

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

2023

Красноярск 2023

## 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
<b>ПК-1н: Способен планировать работу и выбирать адекватные методы решения научно-исследовательских задач в выбранной области химии, химической технологии или смежных с химией науках</b>	

### **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
<b>Контактная работа с преподавателем:</b>	<b>1,5 (54)</b>	
занятия лекционного типа	0,5 (18)	
практические занятия	0,5 (18)	
лабораторные работы	0,5 (18)	
<b>Самостоятельная работа обучающихся:</b>	<b>1,5 (54)</b>	
курсовое проектирование (КП)	Нет	
курсовая работа (КР)	Нет	
<b>Промежуточная аттестация (Экзамен)</b>	<b>1 (36)</b>	

### 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
<b>1. Введение. Вскрытие руд. Формы нахождения ионов благородных металлов в растворе</b>									
	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			
<b>2. Химия золота, платины и сопутствующих металлов</b>								
<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: <math>[AuI_4]^-</math> и <math>[AuI_2]^-</math>. Хлорный метод вскрытия. Растворение за счет окислительных свойств железа (III) и платиновых металлов: <math>H_2[PdCl_6]</math>, <math>H_2[IrCl_6]</math>, и <math>H[AuCl_4]</math>. 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 <math>sp</math> и <math>sp^3</math></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: <math>E_0[\text{IrCl}_6]^{2-}/[\text{IrCl}_6]^{3-} = 1,02\text{В}</math></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			
<b>3. Концентрирование благородных металлов и отделение от сопутствующих</b>								

<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 <math>MeO_4</math>.</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							
<b>4. Классические методы определения платиновых металлов и золота</b>								

<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.</p> <p>Особенности методов: медленное установление равновесия в растворе комплексных соединений, неизбирательность, неспецифичность, невозможность последовательного титрования. Окислительно-восстановительное титрование. Титриметрическое определение степени окисления платины.</p> <p>Комплексометрическое определение палладия. Осадительное титрование иодидами. Отсутствие реагентов титриметрического определения родия. Методы редуктометрии для определения иридия. Пригодность методов для хлоридных комплексов.</p> <p>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.</p> <p>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><b>5. Физико-химические методы анализа</b></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. Амперометрическое титрование благородных металлов по току органических и неорганических реактивов. 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. 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.