

Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)

Б1.В.01.02 ПРОФЕССИОНАЛЬНЫЙ ЦИКЛ

Аналитическая химия благородных металлов

наименование дисциплины (модуля) в соответствии с учебным планом

Направление подготовки / специальность

04.04.01 Химия

Направленность (профиль)

04.04.01.02 Аналитическая химия

Форма обучения

очная

Год набора

2022

Красноярск 2022

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)

Программу составили _____

канд. хим. наук, доцент, Мазняк Н.В.

должность, инициалы, фамилия

1 Цели и задачи изучения дисциплины

1.1 Цель преподавания дисциплины

специальная подготовка магистрантов в области аналитической химии благородных металлов.

1.2 Задачи изучения дисциплины

теоретическое и практическое освоение качественного и количественного анализа благородных металлов.

1.3 Перечень планируемых результатов обучения по дисциплине (модулю), соотнесенных с планируемыми результатами освоения образовательной программы

Код и наименование индикатора достижения компетенции	Запланированные результаты обучения по дисциплине
ПК-1н: Способен планировать работу и выбирать адекватные методы решения научно-исследовательских задач в выбранной области химии, химической технологии или смежных с химией науках	

1.4 Особенности реализации дисциплины

Язык реализации дисциплины: Русский.

Дисциплина (модуль) реализуется без применения ЭО и ДОТ.

2. Объем дисциплины (модуля)

Вид учебной работы	Всего, зачетных единиц (акад.час)	е
		1
Контактная работа с преподавателем:	1,5 (54)	
занятия лекционного типа	0,5 (18)	
практические занятия	0,5 (18)	
лабораторные работы	0,5 (18)	
Самостоятельная работа обучающихся:	1,5 (54)	
курсовое проектирование (КП)	Нет	
курсовая работа (КР)	Нет	
Промежуточная аттестация (Экзамен)	1 (36)	

3 Содержание дисциплины (модуля)

3.1 Разделы дисциплины и виды занятий (тематический план занятий)

		Контактная работа, ак. час.							
№ п/п	Модули, темы (разделы) дисциплины	Занятия лекционного типа		Занятия семинарского типа				Самостоятельная работа, ак. час.	
				Семинары и/или Практические занятия		Лабораторные работы и/или Практикумы			
		Всего	В том числе в ЭИОС	Всего	В том числе в ЭИОС	Всего	В том числе в ЭИОС	Всего	В том числе в ЭИОС
1. Введение. Вскрытие руд. Формы нахождения ионов благородных металлов в растворе									
	1. Распространение и формы нахождения благородных металлов в земной коре» Положение платиновых металлов, золота и серебра в декадной таблице кларков элементов, формы нахождения металлов в земной коре. Природные соединения серебра и сплавы платиновых металлов, медно-никелевые руды – основной источник добычи благородных металлов. Размер мирового производства, структура потребления и цены	1							

<p>2. Положение благородных металлов в Периодической таблице Д.И.Менделеева. Химические и физические свойства.</p> <p>История открытия платиновых металлов, специфика их положения в таблице Д.И.Менделеева. Строение электронных оболочек и свойства металлов в триадах VIII группы. Строение внешних оболочек атомов. Поливалентность, электроотрицательность атомов металлов и их реакционная способность. Энергия образования оксидов и сульфидов. Атомные и ионные радиусы элементов. Склонность благородных металлов к комплексообразованию. Характерные гибридные орбитали. Окислительно-восстановительные свойства. Специфичность физических свойств платиновых металлов, золота и серебра. Величины температуры плавления и плотности, тугоплавкость. Специфичность физических свойств золота и серебра. Каталитические свойства металлов и их использование в науке и технике. Свойства сплавов благородных металлов.</p>	2							
---	---	--	--	--	--	--	--	--

<p>3. Кислотный и хлорный методы вскрытия благородных металлов. Инертность благородных металлов по отношению к кислотам. Влияние природы продуктов растворения на полноту протекания процесса. Роль типа лиганда и устойчивости образующегося комплексного соединения. Устойчивость к действию кислот металлов-спутников платины: родия, иридия, рутения и осмия. Растворы комплексных соединений платинидов, обладающих высокой окислительной способностью – эффективные растворители самих благородных металлов.</p> <p>Метод жидкостного хлорирования газообразным хлором. Достоинства и возможности метода. Влияние природы растворяемых металлов (величины изобарно-изотермического потенциала реакции) на эффективность процесса. Фракционированное растворение.</p>	2							
<p>4. Приготовление стандартных растворов металлов - методом кислотного растворов серебра, платины, палладия</p>				4				
<p>5. Разделение цветных и платиновых металлов, и отделение их от золота в процессе растворения. Возможность регулирования процесса растворения и контроля за его протеканием по величине ОВП. Использование метода на аффинажном производстве, в анализе и технологии. Твердофазное хлорирование. Специфика метода.</p>			4					

<p>6. Нетрадиционные методы. Использование окислительных свойств азотистой кислоты – «нитрит-процесс». Достоинства метода. Возможность регенерации азотсодержащих газов. Окислительная способность оксидов азота – продукта кислотного растворения. Использование метода для очистки атмосферы в рабочей зоне. Фторокислители благородных металлов. Их эффективность и перспективность. Вскрытие металлов-спутников платины: методы окислительного плавления и спекания пероксида бария с образованием растворимых солей. Традиционный метод растворения золотосодержащих материалов – цианирование. Новые реагенты, растворяющие золото: тиосульфат и тиомочевина, СВЧ-метод вскрытия. Бактерии в металлургии золота.</p>	1							
<p>7. Комплексные соединения платиновых металлов. Использование в анализе хлоридных сред. Хлоридные комплексы платины (II) и платины (IV); аква- и аквагидроксохлоридные соединения; их высокая устойчивость и инертность. Реакция диспропорционирования. Комплексы палладия (IV); их высокая окислительная способность. Сведения об устойчивости и гидролизе соединений палладия в солянокислой среде. Специфические свойства комплексов родия: склонность к гидролизу.</p>	1							
<p>8. Окислительно-восстановительное равновесие иридий (IV) ↔ иридий (III): аквагидратация и гидратация комплексов. Многообразие форм нахождения в растворе рутения и осмия. Влияние поливалентности. Типичные комплексы рутения и осмия, используемые в анализе. Соединения металлов в щелочной среде: оксокомплексы.</p>			4					

9. Изучение состава комплексных соединений платины кондуктометрическим методом					4			
2. Химия золота, платины и сопутствующих металлов								
<p>1. Основные химические соединения платины. Хлориды платины, простые и комплексные. Гексахлорплатиновая кислота – продукт растворения хлором и «царской водкой». Типичные степени окисления платины. Свойства платины, как элемента группы кислого сероводорода. Галогениды и комплексные соединения на их основе. Окислительно-восстановительные свойства. Типы координационных соединений: ацидокомплексы, амины, ацидоамины; их свойства и практическое использование.</p> <p>Природа и прочность химической связи ацидо- и аминных комплексов платины. Квантово-механическая трактовка устойчивости комплексных соединений, координационного числа, пространственной конфигурации. Тип связи центрального атома с лигандами; гибридные орбитали. Взаимосвязь между координационным числом, типом орбиталей и геометрическим строением молекулы.</p>	1							

<p>2. Изомерия комплексных соединений платины. Закономерность транс-влияния. Типы изомерии платины в её соединениях. Координационная изомерия: катион- и анион-комплексы. Ионизационная и гидратная метамерия. Пространственная изомерия – наиболее важный тип изомерии. Cis- и trans-изомеры плоских квадратных и октаэдрических комплексов, их свойства. Закономерность trans-влияния И.И.Черняева. Взаимное влияние лигандов на прочность связи. Объяснение различия прочности атомов в cis- и trans- положении кинетическим и термодинамическим факторами. Вклад русских учёных в теорию химической связи в координационных соединениях платиновых металлов.</p>	1							
<p>3. Координационные числа и типы орбиталей платины (II) и платины (IV) в комплексах с лигандами: хлор и амин. Внешнеорбитальные ацидокомплексы, их лабильность, реакционная способность. Амминные внутриорбитальные комплексы платины, их устойчивость, пространственная конфигурация.</p>								

<p>4. Химические свойства золота и его соединений. Содержание в земной коре и формы нахождения. Уникальность физических и химических свойств, классические методы вскрытия золота и материалов его содержащих: царско-водочный и хлорный. Термодинамическая оценка условий количественного отделения и определения золота: окисление, восстановление, экстракция, сорбция. Специфические свойства хлоридных, цианидных комплексов золота (I) и золота (III). Комплексы с лигандами-восстановителями. Равновесие в системе: $[AuI_4]^-$ и $[AuI_2]^-$. Хлорный метод вскрытия. Растворение за счет окислительных свойств железа (III) и платиновых металлов: $H_2[PdCl_6]$, $H_2[IrCl_6]$, и $H[AuCl_4]$. Гидратированные и аминные комплексы. Главные свойства – большое сродство к электрону, легкость восстановления до металла, образование анионных комплексов линейной и тетраэдрической конфигурации, две валентности I и III в соответствии с типом орбитали sp и sp^3</p>	1							
5. Изучение свойств золота.					4			

<p>6. Свойства элементов, сопутствующих платине. Палладий – самый реакционноспособный из благородных металлов. Традиционные методы вскрытия: кислотный и хлорный. Палладий – типичный комплексообразователь. Ацидоаминные комплексы (trans-диамин-хлорид)-основа для его определения и аффинажа. Органические реагенты в анализе палладия. Родий – нерастворим в кислотах. Спекание или сплавление с окислителями, хлорирование – способы перевода в растворимую форму. Форма нахождения в растворе родия – комплексные соединения, склонные к гидратации. Гидролитические методы выделения родия. Нитритные и аминные комплексы родия – основа перевода в осадок в методах гравиметрического определения и аффинаже.</p> <p>Иридий – аналог родия. Элемент группы кислого сероводорода; устойчив к действию кислот и окислителей; III и IV- типичные степени окисления, отделение иридия от родия – нитритно-сульфидный метод и синтез АНГ (аммонийно-натриевый гексанитрит). Использование в анализе окислительно-восстановительных свойств иридия: $E_0[\text{IrCl}_6]^{2-}/[\text{IrCl}_6]^{3-} = 1,02\text{В}$</p>	1							
<p>Рутений – наиболее редкий металл из группы платиновых; тугоплавкий и инертный. Переведение в раствор – окислительное плавление с получением оксорутенатов. Металл поливалентный: проявляет степень окисления от I до VIII, наиболее устойчивы соединения с четной степенью окисления. Получение и дистилляция тетраоксида рутения – главный способ отделения от сопутствующих металлов в анализе и аффинаже. Известны многочисленные ацидоаминные комплексы рутения. Химия рутения сложна.</p> <p>Осмий – аналог рутения: сходство физических и химических свойств: твердость, тугоплавкость, инертность к действию химических реагентов. Получение тетраоксида осмия – способ отделения от всех сопутствующих элементов. Поливалентность осмия: наиболее устойчивые степени окисления IV, VI и VIII. Оксоосматы и оксоаминовые комплексы в анализе</p>	12							

7. Приготовление стандартных растворов методом окислительного спекания: родия, иридия, рутения и осмия					2			
3. Концентрирование благородных металлов и отделение от сопутствующих								

<p>1. Избирательное растворение и выделение. Сульфатизация – способ отделения примесей неблагородных металлов переводением в раствор. Нитрование – осаждение сопутствующих металлов из нитритных растворов. Осаждение платиновых металлов в виде сульфидов, тиомочевинных комплексов, аммонийных солей. Восстановление водородом. Диффузные методы отделения рутения и осмия в виде тетраоксидов; фракционное разделение на стадии улавливания MeO_4.</p> <p>Электролитическое выделение, цементация. Электрохимическая характеристика благородных металлов; высокая электроположительность и большая скорость электровосстановления. Электролитическое рафинирование серебра из сплавов. Механизм выделения серебра из растворов цианидного комплекса. Электрохимическая характеристика золота. Отделение золота от сопутствующих платиновых и неблагородных металлов электрохимическим рафинированием. Механизм катодного восстановления золота. Электролитическое отделение платины и палладия от металлов-спутников. Использование электролитического выделения Rh, Ir и Ru в аффинаже. Цементация – восстановление благородных металлов неблагородными. Термодинамическая вероятность протекания реакции. Цементация золота из раствора цианидного комплекса цинком. Основные и побочные электрохимические реакции. Закономерности цементации элементов платиновой группы.</p>	1							
---	---	--	--	--	--	--	--	--

<p>2. Сорбционные и экстракционные методы. Сорбционные методы – способ отделения платиновых металлов от цветных, разделение и концентрирование самих платиноидов. Используемые сорбенты: реагенты на основе кремнезёма, органические сорбенты, активные угли, волокна. Полнота и селективность извлечения. Механизм сорбции. Влияние форм нахождения металлов на эффективность процесса. Сорбция металлов в динамическом режиме. Экстракционные методы извлечения и разделения. Комплексообразование в водных и неводных средах. Форма существования экстрагируемого элемента и экстрагента. Классы соединений, используемых для экстракции. Типы экстракции – анионообменная, координационная, катионообменная. Амины и соли четвертичных аммониевых оснований – эффективные экстрагенты платиновых металлов. Механизм сорбции. Сорбционное извлечение золота и нитрозонитратных комплексов рутения диалкилсульфидами. Экстракционное разделение платиновых металлов трибутилфосфатом. Би- и полидентатные экстрагенты. Твердофазная экстракция.</p>	1							
4. Классические методы определения платиновых металлов и золота								

<p>1. Платиновые металлы, золото и серебро – элементы группы кислого сероводорода. Ограничение метода: неизбирательность реактивов, влияние среды. Сочетание методов обнаружения с разделением. Новые индикаторные реакции с малым пределом обнаружения. Гравиметрия.</p> <p>Методы гравиметрии, преимущество и недостатки применительно к благородным металлам. Особенности гравиметрических форм. Классический метод определения платины в виде гексахлорплатината аммония. Окислительно-восстановительное маскирование мешающих элементов. Органические осадители платины: муравьиная кислота и её соли. Осаждение платины из растворов её солей и аммиачных комплексных соединений.</p> <p>Палладий, как самый реакционноспособный из группы платиновых металлов, осаждается рядом реагентов, преимущественно органических. Классический метод – применение оксимов.</p> <p>Особенности методов гравиметрического определения золота. Неорганические реагенты – восстановители из различных сред. Методы осаждения золота платиновыми металлами и их комплексами. Специфика получения осадков золота. Использование в методах определения родия нерастворимых продуктов гидролиза. Традиционные методы: бромид-броматный и осаждение сульфидов. Непригодность метода гравиметрии для рутения и осмия; необходимость концентрирования. Методы, не требующие прокаливания, единичны.</p>	1							
--	---	--	--	--	--	--	--	--

<p>2. Титриметрия. Особенности методов: медленное установление равновесия в растворе комплексных соединений, неизбирательность, неспецифичность, невозможность последовательного титрования. Окислительно-восстановительное титрование. Титриметрическое определение степени окисления платины. Комплексометрическое определение палладия. Осадительное титрование иодидами. Отсутствие реагентов титриметрического определения родия. Методы редуктометрии для определения иридия. Пригодность методов для хлоридных комплексов. Титриметрическое определение рутения и осмия после их дистилляции. Органические и неорганические титранты. Использование вариантов обратного титрования – характерная особенность анализа платиновых металлов. Потенциометрическое и амперометрическое определение точки эквивалентности. Особенность титриметрического определения золота: единая форма нахождения и восстановления до металла многочисленными реагентами. Многоступенчатость определения золота из растворов цианидных комплексов: разрушение до металла, окисление хлором.</p>	1							
--	---	--	--	--	--	--	--	--

<p>3. Пробирный анализ. Метод высокотемпературной экстракции расплавленными солями. Определение малых содержаний благородных металлов в труднорастворимых образцах: рудах, минералах, шлаках. Коллекторы металлов – расплавы свинца, меди, серебра. Окислительно-восстановительное плавление. Реагенты в пробирном анализе. Операции купелирования и шерберования. Физико-химические процессы при плавлении анализируемой пробы. Продукты плавления: сплав благородных металлов со свинцом – веркблей и шлаки. Получение сплавов благородных металлов, их кислотное разделение и определение. Новое направление в области пробирного анализа – микропробирная плавка. Анализ на пробирном камне.</p>	1							
<p>4. Метод оценки чистоты и пробы благородных металлов и изделий из них. Оборудование: пробирные камни (кремнистые сланцы); пробирные иглы (ключи) – сплавы металлов известного состава. Реактивы: кислоты и смеси кислот, азотнокислое серебро, цианидный комплекс железа (III). Возможности метода. Опробирование изделий из золота, серебра, платины и палладия.</p>			4					
<p>5. Физико-химические методы анализа</p>								

<p>1. Спектрофотометрические методы. Методы фотометрического определения платиновых металлов многочисленны, но неизбирательны и неспецифичны. Сочетание методов с экстракцией и сорбцией. Использование органических реагентов и водно-органических сред, различий в кинетике образования окрашенных комплексов и в спектрах поглощения. Классические методы фотометрического определения: платины с иодидом калия и хлоридом олова, палладия с диметилглиоксимом, рутения и осмия по окраске тиомочевинных комплексов, родия и иридия по окраске хлоридных. Специфичность фотометрических методов определения золота: по окраске золь и гелей элементного металла. Новое направление - твердофазная спектрофотометрия. Возможности атомно-абсорбционной спектроскопии в сочетании с сорбционными методами. Введение сорбента в электротермический атомизатор.</p>	1							
<p>2. Спектрофотометрическое определение рутения и осмия с тиомочевинной</p>					4			

<p>3. Электрохимические методы. Склонность платиновых металлов, золота и серебра к электровосстановлению из их соединений. Электрохимические методы выделения: электрогравиметрия, кулонометрия, вольтамперометрия. Ограничения возможностей использования метода: близость окислительно-восстановительных потенциалов благородных металлов, большая устойчивость комплексных соединений, каталитические свойства металлов, трудность восстановления родия, иридия и рутения. Возможности вольтамперометрии с платиновым электродом, ртутностеклографитовым, угольным пастовым.</p>	1							
---	---	--	--	--	--	--	--	--

<p>4. Определение родия, иридия и осмия по каталитической волне водорода и методом инверсионной вольтамперометрии. Новое направление – экстракционная вольтамперометрия.</p> <p>Амперометрическое титрование благородных металлов по току органических и неорганических реактивов.</p> <p>Амперометрические сенсоры. Метод непрерывного проточно-инжекционного анализа. Ионселективные электроды. ИСЭ для определения золота и серебра в растворе тиомочевинных комплексов. Использование электродов в контроле технологических процессов в автоматическом режиме. ИСЭ для определения элементов группы платины. Возможности кулонометрического анализа: экспрессность и безталонность, прецизионное определение микросодержаний ионов в различных степенях окисления. Возможность кулонометрического определения степени окисления металлов.</p> <p>Кулонометрический анализ во фторидных средах.</p>			6					
<p>5. Изучение теоретического материала, подготовка и защита лабораторных работ</p>							54	

<p>6. Экзамен принимается в устно-письменной форме в два этапа: первый – проверка знаний теоретических основ курса, на основании правильных ответов на вопросы экзаменационного билета, студент допускается ко второму этапу – решению двух типовых задач (письменно).</p> <p>Критерии оценивания знаний студентов на экзамене:</p> <p>«Отлично» - если студент глубоко и прочно усвоил весь программный материал, исчерпывающе, последовательно, грамотно и логически стройно его излагает не затрудняется с ответом при видоизменении задания, свободно справляется с задачами, правильно обосновывает принятые решения, умеет самостоятельно обобщать и излагать материал, не допуская ошибок.</p> <p>«Хорошо» - если студент твердо знает программный материал, грамотно и по существу его излагает, не допускает существенных неточностей в ответе на вопрос, но в своем ответе не полностью раскрывает вопрос, может правильно применять теоретические положения и владеет необходимыми умениями и навыками.</p> <p>«Удовлетворительно» - если студент усвоил только основной материал, но не знает отдельных деталей, допускает неточности, недостаточно правильные формулировки, нарушает последовательность в изложении программного материала и испытывает затруднения в выполнении практических заданий.</p> <p>«Неудовлетворительно» - если студент не знает значительной части программного материала, допускает существенные ошибки, с большими затруднениями ориентируется в пройденном материале.</p>								
---	--	--	--	--	--	--	--	--

Bcero	18		18		18		54	
-------	----	--	----	--	----	--	----	--

4 Учебно-методическое обеспечение дисциплины

4.2 Лицензионное и свободно распространяемое программное обеспечение, в том числе отечественного производства (программное обеспечение, на которое университет имеет лицензию, а также свободно распространяемое программное обеспечение):

1. Microsoft Office Professional Plus 2007.
2. Приложения ChemOffice Ultra 11 - пакет утилит для химиков, таких как: ChemDraw, Chem3D, ChemFinder, ChemACX

4.3 Интернет-ресурсы, включая профессиональные базы данных и информационные справочные системы:

1. Электронно-библиотечная система Znanium.com предоставляет зарегистрированным пользователям круглосуточный доступ к электронным изданиям из любой точки мира посредством сети Интернет. - Режим доступа: <http://znanium.com/>
2. Электронная химическая энциклопедия – он-лайн Режим доступа: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/>.
3. Сайт аналитической химии Режим доступа: <http://www.geocities.com/novedu/>
4. Сайт по применению методов математической статистики и теории вероятностей в аналитической химии для обработки результатов аналитических измерений. Режим доступа: <http://chemstat.com.ru/>
5. Портал «Аналитическая химия в России» Режим доступа: <http://www.rusanalytchem.org/>
- 6.

5 Фонд оценочных средств

Оценочные средства находятся в приложении к рабочим программам дисциплин.

6 Материально-техническая база, необходимая для осуществления образовательного процесса по дисциплине (модулю)

Для чтения лекций используется аудитория, оборудованная мультимедийным оборудованием. Практические занятия проводятся в учебной аудитории с использованием доски. Лабораторные занятия проходят в учебных химических лабораториях кафедры аналитической и органической химии.