

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Смирнов Сергей Николаевич
Должность: врио ректора
Дата подписания: 17.11.2023 12:40:09
Уникальный программный ключ:
69e375c64f7e975d4e8830e7b4fcc2ad1bf55f08

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Утверждаю:

Руководитель ООП

Никольский В.М.

27 июня 2023 г.



Рабочая программа дисциплины (с аннотацией)
Химия редких элементов

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, 2023

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: 69 часов, контроль - 36 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	ОПК-1.1 Использует существующие и разрабатывает новые методики получения и характеристики веществ и материалов для решения задач в избранной области химии или смежных наук

данных профессионального назначения	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.)	Пр. подготовка (час.)
		Лекции	Лабораторные работы			
Тема 1. Распространенность химических элементов в природе	11	2	3	4	2	3
Тема 2. Элементы 1 и 2 группы: литий, рубидий, цезий, бериллий	12	2	3	5	3	3
Тема 3. Элементы 3 группы: скандий, иттрий, лантан, актиний	12	2	3	5	3	3
Тема 4. Лантаноиды и актиноиды	15	2	3	5	3	3
Тема 5. Элементы 4 группы: титан, цирконий, гафний	12	2	3	5	3	3
Тема 6. Элементы 5 группы: ванадий, ниобий, тантал	12	2	3	5	3	3
Тема 7. Элементы 6 группы: молибден, вольфрам	12	2	3	5	2	3
Тема 8. Элементы 7 группы: технеций, рений	12	2	3	5	2	3
Тема 9. Элементы 8 группы: рутений и осмий	12	2	3	4	2	3
Тема 10. Элементы 9 группы: родий и иридий	12	2	3	4	2	3

Тема 11. Элементы 10 группы: палладий и платина	12	2	3	4	2	3
Тема 12. Элементы 11 группы: серебро и золото	12	2	3	4	2	3
Тема 13. Элементы 13 и 14 группы: галлий, индий, таллий, германий	12	2	3	5	3	3
Тема 14. Элементы 16 группы: селен, теллур	11	2	3	4	2	3
Тема 15. Инертные газы	11	2	3	5	2	3
ИТОГО	180	30	45	69	36	45

III Перечень учебно-методического обеспечения для самостоятельной работы обучающихся по дисциплине

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. Фонд оценочных средств для проведения промежуточной аттестации обучающихся по дисциплине

1. Типовые контрольные задания для проверки уровня сформированности компетенции 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

Номер задания	Правильный ответ (ключ)	Содержание вопроса/задания	Критерии оценивания заданий								
<i>Задания закрытого типа</i>											
1	I – Б II – В III – А	<p>Установите правильное соответствие соли и её окраски в водном растворе.</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>Соль</th> <th>Окраска</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>I. ScCl₃</td> <td>А. Фиолетовая</td> </tr> <tr> <td>II. RhCl₃</td> <td>Б. Бесцветная</td> </tr> <tr> <td>III. TiCl₃</td> <td>В. Красная</td> </tr> </tbody> </table>	Соль	Окраска	I. ScCl ₃	А. Фиолетовая	II. RhCl ₃	Б. Бесцветная	III. TiCl ₃	В. Красная	1 балл за одно правильное соответствие
Соль	Окраска										
I. ScCl ₃	А. Фиолетовая										
II. RhCl ₃	Б. Бесцветная										
III. TiCl ₃	В. Красная										
2	В Г Б А	<p>Вам необходимо приготовить образец для определения концентрации раствора хлорида гадолиния(III) методом комплексонометрического титрования. Укажите правильную последовательность действий.</p> <p>А. Поместить в колбу аликвоту раствора GdCl₃</p>	1 балл за правильный ответ								

		<p>Б. Поместить в колбу аликвоту раствора индикатора В. Поместить в колбу 100 мл бидистиллированной воды Г. Поместить в колбу аликвоту буферного раствора</p>	
3	Б. 5 мл	<p>Какой объём 0.05 М раствора Трилона Б потребуется для комплексонометрического титрования 100 мл раствора, содержащего 0.0015 М КСl и 0.0025 М NdCl₃? А. 3 мл Б. 5 мл В. 8 мл</p>	1 балл за правильный ответ
4	В. рентгено-флуоресцентной спектроскопии.	<p>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. Г. масс-спектрометрии</p>	1 балл за правильный ответ
5	Г. цианида калия	<p>Для извлечения тонкодисперсного золота из образца золотосного песка его обрабатывают раствором: А. роданида калия; Б. сульфида калия; В. хлорида калия Г. цианида калия;</p>	1 балл за правильный ответ
6	Г. Таллий	<p>Какой из перечисленных металлов не встречается в природе в самородном состоянии? А. Платина Б. Золото В. Ртуть Г. Таллий</p>	1 балл за правильный ответ
7	А. 8-оксихинолин	<p>Какой из фотометрических реагентов может быть использован для определения лантаноидов экстракционно-фотометрическим методом: А. 8-оксихинолин; Б. Диэтилдитиокарбамат натрия; В. Дифенилтиокарбазон.</p>	1 балл за правильный ответ

8	В. В щелочном водно-ацетоновом растворе	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.	1 балл за правильный ответ
9	А. борной кислотой	Для количественного определения ртути в образцах рентгенофлуоресцентным методом спектрометр калибруют по смесям, содержащим известное количество сульфата ртути с А. Борной кислотой Б. Бромидом калия; В. Сульфатом калия;	1 балл за правильный ответ
10	Б. неверно	Верно ли утверждение «при исследовании соединений циркония необходима защита от радиоактивного излучения этого элемента»? А. верно Б. неверно	1 балл за правильный ответ
<i>Задания открытого типа</i>			
1	красный	Одной из качественных реакций на присутствие лития в пробе является окрашивание пламени газовой горелки в _____ цвет.	1 балл за правильный ответ
2	родия и иридия	Из платиновых металлов степень окисления +3 характерна для _____ и _____.	1 балл за каждый правильный ответ
3	плоско-квадратная	Для комплексных соединений палладия характерна _____ геометрия координационной сферы	1 балл за правильный ответ
4	фтористоводородной	Металлический ниобий можно растворить в смеси азотной и _____ кислот.	1 балл за правильный ответ

5	фторида калия	Для количественного определения циркония может быть использован метод титрования в солянокислом растворе в присутствии ализарина раствором _____	1 балл за правильный ответ
6	азотной и хлористоводородной	Для количественного определения золота методом атомно-абсорбционной спектроскопии калибровочные растворы готовят, растворяя навески золота в смеси концентрированных кислот _____	1 балл за правильный ответ
7	европия	Среди всех лантаноидов двухвалентное состояние наиболее стабильно для _____	1 балл за правильный ответ
8	различия в устойчивости их комплексных соединений	Современные методы разделения катионов лантаноидов основаны на _____	1 балл за правильный ответ
9	гетерополианионов	Взаимодействие молибдата натрия и фосфата натрия в водном растворе приводит к образованию _____	1 балл за правильный ответ
10	теллурид	Единственным встречающимся в природе соединением золота является его _____	1 балл за правильный ответ

2. Типовые контрольные задания для проверки уровня сформированности компетенции ОПК-2 Способен анализировать, интерпретировать и обобщать результаты экспериментальных и расчетно-теоретических работ в избранной области химии или смежных наук

Номер задания	Правильный ответ (ключ)	Содержание вопроса/задания	Критерии оценивания заданий
<i>Задания закрытого типа</i>			

1	I – Б II – А III – Г IV – В	Установите правильное соответствие химического элемента и классификации.	1 балл за одно правильное соответствие	
		Элемент		Классификация
		I. Осмий		А. Лантаноид
		II. Европий		Б. Платиновый металл
		III. Торий		В. Щелочной металл
IV. Цезий	Г. Actinoid			
2	А. увеличивается	Устойчивость комплексов трёхвалентных ионов лантаноидов с анионом ЭДТА с увеличением порядкового номера элемента.... А. увеличивается Б. уменьшается	1 балл за правильный ответ	
3	Г. $ZrCl_2$	Какой из перечисленных хлоридов в реальности не существует? А. $CdCl_2$ Б. $SnCl_2$ В. $PdCl_2$ Г. $ZrCl_2$	1 балл за правильный ответ	
4	Б. Слабо гидролизуется	Оцените склонность к гидролизу катиона серебра(I) А. Легко гидролизуется Б. Слабо гидролизуется	1 балл за правильный ответ	
	В. серебра и золота	Металл под названием «электрум» представляет собой сплав... А. цинка и никеля Б. меди и алюминия В. серебра и золота Г. титана и магния	1 балл за правильный ответ	
6	Б. Иттрий	Исключите лишний элемент из перечня лантаноидов: А. Гольмий; Б. Иттрий; В. Церий; Г. Эрбий	1 балл за правильный ответ	

7	Б. GaAs	Арсенид галлия имеет полупроводниковые свойства т широко используется в современной электронной технике. Это вещество имеет формулу.... А. Ga ₃ As Б. GaAs В. Ga ₅ As ₃ Г. Ga ₅ As	1 балл за правильный ответ
8	Б. природный газ	Основным сырьём для получения гелия является... А. атмосферный воздух Б. природный газ	1 балл за правильный ответ
9	А. изотоп гелия	Термином «гелий-3» обозначают... А. изотоп гелия Б. молекулу из трёх атомов гелия	1 балл за правильный ответ
10	В. BaS Г. SrSe	Какие из перечисленных веществ не имеют полупроводниковых свойств? А. CdS Б. ZnSe В. BaS Г. SrSe	1 балл за каждый правильный ответ
Задания открытого типа			
1	в тиосульфате донорным атомом является сера в степени окисления –2, которая имеет большое химическое сродство к серебру	Известно, что ионы серебра (I) образуют высокоустойчивые комплексы с тиосульфат-анионом и практически не образуют комплексов с сульфат-анионом. Это объясняется тем, что _____	1 балл за правильный ответ
2	инертные комплексы	Метод прямого комплексонометрического титрования не используется для стандартизации растворов солей палладия(II) по причине того, что палладий(II) образует _____	1 балл за правильный ответ

3	Окислительных свойствах четырёхвалентного церия	Церийметрия как метод титриметрического анализа основана на _____	1 балл за правильный ответ
4	аргон	Из всех благородных газов в атмосферном воздухе в наибольшем количестве содержится _____	1 балл за правильный ответ
5	серебра	Катион одновалентного таллия (Tl^+) по химическим свойствам весьма похож на катион одновалентного _____	1 балл за правильный ответ
6	близостью атомных и ионных радиусов	Цирконий и гафний имеют очень близкие, практически одинаковые химические свойства. Это объясняется не только схожим строением электронной оболочки, так как оба элемента находятся в 4-й группе периодической таблицы элементов, но и _____	1 балл за правильный ответ
7	эффектом лантаноидного сжатия	Уменьшение диаметра атомов лантаноидов с увеличением порядкового номера называется _____	1 балл за правильный ответ
8	технеций	Первым химическим элементом, полученным искусственным путём с помощью ядерной реакции был _____	1 балл за правильный ответ
9	Комплексного аниона тетрахлоаурата	Золото устойчиво к действию азотной кислоты, но растворяется в смеси азотной и хлористоводородной кислот за счёт образования _____	1 балл за правильный ответ
10	UF_6	Уран образует фториды различного состава. Один из фторидов интересен тем, что при небольшом нагревании легко возгоняется (переходит из твёрдого состояния в газообразное). Формула этого вещества _____	1 балл за правильный ответ

V. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

1) Рекомендуемая литература

а) Основная литература:

1. Шевельков, А. В. Неорганическая химия : учебник / А. В. Шевельков, А. А. Дроздов, М. Е. Тамм ; под ред. А. В. Шевелькова. – Москва : Лаборатория знаний, 2021. – 591 с. – ISBN 978-5-00101-937-4. – Текст : электронный. – URL: <https://znanium.com/catalog/product/1984041> (дата обращения: 02.10.2023).

2. Неорганическая химия. Вопросы и задачи : учебное пособие / Е. В. Карпова, Е. И. Ардашникова, Г. Н. Мазо [и др.] ; под ред. А. В. Шевелькова. – Москва : Лаборатория знаний, 2021. – 179 с. – ISBN 978-5-00101-939-8. – Текст : электронный. – URL: <https://znanium.com/catalog/product/1984042> (дата обращения: 02.10.2023).

б) Дополнительная литература:

1. Мартынова, Т. В. Неорганическая химия : учебник / Т.В. Мартынова, И.И. Супоницкая, Ю.С. Агеева. – 2-е изд., испр. и доп. – М. : ИНФРА-М, 2023. – 348 с. + Доп. материалы [Электронный ресурс; Режим доступа <http://www.znanium.com>]. – (Высшее образование: Бакалавриат). – Режим доступа: <https://znanium.com/catalog/product/1860987>

2. Спектральные методы анализа. Практическое руководство : учебное пособие / В. И. Васильева, О. Ф. Стоянова, И. В. Шкутина, С. И. Карпов. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 416 с. – ISBN 978-5-8114-1638-7. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/211631> (дата обращения: 07.11.2023). – Режим доступа: для авториз. пользователей.

2) Программное обеспечение

а) Лицензионное программное обеспечение

Kaspersky Endpoint Security 10 акт на передачу прав ПК545 от 16.12.2022

б) Свободно распространяемое программное обеспечение

Google Chrome

Яндекс Браузер

Многофункциональный редактор ONLYOFFICE

ОС Linux Ubuntu

Ascalaph Designer

(http://www.biomolecular-modeling.com/Ascalaph/Ascalaph_Designer.html)

3) Современные профессиональные базы данных и информационные справочные системы

№ п/п	Вид информационного ресурса	Наименование информационного ресурса	Адрес (URL)
1.	Электронно-библиотечная система	«Университетская библиотека онлайн»	https://biblioclub.ru
2.	Электронно-библиотечная система	IPR SMART	https://www.iprbookshop.ru/
3.	Электронно-библиотечная система	«ЮРАЙТ»	https://urait.ru/
4.	Электронно-библиотечная система	«Лань»	http://e.lanbook.com
5.	Электронно-библиотечная система	«Знаниум»	https://znanium.com/
6.	Электронно-библиотечная система	Explore Chemistry	https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/

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

1. Электронная библиотека учебных материалов по химии <https://www.chem.msu.su/rus/elibrary/>
2. Электронные химические библиотеки <https://djvu-inf.narod.ru/nclib.htm>
3. Учебные материалы МГУ <https://chembaby.ru/uchebnye-materialy>

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 $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ в ней и массу золота, которую она может растворить.
8. Смешали 75 мл 60%-й HNO_3 ($\rho = 1,36$) и 350 мл 20%-й фтороводородной кислоты ($\rho = 1,07$). Вычислите массу, объем и плотность полученной смеси, молярное соотношение $\text{HNO}_3:\text{HF}$ 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 °С; 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 $\text{Po}(+2)$, который окисляется до $\text{Po}(+4)$. 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: K_2Se , KHSe , Al_2Te_3 , K_2TeF_8 , K_2TeI_6 , $\text{PoO}(\text{OH})_2$, SeO_2 , SeO_3 , Na_2SeO_3 , Na_2SeO_4 , NaHSeO_4 , H_6TeO_6 , $\text{K}_4\text{H}_2\text{TeO}_6$. К каким классам (группам) веществ относятся четвертое, 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 галлия, 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 B_2O_3 — Al_2O_3 – Ga_2O_3 – In_2O_3 – Tl_2O_3 – Tl_2O ? 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 $Al_2(SO_4)_3$ – $In_2(SO_4)_3$ – $Tl_2(SO_4)_3$ – Tl_2SO_4 ? 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 $4 \cdot 10^{-3}$. Вычислите массовую долю этого соединения в насыщенном растворе (плотность раствора можно считать равной плотности воды).
 31. Произведение растворимости сульфата таллия (I) равно $4 \cdot 10^{-3}$. Чему равна молярная концентрация насыщенного раствора этой соли?
 32. Почему и как изменяется сила кислот в рядах H_2TiO_3 – H_3VO_4 – H_2CrO_4 – $HMnO_4$ и H_2CrO_4 – H_2MoO_4 – H_2WO_4 ? 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 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ М с таким же объёмом 0,01 М раствора Na_2SO_4 ?
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 одновалентных солей скандия, иттрия и лантана, например, в ряду $\text{ScCl}_3 - \text{YCl}_3 - \text{LaCl}_3$? 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 тетрагидроксида 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 тетрагидрид 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 гидролизваемости соединений в ряду $TiCl_2 - TiCl_3 - TiCl_4$ с изменением типа химической связи в них? Какая соль гидролизует полнее: а) $TiCl_2$ или $TiCl_3$; б) $TiCl_3$ или $TiCl_4$; в) $TiCl_4$ или $ZrCl_4$? Напишите уравнения гидролиза всех данных соединений.
64. При гидролизе тетрагидрида кремния образуются простые оксокислоты, а при гидролизе TiF_4 и $ZrCl_4$ – комплексные кислоты. Напишите уравнения реакций гидролиза и объясните образование комплексных кислот.
65. При обычных условиях $TiCl_4$ и $Ti(SO_4)_2$ 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: $Ti \rightarrow TiO_2 \rightarrow K_2TiO_3 \rightarrow H_2TiO_3 \rightarrow TiOSO_4 \rightarrow Ti_2(SO_4)_3$
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, нитриды, 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, вычислите 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: механической 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 метаванадата аммония происходит восстановление 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 °С. 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 H₂SO₄. 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 гетерополиокислот 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 самородной 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 координационное 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 $\text{KNO}_3 + \text{KOH}$; б) рутения с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ при кипячении в щелочной среде; в) осмия с расплавленной смесью $\text{KClO}_3 + \text{KOH}$.
97. Осмий взаимодействует с концентрированной HNO_3 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 соединения палладия (+2).
101. Палладий взаимодействует с царской водкой с образованием кислоты $\text{H}_2[\text{PdCl}_6]$, которая при выпаривании раствора переходит в более устойчивое соединение $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$. 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 $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ 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 образовалась 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 + NO₂. Вычислите объёмы 60%-й HNO₃ (ρ = 1,37) и 36%-й HCl (ρ = 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 диаминсеребра (I) и дицианоаргентата (I) натрия.
120. Напишите формулы комплексных соединений серебра (I), в которых лигандами являются следующие молекулы и ионы: H_2O , NH_3 , CN^- , Cl^- , Br^- , I^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Определите степень окисления серебра в комплексных соединениях: $\text{K}_6\text{H}[\text{Ag}(\text{IO}_6)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_6\text{H}_3[\text{Ag}(\text{TeO}_6)_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$.
121. Объясните линейное строение, координационное число, диамагнетизм и бесцветность комплексов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ и AgCl_2^- .
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 см² 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 золота. 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 Ce_2O_3 до Lu_2O_3 , растворимость и сила оснований в ряду от $Ce(OH)_3$ до $Lu(OH)_3$?
 140. Покажите уравнениями реакций: а) основные свойства Ce_2O_3 и $Ce(OH)_3$; б) амфотерность CeO_2 и $Ce(OH)_4$; в) окислительные свойства соединений церия (IV).
 141. Значение окислительно-восстановительного потенциала полуреакции $Ce^{4+} + e = Ce^{3+}$ равно 1,44 В. Какие из соединений могут окислять ионы Ce^{3+} , а какие восстанавливать ионы Ce^{4+} : а) концентрированная HCl ; б) $FeSO_4$; в) H_2O_2 ; г) $KMnO_4$ 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 H_2SO_4 ? 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: $U_3O_8 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 \rightarrow UO_3 \rightarrow UO_2 \rightarrow UF_4 \rightarrow U$
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 U_3O_8 является двойным оксидом $UO_2 \cdot 2UO_3$? 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 U_3O_8 – оксидом или солью? Напишите уравнения реакций, иллюстрирующие свойства UO_2 , UO_3 , U_3O_8 .
150. Одно из соединений урана с фтором при 56 °С переходит из твёрдого состояния в газообразное. При 100 °С 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 уравнения 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 см³ азотной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют бидистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. 1 см³ раствора содержит 2,0 мг серебра.

Железоаммонийные квасцы раствор; готовят следующим образом: 3 г железоаммонийных квасцов и 2 см³ серной кислоты растворяют в 100 см³ воды.

Аммония роданид, 0,02 М раствор; готовят следующим образом: 1,52 г роданида аммония растворяют в 1000 см³ воды. Титр раствора роданида аммония устанавливают по нитрату серебра. Для этого 25 см³ нитрата серебра помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, прибавляют 5 см³ 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/см³ серебра, вычисляют по формуле

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

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

v - количество роданида аммония, израсходованное на титрование, см³.

Проведение анализа

Навеску сплава массой 2 г растворяют в конической колбе вместимостью 250 см³, приливают 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:6 в 40 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, не содержащей хлора, кипятят до удаления окислов азота, затем стенки колбы обмывают водой, охлаждают, прибавляют 5 см³ 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, см³;

m - масса навески сплава, г;

T - титр раствора роданида аммония, выраженный в г/см³ 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 содержащая 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 см³ азотной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, разбавляют до метки водой и тщательно перемешивают. 1 см³ раствора А содержит 1 мг серебра.

Раствор Б; готовят следующим образом: 50 см³ раствора А отбирают в колбу вместимостью 50 см³, разбавляют до метки водой и перемешивают. 1 см³ раствора Б содержит 0,1 мг серебра.

Проведение анализа

0,1 г пробы помещают в коническую колбу из термостойкого стекла вместимостью 100 см³, предварительно промытую азотной кислотой и бидистиллированной водой до отрицательной реакции на хлор-ион. Затем промывают двумя порциями бидистиллированной воды по 20 см³ каждая, растворяют в 10 см³ 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 см³. Колбу, в которой проводили растворение, ополаскивают 25 см³ 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 см³ вводят по 10 см³ азотной кислоты; 0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 и 30 см³ 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

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

Кислота соляная, разбавленная 1:1.

Кислота азотная по.

Натрия гидроксид, 20%-ный раствор.

Смесь комплексообразующих реагентов; готовят следующим образом: в 500 см³ воды последовательно растворяют (после прибавления каждого реагента необходимо хорошо перемешивать) 5 г пиросульфата натрия по ГОСТ 26838, 12,5 г аскорбиновой кислоты, 12,5 г лимонной кислоты по ГОСТ 3652, 75 г трилона Б и 60 см³ 20%-ного раствора гидроксида 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 см³ этилового спирта по и 20 см³ воды.

Раствор буферный с pH 13; готовят следующим образом: 28,60 г борной кислоты по ГОСТ 9656 растворяют в 500 см³ горячей воды, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, прибавляют гидроксида натрия (раствор 96 г на 400 см³ воды), разбавляют водой до метки, хорошо перемешивают и проверяют pH раствора.

Морин, раствор: готовят следующим образом: 0,02 г реагента растворяют в 100 см³ перегнанного этилового спирта.

Стандартный раствор бериллия; готовят следующим образом: 0,2800 г окиси бериллия растворяют в 30 см³ соляной кислоты и разбавляют раствор до 1 дм³ водой. В день применения разбавляют раствор в 100 раз и получают раствор с содержанием бериллия 0,001 мг/см³.

Проведение анализа

Навеску сплава (табл.1) помещают в стакан вместимостью 300 см³, растворяют в 20 см³ 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 см³ и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, затем прибавляют 25 см³ горячей смеси комплексообразующих реагентов, 30 капель ализаринового синего и нейтрализуют 20%-ным раствором едкого натра до зеленой окраски. После этого прибавляют 25 см³ буферного раствора, 1 см³ раствора морина, доливают водой до метки и перемешивают. Через 10 мин измеряют 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 см³ помещают по 1 г магния, добавляют 1,0; 3,0; 5,0; 7,0 и 9,0 см³ стандартного раствора с $C = 0,001$ мг/см³, 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, см³;

V_1 - объем аликвотной части исходного раствора, см³;

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 VO_3^- , в сильноокислой среде – светло-жёлтые катионы VO_2^+ . 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 ($\lambda = 380$ нм) отличаются большей чувствительностью, но менее точны. Молярный коэффициент поглощения хлороформного раствора оксихинолината ванадия при 550 нм составляет

$3,0 \cdot 10^3$. При длине волны 380 нм $\varepsilon = 5,4 \cdot 10^3$. 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 объёма 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 рН анализируемого раствора, содержащего до 250 мкг ванадия (V), равным $2,8 \pm 0,2$, 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 рН ~ 3 , и реэкстрагируют ванадий двумя порциями буферного раствора с рН 9,4. Продолжительность встряхивания с каждой порцией 5 мин.

Определение ванадия. Прибавляя 4 н. соляную кислоту, доводят рН полученного указанным выше способом щелочного раствора, содержащего ванадий, до $2,8 \pm 0,2$, 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 рН ~ 3 на ионы O=As(OH)- и H⁺ и далее до O=AsO₂²⁻ при рН ~ 6 . В этих условиях (при рН > 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 рН, в котором сохраняется постоянство оптической плотности комплекса РЗЭ с арсеназо I, составляет всего 0,5 единицы рН от

6,25 до 6,75. К комплексу РЗЭ с арсеназо I добавляют раствор соляной кислоты или натриевой щелочи, уротропин, сульфосалициловую кислоту и измеряют рН 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 $\lambda = 590$ 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 (рН 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 пиросерноокислый.

Аммиак водный.

Титан металлический.

Титана диоксид.

Титан серноокислый, стандартные растворы.

Раствор А: 0,1668 г свежепрокаленного при 1000 °С диоксида титана помещают в платиновый тигель и сплавляют с 2-3 г пиросерноокислого 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 рН 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 серноокислого 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 m_1 - масса тигля с осадком диоксида титана, г;

m_2 - масса тигля без осадка диоксида титана, г;

m_3 - масса тигля с осадком в контрольном опыте, г;

m_4 - 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 пиросерникоксидного 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 m_1 - 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 d_k	двух параллельных определений d_2	трех параллельных определений d_3	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, экстрагирования 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 пироксернокислого. 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 из 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 (X_1) в процентах вычисляют по формуле

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

где m_1 - масса титана в анализируемой пробе, найденная по градуировочному графику, г;

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

VII. Материально-техническое обеспечение

Проведение лекций обеспечено переносной мультимедийной системой, состоящей из ноутбука и проектора

VIII. Сведения об обновлении рабочей программы дисциплины

№п.п.	Обновленный раздел рабочей программы дисциплины (модуля)	Описание внесенных изменений	Дата и протокол заседания кафедры, утвердившего изменения