

formation process on them. The positive action of the compounds mentioned above on the hydration process is explained by the formation of stable colloids by the interaction between CaF_2 and phosphates present in the phosphogypsum. Colloid formation leads to the creation of active centers in the gypsum molecule on which OH groups or water molecules are adsorbed, thus promoting the hydration process.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник по производству гипса и гипсовых изделий, под ред. К. А. Зубарева, Госхимиздат, М., 1963.
2. Г. О. Григорян, С. С. Караханян, А. П. Захарова, Авт. свид. СССР № 485083, Бюлл. изобр. № 35 (1975).
3. В. И. Гашкова, Е. И. Савинкова, А. В. Гриневиц, В. Н. Загвоздина, Уральск. политехн-т, Свердловск, 1974, № 725—74 Деп.
4. Пат. ФРГ, № 2609124 1977, РЖХ 1978, 12М 196П.
5. E. Elpeltauer, Toning-Ztg, 97, 1 (1973).
6. Arthur E. Hill, Nicola, J. Am. Chem. Soc., 57, 645 (1935).
7. Mellor's Comprehensive Treatise Inorganic and Theoretical Chemistry, vol. III, p. 695, vol. VI, p. 651, 1961.

Армянский химический журнал, т. 38, № 10, стр. 630—640 (1985 г.)

УДК 543.42.062 : 546.882

МЕТИЛЕНОВЫЙ ЗЕЛЕНЫЙ И ТОЛУИДИНОВЫЙ ГОЛУБОЙ В КАЧЕСТВЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ НА МОЛИБДОНИОБИЕВУЮ КИСЛОТУ

Ф. В. МИРЗОЯН, **В. М. ТАРАЯН** и А. А. КАРАПЕТЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 IX 1984

Установлено образование различных по молибдену рядов (8-ого, 10-ого или 12-ого) соединений молибдониобиевой кислоты (МНК) с основными красителями (ОК) в зависимости от кислотности среды, продолжительности выдержки растворов в процессе образования МНК и природы ОК. Установлено образование в системах трехзамещенных солей 8-МНК и 10-МНК с метиленовым зеленым и пятизамещенной соли 12-МНК с толуидиновым голубым. Использование последних разработаны методики фотометрического определения ниобия (V), отличающиеся повышенной чувствительностью. Рис. 7, табл. 3, библиограф. ссылок 20.

Гетерополисоединения ниобия (V) мало изучены [1—12]. Сравнительно хорошо изучены молибдофосфорнониобиевая кислота [1—3] и соответствующие гетерополисини [4—9]. Разработанные на их основе методы определения ниобия (V) [2, 4—6, 9] не отличаются высокой чувствительностью ($\epsilon=11200$ [9]). Замена молибдена вольфрамом оказалась неэффективной ($\epsilon=8000$) [10]. Бесцветная молибдониобиевая гетерополиокислота (МНК) не применяется в анализе. Показана возможность использования соответствующих гетерополисиней ($\epsilon=24000$ [11, 12]). Однако окраска фотометрируемых растворов неустойчива во

времени и весьма чувствительна к незначительному изменению условий получения МНК.

Из множества органических реагентов, широко используемых для фотометрического определения ниобия, наиболее чувствительны триоксифлуороны [13—16]. Особенно чувствительна реакция образования разнолигандного комплекса ниобия с *o*-нитрофенилфлуороном и диантипирилметаном ($\varepsilon_{530} = 1,93 \cdot 10^5$ [17]).

Однако соответствующий метод ограничен в использовании из-за крайне узкого интервала определяемых содержаний ниобия—1—4 $\mu\text{г Nb/7 мл}$. Дальнейшее улучшение чувствительности и других метрологических характеристик фотометрического определения ниобия представляется перспективным при использовании соединений МНК с основными красителями [18].

В настоящей работе приводятся результаты изучения и использования метиленового зеленого (МЗ) и толудинового голубого (ТГ) в качестве реагентов на МНК. Использование новых основных красителей преследует прежде всего цель расширения ассортимента высокоэффективных реагентов на Nb^V и выяснения их сравнительных возможностей. С другой стороны, как показали наши наблюдения, эти реагенты, широко используемые в анализе ГПК P^V , As^V , Si^{IV} и Ge^{IV} , весьма интересны для установления закономерностей образования и свойств самих ГПК, в которых имеется много неясного.

Экспериментальная часть

Реагенты. Использовали 0,01 М раствор Nb (V), приготовленный растворением в платиновой чашке 0,4645 г металлического ниобия («ос. ч.») в смеси 5 мл конц. HNO_3 («ос. ч.», пл. 1,41), 5 мл конц. H_2SO_4 («ос. ч.», пл. 1,83) и 5 мл HF («ос. ч.»), выпариванием смеси до мокрых солей, растворением остатка в 30 мл 4 М KOH («ос. ч.») и доведением объема раствора до 500 мл дистиллированной водой (рН раствора 12, 5). Использовали также 0,059 М раствор $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ («ч. д. а.»), конц. HNO_3 («ос. ч.»), 0,1% водные растворы метиленового зеленого или толудинового голубого («ч. д. а.»), ацетон («ч. д. а.»). Все растворы хранили в полиэтиленовой посуде.

Методика и аппаратура. В конические центрифужные пробирки, находящиеся в гнездах лабораторного штатива, вводили определенные количества растворов Nb(V), Na_2MoO_4 и HNO_3 (общий объем 5 мл), хорошо перемешивали и оставляли на некоторое время для максимального образования МНК (рН этих растворов, необходимый для образования МНК, далее обозначен через pH_x). Затем создавали оптимальную для образования соединения МНК-ОК кислотность (pH_c), вводили необходимые количества раствора ОК, довели объем водой до 10 мл и хорошо перемешивали до появления хлопьев осадка соединения МНК-ОК. Последнее отделяли центрифугированием на лабораторной центрифуге ЦЛК-1 и декантированием раствора. Осадки растворяли в тех же пробирках в 10 мл ацетона, содержащих 0,5 мл 8 М HNO_3 .

Оптическую плотность (ОП) исследуемых ацетоновых растворов измеряли на спектрофотометре СФ-26 при $l = 0,1 \text{ см}$ (при 620 нм в слу-

чае ТГ и 640 нм при использовании МЗ), рН—на потенциометре рН-340. Одновременно проводили холостые опыты с целью установления степени образования изополимолибдатов ОК.

Результаты и их обсуждение

Исследование условий образования МНК. При установлении оптимальных условий образования МНК впервые использовали светопоглощение продукта внешнесферного взаимодействия МНК с катионами ОК. В условиях образования МНК ОК хорошо взаимодействуют и с изополимолибдат-ионами. Однако, как МНК [11, 12], так и соединения МНК-ОК устойчивы к дальнейшему повышению кислотности, а изополимолибдаты ОК при этом разрушаются. Это позволило повысить кислотность среды до экспериментально выбранного предельного значения (pH_c) и обеспечить избирательность реакции МНК с ОК.

Прежде чем выявить условия образования МНК и соединений МНК-ОК с целью установления индивидуальности соединений МНК-ОК, осадки последних, полученные в выбранных концентрационных условиях, перед растворением неоднократно промывали 5 мл раствора HNO_3 с pH 0,5. Результаты, приведенные в табл. 1, указывают на практическую нерастворимость указанных соединений и на их индивидуальность уже при первоначальном выделении: при использовании непромытых и промытых осадков МНК-ОК ОП исследуемых растворов одинакова, а холостых—ничтожно мала ($0,030 \div 0,005$).

Кислотность в процессе образования МНК (pH_x) варьировали в концентрации Na_2MoO_4 , pH_x $0,7 \div 4,0$. С целью одновременного установления времени количественного образования МНК опыты по изучению зависимости ее образования от pH_x были проведены при постоянных концентрации Na_2MoO_4 , pH_c и различной выдержке растворов МНК во времени (от 3 до 90 мин). Оптическая плотность параллельно полученных холостых растворов не превышала значения 0,030. Результаты этих исследований для систем МНК-МЗ, приведенные на рис. 1, говорят о том, что зависимости ϵ — pH_x , полученные при постоянной выдержке растворов, характеризуются двумя областями оптимальной кислотности. Первая наблюдается при pH_x 1,1—1,6 и практически совпадает с описанной в литературе [11], вторая включает значения pH_x 1,7—2,3. При выдержке растворов в течение 3—20 мин (кр. 1—5, рис. 1) оптическая плотность исследуемых растворов для второй области заметно ниже, чем для первой, т. е. скорость образования МНК в зависимости от pH различна. Количественное образование МНК при pH_x 1,1—1,6 обеспечивается через 20 мин (кр. 5), а при pH_x 1,7—2,3—только через 25 мин (кр. 6). С практической точки зрения важно, что при выдержке растворов больше 25 мин оптическая плотность исследуемых растворов максимальна и постоянна в широком интервале кислотности: pH_x 1,1—2,3. Это, по-видимому, объясняется одинаковой замещенностью образовавшейся при различной кислотности МНК, независимо от внутрисферного состава. Аналогичные результаты получены ранее при использовании тетраметилтионина [18].

Таблица 1

Значения ОП шести параллельных ацетоновых растворов соединений МНК—МЗ и МНК—ТГ, полученных из непромытых и многократно (n) промытых осадков $C_{Nb} = 1 \cdot 10^{-5} M$; $C_{MoO_4^{2-}} = 2,95 \cdot 10^{-3} M$, $C_{MЗ} = 2,74 \cdot 10^{-4} M$, $C_{ТГ} = 1,35 \cdot 10^{-4} M$
 $pH_K 1,50$, $pH_c 0,40$, $\tau_{МНК} = 30 \text{ мин}$, $l = 0,3 \text{ см}$

МНК-ОК	$\begin{matrix} n \\ A \end{matrix}$	0	1	2	3	4
МНК-МЗ	$A_{x0,1}$	0,020	0,020	0,020	0,015	0,010
		0,030	0,020	0,020	0,010	0,010
		0,030	0,020	0,015	0,010	0,005
		0,025	0,025	0,015	0,015	0,005
		0,030	0,020	0,015	0,010	0,005
		0,030	0,025	0,015	0,010	0,010
	ΔA	0,450	0,440	0,450	0,460	0,460
		0,460	0,450	0,460	0,460	0,450
		0,460	0,460	0,460	0,450	0,450
		0,450	0,460	0,460	0,450	0,460
		0,460	0,455	0,455	0,450	0,450
		0,450	0,450	0,455	0,460	0,450
МНК-ТГ	$A_{x0,1}$	0,030	0,030	0,015	0,010	0,010
		0,030	0,020	0,015	0,010	0,010
		0,030	0,025	0,015	0,010	0,010
		0,025	0,025	0,015	0,010	0,010
		0,030	0,025	0,015		
		0,030	0,025	0,010		
	ΔA	0,640	0,630	0,630	0,640	0,630
		0,640	0,630	0,630	0,630	0,630
		0,630	0,640	0,630	0,630	0,630
		0,640	0,630	0,630	0,630	0,640
		0,640	0,630	0,630	0,630	0,630
		0,650	0,630	0,640	0,630	0,630

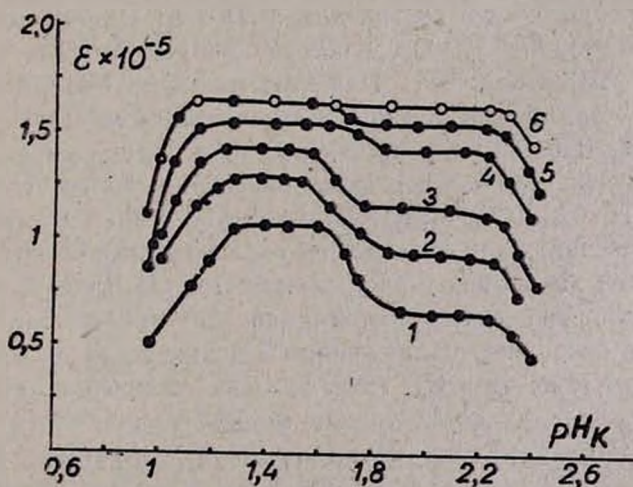


Рис. 1. Зависимость значений ϵ ацетоновых растворов соединения МНК—МЗ от pH_K , полученная при различной выдержке растворов МНК. $C_{Nb} = 1 \cdot 10^{-5} M$, $G_{MoVI} = 2,95 \cdot 10^{-3} M$, $C_{MЗ} = 2,74 \cdot 10^{-4} M$, $pH_c 0,4$. Время выдержки растворов в момент получения МНК (τ , мин): 1—3, 2—6, 3—12, 4—18, 5—20, 6—25 ÷ 90.

Иные результаты получаются при использовании ТГ (рис. 2). Соответствующие зависимости имеют одно плато при pH_{κ} 1,1—2,3. Количественное образование МНК ТГ, взаимодействующей с обеспечивается по истечении 15 мин (кр. 3, рис. 2).

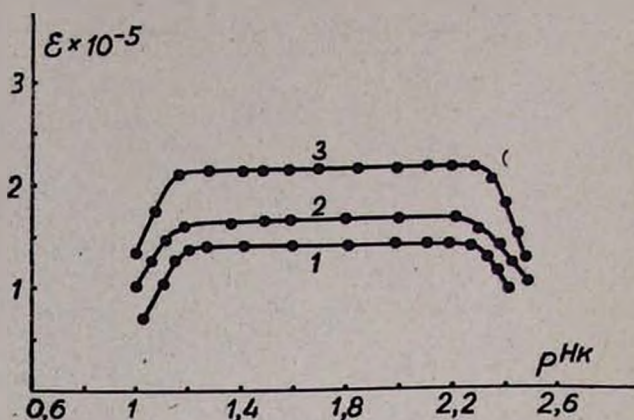


Рис. 2. Зависимость значений ϵ ацетоновых растворов соединения МНК—ТГ от pH_{κ} , полученная при различной выдержке растворов МНК. $C_{NbV} = 1 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{MoVI} = 2,95 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{ТГ} = 1,35 \cdot 10^{-4}$ М, pH_{κ} 0,5, τ , мин: 1—3, 2—6, 3—15÷60.

Полученные данные наводят на мысль о том, что в растворе имеют-ся различные по молибдену ряды МНК, по-разному взаимодействующие с ОК. Исследуемые ацетоновые растворы обладают довольно высокими значениями коэффициента молярного погашения ($\epsilon = 1,6 \cdot 10^5$ и $2,1 \cdot 10^5$). Далее зависимость образования соединения МНК-ОК от различных факторов была изучена при различных оптимальных pH_{κ} : 1,2, 1,5 и 2,0.

Условия образования соединения МНК-ОК. При постоянной концентрации Nb (V), MoO_4^{2-} , ОК и постоянном pH_{κ} изучена зависимость образования МНК-ОК от pH_{κ} . При этом растворы МНК выдерживали в течение 30 мин, обеспечивающих максимальный ее выход в широком интервале pH_{κ} . Практически независимо от того, при каком оптимальном pH_{κ} получена МНК, соединение МНК-МЗ количественно образуется при pH_{κ} 0,3—0,75, а МНК-ТГ—при pH_{κ} 0,40—0,85 (рис. 3, кр. 1 и 2 соответственно). При дальнейшем снижении кислотности резко возрастает степень выделения изополимолибдатов ОК (рис. 3, кр. 1' и 2').

Были поставлены серии опытов по определению выхода соединений ОК с МНК и изополимолибдат-ионами в зависимости от концентрации молибдат-иона (рис. 4) и ОК (рис. 5). Для соединения МНК-МЗ оптимальными являются концентрации молибдат-иона и МЗ в интервалах $(2,4—4,7) \cdot 10^{-3}$ М (рис. 4, кр. 1) и $(2,7—10,9) \cdot 10^{-4}$ М (рис. 5, кр. 1), соответственно, а для МГК—ТГ— $(2,9—4,7) \cdot 10^{-3}$ М (рис. 4, кр. 2) и $(1,4—4,8) \cdot 10^{-4}$ М (рис. 5, кр. 2) соответственно.

Состав соединений МНК-ОК. Соотношение ОК и МНК в изучаемых соединениях установлено методом изомолярных серий. Опыты ставили при различной кислотности и суммарной концентрации основ-

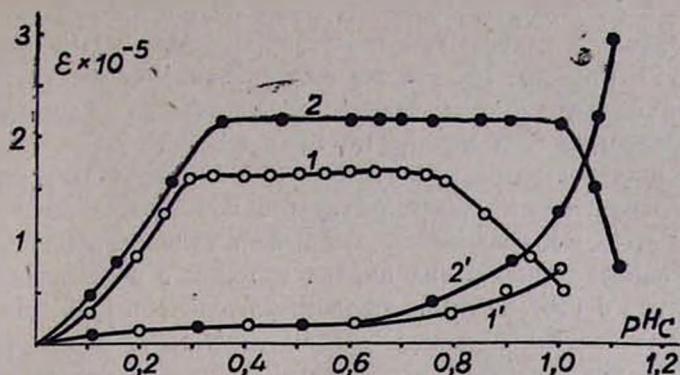


Рис. 3. Зависимость значений ϵ в ацетоновых растворах соединений ОК с МНК (1, 2) и изополимолибдат-ионами (1', 2') от pH_c . $C_{\text{NbV}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{MoVI}} = 2,95 \cdot 10^{-3}$ М, pH_x 1,5. $C_{\text{OK}} \cdot 10^4$, М: 1, 1'—2,74 (МЗ), 2, 2'—1,35 (ТГ).

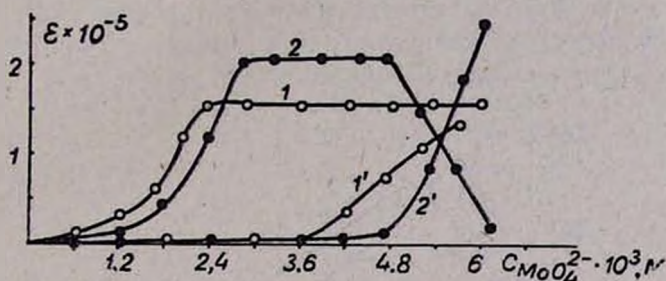


Рис. 4. Зависимость значений ϵ в ацетоновых растворах соединений ОК с МНК (1, 2) и изополимолибдат-ионами (1', 2') от концентрации молибдена (VI). $C_{\text{NbV}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, pH_x 1,5, $\tau = 30$ мин, $C_{\text{OK}} \cdot 10^4$, М: 1, 1'—2,74 (МЗ), 2, 2'—1,35 (ТГ); pH_c : 1, 1'—0,4; 2, 2'—0,5.

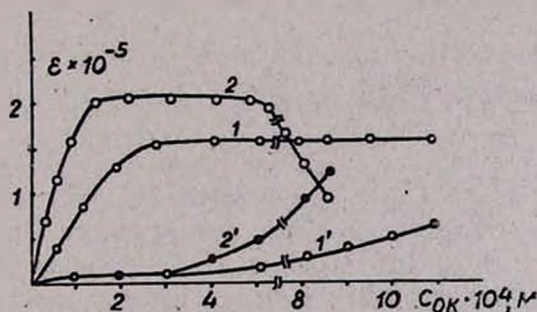


Рис. 5. Зависимость значений ϵ в ацетоновых растворах соединений ОК с МНК (1, 2) и изополимолибдат-ионами (1', 2') от концентрации ОК. $C_{\text{NbV}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{MoVI}} = 2,95 \cdot 10^{-3}$ М, pH_x 1,5, pH_c : 1, 1'—0,4; 2, 2'—0,5; ОК: 1, 1'—МЗ; 2, 2'—ТГ.

ных компонентов. Экстремальные точки соответствующих графических зависимостей отвечают соотношениям $MЗ:МНК=3:1$ и $ТГ:МНК=5:1$ (рис. 6). На эти же соотношения указывает сопоставление значений молярного коэффициента поглощения ацетоновых растворов исследуемых соединений ($1,6 \cdot 10^5$ и $2,1 \cdot 10^5$, соответственно) и соответствующих реагентов красителей ($5,5 \cdot 10^4$ и $4,1 \cdot 10^4$). Это обстоятельство одновременно свидетельствует о практически количественном выделении МНК-ОК соединений, что было установлено также непосредственным определением в них ниобия методом с применением метиленового голубого [18] после их полного разрушения 0,5—1,0 мл 16,0 М HNO_3 и последующей нейтрализации КОН. При этом учитывали и данные холостых опытов. В отделенных препаратах соединений МНК-ОК определяли Мо (VI) роданидным методом [19] после их полного разрушения 2,5 мл конц. H_2SO_4 . Во избежание наложения экстракцией бутилацетатом. Предварительно было установлено, что введенные в водный раствор молибдена (VI) реагент-краситель и ниобий (V) не влияют на светопоглощение бутилацетатных экстрактов роданидного комплекса молибдена и последний количественно извлекается 1-кратной экстракцией. Параллельно проводили и холостые опыты.

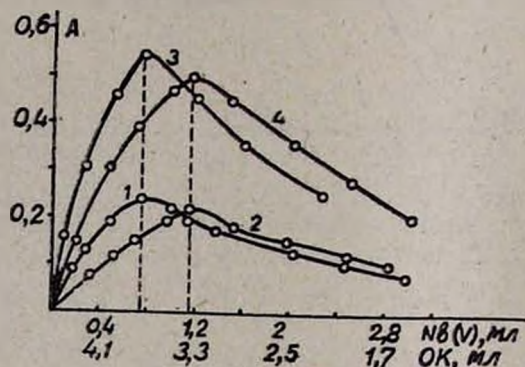


Рис. 6. Зависимость ОП—состав исследуемого раствора. $\tau=30$ мин; pH_x 1,5; pH_c 0,6; $C_{Mo}^{VI} = 2,95 \cdot 10^{-3}$ М; $(C_{OK} + C_{Nb}^{V}) \cdot 10^3$ М: 1, 2 — 4,5; 3, 4 — 9,0; ОК: 2, 4 — МЗ; 1, 3 — ТГ.

Результаты анализа соединений МНК-МЗ и МНК-ТГ, полученные при различных, но оптимальных концентрационных условиях, приведены в табл. 2. Концентрационные условия при получении препаратов соединений МНК-МЗ были выбраны согласно данным рис. 1, т. е. кислотность среды и время выдержки растворов в процессе количественного образования МНК варьировались при постоянных концентрациях остальных компонентов. При этом преследовали цель установить причину изменения скорости количественного образования МНК в зависимости от кислотности среды (pH_x).

Результаты этих исследований говорят о том, что в условиях первой области оптимальной кислотности (рис. 1) происходит количественное образование МНК 8-ого ряда, если растворы МНК в процессе ее

образования выдерживаются в течение 20 мин. В этих же концентрационных условиях, но при более продолжительной выдержке наблюдается переход МНК 8-ого ряда в МНК 10-ого ряда ($\tau_{\text{вмд}} = 25 \div 90$ мин). В условиях второй области оптимальной кислотности (рис. 1) имеет место образование МНК 10-ого ряда независимо от времени выдержки растворов в интервале $25 \div 90$ мин. Применение ТГ приводит к стабилизации и выделению насыщенного 12-молибдонинобата независимо от времени выдержки растворов МНК в течение $25 \div 90$ мин (рис. 2).

Таблица 2

Результаты анализа твердофазных соединений МНК-МЗ и МНК-ТГ, $n=8$

Условия осаждения соединения МНК-ОК, $C_{\text{Nb}^V} = 10^{-7}$ моль, $C_{\text{MoO}_4^{VI}} = 2,95 \cdot 10^{-3}$ М			Количество компонентов в осадке МНК-ОК					ОК : Nb ^V : Mo ^{VI}
pH _c	pH _к	τ выдержки, мин	Nb ^V , моль · 10 ⁷	Sr	Mo ^{VI} , моль · 10 ⁷	Sr	ОК	
0,4	1,3	20	1,0	0,02	8,0	0,02	МЗ	3,0 : 1,0 : 8,0
	1,3	25	1,0	0,02	10,0	0,02		3,0 : 1,0 : 10,0
	1,3	60 ÷ 90	1,0	0,02	10,0	0,02		3,0 : 1,0 : 10,0
	1,6	25	1,0	0,02	10,0	0,02		3,0 : 1,0 : 10,0
	2,0	25	1,0	0,02	10,0	0,02		3,0 : 1,0 : 10,0
	2,0	90	1,0	0,02	10,0	0,02		3,0 : 1,0 : 10,0
0,5	1,3	15	1,0	0,03	12,0	0,03	ТГ	5,0 : 1,0 : 12,0
	1,3	60	1,0	0,03	12,0	0,03		5,0 : 1,0 : 12,0
	1,6	15	1,0	0,03	12,0	0,02		5,0 : 1,0 : 12,0
	1,6	60	1,0	0,03	12,0	0,03		5,0 : 1,0 : 12,0
	2,0	15	1,0	0,03	12,0	0,03		5,0 : 1,0 : 12,0
	2,0	60	1,0	0,02	12,0	0,03		5,0 : 1,0 : 12,0

Образование МНК различных по молибдену рядов отмечается и в работе [4]. Однако зависимость этого от кислотности и продолжительности выдержки растворов МНК, свидетельствующая о стадийности образования МНК различных по молибдену серий, устанавливается впервые. Несомненный научный интерес представляет факт стабилизации соединений различных по молибдену серий в зависимости от природы ОК. Объяснение этого требует дальнейшего накопления соответствующих экспериментальных данных.

Реакции образования соединений МНК-3МЗ и МНК-5ТГ, отличающиеся высокой чувствительностью ($\epsilon = 1,6 \cdot 10^5$ и $2,1 \cdot 10^5$, соответственно), использованы для разработки высокочувствительных и простых в исполнении методов фотометрического определения ниобия (V). Зависимости относительного стандартного отклонения (Sr) от определяемых количеств ниобия приведены на рис. 7. При их построении для

каждой концентрации ниобия (V) было проведено 18—20 параллельных определений. Как видно, использование МНК·3МЗ позволяет определять ниобий (V) в интервале $0,046 (C_{\text{н}}, \text{Sr} = 0,28) \div 2,33 (C_{\text{н}}, \text{Sr} = 0,016)$ мкг/мл . Определение ниобия в виде соединения МНК·5ТГ осуществимо в интервале $0,065 (C_{\text{н}}, \text{Sr} = 0,25) \div 1,86 (C_{\text{н}}, \text{Sr} = 0,05)$ мкг/мл . $C_{\text{мин}}$ составляет 0,028 и 0,035 мкг/мл , соответственно, что было определено на основании значений ОП 20 параллельных холостых растворов, по 3S-критерию.

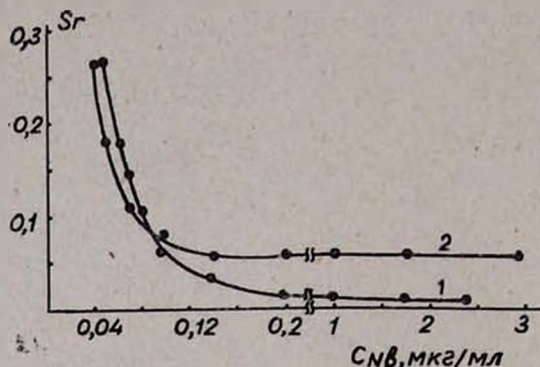


Рис. 7. Зависимость относительного стандартного отклонения от определяемых количеств ниобия. $C_{\text{Mo VI}} = 2,95 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, $C_{\text{ОК}} \cdot 10^4$, М: 1—2,74 (МЗ), 2—1,35 (ТГ); $\text{pH}_\text{к}$ 1,5; $\text{pH}_\text{с}$: 1—0,4; 2—0,5.

Таким образом, по сравнению с наиболее чувствительным известным методом [17] значительно расширяется интервал и снижается в 2—3 раза нижняя граница фотометрически определяемых содержаний ниобия. Следовательно, реагенты МЗ и ТГ, наряду с ранее описанным нами тетраметилтионинном [18], с успехом могут быть использованы в качестве высокоэффективных реагентов на ниобий.

Определение ниобия в виде соединений МНК·3МЗ и МНК·5ТГ, проводимое при $\text{pH}_\text{к}$ 1,1—1,5, $\text{pH}_\text{с}$ 0,5, $C_{\text{Mo IV}} = 2,95 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{ОК}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ и $\tau_{\text{МНК}} = 30 \text{ мин}$, является также достаточно избирательным. Спектрофотометрическому определению 1 мкг ниобия (V) не мешают (в скобках дается кратность молей): Na, K ($1,2 \cdot 10^5$), Li ($8 \cdot 10^5$), Sr ($6 \cdot 10^5$), Mg, Ca, Ba ($1 \cdot 10^5$), Cu, Ni ($3 \cdot 10^5$), Al ($1,5 \cdot 10^5$), В, Cr^{III} ($4 \cdot 10^4$), Co ($8 \cdot 10^3$), Cr^{VI} ($6 \cdot 10^3$), Fe^{III} ($4 \cdot 10^3$), Fe^{III} в присутствии 0,002 М NaF ($5 \cdot 10^3$), V ($4 \cdot 10^3$), Ti^{IV} ($1 \cdot 10^3$), Hg^{II} ($5 \cdot 10^3$), In ($1 \cdot 10^4$), Zr^{IV} (70), W (60), Ti^{I} (30), Ti^{III} (10), F^- ($2 \cdot 10^3$), $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (400). Определению мешают любые количества As^{V} , Si^{IV} , Ge^{IV} и Ta^{V} .

На основании вышеизложенного разработан метод определения ниобия в стандартных танталониобиевых рудах после предварительного его отделения путем экстракции 8% хлороформным раствором трибензилламина из 11 М HCl [20].

Выполнение определения. 1—2 мл испытуемого раствора, содержащего 0,46—23,3 мкг Nb (V) (при использовании МЗ) или 0,65—18,6 мкг Nb (V) (в случае ТГ), помещают в коническую центрифужную

пробирку емкостью 10 мл, находящуюся в гнезде лабораторного штатива. Затем добавляют 0,5 мл 0,059 М раствора Na_2MoO_4 и соответствующее количество 0,4 М HNO_3 для создания pH 1,1—1,5 (в объеме 5,0 мл), доводят объем до 5 мл водой, тщательно перемешивают и оставляют на 25 мин для количественного образования МНК. Далее добавляют 0,3—1,5 мл 4 М HNO_3 , 1 мл 0,1% ОК, доводят объем водой до 10 мл (pH 0,3—0,75 или 0,4—0,85 соответственно). Осадок ассоциата отделяют 2-минутным центрифугированием раствора при 3000 об/мин и последующей декантацией. Осадок в той же пробирке промывают 5 мл раствора HNO_3 с pH 0,5, вновь отделяют центрифугированием и растворяют в 10 мл ацетона, содержащего 0,5 мл 8М HNO_3 . Полученный раствор фотометрируют при 620 (МНК-ТГ) или 640 нм (МНК-МЗ). Одновременно в тех же концентрационных условиях проводят холостой опыт ($A_{\text{хол}} \leq 0,03$ при $l = 0,1$ см). Количество ниобия (V) определяют по градуировочному графику, полученному в аналогичных концентрационных условиях.

Таблица 3

Фотометрическое определение ниобия в стандартных образцах (СО)
 $n=10$; $P=0,95$; ОК: МЗ (№ 1 и 3) и ТГ (№ 2 и 4)

№ образцов	Название и номер СО	Аттестованное содержание указанного компонента, %	m	m' (Nb, мкг)	$\bar{C}$ Nb, мкг	S	$\bar{C} \pm \delta$, Nb, мкг
1	Тантало-ниобиевая руда. Амазонитовый гранит СВТ-1	$0,017 \pm 0,001$ Nb_2O_5	0,5000	$1/25m$ (2,41)	2,41	0,020	$2,41 \pm 0,015$
2	Тантало-ниобиевая руда. Гранит СВТ-5	$0,013 \pm 0,001$ Nb_2O_5	1,0000	$1,25m$ (3,72)	3,72	0,033	$3,72 \pm 0,023$
3	Тантало-ниобиевая руда. Пегматиты СВТ-4	$0,0077 \pm 0,0005$ Nb_2O_5	1,0000	$1,25m$ (2,15)	2,15	0,018	$2,15 \pm 0,013$
4	Альбитизированный гранит СГ-1А	$0,038 \pm 0,003$ Nb	1,0000	$1,100m$ (3,80)	3,80	0,027	$3,80 \pm 0,019$

Результаты определения, приведенные в табл. 3, свидетельствуют о его правильности.

**ՄԵԹՈԴԻՆԱՅԻՆ ԿԱՆԱՉՐ ԵՎ ՏՈՒՐՈՒԴԻՆԱՅԻՆ ԵՐԿԱԳՈՒՅՆՐ ՈՐՊԵՍ
 ՅՈՏՈՄԵՏՐԻԱԿԱՆ ՌԵԱԳԵՆՏՆԵՐ ԾՈՒԴՐՈՒՄԵՆԻՐՈՒԹՅԱՆ ԿԱՆ
 ԹԹՎԻ ՀԱՄԱՐ**

Յ. Վ. ՄԻՋՈՅԱՆ, [Վ. Մ. ԲԱՌԱՅԱՆ] և Ա. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ուսումնասիրված են թիադինային շարքի ներկանյութեր մեթիլենային կա-
 նաչի և տոլուիդինային երկնագույնի հետ մոլիբդենանիոբիումական հետերո-
 պոլիթթվի (ՄՆԹ) առաջացրած դժվարալուծ իոնական ասոցիատների գոյաց-

ման օպտիմալ պայմանները կախված միջավայրի թթվությունից, ՄՆԹ-ի առաջացման ժամանակամիջոցից, ներկանյութի բնույթից և կոնցենտրացիայից:

Հաստատված է, որ մեթիլենային կանաչի հետ, կախված պայմաններից, առաջանում են ըստ մոլիբդենի 8-րդ և 10-րդ շարքի հետերոպոլիթթվոնների եռտեղակաված, իսկ տոլուիդինային երկնագույնի հետ՝ 12-րդ շարքի հինգտեղակաված իոնական ասոցիատներ:

Վերջիններիս կիրառմամբ մշակվել են նիոբիումի որոշման զգայուն ֆոտոմետրիական մեթոդներ:

METHYLENE GREEN AND TOLUIDINE BLUE AS PHOTOMETRIC REAGENTS FOR MOLYBDENONIOBIC INVESTIGATIONS

E. V. MIRZOYAN, **V. M. TARAYAN** and A. A. KARAPETIAN

Optimal conditions of sparingly soluble ionic associate formation between molybdenonibic acid (MNA) and basic dyes of the thiazine series, such as methylene green and toluidine blue depending on medium acidity, period of MNA formation, nature and concentration of the dye have been investigated. It has been established that, as regards to molybdenum, ionic associates of trisubstituted heteropolyacids of the 8th and 10th series are formed with methylene green, while with toluidine blue pentasubstituted ones of the 12th series prevail, depending on conditions. Applications of the latter have led to the development of sensitive photometric methods for the determination of niobium.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. К. Бабко, Ю. Ф. Шкаравский, ЖНХ, 7, 1565 (1962).
2. Ю. Ф. Шкаравский, ЖАХ, 18, 196 (1963).
3. Ю. Ф. Шкаравский, ЖНХ, 10, 1179 (1965).
4. А. Л. Давыдов, З. М. Вайсберг, Л. Е. Буркар, Зав. лаб., 13, 1038 (1947).
5. G. Norwitz, M. Codell, Anal. Chem., 25, 1236 (1954).
6. М. И. Забоева, В. Ф. Барковский, ЖАХ, 17, 935 (1962).
7. В. Ф. Барковский, М. И. Забоева, ЖНХ, 10, 900 (1965).
8. М. И. Забоева, Т. Н. Бондарева, З. Г. Штейгер, В. И. Саврулина, ЖНХ, 13, 127 (1968).
9. М. И. Забоева, В. И. Саврулина, Изв. вузов, Химия и хим. технология, 11, 524 (1968).
10. М. И. Забоева, Г. Г. Тугушева, Труды ин-та химии Уральского научного центра. АН СССР, 27, 25 (1974).
11. J. C. Guyon, G. W. Wallace, M. G. Mellon, Anal. Chem., 34, 640 (1962).
12. М. И. Забоева, И. Т. Суриц, А. В. Серкова, ЖАХ, 28, 1736 (1973).
13. Г. Я. Ягнятинская, В. А. Назаренко, Зав. лаб., 32, 510 (1966).
14. В. А. Назаренко, Г. Я. Ягнятинская, Доповіді АН УРСР, 9, 1218 (1963).
15. В. А. Назаренко, В. Д. Цыханский, Э. И. Косицина, ЖНХ, 15, 2679 (1970).
16. В. А. Назаренко, Г. Я. Ягнятинская, Зав. лаб., 38, 1427 (1972).
17. Л. И. Ганаго, Л. Н. Бухтеева, ЖАХ, 34, 2186 (1979).
18. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, А. А. Карапетян, Авт. свид. СССР № 983061 (1982), Бюлл. изобр. № 47 (1982).
19. Л. Б. Зайчикова, Зав. лаб., 15, 1025 (1949).
20. J. J. Ellenburg, G. W. Laddlottle, F. L. Moore, Anal. Chem., 26, 1045 (1954).