

А.В. ТРУБАЧЕВ, Л.В. ТРУБАЧЕВА

**МИНЕРАЛЬНО-ОРГАНИЧЕСКИЕ
РАСТВОРИТЕЛИ
В ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ
МЕТАЛЛОВ**



**Ижевск
2018**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет»
Институт естественных наук
Кафедра фундаментальной и прикладной химии

А.В. Трубачев
Л.В. Трубачева

**МИНЕРАЛЬНО-ОРГАНИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ
В ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ МЕТАЛЛОВ**



Ижевск
2018

УДК 546.65:543.253

ББК 24.562.1

T77

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом УдГУ

Рецензенты: д.х.н., профессор Стожко Н.Ю.,
к.х.н., доцент Черепанов И.С.

Трубачев А.В., Трубачева Л.В.

T77 Минерально-органические растворители в вольтамперометрии металлов: монография. Ижевск: Издательский центр «Удмуртский университет», 2018. 308 с.

ISBN 978-5-4312-0656-6

В монографии рассмотрены вопросы теории и практики применения минерально-органических растворителей с высокой сольватирующей способностью в вольтамперометрии металлов I – VIII групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Изложены подходы к описанию сольватационных эффектов, наблюдаемых в водно-органических средах, во взаимосвязи с электрохимическими характеристиками электролитов и электродных процессов с участием металлокаатионов, а также процессами комплексообразования, протекающими в данных средах. Описано вольтамперометрическое поведение ионов р-, d- и f-элементов в смешанных минерально-органических растворителях, содержащих диметилформамид, диметилсульфоксид и пиридин, приведены новые методики вольтамперометрического определения содержания данных элементов в объектах сложного химического состава.

Для специалистов в области электрохимии, координационной и аналитической химии, инженеров химико-аналитических лабораторий, преподавателей, студентов и аспирантов химических специальностей.

УДК 546.65:543.253

ББК 24.562.1

ISBN 978-5-4312-0656-6

© А.В. Трубачев, Л.В. Трубачева, 2018
© ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», 2018

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1. Введение.....	3
Список сокращений.....	6
2. Минерально-органические фоновые среды.....	8
2.1. Сольватационные эффекты и донорная активность смешанных минерально-органических растворителей.....	8
2.2. Влияние органических растворителей с высокой сольватирующей способностью на свойства металлокомплексов в растворах МОРС.....	24
2.3. Физико-химические свойства органических растворителей, применяемых в вольтамперометрии металлов.....	39
2.4. Электрохимическая устойчивость минерально-органических растворителей с высокой сольватирующей способностью.....	54
3. Вольтамперометрия с линейной развёрткой потенциала в исследовании электроаналитических характеристик металлов.....	59
3.1. Общая характеристика метода вольтамперометрии с линейной развёрткой потенциала.....	59
3.2. Процессы с обратимым переносом заряда.....	64
3.3. Процессы с необратимым переносом заряда.....	66
3.4. Влияние сопряженных химических реакций и процессов адсорбции на характеристики вольтамперограмм.....	69
4. Электрохимические процессы в минерально-органических средах.....	76
4.1. Роль реакционной среды в электрохимических процессах.....	76
4.2. Влияние МОРС на значения электродных потенциалов и характеристики вольтамперных кривых.....	78
4.3. Электроды сравнения для вольтамперометрических измерений в смешанных водно-органических растворителях.....	85
4.4. Электрохимические реакции с участием металлокомплексов, образующихся в водных и смешанных водно-органических растворах..	88
4.5. Процессы комплексообразования с участием МОРС и их влияние на селективность вольтамперометрического определения металлов.....	100
4.6. Электрохимические процессы с участием растворенного в МОРС кислорода и его влияние на проведение вольтамперометрических измерений.....	107
5. Вольтамперометрия элементов I-VIII групп периодической системы Д.И. Менделеева в растворах МОРС.....	110
5.1. Уравнения вольтамперометрии для исследования систем «металлокатион-МОРС».....	111
5.2 Вольтамперометрическое поведение р-элементов в диметилформамид- и диметилсульфоксидсодержащих электролитах..	115
5.2.1. Галлий, индий, таллий.....	116
5.2.2. Германий, олово, свинец.....	136

5.2.3. Сурьма, висмут.....	141
5.2.4. Селен, теллур.....	144
5.3. Вольтамперометрия d-элементов в диметилформаид- и диметилсульфоксидсодержащих минерально-органических электролитах.....	151
5.3.1. Скандий, иттрий.....	152
5.3.2. Титан, цирконий, гафний.....	154
5.3.3. Ванадий, ниобий, тантал.....	158
5.3.4. Молибден.....	162
5.3.5. Вольфрам.....	178
5.3.6. Кобальт, никель.....	190
5.3.7. Железо, марганец, хром.....	193
5.3.8. Медь, цинк, кадмий.....	198
5.3.9. Палладий, платина, серебро.....	204
5.4. Вольтамперометрическое поведение f-элементов в растворах МОРС, содержащих диметилформаид, диметилсульфоксид и пиридин.....	208
5.4.1. Редкоземельные элементы.....	208
5.4.2. Уран, торий.....	220
6. Вольтамперометрия ЛГИМ в концентрированных минерально-органических электролитах (по материалам Уральской академической школы электроаналитиков).....	232
6.1. Электрохимическое поведение титана(IV) в растворах фосфорной и серной кислот.....	233
6.2. Вольтамперометрия ниобия(V) в растворах орто-, пиррофосфорной кислоты и хлористоводородносерноокислых минерально-органических электролитах.....	236
6.3. Вольтамперометрическое поведение молибдена(VI) и вольфрама(VI) в концентрированных растворах минеральных кислот.....	239
6.4. Электрохимическое поведение урана(VI) в концентрированных растворах фосфорных кислот.....	248
6.5. Методы вольтамперометрического определения хрома, меди, кадмия и цинка с применением фосфорноокислых электролитов.....	251
7. Заключение.....	255
8. Приложения.....	259
Приложение 1.....	260
Свойства органических растворителей	
Приложение 2.....	264
Эмпирические параметры льюисовской кислотности и основности водных растворов органических растворителей	
Приложение 3.....	265

Растворимость неорганических солей – компонентов фоновых электролитов в органических растворителях при 25 °С	
Приложение 4.....	267
Потенциалы полуволн перхлоратов металлов в органических растворителях, применяемых в качестве компонентов смешанных минерально-органических фоновых электролитов в вольтамперометрии	
Приложение 5.....	271
Потенциалы полуволн металлокаатионов в водных средах	
Приложение 6.....	278
Потенциалы максимумов катодных токов металлокаатионов в смешанных минерально-органических растворителях	
Приложение 7.....	282
Кинетические параметры электровосстановления металлов из неводных сред	
Приложение 8.....	284
Кинетические параметры электровосстановления металлов из водных сред	
Приложение 9.....	286
Состав и устойчивость комплексных сольватов металлов, преобладающих в растворе и разряжающихся на электроде в смешанных минерально-органических фоновых электролитах	
Приложение 10.....	291
Потенциалы анодного растворения ртутного капельного электрода в органических растворителях	
Список литературы.....	292
Содержание.....	306