

A STUDY OF GLASSFORMATION AND SOME PROPERTIES OF $\text{MgB}_2\text{O}_4\text{—BaF}_2\text{—}0,6\text{CaF}_2\cdot 0,4\text{AlF}_3$ GLASSES

E. V. KUMKUMAJIAN, and N. B. KNIAZIAN

Some properties of fluorine contained borate glasses have been studied. It has been shown that introduction of large and small cations increases the packing density of structural units. Some assumptions on the coordination status of boron and aluminium, as well as on the possibility of fluorine insertion into the oxygen nets of glasses have been made.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Анпен А. А. — Химия стекла, Л., Химия, 1974, с. 352.
2. Торопов Н. А., Коновалов П. Ф. — ЖФХ, 1940, т. 8, с. 14.
3. Davis H. M., Knighy M. A. — J. Am. Ceram. Soc., 1954, vol. 4, p. 28.
4. Изучение высокотемпературных боратов. Под ред. Николаева А. В., М., 1970, с. 288.
5. Бокий Г. Б. — Введение в кристаллохимию, МГУ, 1974.
6. Oganessian R. M., Knjazian N. B., Torolan V. P., Kostanlian K. A. — XIII International Congress on Glas Hamburg, 1983, p. 130.
7. Немцов С. В. — В кн. «Стеклообразное состояние». М. — Л., Наука, 1965, с. 64—68.
8. Немцов С. В., Шматов Л. К. — Неорг. мат., АН СССР 1968, т. 4, № 2, с. 2166—2170.
9. Levin E. M., Block S. — J. Am. Ceram. Soc., 1957, vol. 40, p. 95.
10. Kostanlian K. A., Khalilev V. D., Oganessian R. M., Knjazian N. B., Torolan V. P., Tariakov V. P. — J. Non-Cryst. Solids, 1980, vol. 38—39, p. 153—158.
11. Bray P. J., Feller S. A., Jellison G. E., Van V. H. — J. Non-Cryst. Solids, 1980, vol. 38—39, p. 93—98.
12. Брей Дж., Харрис Н. А., Бухольц Ф., Гейсбергер А. Е. В кн. «Стеклообразное состояние», Л., Наука, 1983, с. 55—61.
13. Вопилов В. А., Вопилов Е. А., Бузник В. М., Халилев В. Д. — Исследование кислородных фторсодержащих стекол методом ЯМР, Красноярск, 1984, с. 40.
14. Князян Н. Б. — Физ. и хим. стекла, 1985, т. 11, № 1, с. 625.

Армянский химический журнал, т. 40, № 6, стр. 362—371 (1987 г.)

УДК 543.42.062 : 546.882

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ МОЛИБДОНИОБИЕВОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ С МЕТИЛЕНОВЫМ ГОЛУБЫМ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ

А. А. КАРАПЕТЯН и Ф. В. МИРЗОЯН

Институт общей и неорганической химии АН Арийской ССР, Ереван

Поступило 23 XII 1985

Светопоглощение ацетонового раствора продукта внешнесферного взаимодействия молибдониобиевой гетерополикислоты (МНК) с основным красителем метиленовым голубым (МГ) использовано для установления оптимальных условий получения МНК,

ее оснoзности и состава. Показана зависимость состава образующихся различных по молибдену рядов (6-ого или 8-ого) МНК как функции от кислотности среды и продолжительности выдержки растворов в процессе образования МНК. Установлено образование в системе трехзамещенной соли МНК с МГ, использование которой позволяет резко повысить чувствительность фотометрического определения ниобия (V): $\epsilon_{456} = 3.3 \cdot 10^5$, $C_{11} = 9.3 \text{ мкг/мл}$, $C_0 = 6.5 \text{ мкг/мл}$.

Рис. 4, табл. 3, библиографические ссылки 16.

Гетерополиокислоты кремния, германия, фосфора, мышьяка и других элементов и продукты их восстановления широко используются в практике химического анализа. Число работ по изучению и применению гетерополиокислот ниобия ограничено. Описанные методы включают использование желтой или восстановленной молибдофосфорониобиевой гетерополиокислоты и не отличаются высокой чувствительностью [1—9]. Сама МНК бесцветна и поэтому также не нашла применения в анализе. Описано определение ниобия (V) по окраске соответствующей гетерополисини [10, 11]. Однако последняя не устойчива во времени [10] и весьма чувствительна к изменению концентрационных условий получения МНК в связи с образованием в системе соединений различных по молибдену рядов [11]. Разработка новых методов фотометрического определения ниобия на основе МНК нам представляется путем сочетания ее с катионами основных красителей (ОК). Такой подход привлекателен ожидаемыми возможностями резкого повышения чувствительности определения и установления закономерностей образования МНК при весьма малой концентрации ниобия (V), а также ожидаемой стабильностью окраски используемого соединения, обусловленной лишь природой МНК и степенью ее замещенности.

Данное исследование посвящено иллюстрации этих возможностей на примере реакции МНК с основным красителем метиленовым голубым.

Экспериментальная часть

Реагенты: $1,0 \cdot 10^{-2}$ М исходный раствор Nb (V), приготовленный растворением в платиновой чашке 0,4645 г металлического Nb «ос. ч.» в смеси 5 мл конц. HNO_3 «ос. ч.» ($\rho = 1,41$), 5 мл конц. H_2SO_4 «ос. ч.» ($\rho = 1,83$) и 5 мл HF «ос. ч.», нагреванием смеси до начала выделения SO_3 , повторным введением 5 мл конц. H_2SO_4 , выпариванием полученной смеси до влажных солей, растворением остатка в 30 мл 4 М KOH «ос. ч.» и доведением объема раствора до 500 мл дистиллированной водой (рН раствора 12,5); исходный раствор для «холостых» опытов приготовлен аналогично с использованием всех реагентов, кроме Nb (V). 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.» ($\rho = 1,41$), 0,1% водный раствор реагента МГ «ч. д. а.», ацетон «ч. д. а.». Все растворы хранили в полиэтиленовой посуде.

Методика выделения соединения МНК-МГ. В конические центрифужные пробирки вводили определенные количества растворов Nb (V), Na_2MoO_4 и HNO_3 (общий объем—3 мл), хорошо размешивали и оставляли на некоторое время для максимального образования МНК (рН этих растворов далее обозначен через рН_к). После того, как образова-

лась МНК, введением HNO_3 кислотность раствора повышали для того, чтобы предотвратить образование изополимолибдатов МГ, вводили раствор МГ, доводили объем водой до 10 мл и хорошо размешивали до появления хлопьев осадка соединения МНК-МГ. Последний отделяли путем центрифугирования растворов в течение 2 мин на лабораторной центрифуге ЦЛК-1 и декантации раствора (рН этих растворов далее обозначен через pH_c). Осадок растворяли в 10 мл ацетона в тех же пробирках, содержащих 1,0 мл 8 М HNO_3 , и полученные растворы фотометрировали при 656 нм. Одновременно проводили «холостые» опыты. О степени связывания Nb (V) в МНК и соответственно в соединении МНК-МГ свидетельствовали значения оптической плотности (ОП) полученных ацетоновых растворов.

Результаты и их обсуждение

Исследование оптимальных условий образования МНК и МНК-МГ. Оптимальные условия образования МНК устанавливали по светопоглощению продукта внешнесферного взаимодействия МНК с катионами МГ. При этом учитывали, что МНК после образования в сравнительно менее кислых растворах проявляет устойчивость к дальнейшему повышению кислотности среды [10, 11]. В этой связи возникла необходимость в предварительном выборе такой концентрации HNO_3 , при которой: 1) образовавшаяся МНК заметно взаимодействовала бы с МГ; 2) имеющиеся в растворе изополимолибдат-ионы не взаимодействовали бы с МГ; 3) МНК не образовалась бы, если эта кислотность создавалась в момент ее образования. При $C_{\text{Mo}} = 2,95 \cdot 10^{-3}$ М все эти требования обеспечивались при предварительно выбранном pH_c 0,5. Образование МНК изучалось в широком интервале pH_k : 0,7÷4,0. С целью одновременного установления времени количественного образования МНК были поставлены опыты по изучению зависимости степени ее образования от pH_k при постоянной концентрации Na_2MoO_4 , постоянном pH_c и различной выдержке растворов во времени (от 3 до 90 мин). В отличие от [11] опыты проводились при комнатной температуре. Одновременно были поставлены контрольные опыты ($A_{\text{хол}} \leq 0,030$). Результаты этих исследований, приведенные на рис. 1, говорят о том, что зависимости, полученные при постоянной выдержке растворов, характеризуются двумя областями кислотности максимального образования МНК. Это может быть объяснено образованием в системе МНК различных по молибдену рядов, в зависимости от кислотности и времени выдержки растворов в процессе образования МНК. Первая область наблюдается при pH_k 1,1÷1,6 и практически совпадает с описанной в литературе [10], вторая включает значения pH_k 1,7÷2,3. При выдержке растворов в течение 3÷20 мин (кр. 1—4, рис. 1) ОП для второй из этих областей заметно ниже, чем для первой, т. е. скорость образования МНК в зависимости от pH_k оказывается различной. Количественное образование МНК при pH_k 1,1÷1,6 обеспечивается по истечении 12 мин (кр. 3), в то время как при pH_k 1,7÷2,3—только через 25 мин (кр. 5). С практической точки зрения важно, что при выдержке растворов ≥ 25 мин:

ОП максимальна и постоянна в широком интервале кислотности: pH_κ 1,1÷2,3. Это, очевидно, следует объяснить одинаковой замещенностью образовавшихся при различной кислотности МНК, независимо от их внутрисферного состава. Исследуемые ацетоновые растворы при этом обладают довольно высоким значением коэффициента молярного поглощения ($\epsilon=3,3 \cdot 10^5$), не чувствительным, как будет показано ниже, к изменению концентрационных условий образования МНК. Следовательно, использование указанных ацетоновых растворов перспективно для резкого повышения чувствительности фотометрического определения ниобия.



Рис. 1. Зависимости значений ϵ в ацетоновых растворах соединения МНК-МГ от pH_κ , полученные при различной выдержке растворов МНК. $C_{\text{Nb(V)}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{MoO}_4^{2-}} = 2,95 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{\text{МГ}} = 3,72 \cdot 10^{-4}$ М, pH_κ 0,5, время выдержки МНК, мин; 1—3, 2—6, 3—12, 4—20, 5—25÷90.

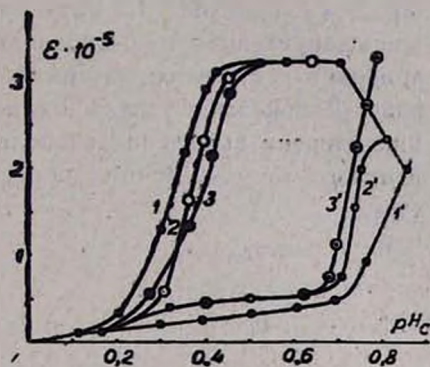


Рис. 2. Зависимости значений ϵ в ацетоновых растворах соединений МГ с МНК (1—3) и изополимолибдат-ионами (1'—3') от pH_c , полученные при различных pH_c . $C_{\text{Nb(V)}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{MoO}_4^{2-}} = 2,95 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{МГ}} = 3,72 \cdot 10^{-4}$ М, pH_κ : 1. 1'—2,05, 2. 2'—1,50, 3. 3'—1,15.

В дальнейшем зависимость образования соединения МНК-МГ от различных факторов изучалась при различном оптимальном pH_κ : 1, 2, 1,5 и 2,0.

При постоянных концентрациях Nb (V), Mo (VI), МГ и постоянном в каждой отдельной серии опытов pH_κ изучена зависимость образования МНК-МГ от pH_c . В условиях образования МНК растворы выдерживались 30 мин. Результаты приведены на рис. 2 ($n=2$). Практически независимо от того, при каком оптимальном pH_κ получена МНК, заметное взаимодействие ее с МГ и развитие окраски соответствующих растворов происходят в интервале pH_c 0,2÷0,4. ОП максимальна в интервале pH_c 0,45÷0,7, в котором изополимолибдаты МГ практически не выделяются. При дальнейшем снижении кислотности резко возрастает степень выделения изополимолибдатов МГ.

Зависимость образования соединения МНК-МГ от концентраций Mo (VI) и МГ. От концентраций молибдат-иона и МГ зависит не только выход твердофазного МНК-МГ соединения, но и возможность его получения в индивидуальном состоянии: Mo (VI) и МГ при некоторых их

концентрациях также способны образовывать растворимые в ацетоне твердофазные соединения, обладающие аналогичной с исследуемым соединением спектральной характеристикой.

На рис. 3 приведены зависимости степени образования соединений МГ с МНК и изополимолибдат-ионами от концентрации MoO_4^{2-} -иона, полученные при различных оптимальных pH_k . Соединение МНК-МГ количественно образуется в интервале концентраций Mo (VI) $(2,7 \div 4,8) \cdot 10^{-5}$ М. В условиях pH_k 1,5 или 2,0 в указанном интервале не наблюдается выделения заметных количеств изополимолибдатов МГ (кр. 2', 3'). При pH_k 1,2 выделение изополимолибдатов МГ начинается при сравнительно меньшей концентрации молибдат-иона (кр. 1'), что приводит к сужению интервала оптимальной концентрации молибдат-иона. Дальнейшее увеличение последней приводит к резкому возрастанию степени выделения изополимолибдатов МГ и в результате конкурентного взаимодействия образование соединения МНК-МГ подавляется.

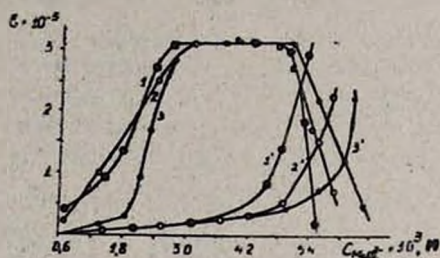


Рис. 3. Зависимости значений ϵ в ацетонных растворах соединений МГ с МНК (1–3) и изополимолибдат-ионами (1'–3') от концентрации молибдена (VI). $C_{\text{Nb(V)}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{МГ}} = 3,13 \cdot 10^{-4}$ М; pH_c 0,50, $\tau = 30$ мин. pH_k : 1, 1' — 1,2, 2, 2' — 1,5, 3, 3' — 2,0

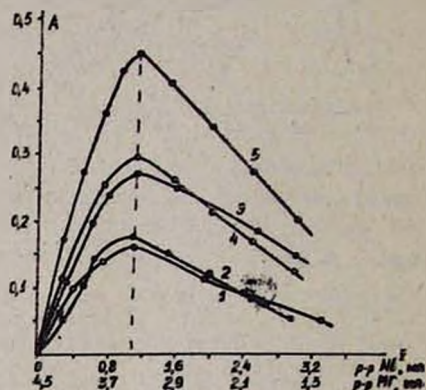


Рис. 4. Зависимости ОП от состава исследуемого раствора. pH_c 0,50, $\tau = 30$ мин, pH_k : 2, 4, 5 — 1,2, 1, 3 — 2,0, $\Sigma(C_{\text{МГ}} + C_{\text{МНК}}) \cdot 10^5$ М: 1, 2 — 4,5, 3, 4 — 9,0, 5 — 18.

Аналогично изучено и влияние концентрации МГ. В условиях pH_k 2,0 рабочий диапазон концентрации МГ достаточно широк: $(1,5 \div 13,0) \cdot 10^{-4}$ М. При pH_k 1,2 этот диапазон заметно сужается из-за выделения изополимолибдатов МГ при сравнительно меньшей концентрации реагента-красителя.

Состав образующегося МНК-МГ соединения. Для установления соотношения основных компонентов—МГ и МНК—использован метод изомолярных серий. Экстремальные точки приведенных на рис. 4 графических зависимостей отвечают соотношению $\text{МГ} : \text{МНК} = 3 : 1$, независимо от оптимальной кислотности среды в процессе образования МНК и суммарных концентраций основных компонентов.

Таким образом, краситель МГ взаимодействует с МНК с образованием трехзамещенной соли, спектр поглощения которой вполне аналогичен спектру красителя МГ. В соответствии с этим в исследуемых растворах ($3,3 \cdot 10^5$) практически в 3 раза возрастает по сравнению со значением в красителя МГ, определенным нами в том же растворителе и равным в среднем $1,1 \cdot 10^5$. Это обстоятельство, очевидно, свидетельствует о том, что в условиях опытов происходит полное связывание Nb (V) в твердофазное соединение МНК-МГ. Это было установлено также прямым определением Nb (V) в осадке МНК-МГ. С этой целью осадок, выделенный при оптимальных условиях из раствора, содержащего $1 \cdot 10^{-7}$ моля Nb (V) растворяли в 1 мл конц. HCl «ос. ч.» и в полученном растворе определяли Nb (V) фенилфлуороновым методом [12]. Кроме этого, параллельно полученные осадки МНК-МГ растворяли в $0,5 \div 1,0$ мл 16 М HNO₃ «ос. ч.», нагревая на водяной бане в течение $10 \div 15$ мин, растворы нейтрализовали KOH «ос. ч.» и вновь осаждали МНК-МГ, предварительно создавая оптимальные условия. Осадки растворяли в ацетоне и фотометрировали. Для сопоставления получали растворы, используя осадки МНК-МГ, выделенные непосредственно из растворов, содержащих $1 \cdot 10^{-7}$ моля Nb (V). Значения ОП растворов, полученных двумя различными вариантами, практически совпадали. При этом учитывали сигналы холостых опытов.

Соединение МНК-МГ было проанализировано на содержание молибдена. Концентрационные условия при его получении были выбраны прежде всего согласно данным рис. 1, т. е. кислотность среды и время выдержки растворов в процессе образования МНК варьировали, поддерживая концентрации остальных компонентов постоянными. При этом преследовали цель установить причину различия скорости количественного образования МНК в зависимости от кислотности среды. С этой целью полученный при соответствующих оптимальных условиях осадок МНК-МГ, содержащий $1 \cdot 10^{-7}$ моля Nb (V), после отделения центрифугированием растворяли в 2,5 мл конц. H₂SO₄ «ос. ч.» и фотометрически определяли молибден роданидным методом [13]. Во избежание наложения полос поглощения МГ и роданида молибдена последний отделяли экстракцией бутилацетатом. Предварительно было установлено, что введение красителя МГ и Nb (V) в водный раствор молибдена (VI) не влияет на светопоглощение бутилацетатных экстрактов молибден-роданидного комплекса и последний количественно извлекается однократной экстракцией. При определении молибдена учитывались и значения ОП «холостых» бутилацетатных экстрактов.

Результаты анализа, приведенные в табл. 1, говорят о том, что в условиях первой области оптимальной кислотности (рис. 1), т. е. при выдержке растворов МНК в процессе ее образования в течение 12 мин, происходит количественное образование МНК 6-ого по молибдену ряда. В этих же концентрационных условиях и при более продолжительной выдержке растворов наблюдается переход МНК 6-ого ряда в 8-ой ($\tau_{\text{мид}} = 25 \div 90$ мин).

В условиях второй области оптимальной кислотности (рис. 1) имеет место образование МНК 8-ого ряда независимо от оптимального времени выдержки растворов в течение 25—90 мин.

Таблица 1

Результаты анализа твердофазного соединения МНК-МГ ($n=7$).

Условия осаждения МНК-МГ: pH_c 0,50, $C_{Nb(V)} = 1 \cdot 10^{-5}$ М,

$C_{MoO_4^{2-}} = 2,95 \cdot 10^{-3}$ М, $V = 10$ мл

pH_c	τ вы- держки МНК, мин	Найдено в осадке МНК-МГ, $моль \cdot 10^7$				МГ: Nb (V) : Mo (VI)
		Nb (V)	Sr	Mo (VI)	Sr	
1,3	12	1,0	0,01	6,0	0,02	3,0:1,0:6,0
1,3	15	1,0	0,02	6,0	0,02	3,0:1,0:6,0
1,3	20	1,0	0,01	7,9	0,03	3,0:1,0:7,9
1,3	30	1,0	0,02	8,0	0,01	3,0:1,0:8,0
1,3	50	1,0	0,02	8,1	0,01	3,0:1,0:8,1
1,3	60	1,0	0,02	8,0	0,02	3,0:1,0:8,0
1,3	90	1,0	0,01	8,0	0,02	3,0:1,0:8,0
1,6	30	1,0	0,01	8,1	0,01	3,0:1,0:8,1
2,0	25	1,0	0,02	8,0	0,02	3,0:1,0:8,0
2,0	50	1,0	0,01	8,0	0,01	3,0:1,0:8,0
2,0	60	1,0	0,02	8,1	0,01	3,0:1,0:8,1
2,0	90	1,0	0,01	8,0	0,01	3,0:1,0:8,0

Образование МНК различных по молибдену рядов отмечается и в работе [11]. Однако примененная нами методика исследования позволила впервые установить зависимость состава образующихся различных по молибдену рядов МНК как функцию от кислотности среды и продолжительности выдержки растворов в процессе образования МНК.

Реакция МНК с МГ, превышающая по чувствительности все существующие фотометрические реакции на Nb (V), использована для разработки высокочувствительного и простого в исполнении метода фотометрического определения ниобия [14].

Использование окраски ацетоновых растворов соединения МНК-3МГ создает возможность определения более чем в 700 раз разнящихся количеств ниобия: $\epsilon_{656} = 3,3 \cdot 10^5$, $C_{min} = 5,6$ нг Nb/мл (определено по 3s-критерию при $n = 20$), $C_n = 9,3$ нг Nb/мл ($Sr = 0,33$, $n = 20$), $C_n = 6,51$ мкг Nb/мл ($Sr = 0,014$, $n = 18$).

Допустимые количества посторонних и сопутствующих ниобию элементов приведены в табл. 2. Определению мешают Ge (IV), Si (IV) и Ta (V). Тантал (V) практически с такой же чувствительностью избирательно определяется в присутствии ниобия (V) в виде молибдотанталата МГ, если в процессе образования гетерополикислоты pH_c находится в интервале $3,5 \div 4,1$, а сумма ниобия (V) и тантала (V) — $1,1 \div 2,3$ [15]. Тем самым ниобий (V) в присутствии соизмеримых количеств тантала (V) определяется по разности. Определение ниобия (V) в отдельности требует его предварительного отделения.

Таблица 2

Избирательность определения ниобия ($C_{Nb, V} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$)

Ион элемента (Э)	Молярное соотношение Э : Nb	Ион элемента (Э)	Молярное соотношение Э : Nb
Sr	60000	F	200
Cu (II)	30000	Ti (IV)	80
Ni	20000	Hg (II)	50
Al	15000	$C_2O_4^{2-}$	40
Mg	10000	In	10
Ba	10000	Zr (IV)	7
Co	8000	W (VI)	6
Ca	1000	Ti (I)	3
Cr (VI)	600	Ti (III)	1
Li	500	P (V)	1
Fe (III)	40	As (V)	1
Fe (III) (при 0.002M HF)	400		

Таблица 3

Фотометрическое определение ниобия в стандартных образцах тантало-ниобиевых руд, в полевошпатовых пегматитовых породах (карбонатитах) и различных Nb-содержащих почвах $n=6$, $p=0.95$

Объект анализа	Содержание по паспорту, %	m, z	m'	Введено Nb, $\mu\text{кг}$	$\bar{C}$	S	$\bar{\Delta C}$	$\bar{\Delta C} \pm \delta_{\Delta C}$
Тантало-ниобиевая руда, Гранит СВТ-5	0.013 ± 0.001 Nb_2O_5	1	$m/25$	—	3,72	0,005	0,00	$0,00 \pm 0,024$
				3,72	7,42	0,008	3,70	$3,70 \pm 0,017$
				5,57	9,37	0,008	5,55	$5,55 \pm 0,018$
				7,43	11,15	0,008	7,49	$7,49 \pm 0,018$
Тантало-ниобиевая руда, Пегматиты СВТ-7	0.0077 ± 0.0005 Nb_2O_5	1	$m/25$	—	2,15	0,012	0,00	$0,00 \pm 0,012$
				1,85	3,97	0,017	1,82	$1,82 \pm 0,021$
				3,71	5,82	0,024	3,67	$3,67 \pm 0,027$
				5,57	7,73	0,029	5,58	$5,58 \pm 0,029$
Дерновопodzольная супесчанная почва, комплекс СДПС	0,0012 Nb	2	$m/50$	—	0,47	0,012	0,00	$0,00 \pm 0,017$
				1,39	1,83	0,011	1,36	$1,36 \pm 0,022$
				1,86	2,38	0,039	1,91	$1,91 \pm 0,050$
Красноземная почва, комплекс СКР	0,0025 Nb	2	$m/25$	—	2,00	0,011	0,00	$0,00 \pm 0,015$
				2,79	4,74	0,010	2,74	$2,74 \pm 0,025$
				3,72	5,70	0,009	3,70	$3,70 \pm 0,027$
Карбонатит, проба № 1	0,049 Nb_2O_5	0,1	$m/25$	—	1,36	0,018	0,00	$0,00 \pm 0,015$
				2,79	4,30	0,014	2,84	$2,84 \pm 0,033$
				4,64	5,94	0,010	4,58	$4,58 \pm 0,021$
Карбонатит, проба № 1	0,091 Nb_2O_5	0,1	$m/50$	—	1,37	0,012	0,00	$0,00 \pm 0,016$
				1,86	3,17	0,009	1,80	$1,80 \pm 0,021$
				2,79	4,20	0,015	2,83	$2,83 \pm 0,021$

На основании вышеизложенного разработан метод определения ниобия в танталонниобиевых рудах, полевошпатовых пегматитовых породах и различных ниобийсодержащих почвах, после предварительного

отделения ниобия (V) путем его экстракции 8% хлороформным раствором трибензиламина из 11 М HCl [16]. Результаты определения приведены в табл. 3.

Выполнение определения. 1—2 мл используемого раствора, содержащего 9,3 мг—6,51 мкг Nb (V), помещают в 10 мл коническую центрифужную пробирку, 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—2,3 в объеме 5,0 мл, доводят объем до 5 мл водой, хорошо размешивают и оставляют на 20 мин для количественного образования МНК. Далее добавляют 0,3—1,5 мл 4 М HNO_3 , 1 мл 0,1% МГ, доводят объем водой до 10 мл (pH раствора 0,45—0,70) и размешивают 3 мин до заметного появления хлопьев ассоциата МГ с МНК. Осадок ассоциата отделяют 2-минутным центрифугированием раствора при 3000 об/мин и последующей декантацией. Осадок в той же пробирке растворяют в 10 мл ацетона, содержащих 1 мл 8 М HNO_3 , и полученный раствор фотометрируют при 656 нм. Одновременно в тех же концентрационных условиях проводят «холостой» опыт ($A_{\text{хол}} \leq 0,030$ при $l=0,1$ см). Количество ниобия (V) определяют по градуировочному графику, полученному при аналогичных концентрационных условиях.

ՄՈՒԻՐԴՈՆԻՈՐԻՈՒՄԱԿԱՆ ՀԵՏԵՐՈՊՈԼԻԹԲՎԻ ԵՎ ՄԵԹԻԼԵՆԱՅԻՆ
ԿԱՊՈՒՅՑԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՌԻՍՈՒՄԵԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ԵՐԱ
ԿԻՐԱԽՈՒՄԸ ՆԻՈՐԻՈՒՄԻ ՀՈՏՈՄԵՏՐԻԱԿԱՆ ՈՐՈՇՄԱՆ
ՋԴԱՅՆՈՒԹՅԱՆ ԲԱՐՋՐԱՅՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Ա. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Յ. Վ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ

Մուիբոնիոբիումական հետերոպոլիթթվի ($\text{U}^{\text{նթ}}$) և հիմնային ներկանյութ մեթիլենային կապույտի ($\text{U}^{\text{կ}}$) փոխազդեցության հետևանքով առաջացած դժվարալուծ իոնական ասոցիատի ացետոնային լուծույթների լուսակլանման հիման վրա ուսումնասիրվել են $\text{U}^{\text{նթ}}$ -ի առաջացման օպտիմալ պայմանները, նրա հիմնայնությունն ու բաղադրությունը:

Հաստատվել է, որ կախված միջավայրի թթվությունից և $\text{U}^{\text{նթ}}$ -ի գոյացման ժամանակամիջոցից, առաջանում են ըստ մուիբոնի 6-րդ և 8-րդ շարքի եռտեղակալված իոնական ասոցիատներ, որոնց կիրառումը թույլ է տալիս խիստ բարձրացնել նիոբիումի (V) ֆոտոմետրիական որոշման զգայնությունը՝ $\varepsilon_{656} = 3,3 \cdot 10^5$, $C_1 = 9,3$ նգ/մլ, $C_2 = 6,5$ մկգ/մլ:

AN INVESTIGATION OF THE REACTION OF MOLYBDONIOBIC
HETEROPOLYACID WITH METHYLENEBLUE AND ITS
APPLICATION FOR INCREASING OF SENSITIVITY OF
THE PHOTOMETRIC DETERMINATION OF NIOBIUM

A. A. KARAPETIAN and F. V. MIRZOYAN

On the basis of the phenomenon of light absorption by insoluble ionic associates in acetone solutions, as a result of the interaction bet-

ween molybdoniobic heteropolyacid (MNA) with the basic dyemethylene blue (MB), the optimum conditions of MNA formation, its basicity and composition have been studied.

It has been established, that, depending on solution acidity and MNA formation period, trisubstituted ionic associated of 6th and 8th molybdenum series are formed, and their utilization sharply increases the sensitivity of the photometric determination of Nb^V $E_{556} = 3,3 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; $C_{\text{lower}} = 9.3 \text{ ng/ml}$; $C_{\text{upper}} = 6.5 \text{ lg/ml}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бабко А. К., Шкаравский Ю. Ф. — ЖНХ, 1962, т. 7, № 7, с. 1565.
2. Шкаравский Ю. Ф. — ЖАХ, 1963, т. 18, № 2, с. 196.
3. Шкаравский Ю. Ф. — ЖНХ, 1965, т. 10, № 5, с. 1179.
4. Давыдов А. Л., Найдсберг З. М., Бурксер Л. Е. — Зав. лаб., 1947, т. 13, № 9, с. 1038.
5. Norwitz G., Codell M. — Anal. Chem., 1954, vol. 26, № 7, p. 1230.
6. Забоева М. И., Барковский В. Ф. — ЖАХ, 1962, т. 17, № 8, с. 955.
7. Барковский В. Ф., Забоева М. И. — ЖНХ, 1965, т. 10, № 4, с. 900.
8. Забоева М. И., Бондарева Т. Н., Штейгер З. Г., Саврулина В. И. — ЖНХ, 1968, т. 13, № 1, с. 127.
9. Забоева М. И., Саврулина В. И. — Изв. вузов, Химия и химическая технология, 1968, т. 11, № 5, с. 524.
10. Guyon J. C., Wallace G. W., Mellon M. G. — Anal. Chem., 1962, vol. 34, № 5, p. 640.
11. Забоева М. И., Сурин И. Т., Серкова А. В. — ЖАХ, 1973, т. 28, № 9, с. 1736.
12. Назаренко В. А., Ягнятинская Г. Я. — Зав. лаб., 1972, т. 38, № 12, с. 1427.
13. Зайчикова Л. Б. — Зав. лаб., 1949, т. 15, № 9, с. 1025.
14. Авт. свид. 983061 (1981), СССР/Мягзоян Ф. В., Тараян В. М., Карапетян А. А. — Бюлл. изобр. 1982, № 47.
15. Авт. свид. 1081127 (1983), СССР/Мягзоян Ф. В., Тараян В. М., Карапетян А. А. — Бюлл. изобр. 1983, № 11.
16. Ellenburg J. J., Leddicotte G. W., Moor M. L. — Anal. Chem., 1954, vol. 26, № 7, p. 1045.

Армянский химический журнал, т. 40, № 6, стр. 371—386 (1987 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.956.3

ГЕКСАХЛОРБУТАДИЕН

С. Л. ЭНФИАДЖЯН, Л. А. САРКИСЯН, В. А. ДАНИЕЛЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 X 1986

Различные методы синтеза, промышленное производство гексахлорбутадиена, его физические, химические и биологические свойства, а также области применения подробно рассмотрены Коганом в двух обзорах [1, 2]. Со времени последнего обзора прошло уже более двадцати лет, и за это время химия гексахлорбутадиена (ГХБ) получила