Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Смирнов Сергей Николаевич
Должность: врио ректора
Дата подписания: 15.07.2025 11:16:34
Уникальный программный ключ:
69e375c64f7e975d4e8830e7b4fcc2ad1bf35f08

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Утверждаю:

руководитель ООП

Никольский В.М.

14 мая 2025

Рабочая программа дисциплины (с аннотацией)

Координационная химия редких металлов

Направление подготовки

04.04.01 Химия

Направленность (профиль)

Аналитическая химия

Для студентов 2 курса очной формы обучения

Составитель: д.х.н., Алексеев В.Г.

Тверь, 2025

I. Аннотация

1. Цель и задачи дисциплины

Формирование знаний по химии редких элементов и их важнейших соединений, методов синтеза и областей их применения.

Формирование навыков поиска научной информации в области химии редких элементов и их синтеза, работы с профессиональной литературой. Это специфическая дисциплина, пронизывающая и связывающая не только фундаментальные химические дисциплины (неорганическая химия, органическая химия, физическая химия, электрохимия), но и физику, и математику.

Задачей освоения дисциплины является получение знаний по химии редких элементов и их важнейших соединений.

2. Место дисциплины в структуре ООП

Дисциплина «Химия редких элементов» входит в Элективные дисциплины 7 обязательной части Блока 1. «Дисциплины» учебного плана. Охватывает следующие базовые разделы: химия редких и радиоактивных элементов; физико-химические и технологические основы производства редких элементов; химия и технология геохимических спутников редких металлов; экологические аспекты производства редких металлов и охрану окружающей среды.

Дисциплина является обязательным разделом образовательной подготовки студентов через магистратуру, в значительной степени определяющим возможности использования специалиста и перспективы его роста.

3. Объем дисциплины: 5 зачетных единиц, **180** академических часов,
в том числе:
контактная аудиторная работа: лекции - **30** часов, лабораторные работы - **45** часов, в т. ч. лабораторная практическая подготовка – **45** часов;
самостоятельная работа: 78 часов, контроль - **27** часов.

4. Планируемые результаты обучения по дисциплине, соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы

Планируемые результаты освоения образовательной программы (формируемые компетенции)	Планируемые результаты обучения по дисциплине
ОПК-1 Способен выполнять комплексные экспериментальные и расчетно-теоретические исследования в избранной области химии или смежных наук с использованием современных приборов, программного обеспечения и баз данных профессионального назначения	ОПК-1.1 Использует существующие и разрабатывает новые методики получения и характеризации веществ и материалов для решения задач в избранной области химии или смежных наук ОПК-1.2 Использует современное оборудование, программное обеспечение и профессиональные базы данных для решения задач в избранной области химии или смежных наук

ОПК-2 Способен анализировать, интерпретировать и обобщать результаты экспериментальных и расчетно-теоретических работ в избранной области химии или смежных наук	ОПК-2.1 Проводит критический анализ результатов собственных экспериментальных и расчетно-теоретических работ, корректно интерпретирует их ОПК-2.2 Формулирует заключения и выводы по результатам анализа литературных данных, собственных экспериментальных и расчетно-теоретических работ в избранной области химии или смежных наук

5. Форма промежуточной аттестации и семестр прохождения:
экзамен во 3-м семестре.
6. Язык преподавания: русский**.**

II. Содержание дисциплины, структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и видов учебных занятий

Учебная программа – наименование разделов и тем	Всего (час.)	Контактная работа (час.)		Самостоятельная работа (час.)	Контроль самостоятельной работы (час.)
		Лекции	Лабораторные работы		
Тема 1. Распространенность химических элементов в природе	11	2	3	5	1
Тема 2. Элементы 1 и 2 группы: литий, рубидий, цезий, бериллий	12	2	3	5	2
Тема 3. Элементы 3 группы: скандий, иттрий, лантан, актиний	12	2	3	5	2
Тема 4. Лантаноиды и актиноиды	15	2	3	8	2
Тема 5. Элементы 4 группы: титан, цирконий, гафний	12	2	3	5	2
Тема 6. Элементы 5 группы: ванадий, ниобий, тантал	12	2	3	5	2
Тема 7. Элементы 6 группы: молибден, вольфрам	12	2	3	5	2
Тема 8. Элементы 7 группы: технеций, рений	12	2	3	5	2
Тема 9. Элементы 8 группы: рутений и осмий	12	2	3	5	2
Тема 10. Элементы 9 группы: родий и иридий	12	2	3	5	2
Тема 11. Элементы 10 группы: палладий и платина	12	2	3	5	2

Тема 12. Элементы 11 группы: серебро и золото	12	2	3	5	2
Тема 13. Элементы 13 и 14 группы: галлий, индий, таллий, германий	12	2	3	5	2
Тема 14. Элементы 16 группы: селен, теллур	11	2	3	5	1
Тема 15. Инертные газы	11	2	3	5	1
ИТОГО	**180**	**30**	**45**	**78**	**27**

III. Образовательные технологии

Учебная программа – наименование разделов и тем	Вид занятия	Образовательные технологии
Тема 1. Распространенность химических элементов в природе	Лекция Лабораторная работа в химической лаборатории	традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии
Тема 2. Элементы 1 и 2 группы: литий, рубидий, цезий, бериллий	Лекция Лабораторная работа в химической лаборатории	традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии
Тема 3. Элементы 3 группы: скандий, иттрий, лантан, актиний	Лекция Лабораторная работа в химической лаборатории	традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии
Тема 4. Лантаноиды и актиноиды	Лекция Лабораторная работа в химической лаборатории	традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии

Тема 5. Элементы 4 группы: титан, цирконий, гафний	Лекция Лабораторная работа в химической лаборатории	традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии
Тема 6. Элементы 5 группы: ванадий, ниобий, тантал	Лекция Лабораторная работа в химической лаборатории	традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии
Тема 7. Элементы 6 группы: молибден, вольфрам	Лекция Лабораторная работа в химической лаборатории	традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии
Тема 8. Элементы 7 группы: технеций, рений	Лекция Лабораторная работа в химической лаборатории	традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии
Тема 9. Элементы 8 группы: рутений и осмий	Лекция Лабораторная работа в химической лаборатории	традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии

Тема 10. Элементы 9 группы: родий и иридий	Лекция Лабораторная работа в химической лаборатории	традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии
Тема 11. Элементы 10 группы: палладий и платина	Лекция Лабораторная работа в химической лаборатории	традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии
Тема 12. Элементы 11 группы: серебро и золото	Лекция Лабораторная работа в химической лаборатории	традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии
Тема 13. Элементы 13 и 14 группы: галлий, индий, таллий, германий	Лекция Лабораторная работа в химической лаборатории	традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии
Тема 14. Элементы 16 группы: селен, теллур	Лекция Лабораторная работа в химической лаборатории	традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии

Тема 15. Инертные газы	Лекция Лабораторная работа в химической лаборатории	традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), информационные (показ презентаций) технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) технология модульного и блочно-модульного обучения здоровьесберегающие технологии

IV. Оценочные материалы для проведения текущей и промежуточной аттестации

1. Типовые контрольные задания для проверки уровня сформированности компетенции ПК-2 владение теорией и навыками практической работы в избранной области химии)

Этап формирования компетенции, в котором участвует дисциплина	**Типовые контрольные задания для оценки знаний, умений, навыков (2-3 примера)**	**Показатели и критерии оценивания компетенции, шкала оценивания**
Заключительный **Владеть:** навыками применения методик качественного и количественного определения редких элементов.	**Тест 1.** Впишите необходимое слово. Одной из качественных реакций на присутствие лития в пробе является окрашивание пламени газовой горелки в _____ цвет. **Тест 2.** Для количественного определения циркония может быть использован метод титрования в солянокислом растворе в присутствии ализарина раствором _____ натрия. А. Роданида калия Б. Фторида натрия. В. Гидроксида натрия	1 балл за правильный ответ.
Уметь: провести изучение объектов, содержащих соединения редких элементов, подобрать соответствующие методы**.**	**Тест 1**: Обнаружить присутствие индия в горной породе без проведения каких-либо химических реакций можно методом: А. Инфракрасной спектроскопии; Б. Спектроскопии ядерного магнитного резонанса; В. Рентгенофлуоресцентной спектроскопии.	1 балл за правильный ответ.

	Тест 2. Для извлечения тонкодисперсного золота из образца золотоносного песка его обрабатывают раствором: А. цианида калия; Б. роданида калия; В. Сульфида калия.	
Знать: химические свойства редких элементов и их соединений, методы их обнаружения в различных объектах.	**Тест 1**. Впишите названия элементов: Из платиновых металлов степень окисления +3 характерна для _____ и _____. **Тест 2**. Впишите название кислоты: Металлический ниобий можно растворить в смеси азотной и _____ кислот. **Тест 3**. Исключите лишний элемент из перечня лантаноидов: А. Гольмий; Б. Торий; В. Церий; Г. Эрбий	1 балл за правильно вписанное или исключенное слово.

2. Типовые контрольные задания для проверки уровня сформированности компетенции ПК-3 готовность использовать современную аппаратуру при проведении научных исследований)

Этап формирования компетенции, в котором участвует дисциплина	**Типовые контрольные задания для оценки знаний, умений, навыков (2-3 примера)**	**Показатели и критерии оценивания компетенции, шкала оценивания**
Заключительный **Владеть:** спектрофотометрическими методиками определения редких элементов.	**Тест 1**: Какой из фотометрических реагентов может быть использован для определения лантаноидов экстракционно-фотометрическим методом: А. 8-оксихинолин; Б. Диэтилдитиокарбамат натрия; В. Дифенилтиокарбазон. **Тест 2.** Для определения ионов лития методом прямой фотометрии используется реакция их взаимодействия с азокрасителями с образованием ярко окрашенного комплекса А. В кислом водном растворе; Б. В нейтральном водно-спиртовом растворе; В. В щелочном водно-ацетоновом растворе.	По 1 баллу за правильный ответ

	В. В хлороформе.	
Уметь: приготовить необходимые модельные смеси для калибровки.	**Тест 1.** Для количественного определения ртути в образцах рентгенофлуоресцентным методом спектрометр калибруют по смесям, содержащим известное количество сульфата ртути с А. Бромидом калия; Б. Хлоридом натрия; В. Борной кислотой. **Тест 2**. Для количественного определения золота методом атомно-абсорбционной спектроскопии калибровочные растворы готовят, растворяя навески золота в смеси концентрированных кислот: А. Серной и азотной; Б. Азотной и соляной; В. Азотной и фтористоводородной.	По 1 баллу за правильный ответ
Знать: особенности использования спектрофотометров и другого оборудования при анализе объектов, содержащих редкие элементы.	**Тест 1.** Утверждение «при исследовании соединений циркония необходима защита от радиоактивного излучения этого элемента». А. Правильно. Б. Неправильно. **Тест 2.** Утверждение «Для записи спектров поглощения водных растворов солей лантаноидов в УФ/вид диапазоне необходимо использовать спектрограф высокого разрешения». А. Правильно. Б Неправильно.	По 1 баллу за правильный ответ

V. Перечень основной и дополнительной учебной литературы, необходимой для освоения дисциплины

а) Основная литература:

1. Неорганическая химия : учебник / Т.В. Мартынова, И.И. Супоницкая, Ю.С. Агеева. — М. : ИНФРА-М, 2018. — 336 с. + Доп. материалы [Электронный ресурс; Режим доступа http://www.znanium.com]. — (Высшее образование: Бакалавриат). — Режим доступа: http://znanium.com/go.php?id=940420

б) Дополнительная литература:

1. Спектральные методы анализа. Практическое руководство [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.И. Васильева [и др.]. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2014. — 416 с. — Режим доступа: https://e.lanbook.com/book/50168

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины

1. Электронная библиотека по химии и технике http://rushim.ru/books/books.htm
2. Химический портал ChemPort.Ru http://www.chemport.ru
3. Электронная библиотека учебных материалов по химии на портале Chemnet http://www.chem.msu.su/rus/elibrary
4. Российский химико-аналитический портал http://www.anchem.ru/
5. Сайт о химии http://xumuk.ru/
6. Сайт Chemworld.Narod.Ru -Мир химии http://chemworld.narod.ru

VI. Методические указания для обучающихся по освоению дисциплины

Задания для контроля самостоятельной работы студентов

1. . Какая характеристика химического элемента называется его кларком? Какие две единицы измерения имеет эта характеристика? Укажите пять – шесть элементов с наибольшим значением кларка в одной и в другой единице его измерения.
2. . Указать пять наиболее распространенных на Земле элементов по количеству их атомов и по общей массе их атомов. Почему водород присутствует в первом списке и отсутствует во втором?
3. . На десять наиболее распространенных элементов приходится более 99 % от числа всех атомов и от массы земной коры. Какие это элементы? Какая часть земного шара называется земной корой?
4. . По распространенности на Земле химические элементы подразделяются на распространенные, редкие, рассеянные и самородные. Объясните смысл такой

классификации и приведите по пять – шесть примеров химических элементов, относящихся к указанным группам.

5. . Какие химические элементы встречаются на Земле в виде простых веществ и каково их общее название? Объясните, почему в число этих элементов входят золото и платина, но среди них нет магния и алюминия?

6. . Земной кларк золота равен $5 \cdot 10^{-8}$ % ат. и $5 \cdot 10^{-7}$ % масс. Сколько атомов золота имеется на Земле и чему равна масса всего золота, если масса Земли равна $6 \cdot 10^{24}$ кг, а общее число образующих её атомов равно $\approx 10^{50}$?

7. . Для получения царской водки 100 мл 60%-й HNO_3 ($\rho = 1{,}36$) смешали с 300 мл 40%-й HCl ($\rho = 1{,}20$). Вычислите массу, объем и плотность полученной царской водки, молярное соотношение HNO3:HCl в ней и массу золота, которую она может растворить.

8. . Смешали 75 мл 60%-й HNO3 ($\rho = 1{,}36$) и 350 мл 20%-й фтороводородной кислоты ($\rho = 1{,}07$). Вычислите массу, объем и плотность полученной смеси, молярное соотношение HNO_3**:**HF в ней и массу вольфрама, которую она может растворить.

9. . Смесь фтороводородной и азотной кислот взаимодействует с металлами (W, Nb, Ta) и неметаллами (B, Si), которые устойчивы даже в царской водке. Напишите уравнения соответствующих реакций и объясните причину их протекания.

10. Опишите строение атомов селена, теллура и полония в сравнении с серой. Какие валентности, степени окисления и координационные числа для них характерны? Каковы формулы их оксидов и гидроксидов?

11. Природный селен состоит из шести изотопов с массовыми числами 74 %), 76 (9,02 %), 77 (7,58 %), 78 (23,52 %), 80 (49,82 %) и 82 (9,19 %). Вычислите среднюю атомную массу селена. Почему результат не совпадает со справочным значением атомной массы селена?

12. Теллур горит в кислороде; взаимодействует с галогенами на холоду; с водой взаимодействует в порошкообразном состоянии при 100–160 °C; медленно взаимодействует с HCl; легко взаимодействует с HNO_3 и царской водкой; медленно взаимодействует со щелочами, но этот процесс ускоряется в присутствии окислителей. Напишите уравнения реакций.

13. Наиболее долгоживущий изотоп полония Po-210 содержится в урановых рудах. При получении его переводят в раствор в виде $PoCl_2$ и восстанавливают сероводородом или активным металлом. Его получают также искусственно, облучая висмут-209 нейтронами. Напишите уравнения химической и ядерной реакции получения Po-210.

14. Химические реакции полония осложнены его радиоактивностью. Например, полоний взаимодействует с HCl с образованием Po(+2), который окисляется до

Po(+4). Предполагают, что окисление происходит пероксидом водорода, который образуется в воде под действием α-излучения полония. Напишите уравнения реакций полония с HCl и окисления продукта реакции пероксидом водорода

15. Напишите названия соединений: K2Se, KHSe, Al2Te3, K2TeF8, K2TeI6, PoO(OH)2, SeO2, SeO3, Na2SeO3, Na2SeO4, NaHSeO4, H6TeO6, K4H2TeO6. К каким классам (группам) веществ относятся четвёртое, пятое и последнее соединения?
16. Селен и теллур используются в качестве полупроводников. Объясните существование трех классов веществ: металлов, полупроводников и изоляторов. Исходя из закономерностей Периодической системы, предсказать, у какого полупроводника – селена или теллура – величина запрещенной зоны должна быть меньше.
17. Опишите положение галлия в Периодической системе, строение его атома, свойства в сравнении с алюминием. Почему этот металл имеет очень широкий температурный диапазон существования в жидком состоянии? Опишите историю открытия этого элемента, происхождение его названия и его роль в утверждении Периодического закона.
18. Опишите физические и химические свойства индия в сравнении с алюминием и галлием, приведите формулы его наиболее известных соединений, напишите уравнения реакций с кислородом, кислотами и щелочами. С чем связано название этого элемента, каковы природные ресурсы индия. как его получают и где он применяется?
19. Опишите физические и химические свойства таллия, приведите формулы его важнейших соединений и уравнения реакций с кислородом, галогенами, водой, кислотами и щелочами. Объясните, почему этот элемент в соединениях бывает в двух степенях окисления?
20. Какие степени окисления проявляют элементы подгруппы галлия в своих соединениях? Какая степень окисления устойчива для галлия и индия, и какая – для таллия? Ответ иллюстрируйте примерами соединений и уравнениями реакций.
21. Как изменяются основно-кислотные свойства оксидов в ряду B2O3 — Al2O3 – Ga2O3 – In2O3 – Tl2O3 – Ti2O? Ответ иллюстрируйте уравнениями реакций.
22. 1016. Как изменяются основно-кислотные свойства гидроксидов в ряду Al(OH)3 – Ga(OH)3 – In(OH)3 – Tl(OH)3 – TlOH? Ответ иллюстрируйте уравнениями реакций.
23. Почему кислотные свойства у Ga(OH)3 выражены сильнее, чем у Al(OH)3 и почему гидроксид галлия называют идеальным амфолитом? Покажите амфотерные свойства этого соединения уравнениями реакций.

24. Как изменяется гидролизуемость солей в ряду Al2(SO4)3 – In2(SO4)3 – Tl2(SO4)3 – Tl2SO4? Напишите уравнение гидролиза сульфата индия по первой ступени в молекулярном и в ионном виде.
25. Чем обусловлено сходство химии таллия и щелочных металлов и в чём оно проявляется?
26. Почему таллий называют «парадоксальным» элементом и в чём проявляется его сходство с серебром?
27. Почему таллий называют «парадоксальным» элементом и в чём проявляется его сходство со свинцом?
28. Объясните, почему таллий, в отличие от алюминия, взаимодействует с водой, хотя его электродный потенциал (–0,71 В) менее отрицателен по сравнению с электродным потенциалом алюминия (–1,66 В).
29. Почему таллий, взаимодействующий с водой активнее, чем алюминий, со щелочами, в отличие от алюминия, взаимодействует лишь в присутствии окислителя?
30. Произведение растворимости карбоната таллия (I) равно 4**.**10–3. Вычислите массовую долю этого соединения в насыщенном растворе (плотность раствора можно считать равной плотности воды).
31. Произведение растворимости сульфата таллия (I) равно 4**.**10–3. Чему равна молярная концентрация насыщенного раствора этой соли?
32. Почему и как изменяется сила кислот в рядах H2TiO3 – H3VO4 – H2CrO4 – HMnO4 и H2CrO4 – H2MoO4 – H2WO4? Напишите уравнения реакций ангидридов этих кислот с расплавленным гидроксидом натрия.
33. Объясните причину и приведите примеры особенно близких свойств следующих d-элементов и их соединений: циркония и гафния, ниобия и тантала, молибдена и вольфрама.
34. Напишите электронные формулы скандия, иттрия и лантана. Чем отличаются атомы этих элементов от атомов элементов главной подгруппы? Почему они являются элементами постоянной валентности? Приведите примеры обычных и комплексных соединений скандия, иттрия и лантана.
35. В чём состоит сходство скандия, иттрия и лантана и чем они отличаются? Как изменяются свойства простых веществ, оксидов, гидроксидов в ряду Sc – Y – La? Ответ иллюстрируйте уравнениями реакций.
36. Из какого сырья получают соединения скандия, почему технология их получения является очень сложной? Какими способами получают металлический скандий, и где он используется?
37. Из какого сырья получают соединения иттрия, почему технология их получения является очень сложной? Какими способами получают металлический иттрий, и где он используется?

38. Из какого сырья получают соединения лантана, почему технология их получения является очень сложной? Какими способами получают металлический лантан, и где он используется?
39. Чему равны значения стандартного электродного потенциала скандия, иттрия и лантана, в какой части ряда напряжений они расположены? Как эти металлы взаимодействуют с кислотами, щелочами и водой?
40. Скандий, иттрий и лантан обладают пирофорными свойствами. В чём состоит это свойство? Что является причиной пирофорности этих и других металлов?
41. Напишите уравнения реакций оксида и гидроксида скандия с HCl, с расплавом и раствором NaOH и названия продуктов. Почему не взаимодействуют со щелочами оксид и гидроксид лантана?
42. Произведения растворимости гидроксидов скандия, иттрия и лантана равны соответственно $2 \cdot 10^{-30}$, $3 \cdot 10^{-25}$ и $1 \cdot 10^{-10}$. Вычислите молярные концентрации гидроксидов в насыщенных водных растворах и объясните увеличение растворимости в ряду Sc(OH)3 – Y(OH)3 – La(OH)3.
43. Относительно свойств гидроксида лантана сведения противоречивы. По одним данным это слабое нерастворимое основание, а по другим – это сильное основание, напоминающее по свойствам гидроксид кальция. По справочным значениям произведения растворимости La(OH)3 и Ca(OH)2 вычислите концентрацию и pH насыщенных растворов этих соединений и сделайте выводы.
44. Скандий, иттрий и лантан восстанавливают HNO3 максимально, а концентрированную – до NO. При их взаимодействии с разбавленной H2SO4 выделяется водород, а с концентрированной – сероводород. Напишите уравнения соответствующих реакций.
45. Произведение растворимости сульфата лантана равно $3 \cdot 10^{-5}$. Выпадет ли осадок этой соли при смешивании одного литра раствора La(NO3)3 с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ М с таким же объёмом 0,01 М раствора Na2SO4?
46. Напишите уравнения реакций получения нитратов скандия, иттрия и лантана из металлов, оксидов и гидроксидов, а также реакций их разложения при нагревании.
47. Как изменяется гидролизуемость однотипных солей скандия, иттрия и лантана, например, в ряду ScCl3 – YCl3 – LaCl3? Напишите уравнения реакций гидролиза.
48. Скандий, иттрий и лантан образуют двойные соли: сульфаты, карбонаты, оксалаты и нитраты, в которых вторым катионом является катион щелочного металла. Напишите формулы этих двойных солей.
49. Опишите способность скандия, иттрия и лантана к образованию комплексных соединений и приведите их примеры.

50. Напишите уравнения реакций получения безводного хлорида скандия: а) из простых веществ; б) действием хлора на нагретую смесь Sc_2O_3 с углеродом; в) нагреванием смеси Sc_2O_3 с хлоридом аммония.
51. Какие соединения образуются при взаимодействии скандия, иттрия и лантана с водородом, по каким свойствам они подобны гидридам s-элементов и по каким – гидридам d-элементов?
52. В каких минералах содержится титан и как его получают? Чем обусловлены трудности его получения в чистом виде?
53. Титан получают из тетрахлорида титана, используя в качестве восстановителей магний или гидрид натрия. Напишите уравнения реакций. Вычислите массы $TiCl_4$, Mg и NaH, необходимые для получения 100 кг титана.
54. Титан получают магнийтермическим восстановлением $TiCl_4$. Рассчитайте, при какой температуре возможна эта реакция. Почему в качестве исходного соединения используют не оксид титана, а тетрахлорид титана?
55. Опишите получение титана высокой чистоты йодидным методом. Какое отношение к этому методу имеют метод летучих соединений и метод транспортных реакций?
56. Титан взаимодействует с соляной и серной кислотами и со щелочами. Напишите уравнения реакций, укажите условия их протекания и названия продуктов реакций.
57. Титан взаимодействует с концентрированной азотной кислотой подобно олову, а с растворами щелочей подобно кремнию. Напишите уравнения реакций, укажите условия их протекания и названия продуктов.
58. Царская водка и концентрированная серная кислота взаимодействуют с титаном, цирконием и гафнием с образованием комплексных кислот с координационным числом 6. Напишите уравнения реакций.
59. Объясните, почему цирконий и гафний не взаимодействуют с сильной соляной кислотой, но взаимодействуют со слабой фтороводородной кислотой. Напишите уравнения реакций.
60. Как можно получить титановую кислоту из титаната натрия, из тетра-хлорида титана? Какими свойствами обладает это соединение? Чем объясняется разница в химических свойствах свежеприготовленной титановой кислоты и после её хранения?
61. Напишите уравнения реакций получения метатитанатов и ортотитанатов натрия и бария из оксида титана (IV) с использованием щелочей и карбонатов натрия и бария.
62. Какое строение имеет тетрахлорид титана? К какому классу соединений он относится? Почему это вещество сильно дымит на воздухе? Напишите уравнение реакции получения $TiCl_4$ из оксида титана (IV).

63. Как связано изменение гидролизуемости соединений в ряду TiCl2 – TiCl3 – TiCl4 с изменением типа химической связи в них? Какая соль гидролизует полнее: а) TiCl2 или TiCl3; б) TiCl3 или TiCl4; в) TiCl4 или ZrCl4? Напишите уравнения гидролиза всех данных соединений.
64. При гидролизе тетрахлорида кремния образуются простые оксокислоты, а при гидролизе TiF4 и ZrCl4 – комплексные кислоты. Напишите уравнения реакций гидролиза и объясните образование комплексных кислот.
65. При обычных условиях TiCl4 и Ti(SO4)2 гидролизуются с образованием солей оксотитана (титанила), а при нагревании – гидроксида титанила (метатитановой кислоты). Напишите уравнения реакций. Почему при нагревании гидролиз обоих веществ протекает с большей полнотой?
66. Нитриды титана (IV) и циркония (IV), обладающие высокой твёрдостью, образуются при нагревании хлоридов этих металлов в атмосфере аммиака. Напишите уравнения реакций.
67. Напишите уравнения реакций для осуществления следующей цепочки превращений: Ti → TiO2 → K2TiO3 → H2TiO3 → TiOSO4 → Ti2(SO4)3
68. Опишите коррозионную стойкость и связанное с этим применение титана. Почему сплавы титана с алюминием и другими металлами используются в самолёто- и ракетостроении? Как используются соединения титана: карбиды, на-триды, оксид титана (IV) и титанат бария?
69. Как получают металлический цирконий из природных соединений? Какими свойствами обладает этот металл и каково его применение? С какой целью цирконий вводится в сплавы на основе магния, алюминия и железа? Где применяются карбид циркония и оксид циркония (IV)?
70. Как получают металлический гафний и чем обусловлено применение гафния и циркония в атомных реакторах?
71. Приведите данные, свидетельствующие об исключительной близости химических свойств циркония и гафния и объясните причину. Как решается проблема разделения циркония и гафния?
72. Опишите электронное строение атомов и общие свойства d-элементов V группы. Укажите все возможные степени окисления ванадия, ниобия и тантала и наиболее устойчивые из них. Почему наиболее устойчивая степень окисления ванадия не совпадает с наиболее устойчивыми степенями окисления ниобия и тантала?
73. 1242. Опишите характеристики атомов и свойства простых веществ в ряду V – Nb – Ta. В какой части ряда напряжений расположены эти металлы? Напишите уравнения реакций ванадия с фтороводородной, соляной, серной и азотной кислотами и укажите условия их протекания.

74. Металлический ванадий восстанавливают из V_2O_5 алюминием или из VCl_3 магнием. Напишите уравнения реакций, вычислить их энтальпии и расход алюминия и магния на получение одной тонны ванадия.
75. Почему и каким образом большую часть ванадия получают в виде феррованадия? Чем является феррованадий: механический смесью, раствором или химическим соединением? Каким особым свойством отличаются стали, легированные ванадием?
76. Как изменяются свойства оксидов в рядах: а) $VO – V_2O_3 – VO_2 – V_2O_5$; б) $V_2O_5 – Nb_2O_5 – Ta_2O_5$? Ответ иллюстрировать уравнениями реакций.
77. При внесении цинка в подкисленный соляной кислотой раствор метава-надата аммония происходит восстановления ванадия (V) последовательно до четырёх-, трёх- и двухвалентного состояния. Напишите уравнения реакций.
78. Метаванадат натрия можно получить спеканием V_2O_5 с хлоридом натрия в среде кислорода. Напишите уравнение реакции. Термодинамическим расчётом покажите возможность её протекания при 800 ºС. Вычислите теоретический расход реагентов на получение 100 кг $NaVO_3$ этим методом.
79. Какие соединения образуют молибден и вольфрам с кислородом и какие из них наиболее стабильны? Почему различен состав стабильных оксидов хрома, молибдена и вольфрама?
80. Молибденовую кислоту можно получить из металлического молибдена, MoO_2 и из молибдатов (VI), а вольфрамовую – только из вольфраматов (VI). Напишите уравнения соответствующих реакций, опишите состав и свойства кислот, их практическое значение.
81. Напишите уравнения реакций: а) получения молибденовой кислоты взаимодействием молибдата (VI) калия с соляной кислотой; б) её взаимодействия с $NaOH$; в) её взаимодействия с H_2SO_4. Сделайте вывод об основно-кислотных свойствах молибденовой кислоты.
82. Напишите уравнения реакций образования вольфрамата натрия при сплавлении с содой в присутствии кислорода воздуха: а) металлического вольфрама; б) минерала вольфрамита.
83. При нагревании порошкообразного молибдена с серой в мольном соотношении 1**:**2 образуется сульфид молибдена (IV), который взаимодействует с концентрированной азотной кислотой с образованием двух кислот. Напишите уравнения реакций.
84. При нагревании порошкообразного молибдена с серой в мольном соотношении 1**:**3 образуется сульфид молибдена (VI). Он взаимодействует с раствором сульфида аммония с образованием тиосоли, которая разлагается соляной кислотой с выделением сероводорода. Напишите уравнения этих реакций.

85. Приведите примеры гетерополикислот и кластерных соединений молибдена и вольфрама.
86. Технеций – первый химический элемент, полученный искусственным путем. Он был получен в 1937 г. из молибдена с помощью ядерной реакции. Напишите уравнение этой реакции с пояснениями.
87. Опишите нахождение рения в природе, его получение, важнейшие физические и химические свойства, применение.
88. Почему устойчивы галогениды рения, содержащие 5, 6 и 7 атомов галогена (ReF7, ReF6, ReF5, ReCl6, ReCl5, ReBr5), тогда как подобные галогениды марганца не образуются?
89. Интересной особенностью кислот HReO4 и HTcO4 и их солей является их взаимодействие (в растворах) с H2S с образованием нерастворимых в воде сульфидов, растворяющихся в азотной кислоте. Напишите уравнения образования сульфидов и их взаимодействия с HNO3.
90. Напишите уравнения и укажите условия проведения реакций для осуществления следующей цепочки превращений: Re → Re2O7 → KReO4 → Re2S7 → HReO4 → Re2(SO4)3
91. Как называются и обозначаются платиновые металлы, почему они близки по свойствам и находятся в природе в самородном состоянии? Какие пары элементов, особо близких по свойствам, можно выделить среди платиновых металлов и чем обусловлена эта близость?
92. Покажите уравнениями реакций, как осуществляется разделение само-родной платины на отдельные платиновые металлы?
93. В какой части Периодической системы и ряда напряжений расположены платиновые металлы и как они взаимодействуют с водой, кислотами, щелочами, кислородом и галогенами? Напишите уравнения реакций.
94. Название какого химического элемента семейства платины и почему связано с Россией? Приведите формулы и названия обычных и комплексных соединений этого элемента в различных степенях окисления.
95. При взаимодействии рутения с царской водкой образуется комплексная кислота, в которой степень окисления и координационной число комплексообразователя равны +4 и 6, соответственно. Напишите уравнение реакции и название кислоты.
96. Рутений и осмий взаимодействуют со щелочами в присутствии окислителей. Напишите уравнения реакций: а) рутения с расплавленной окислительной смесью KNO3 + KOH; б) рутения с K2S2O8 при кипячении в щелочной среде; в) осмия с расплавленной смесью KClO3 + KOH.
97. Осмий взаимодействует с концентрированной HNO3 с образованием оксидов осмия (VIII) и азота (IV). Напишите уравнение реакции.

98. Напишите уравнение реакции OsO_4 с водой и охарактеризуйте основно-кислотные свойства образующегося соединения.
99. Гексахлорородат (III) натрия получают хлорированием измельчённого родия при высокой температуре в присутствии хлорида натрия. Напишите уравнение двух стадий процесса: получения $RhCl_3$ и его взаимодействия с NaCl. Приведите примеры других соединений родия в его наиболее стабильной степени окисления +3.
100. Наиболее активный из платиновых металлов палладий взаимодействует с концентрированной азотной кислотой при обычных условиях и с концентрированной серной кислотой при нагревании. Напишите уравнения реакций, имея в виду, что образуются соединениях палладий (+2).
101. Палладий взаимодействует с царской водкой с образованием кислоты $H_2[PdCl_6]$, которая при выпаривании раствора переходит в более устойчивое соединение $H_2[PdCl_4]$. Напишите уравнения реакций. К какому типу относится вторая из них? Какой вывод можно сделать на основании этих данных о степенях окисления палладия в его соединениях?
102. Палладий восстанавливается до металла из соединения $K_2[PdCl_4]$ гидразином, оксидом углерода (II) и муравьиной кислотой. Напишите уравнения соответствующих реакций.
103. Воздух гаража пропустили через раствор хлорида палладия (II), в котором появился чёрный осадок порошкообразного палладия. О присутствии какого газа в воздухе свидетельствует появление этого осадка? Напишите уравнение реакции.
104. При пропускании через раствор хлорида палладия (II) 10 л азота, содержащего примесь CO, масса образовалось 237,5 мг палладия. Вычислите объёмную долю (%) угарного газа в азоте.
105. Один объём палладия поглощает до 900 объёмов водорода, взятого при н.у. Чему равна масса водорода, которую поглощает 1 г палладия? В каком состоянии находится в палладии поглощённый водород – в молекулярном, атомарном, растворённом или химически связанном? Почему палладий, содержащийся растворённый водород, разогревается на воздухе?
106. Почему насыщенная водородом пластинка палладия переводит хлор, бром и йод в галогеноводороды, восстанавливает соли железа (III) в соли железа (II) и диоксид серы в сероводород? Напишите уравнения реакций.
107. Напишите уравнение реакции платины с царской водкой, имея в виду, что выделяется эквимолярная смесь $NO + NO_2$. Вычислите объёмы 60%-й HNO_3 ($\rho = 1{,}37$) и 36%-й HCl ($\rho = 1{,}18$), которые необходимы для окисления 100 г платины. Почему платина взаимодействует с царской водкой медленнее, чем золото, хотя в ряду напряжений она расположена левее?

108. Для реакции с платиной мольное соотношение HNO3**:**HCl в царской водке должно быть равно 1**:**3 (реакция идёт с образованием эквимолярной смеси NO + NO2). Разработайте рецептуру приготовления такой царской водки, если в лаборатории имеются 1 л 60 %-й азотной кислоты (ρ = 1,37) и достаточный объём 36 %-й соляной кислоты (ρ = 1,18).
109. Гексахлороплатиновая (IV) кислота образуется при взаимодействии платины с царской водкой, с насыщенной хлором соляной кислотой, а также при взаимодействии гидроксида платины (IV) с соляной кислотой. Напишите уравнения реакций и объясните его использование в качественном анализе.
110. При нагревании гексахлороплатината (IV) аммония образуются платина, азот и ещё два газообразных соединения, одно из которых образует белый дым с аммиаком. Вычислите массу платины, общий объём газов и каждого газа в отдельности, получаемых из одного килограмма исходного вещества.
111. Объясните, почему в ряду комплексов PtF62– – PtCl62– – PtBr62– – PtI62– значение константы нестойкости уменьшается, несмотря на увеличение длины связи между комплексообразователем и лигандами.
112. С помощью каких реакций можно получить гидроксид платины (IV) и как он взаимодействует со щелочами и кислотами? Правомерно ли называть это соединение (как это иногда делают) платиновой кислотой?
113. На каком свойстве платины основано её применение для изготовления водородного электрода? Опишите устройство и назначение этого электрода.
114. Почему из платины изготавливают лабораторную химическую посуду и аноды для электролизёров? Можно ли в этой посуде проводить операции с расплавленными щелочами и фторосодержащими соединениями?
115. Опишите физические и химические свойства серебра, его взаимодействие с кислотами. По каким свойствам серебро превосходит другие металлы? Почему серебряные изделия постепенно чернеют? Как этот металл взаимодействует с кислородом, озоном, галогенами, серой?
116. Объясните, почему серебро не взаимодействует с разбавленной серной и соляной кислотами, но взаимодействует с йодоводородной и сероводородной кислотами, а также с соляной, если в ней содержатся цианид-ионы.
117. Из соединений серебра наибольшее значение имеют нитрат, оксид и галогениды. Как получают нитрат серебра из металла и природного соединения аргентита? Как из нитрата получают оксид серебра (I) и галогениды серебра?
118. Объясните, почему в растворе аммиака растворяется хлорид серебра, в растворе тиосульфата натрия – хлорид и бромид, а в растворе цианида калия – все галогениды (AgCl, AgBr, AgI). Какие продукты образуются при растворении? Напишите уравнения реакций.

119. Вычислите концентрацию ионов Ag+ в 0,1 М растворах хлорида диамминсеребра (I) и дицианоаргентата (I) натрия.
120. Напишите формулы комплексных соединений серебра (I), в которых лигандами являются следующие молекулы и ионы: H2O, NH3, CN-, Cl-, Br-, I-, $S_2O_3^{2-}$. Определите степень окисления серебра в комплексных соединениях: K6H[Ag(IO6)2].10H2O и Na6H3[Ag(TeO6)2].20H2O.
121. Объясните линейное строение, координационное число, диамагнетизм и бесцветность комплексов [Ag(NH3)2]+, [Ag(CN)2]– и AgCl2–.
122. Опишите химические процессы классической фотографии, основанной на использовании одного из галогенидов серебра. Что происходит в момент экспозиции, при проявлении и при закреплении фотографического изображения? Чем отличаются негативные изображения от позитивных?
123. На чём основано использование растворов, содержащих катионы Ag+, в медицине и в водоподготовке?
124. С какой целью и как проводится гальваническое серебрение изделий? Почему в этом случае применяется раствор не нитрата серебра, а цианидных комплексных соединений серебра? Серебро при этом выделяется на катоде или на аноде?
125. Какие соединения используются в серебряно-цинковом аккумуляторе, какие реакции идут при его зарядке и разрядке и в каких областях техники используются эти аккумуляторы?
126. Почему из растворов хлорида золота (I) осаждается не гидроксид AuOH, а оксид Au2O? Каким образом из оксида золота (I) можно получить оксид золота (III) и провести обратное превращение?
127. В каких реакциях получают тетрахлорозолотую (III) кислоту, из тетрахлорозолотой (III) кислоты получают гидроксид золота (III), а из этого гидроксида – AuCl3, KAuO2 и Au2O3? Напишите уравнения этих реакций.
128. Приведите примеры комплексных соединений золота с координационными числами 2 и 4, их названия и соответствующие значения константы нестойкости. Какой из комплексов и почему имеет наименьшее значение константы нестойкости? Какое пространственно-геометрическое строение имеют комплексы золота (+1) и золота (+3)?
129. С какой целью проводят гальваническое золочение изделий? Почему при этом применяется раствор комплексного соединения K[Au(CN)2]? Золото выделяется при этом на катоде или на аноде? На поверхность изделия площадью 50 $см^2$ было нанесено золото методом гальванопластики. Сколько времени проводился электролиз раствора K[Au(CN)2] при силе тока 10 А, если толщина покрытия составила 0,1 мкм?

130. Золото очень пластично: из одного грамма золота можно вытянуть проволоку длиной 3,5 км. Вычислите: а) диаметр такой проволоки; б) число атомов, расположенных по диаметру; в) какое число атомов содержится в одном мм проволоки.
131. Для ювелирных изделий, зубных протезов и электроконтактов используются сплавы золото. Содержание золота в сплаве показывает *проба*. Для установления *пробы* двух сплавов взяли 18,24 мг первого и 16,52 мг второго; после обработки азотной кислотой массы оказались равны 13,68 мг и 9,63 мг соответственно. Определите пробу первого и второго сплава?
132. Приведите названия, символы, электронные формулы атомов и значения радиуса атомов лантаноидов. Как называется явление уменьшения радиуса атомов этих элементов и как оно отражается на свойствах: а) самих лантаноидов; б) последующих за ними элементов шестого периода?
133. Объясните причину сходства химии лантаноидов. Приведите названия элементов – лантаноидов и их соединений: Sm, Dy, Lu, Nd(OH)3, Ce2(SO4)3, Tb2O3, Ho(NO3)3, YbPO4, NaLa(SO4)2, K4[Ce(SO4)4]·2H2O
134. Сходство лантаноидов обычно объясняют тем, что: 1) все они входят в одну и ту же группу Периодической системы; 2) два внешних энергетических подуровня имеют одинаковое электронное строение; 3) орбитали, которые заполняются электронами (4f), экранированы двумя внешними слоями (5d и 6s); 4) атомы близки по размерам; 5) атомы имеют близкие ионизационные потенциалы. Какие из этих причин первичные, а какие вторичные?
135. Каковы общие закономерности нахождения лантаноидов в природе? Какой из них является искусственным элементом и как его получают?
136. Лантаноиды получают из фторидов или оксидов кальций-термическим восстановлением. На примере получения неодима приведите термодинамическое обоснование этого метода. Объяснить, почему лантаноиды не получают электрохимическим восстановлением из растворов солей.
137. Чему равны электродные потенциалы лантаноидов, в какой части ряда напряжений они расположены и как в связи с этим они взаимодействуют с кислотами, щелочами, водой? Какое свойство лантаноидов называется пирофорностью и при каких условиях оно проявляется?
138. Почему для лантаноидов в соединениях характерна степень окисления +3? Атомы каких лантаноидов имеют в соединениях также степени окисления +2 и +4? Привести примеры соответствующих соединений.
139. Как и почему изменяются свойства оксидов в ряду от Ce2O3 до Lu2O3, растворимость и сила оснований в ряду от Ce(OH)3 до Lu(OH)3?

140. Покажите уравнениями реакций: а) основные свойства Ce2O3 и Ce(OH)3; б) амфотерность CeO2 и Ce(OH)4; в) окислительные свойства соединений церия (IV).
141. Значение окислительно-восстановительного потенциала полуреакции Ce4+ + e = Ce3+ равно 1,44 В. Какие из соединений могут окислять ионы Ce3+, а какие восстанавливать ионы Ce4+: а) концентрированная HCl; б) FeSO4; в) H2O2; г) KMnO4 в кислой среде? Напишите уравнения реакций.
142. Гидроксид церия (III) окисляется кислородом воздуха до гидроксида церия (IV). Как взаимодействует полученное вещество с концентрированной соляной кислотой и иодидом калия в среде H2SO4? Напишите уравнения реакций.
143. Приведите названия и символы актиноидов. Какие из них присутствуют в земной коре, а какие получают искусственным путём? В чём состоит особенность электронного строения атомов актиноидов? Какие из них по электронному строению атомов и химическим свойствам сходны с лантаноидами, а какие – с d-элементами?
144. С каким из актиноидов связаны такие важные этапы развития науки и техники как открытие радиоактивности, создание атомного оружия и освоение атомной энергии для мирных целей? В каком виде этот элемент находится в природе, и как его получают в металлическом виде?
145. Напишите уравнения реакций, которые используются в технологии получения урана из природных соединений: U3O8 → UO2(NO3)2 → UO3 → UO2 → UF4 → U
146. Оксид урана (IV) взаимодействует с концентрированной серной кислотой с образованием сульфата урана (IV), а концентрированной азотной кислотой окисляется, образуя нитрат диоксоурана(VI) – *нитрат уранила*. Напишите уравнения соответствующих реакций.
147. Оксид урана (VI) взаимодействует с HCl, H2SO4 и с HNO3 с образованием солей катиона UO_2^{2+} (катион *уранила*), а при сплавлении с NaOH – с образованием ураната(VI) натрия. Напишите уравнения реакций.
148. Как экспериментально доказать, что U3O8 является двойным оксидом UO2·2UO3? Как можно записать формулу этого вещества в виде соли?
149. Чем отличаются по основно-кислотным свойствам оксиды урана UO_2 и UO_3? Чем является U3O8 – оксидом или солью? Напишите уравнения реакций, иллюстрирующие свойства UO2, UO3, U3O8.
150. Одно из соединений урана с фтором при 56 ºС переходит из твёрдого состояния в газообразное. При 100 ºС и давлении 98 кПа 50 г этого газа занимают объём 4,5 л. Установите формулу соединения. Какое практическое значение имеет это соединение?

151. Гексафторид и гексахлорид урана гидролизуются с образованием галогеноводородных кислот и соединений, содержащих катион уранила. Напишите уравнени реакций гидролиза.
152. Опишите нахождение тория в земной коре, способы его получения, его свойства и применение тория и его соединений. Почему торий может быть использован в атомной энергетике?
153. Как получают не существующие в природе трансурановые элементы? Покажите на примерах получения плутония, америция, калифорния и ещё одного элемента по собственному выбору.
154. Для всех благородных газов напишите: 1) символы и названия элементов; 2) атомные номера; 3) формулу валентных электронов; 4) радиусы атомов; 5) ионизационные потенциалы; 6) степени окисления в соединениях. Объясните, почему эти элементы, в отличие от других газов (водорода, азота, кислорода и галогенов), не образуют двухатомных молекул.
155. Чему равно содержание каждого благородного газа в воздухе, как их выделяют из воздуха и проводят их разделение? Вычислите теоретический объём воздуха, который необходим для получения: а) 1 л гелия; б) 100 л неона; в) 1 м3 аргона, г) 100 мл ксенона.
156. Какие оксиды и кислоты образует ксенон, как их получают и каковы их свойства?
157. Приведите примеры ксенатов и перксенатов, опишите их получение и свойства. Напишите уравнения реакций ксената и перксената бария с разбавленной и концентрированной соляной кислотой и их разложения при нагревании.
158. Как можно объяснить строение молекул соединений ксенона: XeF_6 – октаэдрическое, XeO_4 – тетраэдрическое, XeF_4 – форма плоского квадрата, XeF_2 – линейная форма?

Вопросы к экзамену по дисциплине

1. Редкие элементы. Рассеянные элементы. Значение редких элементов и их соединений для современной науки и техники.
2. Химические и физико-химические методы определения рубидия и цезия, основанные на их химических свойствах и электронном строении атомов.
3. Химические и физико-химические методы определения серебра и золота, основанные на их химических свойствах и электронном строении атомов.
4. Особенности координационной химии серебра и золота.
5. Химические и физико-химические методы определения бериллия, основанные на его химических свойствах и электронном строении атома.

6. Химические и физико-химические методы определения галлия, индия, таллия, основанные на их химических свойствах и электронном строении атомов.
7. Химические и физико-химические методы определения иттрия, лантана и актиния, основанные на их химических свойствах и электронном строении атомов.
8. Химические и физико-химические методы определения лантаноидов, основанные на их химических свойствах и электронном строении атомов.
9. Особенности координационной химии лантаноидов.
10. Особенности УФ/вид спектров комплексных ионов лантаноидов в водном растворе.
11. Химические и физико-химические методы определения актиноидов, основанные на их химических свойствах и электронном строении атомов.
12. Особенности координационной химии урана, нептуния и плутония.
13. Химические и физико-химические методы определения германия, основанные на его химических свойствах и электронном строении атома.
14. Химические и физико-химические методы определения титана, циркония, гафния основанные на их химических свойствах и электронном строении атомов.
15. Химические и физико-химические методы определения ванадия, ниобия, тантала, основанные на их химических свойствах и электронном строении атомов.
16. Химические и физико-химические методы определения молибдена и вольфрама, основанные на их химических свойствах и электронном строении атомов.
17. Особенности координационной химии молибдена и вольфрама. Гетерополикислоты.
18. Химические и физико-химические методы определения технеция и рения, основанные на их химических свойствах и электронном строении атомов.
19. Особенности координационной химии технеция и рения. Кластерные полиядерные комплексы.
20. Химические и физико-химические методы определения платиновых металлов, основанные на их химических свойствах и электронном строении атомов.
21. Особенности координационной химии платиновых металлов. Изомерия комплексов.
22. Физико-химические методы определения инертных газов, основанные на их химических свойствах и электронном строении атомов.

Методические указания к выполнению лабораторных работ

Лабораторная работа № 1

Определение серебра в сплавах (при массовой доле серебра от 0,5 до 2%)

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЕБРА

Метод основан на образовании серебром с роданидом аммония труднорастворимой соли белого цвета. Первая лишняя капля раствора роданида аммония реагирует с железоаммонийными квасцами, образуя роданид железа красного цвета.

Реактивы и растворы

Кислота азотная, разбавленная 1:1, 1:6.

Серебро азотнокислое

Натрий хлористый

Стандартный раствор серебра; готовят следующим образом: 3,146 г предварительно высушенного в сушильном шкафу при 150 °С до постоянной массы азотнокислого серебра растворяют в бидистиллированной воде, вводят 1 $см^3$ азотной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, разбавляют бидистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. 1 $см^3$ раствора содержит 2,0 мг серебра.

Железоаммонийные квасцы раствор; готовят следующим образом: 3 г железоаммонийных квасцов и 2 $см^3$ серной кислоты растворяют в 100 $см^3$ воды.

Аммония роданид, 0,02 М раствор; готовят следующим образом: 1,52 г роданида аммония растворяют в 1000 $см^3$ воды. Титр раствора роданида аммония устанавливают по нитрату серебра. Для этого 25 $см^3$ нитрата серебра помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$, прибавляют 5 $см^3$ 3%-ного раствора железоаммонийных квасцов и титруют раствором роданида аммония до начала изменения окраски (бледно-красного цвета). Титр раствора роданида аммония (T), выраженный в г/$см^3$ серебра, вычисляют по формуле

$$T = \frac{m}{v},$$

где m - количество нитрата серебра, взятое для титрования, г;

v - количество роданида аммония, израсходованное на титрование, $см^3$.

Проведение анализа

Навеску сплава массой 2 г растворяют в конической колбе вместимостью 250 $см^3$, приливают 10 $см^3$ азотной кислоты, разбавленной 1:6 в 40 $см^3$ азотной кислоты, разбавленной 1:1, не содержащей хлора, кипятят до удаления окислов азота, затем стенки колбы обмывают водой, охлаждают, прибавляют 5 $см^3$ раствора железоаммонийных квасцов и титруют 0,02 М раствором роданида аммония до начала изменения окраски (бледно-красного цвета). Раствор сильно взбалтывают и, если окраска исчезнет, прибавляют еще по каплям титрованный раствор роданида аммония до появления устойчивой окраски.

Обработка результатов

Массовую долю серебра (X) в процентах вычисляют по формуле $X = \frac{v \cdot T \cdot 100}{m}$,

где v - количество 0,02 н. раствора роданида аммония, затраченное на титрование, $см^3$;

m - масса навески сплава, г;

T - титр раствора роданида аммония, выраженный в г/$см^3$ серебра.

Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл.1.

Таблица 1

Массовая доля серебра, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
До 0,5	0,05
Св. 0,5 до 1,0	0,1
" 1,0 " 2,0	0,2

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЕБРА

Метод основан на измерении атомной абсорбции серебра при длине волны 328,8 нм в пламени ацетилен-воздух.

Аппаратура, реактивы и растворы: Спектрофотометр атомно-абсорбционный. Вода бидистиллированная, проверенная на отсутствие ионов хлора, Разбавление всех растворов проводят только бидистиллированной водой. Серебро азотнокислое, х.ч. или ч.д.а. Кислота азотная по, ос.ч., не содежащая ионов хлора. Стандартные растворы азотнокислого серебра.

Раствор А; готовят следующим образом: 1,5730 г предварительно высушенного в сушильном шкафу при 150 °С до постоянной массы азотнокислого серебра растворяют в бидистиллированной воде, вводят 1 $см^3$ азотной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, разбавляют до метки водой и тщательно перемешивают. 1 $см^3$ раствора А содержит 1 мг серебра.

Раствор Б; готовят следующим образом: 50 $см^3$ раствора А отбирают в колбу вместимостью 50 $см^3$, разбавляют до метки водой и перемешивают. 1 $см^3$ раствора Б содержит 0,1 мг серебра.

Проведение анализа

0,1 г пробы помещают в коническую колбу из термостойкого стекла вместимостью 100 $см^3$, предварительно промытую азотной кислотой и бидистиллированной водой до отрицательной реакции на хлор-ион. Затем промывают двумя порциями бидистиллированной воды по 20 $см^3$ каждая, растворяют в 10 $см^3$ азотной кислоты при слабом нагревании на плите, закрыв после добавления азотной кислоты колбу часовым стеклом во избежание преждевременного выпаривания азотной кислоты. По окончании растворения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Колбу, в которой проводили растворение, ополаскивают 25 $см^3$ бидистиллированной воды и промывные воды присоединяют к основному раствору. Полученную смесь охлаждают, разбавляют бидистиллированной водой до метки, перемешивают и вводят в распылитель спектрофотометра.

Значение оптической плотности пламени откладывают на градуировочном графике. Во избежание ошибок при нестабильной работе прибора через каждые четыре пробы проверяют наклон градуировочного графика повторным фотометрированием одного из ранее проанализированных

растворов. При изменении оптической плотности более чем на 2% анализ последних четырех проб повторяют.

Построение градуировочного графика

В семь мерных колб вместимостью по 100 $см^3$ вводят по 10 $см^3$ азотной кислоты; 0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 и 30 $см^3$ раствора Б, что соответствует: 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 и 0,30 мг серебра. Растворы разбавляют водой до метки, перемешивают, фотометрируют, и строят градуировочный график.

Обработка результатов

Массовую долю серебра (X) в процентах вычисляют по формуле $X = \frac{m_1 \cdot 100}{m}$,

где m_1 - масса серебра, найденная по градуировочному графику, г.

m - масса навески сплава, г.

Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл.2.

Таблица 2

Массовая доля серебра, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,5 до 1,0	0,05
Св. 1,0 " 2,0	0,1

Лабораторная работа № 2

Определение бериллия в сплавах (при массовой доле от 0,0001 до 0,015%)

Люминесцентный метод определения бериллия. Метод основан на образовании комплекса бериллия с морином при pH 13, флуоресцирующего зеленым цветом. Максимум спектра поглощения бериллиевого комплекса находится около 430-440 нм, а максимум спектра излучения - около 530 нм. Поэтому при использовании флуориметров для измерения интенсивности флуоресценции следует возбуждать флуоресценцию светом от лампы накаливания.

Аппаратура, реактивы и растворы

Флюориметр типа КФЛ-2-1 или ИСП 51Ф с приставкой ФЭП-1 с осветителем типа ОИ18.

Кислота соляная, разбавленная 1:1.

Кислота азотная по.

Натрия гидроокись, 20%-ный раствор.

Смесь комплексообразующих реагентов; готовят следующим образом: в 500 $см^3$ воды последовательно растворяют (после прибавления каждого реактива необходимо хорошо перемешивать) 5 г пиросульфита натрия по ГОСТ 26838, 12,5 г аскорбиновой кислоты, 12,5 г лимонной кислоты по ГОСТ 3652, 75 г трилона Б и 60 $см^3$ 20%-ного раствора гидроокиси натрия. Смесь нагревают до полного растворения всех солей и отфильтровывают. Смесь применяют свежеприготовленную.

Ализариновый синий, 0,1%-ный раствор; готовят следующим образом: 0,1 г реагента растворяют в смеси 80 $см^3$ этилового спирта по и 20 $см^3$ воды.

Раствор буферный с pH 13; готовят следующим образом: 28,60 г борной кислоты по ГОСТ 9656 растворяют в 500 $см^3$ горячей воды, переливают в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, прибавляют гидроокиси натрия (раствор 96 г на 400 $см^3$ воды), разбавляют водой до метки, хорошо перемешивают и проверяют pH раствора.

Морин, раствор: готовят следующим образом: 0,02 г реагента растворяют в 100 $см^3$ перегнанного этилового спирта.

Стандартный раствор бериллия; готовят следующим образом: 0,2800 г окиси бериллия растворяют в 30 $см^3$ соляной кислоты и разбавляют раствор до 1 $дм^3$ водой. В день применения разбавляют раствор в 100 раз и получают раствор с содержанием бериллия 0,001 $мг/см^3$.

Проведение анализа

Навеску сплава (табл.1) помещают в стакан вместимостью 300 $см^3$, растворяют в 20 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной 1:1, окисляют 3-5 каплями азотной кислоты и выпаривают раствор до небольшого объема и удаления окислов азота. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью в соответствии с табл.1, разбавляют водой до метки и перемешивают. Отбирают аликвотную часть раствора 2 $см^3$ и переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, затем прибавляют 25 $см^3$ горячей смеси комплексообразующих реагентов, 30 капель ализаринового синего и нейтрализуют 20%-ным

раствором едкого натра до зеленой окраски. После этого прибавляют 25 $см^3$ буферного раствора, 1 $см^3$ раствора морина, доливают водой до метки и перемешивают. Через 10 мин замеряют флуоресценцию на приборе в кювете с толщиной слоя 3 см. Содержание бериллия находят по градуировочному графику.

Таблица 1

Массовая доля бериллия, %	Масса навески, г	Вместимость мерной колбы, $см^3$	Объем аликвотной части, $см^3$
От 0,0001 до 0,001	1	100	2
Св. 0,001 " 0,01	0,20	250	2

Построение градуировочного графика

В пять стаканов вместимостью по 300 $см^3$ помещают по 1 г магния, добавляют 1,0; 3,0; 5,0; 7,0 и 9,0 $см^3$ стандартного раствора с C =0,001 мг/$см^3$, что соответствует: 0,001; 0,003; 0,005; 0,007 и 0,009 г бериллия. В шестой стакан стандартный раствор не добавляют, он служит для проведения контрольного опыта. Смесь растворяют и далее анализ проводят, как указано в п.3.1. По полученным значениям интенсивности флуоресценции строят градуировочный график за вычетом показаний контрольного опыта.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Массовую долю бериллия (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m \cdot V \cdot 100}{m_1 \cdot V_1},$$

где m - количество бериллия, найденное по градуировочному графику, г;

V - объем исходного раствора, $см^3$;

V_1 - объем аликвотной части исходного раствора, $см^3$;

m_1 - масса навески сплава, г.

Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл.2.

Таблица 2

Массовая доля бериллия, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,0001 до 0,0003	0,00003
Св. 0,0003 " 0,001	0,0001
" 0,001 " 0,003	0,0003
" 0,003 " 0,009	0,0005
" 0,009 " 0,015	0,001

Лабораторная работа № 3

Экстракционно-фотометрический метод определения ванадия

Ванадий в соединениях может быть пяти-, четырёх-, трех- и двухвалентным. Наиболее устойчивы соединения пятивалентного ванадия. В щелочных растворах присутствуют бесцветные ионы ванадата VO3-, в сильнокислой среде – светло-жёлтые катионы VO2+. В области промежуточных значений pH существуют полимерные анионные формы, окрашенные в оранжевый цвет. Ванадий (V) образует комплексные гетерополикислоты с P (V), Mo (V), W (VI), а также пероксидные комплексы. 8 – оксихинолин образует с ванадием (V) в слабокислых растворах (pH 2,0 - 5,5) окрашенное соединение, растворимое в хлороформе и изоамиловом спирте. Для экстракционно-фотометрического определения ванадия используют окрашенный экстракт, содержащий комплекс VO(OH)(Ox)2. При фотометрических измерениях пользуются в основном максимумом поглощения при 550 нм. Измерения поглощения при более высоком максимуме (λ = 380 нм) отличаются большей чувствительностью, но менее точны. Молярный коэффициент поглощения хлороформного раствора оксихинолината ванадия при 550 нм составляет 3,0·103. При длине волны 380 нм ε = 5,4·103. Хлороформные растворы комплекса ванадия имеют устойчивую окраску, если хлороформ не содержит примесей этанола. Согласно Тейлвитаю, для устранения влияния других металлов, образующих оксихинолинаты в слабо кислых растворах, поступают следующим образом. Хлороформный экстракт, полученный при pH 4, содержащий оксихинолинаты ванадия и железа, а также частично Al, Co, Zn,

Ni, Mo, W, U, Cu, Ti и Bi, встряхивают со щелочным водным раствором (pH 9,4); при этом ванадий переходит в водную фазу, а железо и другие металлы остаются в хлороформном растворе. Из подкисленного водного раствора снова экстрагируют ванадий хлороформным раствором 8-оксихинолина (несколько меньшей концентрации, чем при первой экстракции) и окрашенный экстракт фотометрируют. Таким образом, оксихинолиновый метод становится избирательным для ванадия.

После экстракционного отделения ванадия в виде оксихинолината и реэкстракции его водным буферным раствором с pH 9,4 ванадий можно определять также и другими методами.

Оксихинолиновый метод применяют для определения ванадия в природных водах, биологических материалах, продуктах переработки нефти, уране и урановых рудах.

Реагенты и растворы

8 – оксихинолин, 0,5 % и 0,1 %-ный растворы в хлороформе.

Стандартный раствор ванадия, 1 мг/мл V. а) В разбавленном растворе NaOH растворяют 1,750 г V_2O_5, предварительно прокалённой при ~ 5000, раствор подкисляют серной кислотой и разбавляют водой в мерной колбе до объема 1 л. б) В воде, добавив 5 мл концентрированного раствора аммиака, растворяют 2,2950 г метаванадата аммония NH_4VO_3. Полученный раствор подкисляют 10 мл концентрированной азотной кислоты и разбавляют водой в мерной колбе до объёма 1 л. Рабочие растворы получают разбавлением дистиллированной водой основных растворов.

Буферный раствор с pH 9,4. К 800 мл воды прибавляют 40 мл концентрированного раствора аммиака и 20 мл концентрированной азотной кислоты. Приливая растворы аммиака или кислоты, доводят pH раствора до 9,4 (по потенциометру) и разбавляют водой до объёма 1 л.

Хлороформ, не содержащий этанола. Торговый препарат промывают 5-6 раз водой, высушивают безводным $CaCl_2$ и перегоняют.

Ход анализа

Экстракционное отделение ванадия. Устанавливают pH анализируемого раствора, содержащего до 250 мкг ванадия (V), равным 2,8±0,2, переносят раствор в делительную воронку и экстрагируют двумя порциями 0,5 %-ного раствора 8-оксихинолина. Продолжительность встряхивания с каждой порцией 2 мин. Объединенный экстракт промывают водой, подкисленной соляной кислотой до pH ~ 3, и реэкстрагируют ванадий двумя порциями

буферного раствора с pH 9,4. Продолжительность встряхивания с каждой порцией 5 мин.

Определение ванадия. Прибавляя 4 н. соляную кислоту, доводят pH полученного указанным выше способом щелочного раствора, содержащего ванадий, до 2,8±0,2, и экстрагируют ванадий двумя порциями 0,1 %-ного раствора 8-оксихинолина (продолжительность встряхивания 2 мин). Экстракты разбавляют хлороформом в мерной колбе ёмкостью 50 мл (или меньшей емкостью в соответствии с количеством ванадия) и фотометрируют при 380 нм (фиолетовый светофильтр) относительно раствора холостого опыта.

Лабораторная работа № 4

Фотометрический метод определения лантана и иттрия

Сущность метода. Трехвалентные La, Y характеризуются очень слабыми хромофорными свойствами, и поэтому все чувствительные фотометрические методы их определения основаны на применении окрашенных реагентов. Важнейшими из них являются реагенты, содержащие азо- и арсоногруппы. Наиболее широко используется арсеназо I, обладающий большей чувствительностью и лучшей избирательностью. Именно поэтому анализ растворов на содержание РЗЭ проводят фотометрическим методом с применением арсеназо I. Молекула R-SO3Na в растворе диссоциирует на ионы R-SO3- и Na+. В растворе группа R-SO3- дает заряженный анионный комплекс с РЗЭ, который не выпадает в осадок и обладает глубокой устойчивой окраской. Арсоногруппа -AsO(OH)2 – это кислота средней силы и диссоциирует при pH ~ 3 на ионы O=As(OH)- и H+ и далее до $O=AsO_2^{2-}$ при pH ~ 6. В этих условиях (при pH > 6) возможна реакция с РЗЭ. Возможна также координация атомов азота азогруппы с атомом металла (происходит изменение окраски с жёлто-оранжевой на красно-фиолетовую). Состав комплекса 1:1. Интервал pH, в котором сохраняется постоянство оптической плотности комплекса РЗЭ с арсеназо I, составляет всего 0,5 единицы pH от 6,25 до 6,75. К комплексу РЗЭ с арсеназо I добавляют раствор соляной кислоты или натриевой щелочи, уротропин, сульфосалициловую кислоту и измеряют pH и оптическую плотность растворов. Отмечено, что от порядка приливания всех компонентов конечный результат не зависит, поэтому предварительно готовят смешанный индикаторный раствор, который включает уротропин, сульфосалициловую кислоту и арсеназо I.

Построение градуировочного графика для определения лантана и иттрия. В мерные колбы на 25 мл помещают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 мл стандартного раствора лантана. В каждую колбу приливают по 5 мл смешанного индикаторного раствора арсеназо I и доводят до метки водой. Оптическую плотность измеряют через 15-20 мин. на приборе КФК – 2 в кюветах с толщиной слоя 20 мм и λ = 590 нм относительно нулевого раствора. Строят градуировочный график в координатах оптическая плотность (А) от концентрации (С) лантана. Построение градуировочного графика для иттрия проводят аналогичным образом.

Методика фотометрического определения РЗЭ в фильтратах с арсеназо I.
Отбирают 5 мл раствора арсеназо I в мерную колбу на 25 мл и приливают аликвотную порцию фильтрата (pH фотометрируемых комплексов = 6,25-6,75) до образования комплекса с лантаном красного цвета (иттрий образует комплексы с арсеназо I темно-красного цвета). Объём раствора доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Через 20 минут фотометрируют относительно раствора сравнения (холостой раствор готовят разбавлением 5 мл раствора арсеназо I в мерной колбе на 25 мл) при длине волны 590 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 20 мм. Содержание элементов рассчитывают по градуировочному графику.

Лабораторная работа № 5

Определение титана в сплавах (при массовой доле титана от 0,005 до 0,10 %)

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на образовании окрашенного в желтый цвет комплексного соединения титана с диантипирилметаном в солянокислой среде и измерении светопоглощения полученного комплекса при длине волны 395 нм. Влияние железа (III) и ванадия (V) устраняют прибавлением аскорбиновой кислоты.

Аппаратура и реактивы
Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.
Кислота серная разбавленная 1:4, 1:2 и 1:20.
Кислота азотная
Кислота соляная, разбавленная 1:1, 1:6 и 1:9.

Кислота фтористоводородная.
Кислота аскорбиновая, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм3, свежеприготовленный.
Железо карбонильное.
Диантипирилметан по нормативно-технической документации, раствор с массовой концентрацией 50г/дм3, свежеприготовленный: 50 г диантипирилметана растворяют в 300 см3 соляной кислоты, разбавленной 1:6, фильтруют через фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 1 дм3, доливают до метки той же кислотой и перемешивают.
Индикатор универсальный, бумага.
Калий пиросернокислый.
Аммиак водный.
Титан металлический.
Титана диоксид.
Титан сернокислый, стандартные растворы.
Раствор А: 0,1668 г свежепрокаленного при 1000 °С диоксида титана помещают в платиновый тигель и сплавляют с 2-3 г пиросернокислого калия при 750-800 °С. После охлаждения плав растворяют в 300 см3 серной кислоты, разбавленной 1:20, переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм3, доливают до метки разбавленной 1:20 серной кислотой и перемешивают. 1 см3 раствора А содержит 0,0001 г титана. Массовую концентрацию стандартного раствора устанавливают следующим образом: 50 см3 стандартного раствора А помещают в стакан вместимостью 200-250 см3, разбавляют водой до 100 см3, приливают при перемешивании раствор аммиака до pH 8-9 по универсальному индикатору и затем в избыток 3-5 см3. Раствор с выпавшим осадком нагревают до кипения, осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента» и промывают 3-4 раза теплой водой, содержащей в 1 дм3 10 см3 аммиака. Фильтр с осадком помещают в предварительно прокаленный до постоянной массы и взвешенный платиновый тигель, озоляют и прокаливают при 1000-1100 °С до постоянной массы. После охлаждения в эксикаторе тигель с осадком взвешивают. Одновременно проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов. Массовую концентрацию сернокислого титана (Т), выраженную в граммах титана на 1 см3 раствора, вычисляют по формуле

$$T = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)] \cdot 0{,}5996}{V},$$

где m1 - масса тигля с осадком диоксида титана, г;
m2 - масса тигля без осадка диоксида титана, г;
m3 - масса тигля с осадком в контрольном опыте, г;
m4 - масса тигля без осадка в контрольном опыте, г;

0,5996 - коэффициент пересчета диоксида титана на титан;
V - объем раствора сернокислого титана, взятый для установки титра, см3.
Приготовление стандартного раствора А допускается из металлического титана. Для этого 0,1 г металлического титана помещают в стакан вместимостью 200-250 см3, приливают 50 см3 серной кислоты, разбавленной 1:2, и растворяют при нагревании. После растворения в стакан добавляют по каплям азотную кислоту до обесцвечивания раствора и выпаривают до появления густых паров серной кислоты. Раствор охлаждают, осторожно смывают стенки стакана водой и вновь выпаривают до появления паров серной кислоты. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм3, доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1:20, и перемешивают.
Раствор Б: (готовят непосредственно перед применением): 10 см3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см3, доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1:20, и перемешивают. 1 см3 раствора Б содержит 0,00001 г титана.

Проведение анализа
Навеску стали или чугуна массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 250 см3 и растворяют в 25 см3 серной кислоты, разбавленной 1:4, при умеренном нагревании, накрыв стакан часовым стеклом. После полного растворения навески осторожно приливают по каплям азотную кислоту до прекращения вспенивания и в избыток 1 см3. Раствор кипятят до удаления окислов азота, после чего выпаривают до появления паров серной кислоты. Содержимое стакана охлаждают, обмывают стенки стакана и часовое стекло водой, приливают 30 см3 воды и нагревают до растворения солей. Охлажденный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см3, доливают до метки водой и перемешивают. При анализе чугунов или в случае выпадения в осадок кремневой кислоты раствор после растворения солей фильтруют через фильтр «белая лента» с небольшим количеством фильтробумажной массы и промывают осадок и фильтр 5-6 раз горячей водой. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу вместимостью 100 см. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 800-900 °С. Осадок смачивают 2-3 каплями серной кислоты, разбавленной 1:4, приливают 5-6 см3 фтористоводородной кислоты и осторожно выпаривают до паров серной кислоты. Остаток в тиглях прокаливают в течение 5-10 мин при 800-900 °С и сплавляют с 1 г пиросернокислого калия. Плав охлаждают, растворяют при нагревании в 20-30 см3 соляной кислоты, разбавленной 1:9. Полученный раствор присоединяют к фильтрату в мерной колбе

вместимостью 100 см3. Раствор в колбе доводят до метки водой и перемешивают. Часть раствора отфильтровывают через сухой фильтр в сухую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата. В две мерные колбы вместимостью по 100 см3 помещают аликвотные части раствора по 25 см3 при массовой доле титана 0,01-0,05 % и по 10 см3 при массовой доле титана 0,05-0,1 %. Добавляют в первом случае по 15 см3 раствора аскорбиновой кислоты, перемешивают и выдерживают 5-7 мин. Затем прибавляют по 15 см3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, и в одну колбу 10 см3 раствора диантипирилметана. Растворы в колбах доливают до метки водой и перемешивают. Через 40 мин измеряют оптическую плотность анализируемого раствора на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим максимум пропускания в интервале 390-405 нм или на спектрофотометре при длине волны 395 нм. В качестве раствора сравнения применяют раствор, приготовленный без добавления диантипирилметана. Толщину поглощающего слоя кюветы выбирают таким образом, чтобы получить оптимальное значение оптической плотности. Одновременно с выполнением анализа проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов. Из значения оптической плотности каждого анализируемого раствора вычитают значение оптической плотности контрольного опыта. Массу титана находят по градуировочному графику или методом сравнения со стандартным образцом.

Построение градуировочного графика

В шесть стаканов вместимостью по 250 см3 помещают по 0,5 г карбонильного железа или стали, близкой по составу к анализируемой и не содержащей титана. При определении титана в интервале 0,05-0,1 % в пять из них добавляют стандартный раствор А в количестве 2,5; 3,0; 4,0; 4,5; 5,0 см3, что соответствует 0,00025; 0,0003; 0,0004; 0,00045; 0,0005 г титана. При определении титана в интервале 0,01-0,05 % в пять стаканов добавляют стандартный раствор Б в количестве 2,5; 5,0; 10,0; 20,0; 25,0 см3, что соответствует 0,000025; 0,000050; 0,000100; 0,000200; 0,000250 г титана. Шестой стакан служит для проведения контрольного опыта. Далее проводят анализ, как указано в п. 2.3.1. По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им значениям массы титана строят градуировочный график. Допускается построение градуировочного графика в координатах: оптическая плотность - массовая доля титана.

Обработка результатов

Массовую долю титана (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100$$,

где m1 - масса титана в анализируемой пробе, найденная по градуировочному графику, г;
m - масса навески, г.

Нормы точности и нормативы контроля точности массовой доли титана приведены в таблице.

Массовая доля титана, %	Погрешность результатов анализа Δ, %	Допускаемые расхождения, %			
		двух средних результатов анализа, выполненных в различных условиях dк	двух параллельных определений d2	трех параллельных определений d3	результатов анализа стандартного образца от аттестованного значения δ
От 0,005 до 0,01 включ.	0,0024	0,0030	0,0025	0,0030	0,0016
Св. 0,01 до 0,02 »	0,004	0,004	0,004	0,004	0,002
» 0,02 » 0,05 »	0,006	0,007	0,006	0,007	0,004
» 0,05 » 0,1 »	0,010	0,013	0,011	0,013	0,007

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на образовании окрашенного в желтый цвет комплексного соединения титана с диантипирилметаном и хлористым оловом, экстрагировании его хлороформом и измерении светопоглощения полученного экстракта при длине волны 395 нм.

Аппаратура и реактивы
кислота соляная разбавленная 1:9;
хлороформ;

олово металлическое в гранулах;
олово хлористое 2-водное, свежеприготовленный раствор: 200 г хлористого олова растворяют в 145 см3 горячей соляной кислоты. Раствор охлаждают, добавляют несколько гранул олова и доливают водой до 1 дм3.
Железо карбонильное, раствор с массовой концентрацией 20 г/дм3: 2,0 г карбонильного железа помещают в стакан вместимостью 250 см3 и растворяют в 25 см3 серной кислоты, разбавленной 1:4, при умеренном нагревании. После полного растворения навески осторожно приливают по каплям азотную кислоту до прекращения вспенивания и в избыток 1 см3. Раствор кипятят до удаления окислов азота, после чего выпаривают до появления паров серной кислоты. Содержимое стакана охлаждают, обмывают стенки стакана 50 см3 соляной кислоты, разбавленной 1:9, и нагревают до растворения солей. Охлажденный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см3, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1:9, и перемешивают.

Проведение анализа
Навеску стали или чугуна массой 1 г (при массовой доле титана от 0,005 до 0,01 %) и 0,5 г (при массовой доле титана от 0,01 до 0,1 %) помещают в стакан вместимостью 250 см3 и растворяют в 25 см3 серной кислоты, разбавленной 1:4, при умеренном нагревании, накрыв стакан часовым стеклом. После полного растворения навески осторожно приливают по каплям азотную кислоту до прекращения вспенивания и в избыток 1 см3. Раствор кипятят до удаления окислов азота, после чего выпаривают до появления паров серной кислоты. Содержимое стакана охлаждают, обмывают стенки стакана и часовое стекло водой, приливают 30 см3 соляной кислоты, разбавленной 1:9, и нагревают до растворения солей. Охлажденный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см3, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1:9, и перемешивают. При анализе чугунов раствор фильтруют через фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 100 см3 и промывают 5-6 раз соляной кислотой, разбавленной 1:9. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют, прокаливают при 600-700 °С и сплавляют с 1 г калия пиросернокислого. Плав охлаждают, растворяют при нагревании в 20-30 см3 соляной кислоты, разбавленной 1:9, полученный раствор присоединяют к фильтрату в мерной колбе вместимостью 100 см3. Раствор в колбе доводят до метки соляной кислотой, разбавленной 1:9, и перемешивают. Аликвотную часть раствора, равную 20 см3 (при массовой доле титана от 0,005 до 0,05 %) и 10 см3 (при массовой доле титана от 0,05-0,1 %), помещают в стакан вместимостью 100 см3, приливают

15 см3 раствора аскорбиновой кислоты и перемешивают. Через 5 мин приливают 15 см3 соляной кислоты, разбавленной 1:9, 10 см3 диантипирилметана и вновь перемешивают раствор. Через 40 мин раствор переводят в делительную воронку вместимостью 200 см3, обмывая стенки стакана соляной кислотой, разбавленной 1:9, приливают 5 см3 раствора хлористого олова, перемешивают и приливают 20 см3 хлороформа. Делительную воронку встряхивают в течение 1 мин и после разделения слоев органический слой сливают в мерную колбу вместимостью 50 см3. Экстракцию повторяют два раза, добавляя по 5 см3 хлороформа и собирая органические слои в ту же колбу. Экстракт в колбе доливают до метки хлороформом, перемешивают и фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу, которую закрывают пробкой. Измеряют оптическую плотность окрашенного экстракта на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим максимум пропускания в интервале 390-405 нм или на спектрофотометре при длине волны 395 нм. В качестве раствора сравнения применяют хлороформ. Толщину поглощающего слоя кюветы выбирают таким образом, чтобы получить оптимальное значение оптической плотности. Одновременно с выполнением анализа проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов. Из значения оптической плотности каждого анализируемого раствора вычитают значение оптической плотности контрольного опыта. Массу титана находят по градуировочному графику или методом сравнения со стандартным образцом.

Построение градуировочного графика

В шесть стаканов помещают по 10 см3 (при массовой доле титана 0,005-0,01 %) или по 5 см3 (при массовой доле титана 0,01-0,05 %) или по 2,5 см3 (при массовой доле титана 0,05-0,1 %) раствора карбонильного железа, в пять их них последовательно приливают 1; 2; 3; 4; 5 см3 стандартного раствора Б титана, что соответствует 0,00001; 0,00002; 0,00003; 0,00004; 0,00005 г титана. Шестой стакан служит для проведения контрольного опыта. К растворам в стаканах приливают по 15 см3 раствора аскорбиновой кислоты и перемешивают. Через 5 мин приливают 15 см3 соляной кислоты, разбавленной 1:9, 10 см3 раствора диантипирилметана и вновь перемешивают. Далее раствор подготавливают к экстракции, как указано в п. 3.3.1. При измерении светопоглощения в качестве раствора сравнения используют экстракт шестого стакана, не содержащий титана. По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им значениям массы титана строят градуировочный график. Допускается построение градуировочного графика в координатах: оптическая плотность - массовая доля титана.

Обработка результатов

Массовую долю титана (X1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_1}{m} \cdot 100$$

,

где m1 -масса титана в анализируемой пробе, найденная по градуировочному графику, г;

m - масса навески пробы, соответствующая аликвотной части раствора, г.

VII. Материально-техническое обеспечение дисциплины:

1) Программное обеспечение

а) Лицензионное программное обеспечение:

1. Microsoft Office профессиональный плюс 2013
2. Microsoft Windows 10 Enterprise
3. HyperChem

б) Свободно распространяемое программное обеспечение

1. Google Chrome

2) Современные профессиональные базы данных и информационные справочные системы:

1. ЭБС «ZNANIUM.COM» www.znanium.com;
2. ЭБС «Университетская библиотека онлайн» https://biblioclub.ru/;
3. ЭБС «Лань» http://e.lanbook.com

3) Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети « Интернет», необходимых для освоения дисциплины:

1. Виртуальная образовательная среда ТвГУ (http://moodle.tversu.ru)
2. Научная библиотека ТвГУ (http://library.tversu.ru

Лекции обеспечены переносной мультимедийной системой, состоящей из ноутбука и проектора; лабораторные работы – необходимым набором оборудования: весы аналитические, весы технические, фотоэлектроколориметры, мешалки, сушильный шкаф, муфельная печь, центрифуга, дистиллятор, вытяжной шкаф, иономеры с селективными электродами, лабораторные столы, стулья, химическая посуда, химические реактивы.

VIII. Сведения об обновлении рабочей программы дисциплины

№п.п.	Обновленный раздел рабочей программы дисциплины	Описание внесенных изменений	Реквизиты документа, утвердившего изменения
1.	Раздел V. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины	Добавлены новые пособия в основной список литературы	Протокол №11 от 28.04.21г. заседания ученого совета химико-технологического факультета
2.	Раздел V. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины	Добавлены новые пособия в список литературы	Протокол №10 от 27. 06.2023гзаседания ученого совета химико-технологического факультета