. Simon, Ph.D. thesis, University of Pittsburgh, 1969.
20. J. C. Spurgeon, Ph. D. thesis, University of Pittsburgh, 1972.
21. J. Desbarres, P. Pichet and R. L. Benoit, *Electrochim. Acta* 13, 1399 (1968).
22. Rohm and Haas Co., "Technical Notes on Amberlyst 15 and Amberlyst A 21", Philadelphia, Pa., 1968.

IUPAC 分析化学组

电分析化学委员会

环丁砜中的伏安半波电位

起草者: J.F.COETZEE

原出版单位: Pure and Applied Chemistry
49, 217—222(1977).

分析化学组电分析化学委员会*

环丁砜中的伏安半波电位

环丁砜(四氢噻吩-1,1-二氧化物,四亚甲砜)是一种偶极非质子溶剂,用于伏安法和其它测量时具有很多引人注意的特性。它的一些物理性质列于表1。几种提纯和测试杂质的方法已有专文介绍^[3]。

表1 环丁砜的物理性质

性 质 ^a	数 值	参考文献
冰 点, °C	28.45	1
沸 点, °C (1大气压, 分解)	285	2
密 度, 克·厘米 ⁻³	1.2625	3
	1.2623	4
动力粘度, 泊	0.1029	4
折射率, n_D^{20}	1.4820	5
偶极矩, μ (苯中)	4.7	1
相对电容率, ϵ	43.3	3, 4

a. 如与温度有关, 则温度为30°C。

环丁砜用于电化学测量的主要优点在于它有较高的相对电容

• Titular Members: R. G. Bates, Chairman (USA); J. F. Coetzee, Secretary, Department of Chemistry, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pa. 15260, USA; Members: E. Bishop (UK), T. Fujinaga (Japan), Z. Galus (Poland), J. Jordan (USA), H. W. Nurnberg (FRG), P. Zuman (USA); Associate Members: M. Branica (Yugoslavia), A. K. Covington (UK), L. Gierst (Belgium), K. Izutsu (Japan), L. Meites (USA), E. Pungor (Hungary), O. A. Songina (USSR), B. Trémillon (France); National Representatives: D. D. Perrin (Australia), G. Kraft (FRG), R. C. Kapoor (India), N. Tanaka (Japan), W. Kemula (Poland), P. O. Kane (UK).

率(介电常数),同时又具有中等的溶剂化能力,以及具有显著的抗电解氧化或还原能力和抗化学降解的能力。四氢噻吩砷除了不能对 Ag(I) 和 Cu(I) 起任何例外的稳定作用外,它对金属离子的给予体能力几乎与乙腈相同^[6,7]。然而,它的质子碱度比乙腈低得多^[6,8]。与乙腈相似,它对极化能力低和(或)局部带电的阴离子(例如氯离子和醋酸根离子)是不良的溶剂。

环丁砷用于很多(但不是全部)电化学技术方面的最大缺点是粘度很高,这使许多测量的灵敏度下降。环丁砷也显示出某些特性,例如,碱金属离子^[8]极谱图的 $\lg [i/(i_d - i)]$ 对 $-E$ 作图呈线性,其斜率近乎一个可逆单电子反应的理论值(60mV),条件是使用相当于最大汞滴的电流值。但是,若使用平均电流值,作图点显得更加分散,而最好的直线斜率大于60毫伏,典型的接近于70毫伏。电流-电压曲线的上升部分也和正常看到的情况不同,即越接近曲线的平坦部分,汞滴最小时电流的增加率比汞滴最大时电流的增加率相应地要小些,使电流-电位曲线图明显地呈喇叭型。因此,用平均电流作的极谱图比用最大电流作的图拉得更长些。这种情况可能是由于有一种尚未验测的杂质吸附在电极表面的结果。环丁砷的有用电位范围是很宽的。以 $\text{Ag}/0.1\text{M AgClO}_4$ (环丁砷)为参比电极,在 $0.1\text{M Et}_4\text{NClO}_4$ 中的放电电位^[8]如下:滴汞电极为+0.04和-3.50伏;旋转铂电极(转速为60弧度/秒,面积为9毫米²,电流为2微安)为+2.3和-2.9伏。

无机电活性物的氧化或还原半波电位列于表2,若干多核芳烃化合物的氧化半波电位列于表3。

表2的说明

1. 表2中的第一项是实际的电活性物种(离子名称)。第二项是它的来源(化合物的名称)。用滴汞电极测量时浓度关

$0.5-3 \times 10^{-3} M$, 用旋转铂电极时浓度约为 $10^{-4} M$ 。

2. 支持电解质是 $0.1 M Et_4 NClO_4$ (除另有说明外)。

3. 参考文献 3 和 7 中的温度为 $30^\circ C$, 参考文献 6 中的温度为 $40^\circ C$ 。

4. 所有电位都是还原电位, 所用的参比电极为 (A): $Ag/(0.1 M AgClO_4 \text{ 环丁砜溶液})$ 。Headridge 等人^[6]所用的参比电极为 (B): $Ag, AgCl/(Et_4 NCl(\text{饱和}) + AgCl(\text{饱和}) \text{ 环丁砜})$, 相对于 (A) 的电位为 -1.14 伏。(A) 相对于饱和甘汞电极的电位是 $+0.700$ 伏。这种直接测得的数值自然包括环丁砜与水之间的液接电位。对不同溶剂中的电位, 用一个共同的标准统一起来的这种尝试尚有争议。尽管如此, 值得提出的是一个建立在修正的 Born 方程上的这样一种步骤^[3], 预示 A 的电位为 $+0.66$ 伏 (对饱和甘汞电极水溶液), 因此液接电位是相当低的 (-0.04 伏)。一种更广泛被接受的步骤, 建立在转送四苯砷离子和四苯硼酸根离子的自由能相等的假设上^[9], 预示 A 的电位为 $+0.46$ 伏 (对饱和甘汞电极水溶液), 因而液接电位是很高的 (-0.24 伏)。

5. 所有电位都是在滴汞电极上测定的 (除另有说明外)。

6. 参考文献 3 和 7 中报道的大多数测定是在 IR 降可以忽略的条件下, 用三电极极谱仪进行的。某些早期的测定以及文献 6 中报道的测定是用两电极极谱仪进行的, IR 修正值是大的, 并已应用。

7. 文献 3 中所报道的波的斜率是指 $\lg [i/(i_d - i)]$ 对 $-E$ 作图的斜率, 并用 “*” 注明。文献 6 中的斜率是指 $E_{1/4} - E_{3/4}$ 值。在文献 7 中, 当曲线斜率在理论值 ($60/n$ 毫伏) 的 $\pm 10\%$ 以内时, 把极谱波称为可逆的 (用 R 表示)。应用汞滴最大时的电流分析极谱波。平均电流呈现上述的混乱情况。

8. 微量水的影响已在文献 6 和 7 中阐述。

表 2 在环丁砜中还原或氧化无机物质时的半波电位

电活性物种	半波电位, 伏	斜率, 毫伏	参考文献
Li^+ ; LiClO_4	-2.67	64*	3
Na^+ ; NaClO_4	-2.56	60*	3
	-2.58	64	6
K^+ ; KClO_4	-2.66	58*	3
	-2.69	67	6
Rb^+ ; RbClO_4	-2.67	62*	3
	-2.67	66	6
Cs^+ ; CsClO_4	-2.66	56*	3
NH_4^+ ; NH_4ClO_4	-2.6 ^a	—	7
Ti^+ ; TiClO_4	-1.00	R	7
	-1.00 ^b	56	6
Ag^+ ; AgClO_4	-0.19	—	7
	-0.15 ^{t,c}	45	6
Mg^{2+} ; $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	-2.59	100	6
Ba^{2+} ; $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	-2.42	R	7
	-2.47	41	6
Cu^{2+} ; $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	-0.15 ^d	—	7
($n=2$)	-0.14 ^{b,d}	ca. 90	6
	-0.37	—	7
Zn^{2+} ; $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{aq}$	-1.13	R	7
	-1.13 ^b	36	6
Cd^{2+} ; $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{aq}$	-0.81 ^b	29	6
Pb^{2+} ; $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{aq}$	-0.76 ^{b,d}	—	6
Mn^{2+} ; $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$	-1.70	R	7
$\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{aq}$	-1.70 ^b	28	6
Co^{2+} ; $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$	-1.34 ^d	—	7
$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{aq}$	-1.29 ^{b,d}	ca. 70	6
Ni^{2+} ; $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{aq}$	-0.82 ^b	120	6
Al^{3+} ; $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$	-1.78 ^b	140	6
La^{3+} ; $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{aq}$	-2.23	—	7
Sm^{3+} ; $\text{Sm}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{aq}$	-1.70, -2.42	—, —	7
($n=1$, $n=2$)	-1.65 ^b , -2.36 ^t	70, 35	6
Eu^{3+} ; $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{aq}$	-0.45 ^b	87	6
($n=1$)			
二茂铁	-0.30	R	7
	-0.30 ^c	R	7

(续表 2)

电活性物种	半波电位, 伏	斜率, 毫伏	参考文献
高氯酸钴络(还原)	-0.31 ^{b,c}	-58	6
	-1.64 ^b	56	6
高氯酸亚铁非绕咻(氧化)	+0.34 ^b	R	7
Cl ⁻ ; LiCl	+1.39 ^{c,e,f}	-240	6
Br ⁻ ; LiBr	+0.20 ^{c,e,f} , +0.74 ^{c,e,g}	-260, -150	6
I ⁻ ; Et ₄ NI	+1.01 ^b , -0.5 ⁱ	R, —	7
	-0.34 ^{c,f} , -0.02 ^{c,g}	R, R	7
H ₂ O ⁺ ; HClO ₄ ·H ₂ O	-1.23	—	7
H ₂ SO ₄	-1.9 ^a	—	7
C ₆ H ₅ COOH	-3.0 ^a	—	7
O ₂	-1.56	—	7
(n=1, n=1)	-1.18 ^b , -1.78 ^b	63, 220	6

a. 用两电极极谱仪测定。

b. 支持电解质: 0.1M NaClO₄

c. 用旋转铂电极测定。

d. 极大出现。

e. 支持电解质: 0.1M LiClO₄ f. 可能的电极反应: $3X^- - 2e \longrightarrow X_3^-$ g. 可能的电极反应: $2X_3^- - 2e \longrightarrow 3X_2$ h. 可能的电极反应: $3I^- + Hg - 2e \longrightarrow HgI_3^-$ i. 可能的电极反应: $2HgI_3^- + Hg - 2e \longrightarrow 3HgI_2$ 表 3 30℃时四氢噻吩砜为溶剂, 在玻碳电极上
多核芳烃的阳极微分脉冲伏安法^[10]

烃 类	$E_{1/2}^a$	$W_{1/2}^b$
蒽	0.57	47
苯并蒽 ^a	0.68	90
苯并花 ^{g,h,i}	0.51	102
苯并茈 ^a	0.44	76
蒎	0.82	83
二苯并蒽 ^{a,h}	0.75	78
9, 10-二苯蒽	0.53 ^c	102
花	0.34 ^c	100
茈	0.57	62
苯并(9, 10)菲	1.09	106
(二茂铁	-0.31 ^c	106)

a. 由外推峰电位到零脉冲振幅求得, 单位为伏, 对Ag/0.1M AgClO₄环

汞, 外参比电极, 支持电解质: 0.1M Bu₄NPF₆。

b. 在半峰高处宽度的极限值(对小脉冲振幅), 单位为毫伏。

c. 可逆单电子氧化。在所有其它情况下, ECE反应干扰半波电位。

g, i, h. 参见表2中注释。

参 考 文 献

1. L. Jannelli, M. Della Monica and A. Della Monica, *Gazz. Chim. Ital.* 94, 552 (1964).
2. R. W. Alder and M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* 4707 (1964).
3. J. F. Coetzee, J. M. Simon and R. J. Bertozzi, *Anal. Chem.* 41, 766 (1969).
4. R. Fernández-Prini and J. E. Prue, *Trans. Faraday Soc.* 62, 1257.
5. J. F. Coetzee and R. J. Bertozzi, *Anal. Chem.* 45, 1064 (1973).
6. J. B. Headridge, D. Pletcher and M. Callingham, *J. Chem. Soc. A*, 684 (1967).
7. J. F. Coetzee and J. M. Simon, *Anal. Chem.* 44, 1129 (1972).
8. R. L. Benoit and P. Pichet, *J. Electroanal. Chem.* 43, 59 (1973).
9. B. G. Cox, G. R. Hedwig, A. J. Parker and D. W. Watts, *Aust. J. Chem.* 27, 477 (1974).
10. J. C. Spurgeon, Ph. D. thesis, University of Pittsburgh, 1972.