

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

НИОБИЙ и ТАНТАЛ

Nb Ta

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ИМ. В. И. ВЕРНАДСКОГО

Серия: «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ»

1  
2

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

*И. М. Гибало*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
Москва 1967



*Серия: «Аналитическая химия элементов»*

Главный редактор  
*академик А. П. Виноградов*

Редакционная коллегия:  
*И. П. Алимарин, А. К. Бабко, А. И. Бусев, А. П. Виноградов,  
А. Н. Ермаков, П. Н. Палей, И. В. Тананаев*

Редактор тома «Аналитическая химия ниобия и тантала»  
*академик И. П. Алимарин*

Адрес редколлегии:  
Москва, В-334, Воробьевское шоссе, 47а  
Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского  
Академии наук СССР

## ОТ РЕДКОЛЛЕГИИ

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР осуществляет издание серии монографий по аналитической химии отдельных элементов. Эта серия — «Аналитическая химия элементов» — составит около пятидесяти томов. Потребность в подобном рода издании давно назрела. Вместе с тем у нас накопился огромный опыт многочисленных лабораторий и теперь стало возможным и необходимым его подытожить. Таким образом, возникло настоящее издание — серия «Аналитическая химия элементов», — которое осуществляется впервые. Аналитическая химия любого элемента и его различных соединений в настоящее время представляется чрезвычайно разнообразной как вследствие сложности современных объектов исследования и широты диапазона концентраций, которые бывает необходимо определить, так и вследствие разнообразия используемых методов.

В связи с этим для монографий был разработан общий план как в смысле содержания, так и последовательности изложения материала.

В монографиях содержатся общие сведения о свойствах элементов и их соединений. Затем рассматриваются химические реакции, являющиеся основанием для аналитических методов. Методы, как физические, так и физико-химические и химические, излагаются применительно для количественного определения данного химического элемента, начиная с анализов сырья, далее — типичных полупродуктов производства и, наконец, конечной продукции — металлов или сплавов, окисей, солей и других соединений и материалов. Как правило, приводятся принципы определения и, где это необходимо, дается точное описание всего процесса определения. Необходимое внимание уделяется быстрым методам анализа. Самостоятельное место занимает изложение методов определения так называемых элементов-примесей в чистых материалах.

Обращается внимание на точность и чувствительность методов в связи с общей тенденцией повышения чувствительности методов определения следов элементов-примесей. Монографии содержат обширную библиографию, доведенную до последних лет; они рассчитаны на широкий круг химиков, в первую очередь химиков-аналитиков исследовательских институтов и заводских лабораторий различных отраслей хозяйства, а также на химиков-преподавателей и студентов химических высших учебных заведений. К составлению монографии привлечены наши

крупнейшие специалисты, имеющие опыт работы в области аналитической химии того или иного химического элемента.

Отдельные тома серии аналитической химии элементов будут выходить самостоятельно, по мере их подготовки. Вышли в свет монографии, посвященные торию, таллию, урану, рутению, молибдену, калию, бору, цирконию и гафнию, плутонию; редкоземельным элементам и иттрию; кобальту, никелю; технецию, прометею, астатину и францию; ниобию и танталу; готовятся к печати монографии по аналитической химии протактиния, галлия.

Мы обращаемся с просьбой ко всем читателям присылать свои замечания и отзывы о монографиях.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Возрастающее применение ниобия и тантала, а также их соединений в различных отраслях новой техники, вызвало необходимость во всестороннем изучении этих элементов. В настоящее время опубликованы многочисленные исследования по химии, геохимии, технологии и металлургии ниобия и тантала. За последние годы в советской и зарубежной литературе появилось большое число работ по аналитической химии указанных элементов. Эти работы опубликованы в различных изданиях, которые не всегда доступны широкому кругу химиков-аналитиков для практического использования.

В настоящей монографии сделана попытка на основании литературных источников и личного опыта автора систематизировать накопленный фактический материал по аналитической химии ниобия и тантала.

В книге описаны химические, физико-химические и физические методы определения ниобия и тантала в различных природных и технических объектах, а также методы определения примесей в металлическом ниобии и тантале и их соединениях высокой чистоты. Подробно описаны наиболее проверенные и надежные из этих методов. Большое внимание в монографии уделяется описанию методов разделения ниобия и тантала, а также отделения их от сопутствующих элементов: титана, циркония, молибдена, вольфрама и др.

Автор считает своим приятным долгом выразить глубокую благодарность рецензенту академику АН УССР А. К. Бабко. Автором были получены ценные указания от ныне покойного члена-корреспондента АН СССР Д. И. Рябчикова. Особенную благодарность автор выражает академику И. П. Алимарину за постоянную помощь и поддержку при написании монографии, а также профессору А. И. Бусеву, доценту Т. А. Белявской и кандидату химических наук А. В. Давыдову, помогавшим советами при подготовке рукописи к печати, и Л. И. Бутырской за помощь при оформлении рисунков и составлении списка литературы.

*И. М. Гибало*

## Глава I

### ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О НИОБИИ И ТАНТАЛЕ

Ниобий и тантал находятся во второй подгруппе V группы периодической системы Д. И. Менделеева.

В 1801 г. английский химик Геттчет обнаружил в минерале колумбите неизвестный до того времени химический элемент, который он назвал колумбием. Год спустя шведский химик Экеберг открыл новый элемент, названный им танталом (минерал был назван танталитом) [43, 77, 380, 418, 874, 986, 987].

Последующими исследованиями многих химиков, в том числе и таких выдающихся, как Волластон и Берцелиус, открытие этих двух элементов не подтвердилось, поэтому длительное время считали, что колумбий Геттчета и тантал Экеберга один и тот же химический элемент.

В 1844 г. Розе [1316] доказал, что колумбит содержит два очень близких по химическим свойствам элемента, один из которых он назвал ниобием, а другой — танталом. Последующие исследования [162, 262, 380] подтвердили существование ниобия и тантала.

В Англии и США ниобий долгое время носил название «колумбия». С 1952 г. название «ниобий» принято повсеместно.

Тантал имеет два природных изотопа —  $Ta^{181}$  (99,988%) и мало распространенный  $Ta^{180}$  (0,0125%), обнаруженный в 1955 г. Ниобий природных изотопов не имеет [723, 1510].

В настоящее время известно 15 радиоактивных изотопов тантала с массовыми числами в интервале 172—186 и 21 радиоактивный изотоп ниобия с массами в интервале 89—101 [287, 355, 360, 446, 552, 553, 560, 777, 806, 861, 940, 1164, 1165, 1185, 1227, 1258, 1279, 1287, 1549] (см. приложение 1 и 2, стр. 297).

Для исследовательских работ в аналитической химии используется только один изотоп тантала —  $Ta^{182}$ , так как он имеет удобные период полураспада (111 дней) и энергию  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучений.  $Ta^{182}$  получают при облучении металлического тантала нейтронами в урановых ядерных реакторах [446].

Долгоживущие радиоактивные изотопы ниобия с массой 93

(период полураспада 3,6 года и 42 дня) не могут быть использованы в качестве меченых атомов, так как имеют изомерный переход [355].

$\text{Nb}^{94}$  ( $T_{1/2} = 5 \cdot 10^4$  лет) не нашел практического применения из-за трудности его получения по реакции  $n, \gamma$ .

Наиболее доступным и в настоящее время единственным радиоактивным изотопом, нашедшим применение в научных исследованиях, является  $\text{Nb}^{95}$  — продукт деления  $\text{U}^{235}$  в реакторах, действующих на тепловых нейтронах.

## НАХОЖДЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В ПРИРОДЕ

Ниобий и тантал относятся к числу редких элементов; содержание ниобия и тантала в земной коре составляет соответственно  $1 \cdot 10^{-3}$  и  $2 \cdot 10^{-4}$  вес. % [73, 81, 95, 108, 110, 138, 139, 176, 252, 253, 649, 1290, 1291].

В природе ниобий и тантал встречаются совместно в виде соединений ортониобиевой (ортотанталовой)  $\text{H}_3\text{NbO}_4$ , метаниобиевой (метатанталовой) и пирониобиевой (пиротанталовой) кислот, аналогичных орто-, мета- и пирофосфорной кислотам.

Кроме того, встречаются сложные комплексные соединения, в состав которых входят анионы  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{TiO}_4^{4-}$ ,  $\text{ZrO}_4^{4-}$  и катионы кальция, редкоземельных элементов, железа, марганца, урана и др. [56, 636].

Для подавляющего большинства минералов характерно наличие изоморфного замещения, что придает большое разнообразие и сложность составам этих минералов.

Известно более 130 минералов, содержащих ниобий и тантал; 72 из них являются собственно ниобиевыми и танталовыми, остальные минералы содержат указанные элементы в виде примесей.

По кристаллическому строению и типам химических соединений минералы, содержащие ниобий и тантал, относятся к различным группам сложных безводных окислов и силикатов. Большинство их относится к окислам типов  $\text{ABX}_3$ ,  $\text{ABX}_4$ ,  $\text{AB}_2\text{X}_6$ ,  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6 \div 7$  и  $\text{A}_m\text{B}_n\text{X}_p$ , где А — катионы Na, Ca, Fe (II), Mn, PЗЭ, U (IV), U (VI), Th, В, Bi; В — Nb (V), Ta (V), Ti (IV) и Fe (III). X — O [82, 97, 99, 178, 199, 214а, 249, 336, 565, 571, 1293].

Систематика минералов ниобия и тантала и их формулы приведены в работе [336].

Наиболее распространенными природными соединениями являются метаниобаты и метатанталаты марганца и железа. В этих минералах тантал и ниобий замещают друг друга в разных соотношениях, образуя ряд изоморфных соединений переменного состава. Минералы, в которых преобладает тантал, называются танталитами, а минералы, в которых преобладает ниобий, — колумбитами [117, 578, 1059].

Таблица 1

## Химический состав некоторых минералов ниобия и тантала

Оксид	Содержание, %								
	Колумбит	Танталит	Пирохлор	Микролит	Лопарит	Эвксенит	Ильменорутит	Симпсонит	Торолит
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	56,43÷77,97	2,50	37,54÷65,6	≤7,74	} 11,06÷11,48	3,83÷47,43	<42,66	0,32÷6,05	—
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,26÷30,58	53,28÷82,83	0÷5,86	68,43÷77,0		0÷47,31	<36,0	60,07÷81,25	72,83÷77,59
TiO <sub>2</sub>	0÷1,50	0÷0,71	0,83÷12,25	0÷1,58	39,22÷39,24	14,17÷25,68	—	0÷0,02	—
SiO <sub>2</sub>	—	—	0,09÷3,78	—	0,27÷0,72	—	0,32÷0,93	1,00÷8,0	1,85
SnO <sub>2</sub>	0÷0,73	0÷1,51	0,25÷0,55	0,8÷4,0	—	—	<2,6	0÷2,00	21,88÷22,41
ZrO <sub>2</sub>	0÷0,54	—	0,53÷4,99	—	—	—	<0,03	0÷0,05	—
ThO <sub>2</sub>	—	—	0,26÷9,28	—	0,53	≤4,96	—	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	0,36÷4,30	—	0,06÷0,72	—	5,00	0÷0,48	0,50
ΣCe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	0,66÷13,33	0,17÷4,20	—	(Ce,La) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—
ΣY <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	0,24÷11,34	0÷0,23	} 39,30÷34,61	0,44÷9,54	—	—	—
						(Y,Er) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—
UO <sub>2</sub>	—	—	0,20÷12,90	0÷4,21	—	0,67÷14,70	—	—	—
UO <sub>3</sub>	—	—	0,43÷10,68	0÷1,59	—	0,04÷9,08	—	—	—
CaO	1,27÷0	0÷0,17	2,82÷20,01	10,48÷15,03	4,22÷5,76	0,48÷48,6	0,44	0,12÷3,48	1,28
Na <sub>2</sub> O	—	—	2,52÷6,93	1,66÷5,03	7,88÷9,06	—	—	0,68÷1,16	—
K <sub>2</sub> O	—	—	—	—	0,26÷0,75	—	—	0,24÷0,42	—
H <sub>2</sub> O	0÷0,40	0÷0,16	0,47÷11,35	0÷5,70	—	—	0,66	1,35÷1,39	—
FeO	5,07÷16,8	1,17÷12,67	—	—	—	—	<15	0,16÷0,82	—
MnO	2,39÷10,41	1,33÷14,15	—	—	—	—	Следы	0÷0,08	—
WO <sub>3</sub>	0÷1,07	0÷0,3	—	—	—	—	—	—	—
PbO <sub>2</sub>	0÷0,12	—	—	—	—	—	—	—	—
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	0÷3,25	—	—	0,54	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	0,72	—	—	16,75÷25,20	1,02
SrO	—	—	1,07	—	3,0	—	—	—	—
F	—	—	0,49÷4,31	0÷2,85	—	—	—	0,21÷0,38	—

Большое практическое значение имеют минералы сложного непостоянного состава, такие, как лопарит, пирохлор, ильменорутит и др. Наряду с основными элементами в состав этих минералов входит большое количество редкоземельных элементов, титана, щелочных, щелочноземельных и других элементов.

В табл. 1 приведен химический состав некоторых минералов ниобия и тантала [81, 96, 110, 177, 249, 337, 478, 479]. Данные по содержанию ниобия и тантала в различных минералах приведены в работе [336]. Залежи ниоботанталовых руд находятся в Австралии, США, Бразилии, Индии, на Цейлоне, в СССР. Мировые запасы ниобиевых минералов (исключая СССР) составляют 1,5 млн. т ниобия. Соотношение ниобия и тантала в североамериканских пирохлорах составляет  $150 \div 100 : 1$ <sup>1</sup>, а в африканских колумбитах —  $3 : 1$  [83, 100, 117, 146, 160, 161, 176, 220, 271, 278, 339, 455, 495, 519, 557, 564, 570, 641, 1053, 1126].

В наших отечественных рудах отношение содержания ниобия и тантала составляет от  $8 : 1$  до  $1 : 20$  [77].

### ПРИМЕНЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Ниобий и тантал были получены в виде чистых пластических металлов спустя сто с лишним лет после их открытия: тантал — в 1903 г., ниобий — в 1929 г.

Тантал был применен в промышленности в начале XX в. Ниобий до 1930 г. считался нежелательной примесью в танталовом сырье. В настоящее время оба металла относятся к числу важных металлов в новой технике и производятся в значительных количествах [454].

Одной из важнейших новых областей применения ниобия, основанных на использовании его тугоплавкости и высокой прочности при повышенных температурах, является производство жаропрочных сплавов для ракетных систем, реактивных самолетов и газовых турбин [270, 271, 296, 523, 550]. В этом отношении ниобий имеет преимущество перед танталом вследствие меньшего (приблизительно в 2 раза) удельного веса [455]. Ниобий используется также для получения сплавов, обладающих сверхпроводимостью.

Большой интерес проявляется к ниобию и как к конструкционному материалу для атомной техники [244].

Возможность использования ниобия в этой области определяется рядом ценных свойств, которых не имеют другие конструкционные материалы: он обладает меньшим поперечным се-

---

<sup>1</sup> Ниже, во всех случаях, если не оговорено особо, речь идет о весовых соотношениях.

чением захвата тепловых нейтронов (1,1 барн/атом) по сравнению с другими материалами, не реагирует (при условии отсутствия растворенных газов) с жидкометалльными охладителями, например с натрием — при температуре выше 800°С, с литием, ртутью, оловом, висмутом, свинцом — при температуре до 800°С [270, 298, 839, 1171].

Как установлено рядом исследователей [298, 379, 533, 590, 705, 738, 1189], при 900°С ниобий слабо реагирует с ураном, поэтому используется в качестве защитной оболочки для урановых тепловыделяющих элементов в атомных реакторах на быстрых и тепловых нейтронах. Присадка ниобия (~7%) к урану создает на поверхности последнего защитную окисную пленку, что способствует устойчивости урана в воде (в отсутствие кислорода) при сравнительно высоких температурах (350°С).

Тантал в атомной энергетике используется преимущественно как конструкционный материал, в частности в аппаратуре, предназначенной для химической переработки ядерного горючего [455].

В металлургии ниобий используется для производства жаропрочных, инструментальных, жаростойких, антикоррозионных сталей и сплавов, высокоэрицитивных магнитных сплавов, а также для легирования алюминия, меди, молибдена, циркония и их сплавов [182, 245, 556, 1332, 1464]. Ниобий и тантал применяются в химическом машиностроении для производства устойчивой к коррозии аппаратуры [248, 392, 402, 534, 551, 556, 557, 1336] и др. [644].

Карбиды ниобия и тантала входят в состав некоторых марок сверхтвердых и жаростойких сплавов и литых карбидов. Сплав карбидов тантала и гафния имеет точку плавления выше 4000°С и является едва ли не самым тугоплавким из всех известных материалов. Бориды применяются в производстве жаропрочных сплавов и огнеупорных материалов, силициды — для производства жаростойких металлокерамических сплавов [58, 112, 114, 155, 184, 188, 189, 210, 225, 235; 281; 406; 558; 559, 782, 854, 1009, 1068, 1069, 1549].

Широкое применение нашли оба металла в электровакуумной промышленности в качестве поглотителей газов (геттеров) для поддержания глубокого вакуума в электровакуумных приборах. Из тантала и ниобия изготавливают аноды, сетки, катоды косвенного накала и другие детали для электронных ламп [1035, 1140].

Ниобий и тантал используются для изготовления критронов, которые являются более эффективными переключателями в счетно-решающих электронных машинах, чем электровакуумные и даже кристаллические полупроводниковые приборы. Ниобаты и танталаты некоторых одно- и двухвалентных металлов обладают сегнетоэлектрическими свойствами [264].

Тантал и ниобий обладают способностью не вызывать в живых тканях воспалительных процессов, что позволяет использовать их в медицине. Пятиокись тантала используется для присыпания ран с целью ускорения свертывания крови и применяется при ожогах. Чистые металлические ниобий и тантал находят применение при производстве деталей часов, фотоаппаратов, оптических приборов и хирургических инструментов [155]. Некоторые сплавы с никелем, вольфрамом и рением являются заменителями платины, иридия и золота. Металлический тантал и пятиокись тантала используются в качестве катализаторов [1549].

**ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА  
НИОБИЯ, ТАНТАЛА И ИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Ниобий и тантал имеют очень близкие радиусы атомов и ионов и мало отличаются друг от друга по химическим свойствам, но все же различие в их свойствах существует. Атомные радиусы ниобия и тантала равны соответственно 1,45 и 1,47 Å; ионные радиусы имеют следующие значения (в Å): 0,69 ( $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$ ); 0,65 ( $\text{Nb}^{4+}$ ) и 0,62 ( $\text{Nb}^{3+}$  и  $\text{Ta}^{3+}$ ). Ниобий химически более активен; он обладает более выраженным кислотным характером, сравнительно легко восстанавливается в водных растворах и т. д., тогда как у тантала эти свойства обнаруживаются в меньшей степени.

Различие в химических свойствах ниобия и тантала объясняется структурой электронных оболочек их атомов. Электронные конфигурации атомов ниобия и тантала имеют следующий вид:  $4d^45s^1$  (сверх структуры криптона) для ниобия и  $5d^36s^2$  (сверх структуры ксенона) для тантала.

Ниобий относится к металлам второй переходной группы, энергетические уровни электронной оболочки его атома заполнены полностью до уровня  $4p$ . В заполнении более высоких уровней наблюдается отклонение от обычной последовательности: при незаполненном подуровне  $4d$  (четыре электрона) имеется один электрон на подуровне  $5s$ .

Энергия связи электронов  $4d$  и  $5s$  примерно одинакова и составляет  $\sim 7$  эв [523], тогда как энергия связи  $4p$ -электронов — 34 эв, а  $4s$ -электронов — 58 эв. Следовательно, у ниобия равноценными в энергетическом отношении и имеющими небольшую энергию связи являются электроны  $4d^45s^1$ . Эти пять электронов принимают участие в химических реакциях.

Тантал относится к третьей переходной группе элементов с недостроенным подуровнем электронов  $5d$  (три электрона) при наличии двух спаренных электронов на подуровне  $6s$ .

При химических реакциях необходим переход одного электрона на орбиту  $p$  или  $d$ , для чего следует затратить соответ-

вующее количество энергии. Этим и объясняется большая химическая инертность тантала по сравнению с ниобием.

Ниобий и тантал, как и другие металлы переходных групп, в химических реакциях могут не только отдавать электроны, но и присоединять их, что проявляется при взаимодействии с углеродом, азотом и т. д.

Ниобий и тантал имеют несколько валентных состояний: 5, 4, 3, 2 и даже 1. Сообщается [1529] о существовании окислов ниобия  $\text{NbO}_{2,4}$  и  $\text{NbO}_{2,46}$ . Наиболее типичной в химических соединениях является валентность 5 [55, 368, 455, 609, 802, 1022, 1026, 1029, 1073, 1512]. Соединения тантала низкой степени окисления образуются с большим трудом и не имеют значения в аналитической химии. Ниобий сравнительно легко восстанавливается до 3-валентного состояния, но эти соединения изучены мало. Однако описан ряд методов титриметрического определения ниобия, основанных на окислении 3-валентного ниобия (см. стр. 57).

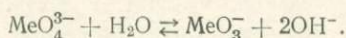
Высшие окислы ниобия и тантала ( $\text{Me}_2\text{O}_5$ ) обладают амфотерным характером. Однако кислотные свойства их преобладают над основными, хотя как те, так и другие выражены слабо.

По химическим свойствам Nb и Ta значительно отличаются не только от своих соседей — элементов главной подгруппы V группы (As, P, Sb и Bi), но и от V и Pa, находящихся в побочной подгруппе. У ванадия сильно выражены металлоидные свойства; в этой подгруппе ванадиевая кислота  $\text{H}_4\text{V}_6\text{O}_{17}$  наиболее сильная (константы диссоциации ванадиевой кислоты равны:  $K_1 = 1,1 \cdot 10^{-2}$  и  $K_2 = 1 \cdot 10^{-5}$ ). Ниобиевая кислота значительно слабее, а танталовая — еще более слабая. Что касается протактиновой кислоты и ее солей, то их существование не установлено. Благодаря значительной разнице в химических свойствах однотипных соединений количественное отделение тантала или ниобия от ванадия и протактиния достигается сравнительно просто.

Если сравнивать близлежащие элементы IV и VI групп в горизонтальном направлении: Zr — Nb — Mo; Hf — Ta — W, то можно наблюдать много сходных реакций, особенно с 5-валентными молибденом и вольфрамом, комплексные соединения которых по строению и свойствам похожи на соединения, образуемые ниобием и танталом. Интересно сравнить элементы, расположенные по диагонали, Ti, Nb, W и Zr, Ta и U. В ряду Ti, Nb и W имеется близкое сходство радиусов ионов: 0,69 Å — Nb (V) и Ti (IV), 0,65 Å — W (VI), что обуславливает большое сходство в аналитических реакциях, особенно между ниобием и титаном. Аналогичное сходство существует между Zr и Ta. Это вызывает большие трудности при количественном разделении этих элементов. Сходство в химических реакциях по другому диагональному

направлению, вниз справа налево (Сг — Nb — Hf и Мо — Та — Th), проявляется в значительно меньшей степени.

В отличие от большинства металлов ниобий и тантал в водных растворах не образуют простых растворимых химических соединений. В нейтральных и кислых растворах простые соединения ниобия и тантала гидролизуются с образованием гидрофильных коллоидных систем, обладающих большой адсорбционной способностью. Об ионном состоянии ниобия и тантала в водных растворах в литературе имеется очень мало сведений. Можно предположить, что в нейтральной или щелочной среде наряду с коллоидными частицами  $(Me_2O_5 \cdot x H_2O)_n$  существуют изополианионы типа  $(Me_mO_n)^{(2n-5m)}$ , которые образуются наряду с анионом  $MeO_3^-$  при гидролизе ортониобата (ортотантала) щелочного металла:



Термическим путем получены соли, содержащие изополианионы различного состава:  $K[Me_3O_8]$ ,  $K_2[Me_4O_{11}]$  и  $K_4[Me_6O_{17}]$ . В сильноокислых растворах, вероятно, существуют катионы  $MeO_2^+$ ,  $MeO^{3+}$ , которые могут образовывать более сложные полимеризованные ионы, например  $Me_2O_4^{2+}$ , а также  $Me(OH)_4^+$  и  $MeO(OH)_2^+$ . Получены соли кислородных кислот, в которых ниобий и тантал находятся в виде 5-валентных катионов [561].

Характерным свойством тантала и ниобия является склонность к образованию комплексных соединений. Известны комплексные соединения с галогеноводородными, роданистоводородной, серной и органическими  $\alpha$ -оксикарбоновыми кислотами, аминами, некоторыми фенолами, щелочами и т. д. Большинство этих соединений мало изучено; лучше других изучены комплексные фториды, отчасти — хлориды, ниобаты и танталаты. Комплексные соединения ниобия и тантала устойчивы в водных растворах только при высоких концентрациях адденда, в противном случае они гидролизуются. Что касается состава и строения комплексных соединений, то на основе имеющихся данных можно сделать вывод, что при однозарядном адденде энергетически наиболее устойчивы соединения с числом аддендов 6, 7 и 8, а при двухзарядном — соединения с числом аддендов 3, 4 и 6. В целом ряде известных соединений  $Me[NbOX_4]$ ,  $Me[TaOX_4]$  и других, где  $Me = K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Tl^+$ ,  $H^+$ , а  $X = F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $SCN^-$ , координационное число равно шести, а не пяти, так как соединения этого типа содержат либо молекулу воды, либо молекулу органического вещества, например  $Na[NbOF_4] \cdot H_2O$  или  $H[NbOCl_4] \cdot C_6H_5N$ . Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что координационное число тантала в соединении  $K_2[TaF_7]$  равно семи [1013]. Остальные галоиды (Cl, Br, J) не образуют устойчивых соединений подобного типа.

В комплексных соединениях, содержащих двухзарядные анионы ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$  и т. д.), число аддендов, как правило, не превышает четырех, т. е. соединения, например,  $[\text{NbO}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$ ,  $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ,  $[\text{NbO}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3]^{3-}$  и т. д. имеют тетраэдрическую структуру [7].

Большое число комплексных соединений ниобия и тантала получено в неводных растворах (четырёххлористом углероде, эфире и др.); эти соединения являются продуктами присоединения органических веществ к галогенидам и оксогалогенидам ниобия и тантала  $\text{TaCl}_5 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$ ,  $\text{TaCl}_5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ,  $\text{NbCl}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  и др. [7].

Для ниобия и тантала характерно образование так называемых адсорбционных комплексных соединений, которые являются продуктами реакций комплексообразования, протекающих на поверхности коллоидных частиц, а также внутрикомплексных соединений со многими органическими реактивами. Комплексные соединения ниобия и тантала имеют большое значение в аналитической химии (подробно см. на стр. 18).

#### МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НИОБИЙ, ТАНТАЛ И ИХ СВОЙСТВА

Промышленное производство тантала было освоено в 1922 г. [1109], производство ниобия — в 1929 г. [785]. Ниобий и тантал получают металлотермическими методами, электролизом из расплавленных солей и взаимодействием пентооксидов с карбидами металлов [194, 200, 280, 298, 299, 300, 301, 381, 474, 771, 867, 869, 1085, 1356, 1443, 1549]. Недавно предложены методы получения ниобия и тантала, основанные на восстановлении пентахлоридов металлическими магнием и натрием и на восстановлении двойных хлоридов со щелочными металлами металлическим магнием [1549].

Металлические ниобий и тантал по внешнему виду напоминают платину; тантал несколько темнее и имеет синеватый оттенок. Оба металла обладают рядом ценных физических свойств: высокой температурой плавления, большой твердостью и пластичностью (на холоду и при нагревании), способностью поглощать и удерживать газы при высоких температурах, способностью приобретать сверхпроводимость при сравнительно высоких температурах и т. д.

Благодаря этим свойствам металлические ниобий и тантал находят широкое применение в разных областях техники. Основные физические свойства ниобия и тантала приведены в табл. 2 [1, 392, 453, 556, 640, 883, 1021, 1097, 1180, 1189, 1190, 1286, 1382, 1400, 1440, 1459, 1511].

Наиболее характерным свойством металлических ниобия и тантала является большая устойчивость их к действию растворов кислот и щелочей.

Таблица 2

## Физические свойства ниобия и тантала

Константа	Nb	Ta
Атомный вес . . . . .	92,91	180,88
Радиус атома, Å . . . . .	1,45	1,47
Удельный вес, г/см <sup>3</sup> . . . . .	8,56	16,6
Температура плавления, °С . . . . .	2468±10	2996
Температура кипения, °С . . . . .	3700	5300
Температура перехода в сверхпроводящее состояние, °С . . . . .	-263,8	-268,8
Теплота сгорания, кал/г . . . . .	2379	1379
Потенциал ионизации, в . . . . .	6,77	7,3±0,3
Эффективное сечение поглощения тепловых нейтронов, барн/атом . . . . .	1,1±0,1	20

Минеральные кислоты: серная, азотная, соляная, царская водка, весьма мало действуют на оба металла, тантал не растворяется даже при кипячении в кислотах. Устойчивость тантала к кислотам равноценна устойчивости к ним стекла [453], но имеет ряд преимуществ, связанных с пластичностью, прочностью, высокой температурой плавления и теплопроводностью.

Фтористоводородная кислота медленно действует на ниобий и почти не действует на тантал; лучшим растворителем для этих металлов является смесь фтористоводородной и азотной или серной кислот.

Ниобий легко растворяется в смеси, содержащей 40% HF и 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, тантал — в смеси 40% HF и 15% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [72].

В табл. 3 приведены данные, характеризующие устойчивость ниобия и тантала к действию некоторых химических реактивов [310, 453, 455, 841, 1192, 1265, 1439]. Несмотря на исключительную устойчивость к кислотам, ниобий и тантал не могут рассматриваться как благородные металлы, так как сравнительно легко окисляются при нагревании на воздухе (Nb — при 200°, Ta — при 400° С) с образованием пятиокисей Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [455, 954]. Расплавленные щелочи растворяют оба металла, образуя ниобаты и танталаты.

В виде мелких порошков при достаточно сильном нагревании ниобий и тантал реагируют с галогенами, серой, углеродом, водородом, азотом, кремнием и другими элементами; при этом образуются соответственно галогениды, сульфиды, нитриды, карбиды, гидриды и силициды [159, 326, 521, 624, 691, 926, 980, 1039, 1345].

Таблица 3

Действие химических реактивов на металлические ниобий и тантал

Реагент	Ниобий			Тантал		
	Продолжительность опыта, сутки	Температура, °C	Изменение	Продолжительность опыта, мес.	Температура, °C	Изменение
HCl (конц.)	82	21	Слегка протравлен	4,5	19—26	Без изменений
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (конц.)	67	50	Стал хрупким	4,5	19—26	То же
HNO <sub>3</sub> (конц.)	67	100	Без изменений	4,5	19—26	»
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (конц.)	—	—	—	3	175	Потеря в весе за 1 мес. 0,324%
Царская водка	6	22	Без изменений	—	—	—
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (конц.)	82	22	То же	3	145	Потеря в весе за 1 мес. 0,14%
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (насыщенный раствор)	82	21	Стал хрупким	3	19—26	Без изменений
NaOH (40%-ный)	—	110	Быстро растворяется	—	110	Быстро растворяется
KOH (40%-ный)	—	100	То же	—	100	То же
Br <sub>2</sub> (жидкий)	—	—	—	4,5	19—26	Без изменений
Галогены (сухие и влажные)	—	—	—	—	—	Устойчив при температуре до 150° C
HF (40%-ная)	—	20—100	Быстро растворяется	—	20—10	Быстро растворяется
HF + HNO <sub>3</sub>	—	20—100	То же	—	20—10	То же
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%-ная)	—	21	Частично корродирует	—	21	Без изменений

## ГИДРООКСИ НИОБИЯ И ТАНТАЛА И ИХ СВОЙСТВА

Соединения ниобия и тантала, как уже отмечалось, исключительно легко гидролизуются в водных растворах с образованием белых гелеобразных осадков гидроокисей ниобия и тантала (ниобиевой и танталовой кислот) состава  $Me_2O_5 \cdot x H_2O$  или  $[Me_2O_5 \cdot x H_2O]_n$ . Часто эти осадки называют гидратированными пятиокисями, или «земельными кислотами». «Земельными кислотами» называют и пятиокиси ниобия и тантала [364, 370, 991, 1033, 1041, 1045]. Гидролиз в минеральнокислых растворах приводит к количественному выделению ниобия и тантала и отделению их от многих сопутствующих элементов.

Осадки ниобиевой и танталовой кислот, выделенные путем гидролиза, практически не растворяются в воде, но легко пептизируются; при фильтровании и промывании водой они могут

проходить через бумажные фильтры. Сильные электролиты способствуют коагуляции коллоидных частиц. Сернистая кислота оказывает специфическое коагулирующее действие на коллоидные растворы ниобиевой и танталовой кислот, вызывая мгновенное образование довольно плотных, хорошо фильтрующихся осадков.

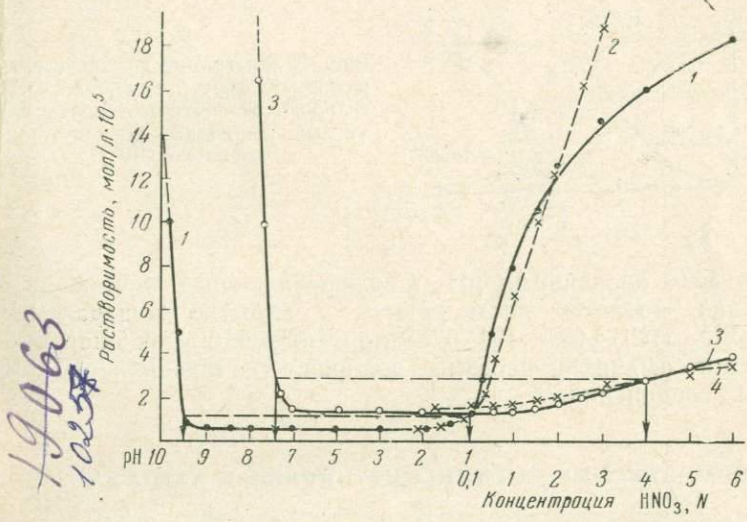


Рис. 1. Растворимость гидроокисей тантала (1, 2) и ниобия (3, 4) [64]

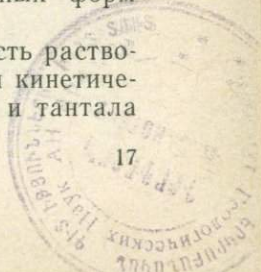
Кривые 2 и 4 рассчитаны из констант диссоциации гидроокисей тантала и ниобия соответственно

Бабко с сотр. [64] изучили растворимость свежесажженных гидроокисей ниобия и тантала в зависимости от концентрации водородных ионов в растворе (рис. 1). Как в кислой, так и щелочной среде в начальной стадии растворения образуются мономерные ионы ниобия и тантала, которые сравнительно легко полимеризуются. Рассчитаны константы основной и кислотной диссоциаций гидроокисей ниобия и тантала:

	$K_{\text{кисл}}$	$K_{\text{осн}}$
Гидроокись ниобия . . .	$4 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-15}$
Гидроокись тантала . . .	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-13}$

Построены диаграммы распределения гидролизованых форм ниобия и тантала в кислых растворах (рис. 2).

Яцимирский с сотр. [1649—1651] изучал устойчивость растворов ниобия и тантала в зависимости от рН и времени кинетическим методом. Было показано, что растворы ниобия и тантала



катализируют реакцию окисления ионов  $J^-$  перекисью водорода, причем каталитической активностью обладают гидролизованные частицы сравнительно простого состава. Растворы тантала обладают наибольшей каталитической активностью, а следовательно, и наибольшей устойчивостью во времени с максимальным и

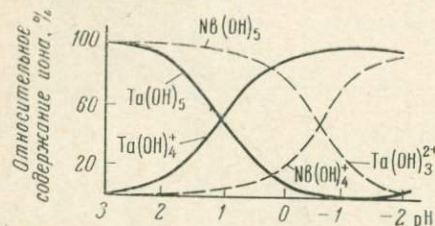


Рис. 2. Диаграмма распределения различных форм растворимой части гидроксида ниобия и тантала в кислых растворах (в отсутствие полиионов) [64]

минимальными значениями рН. Свежеосажденные ниобиевая и танталовая кислоты растворяются в избытке минеральных (HF,  $H_2SO_4$ , HCl) [489—491, 576] и органических  $\alpha$ -оксикарбоновых кислот, аминах и перекиси водорода с образованием комплексных соединений.

## КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

### Соединения ниобия и тантала с неорганическими аддендами

**Фториды.** При растворении металлических ниобия и тантала, гидратированных или прокаленных пятиокисей во фтористоводородной кислоте образуются комплексные фтористоводородные кислоты [427, 450, 757, 831, 1474]. Состав этих кислот зависит от концентрации HF. При избытке фтористоводородной кислоты образуются фторониобиевая  $H_2[NbF_7]$  и фторотанталовая  $H_2[TaF_7]$  кислоты. При недостатке фтористоводородной кислоты комплексный ион  $[MeF_7]^{2-}$  переходит в ион  $[MeF_6]^-$ , а последний в водных растворах гидролизует до оксифторидов  $[MeOF_5]^{2-}$ ,  $[MeOF_4]^-$ ,  $[MeOF_6]^{3-}$  или  $[MeO_2F_5]^{4-}$  [119].

В присутствии фторида калия образуются кристаллические соли — фторониобат  $K_2[NbF_7]$  и фторотанталат  $K_2[TaF_7]$ . В растворах, содержащих  $\sim 7\%$  HF, фторониобат калия гидролизует до оксифторониобата  $K_2[NbOF_5] \cdot H_2O$ . Фторотанталат калия при кипячении в водных растворах гидролизует, образуя труднорастворимое соединение  $K_4[Ta_4F_{14}O_5]$  (соль Мариньяка) [1068]. Оксифторониобат и фторотанталат калия имеют различную растворимость в воде и в разбавленной HF: растворимость  $K_2[NbOF_5] \cdot H_2O$  в воде в 10—12 раз выше растворимости  $K_2[TaF_7]$  [556]. Различие в растворимости указанных солей бы-

ло положено Мариньяком [1155—1159] в основу разделения ниобия и тантала методом дробной кристаллизации [793, 971, 972, 1323, 1333, 1399, 1491]. Теоретические исследования метода дробной кристаллизации фторидов ниобия и тантала выполнены Савченко и Тананаевым [549, 550; см. также 288, 391, 602]; найдена зависимость растворимости комплексных фторидов ниобия и

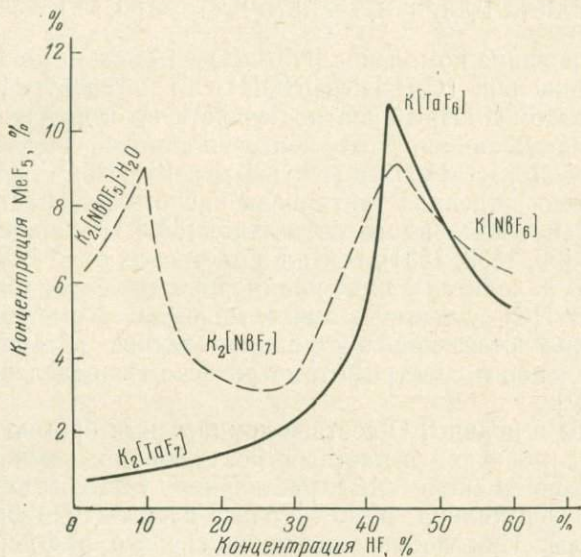
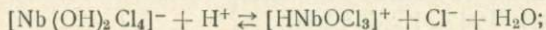


Рис. 3. Растворимость  $K_2NbOF_5$  и  $K_2TaF_7$  в растворах HF [7, 549]

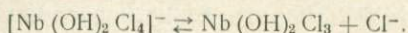
тантала от концентрации HF (рис. 3). Метод дробной кристаллизации используется в химической технологии. В аналитической химии он не применяется, так как не обеспечивает полного отделения тантала.

Комплексные фториды являются наиболее устойчивыми соединениями ниобия и тантала, они находят применение в аналитической химии.

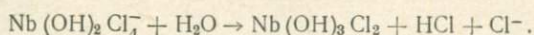
**Хлориды.** В концентрированной HCl растворяется, по данным различных авторов [7, 347, 348, 364, 885, 1059, 1493], от 1 до 4,836 г/л свежееосажденной ниобиевой кислоты, при этом образуются сложные, мало устойчивые комплексные ионы, состав которых зависит от концентрации ионов Cl<sup>-</sup> и H<sup>+</sup> [28, 60, 192, 574, 575, 586, 846, 886, 1019, 1032, 1058, 1059, 1342, 1579]. В 6—8 N HCl доминируют ионы [Nb(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> [1059]; с увеличением концентрации H<sup>+</sup>-ионов образуются положительно заряженные ионы:



при уменьшении концентрации HCl образуются нейтральные комплексы:



В растворах  $< 3 N$  HCl выпадает коллоидный осадок вследствие гидролиза:



Существование комплекса  $[\text{Nb}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^-$  было доказано синтезом соединения  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}[\text{Nb}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$  и спектрофотометрическим методом [1059]. Вероятно, существуют и другие комплексные хлориды ниобия, что подтверждается синтезом солей  $[(\text{NH}_4)_2\text{NbOCl}_5]$ ,  $[(\text{C}_9\text{H}_7\text{NH})(\text{NbOCl}_4)]$  и  $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$  [623, 1342, 1493]. Свежеосажденная танталовая кислота при растворении в HCl переходит в коллоидное состояние [1342]. По данным Бабко и Гридчиной [60, 1533, 1551], тантал в растворах от  $< 1 N$  NaOH до  $< 11 N$  HCl находится в виде полимерных молекул, тогда как ниобий в  $10 N$  HCl существует в виде мономера. Комплексные хлориды используются при экстракции ниобия, хроматографическом разделении и спектрофотометрическом определении [28, 53, 54, 166, 167].

**Бромиды и иодиды.** О составе комплексных бромидов и иодидов ниобия и тантала в растворе почти ничего неизвестно.

Концентрированная HBr растворяет 1,2% свежеосажденной пятиокиси ниобия, а HI — только следы ее [1493].

**Роданиды.** При добавлении виннокислового раствора ниобия или  $\text{K}_2[\text{NbOF}_5]$  к смеси равных объемов 20%-ного раствора роданида щелочного металла и HCl (пл. 1,12) образуется растворимое комплексное соединение желтого цвета [7, 201, 303, 689, 1263, 1550]. В аналогичных условиях образуется бесцветное соединение тантала и желтое соединение титана. Комплексные роданиды ниобия и тантала имеют состав  $\text{H}[\text{NbO}(\text{SCN})_4]$  и  $\text{H}_2[\text{TaO}(\text{SCN})_5]$ . Эти соединения более устойчивы в органических растворителях, чем в воде. Комплексный роданид ниобия образует с некоторыми органическими реактивами (N-бензоилфенилгидроксиламином, диантипирилметаном, ацетилацетоном и др.) тройные комплексные соединения, которые представляют интерес для аналитической химии [1598, 1691]. Роданидная реакция широко используется для фотометрического определения ниобия (см. стр. 66).

**Сульфаты.** В 100 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (пл. 1,84) растворяется 13—15 г ниобиевой и 1 г танталовой кислот [7, 115, 183, 348, 364, 813, 996a] с образованием комплексных сульфатов  $[\text{MeO}(\text{SO}_4)_2]^-$  или  $[\text{MeO}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$  [747]. Серный ангидрид с пятихлористым танталом образует соединение  $\text{Ta}_2(\text{SO}_4)_5$  [274, 996]. Выделены сульфаты ниобия и тантала в низших валентных состояниях [328, 824, 934, 1064, 1247, 1326, 1434].

**Арсениты и арсенаты.** Из сернокислых растворов ниобий и тантал осаждаются при помощи  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  в виде аморфных арсенитов  $2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $2\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; при действии  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  на сернокислые растворы ниобия выпадает соединение  $2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , которое при нагревании переходит в соединение состава  $(\text{NbO}_2)_4\text{As}_2\text{O}_7$  [1585, 1639].

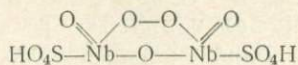
**Соединение с селенистой кислотой.** Селенистая кислота количественно осаждаёт ниобий и тантал из 1%-ного раствора винной кислоты, содержащего 3 N HCl. Многие элементы, как, например, Al, Cu, Zn, Mn, Co, Ni, W, Mo, V, Zr, Ti и другие, в этих условиях осадков не образуют и количественно отделяются от ниобия и тантала. Состав соединений не установлен [41, 46, 1385]. Чувствительность реакции на ниобий составляет 1 : 100 000, на тантал — 1 : 25 000.

**Соединение с фосфорноватистой кислотой.** Фосфорноватистая кислота или ее натриевая соль (гипофосфит натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) в щавелевокислых растворах в присутствии HCl образует с танталом труднорастворимое соединение состава  $\text{H}[\text{H}_2\text{PO}_2(\text{Ta}_2\text{O}_5)]$ ; это соединение растворяется в концентрированных растворах щавелевой кислоты. Чувствительность реакций составляет 1 : 1 000 000. Гипофосфит натрия используется как реактив для разделения ниобия и тантала [7, 18, 1423].

**Фосфаты.** Ниобиевая кислота реагирует с кристаллической фосфорной кислотой с образованием  $\text{Nb}_3(\text{PO}_4)_5$  [562]. Аналогичное соединение тантала получается при действии  $\text{H}_3\text{PO}_4$  на  $\text{TaCl}_5$  [349, 561, 603]. Получены фосфаты состава  $\text{NbOPO}_4$ ,  $\text{TaOPO}_4$ ,  $\text{TaP}_3\text{O}_{10}$  и  $2\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  [699, 962, 965].

**Нитраты и хлораты.** Конц.  $\text{HNO}_3$  при кипячении вызывает пептизацию  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Даже ультрамалые концентрации ниобия и тантала в азотнокислых растворах входят в коллоидном состоянии [492, 531, 589, 1383, 1384]. Хлорная кислота не образует с ниобием и танталом сколько-нибудь устойчивых соединений, она используется при анализе различных объектов для осаждения Nb и Ta и отделения их от других элементов [213, 317, 847, 850, 1396, 1444].

**Пероксидные соединения ниобия и тантала.** Свежеосажденные гидроокиси ниобия и тантала растворяются в минеральных кислотах в присутствии перекиси водорода, при этом образуются надниобиевая и надтанталовая кислоты [398, 394, 399, 500—502, 737, 972, 1395, 1496]. Интерес для аналитической химии представляет растворение перекисного соединения ниобия в серной кислоте. При концентрации серной кислоты  $\sim 20\%$  образуется соединение желтого цвета следующего состава [1341]:



В 100%-ной  $H_2SO_4$  образуется перекисное комплексное соединение состава  $H_2O_2 : Nb = 3 : 2$  с максимумом поглощения при 350 мк; в  $\leq 60\%$ -ной  $H_2SO_4$  образуется соединение состава  $H_2O_2 : Nb = 2 : 1$ . С уменьшением концентрации серной кислоты  $< 40\%$  перекисное соединение имеет состав  $H_2O_2 : Nb = 1 : 1$ ; максимум поглощения лежит при 256 мк [714, 1352]. В смеси, состоящей из 40%  $H_3PO_4$  и 60%  $H_2SO_4$ , желтая окраска перекисного соединения ниобия сохраняется; аналогичное соединение титана в этих условиях обесцвечивается. Это позволяет проводить фотометрическое определение ниобия в присутствии титана [1071, 1072, 1444] (см. стр. 70). Растворы надтанталовой кислоты бесцветны.

**Изополи- и гетерополикислоты ниобия и тантала.** Ниобиевая и танталовая кислоты, подобно другим кислотам амфотерных элементов, склонны к образованию многочисленных сложных солей изополикислот, например  $K[Me_3O_8]$ ,  $K_2[Me_4O_{11}]$  и т. д. Многие из этих соединений получены только термическим путем и при взаимодействии с водой гидролизуются.

Другой класс комплексных кислот — гетерополикислоты, образующиеся при растворении свежесажженных ниобиевой и танталовой кислот в неорганических и органических кислотах. Роль центрального атома в этих кислотах играет ниобий и тантал, а аддендами являются радикалы других кислот.

Практически совсем не изучены и не выделены в индивидуальном состоянии неорганические гетерополикислоты, в которых ниобиевая или танталовая кислота играла бы роль адденда, подобно  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_3$ , дающим, как известно, большое число комплексных соединений. Однако такой тип гетерополикислот существует и даже используется в аналитической химии. Описан фотометрический метод определения ниобия, основанный на образовании фосфорниобомолибденовой гетерополикислоты, которая восстанавливается хлоридом олова с образованием синего соединения [133, 198, 1239] (см. стр. 74). Ни механизм образования, ни состав фосфорниобомолибденовой гетерополикислоты не изучены. Тантал образует с молибдатом натрия при рН 1,5—2,0 тантало-12-молибденовую кислоту ( $Ta : Mo = 1 : 12$ ), которая также восстанавливается при помощи  $SnCl_2$  [1668]. Ниобат реагирует с кремнемолибденовой кислотой с образованием кремнеиобомолибденового комплекса [698].

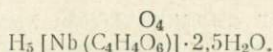
### Соединения ниобия и тантала с органическими кислотами

Органические кислоты — щавелевая, винная, лимонная, яблочная, триоксиглутаровая и другие — растворяют ниобиевую и танталовую кислоты, образуя устойчивые комплексные соединения [70, 458, 523, 788, 888, 1329]. Щавелевая и винная кислоты

и их аммонийные соли широко используются при анализе для перевода ниобия и тантала в раствор.

**Оксалаты.** Состав и свойства оксалатных комплексов изучали многие исследователи. В твердом состоянии выделены оксалатониобаты щелочных металлов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) состава  $\text{Me}_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  [147, 524, 887, 888, 1329, 1549, 1580]. По данным работы [172], в растворе образуются комплексные оксалаты  $\text{H}[\text{MeO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ , а при взаимодействии щавелевой кислоты с ниобатом калия —  $\text{K}[\text{NbO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$  [148—152, 888]. Оксалатные комплексы тантала образуются при pH 0,3—4,3. При избытке щавелевой кислоты в интервале кислотности от 2 N  $\text{HNO}_3$  до pH 2 существует однозарядный комплекс тантала  $[\text{Ta}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2]^-$  [1534]. Комплексные оксалаты устойчивы при pH 0,4—5,5; разбавленными минеральными кислотами при кипячении они разлагаются с трудом [18, 678].

**Тартраты.** Винная кислота и тартрат аммония — лучшие реактивы для перевода соединений ниобия и тантала ( $\text{Me}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , пиросульфатных и щелочных сплавов) в раствор [940, 1224, 1318, 1328, 1365, 1370, 1372]. При этом образуются комплексные соединения  $\text{H}[\text{MeO}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]$  или  $\text{H}_3[\text{MeO}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3]$ . При выпаривании раствора свежесоаженной  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  в винной кислоте выделено соединение  $\text{H}[\text{NbOH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]$  [872a]; в присутствии спирта из виннокислых растворов выделено соединение, которому приписывают [1412—1416] формулу гетерополикислоты:



Синтезированы комплексные соединения ниобия с винной, лимонной, яблочной и другими кислотами, в которых отношение ниобия к органической кислоте составляет 1 : 1 [888]. Тартратные комплексы ниобия и тантала устойчивы как в слабокислой, так и в щелочной средах [27, 33, 396]. При кипячении с разбавленными  $\text{HNO}_3$  или  $\text{HCl}$  тартратные комплексы разлагаются, ниобий и тантал количественно выделяются в осадок, в то время как многие другие элементы остаются в растворе.

Комплексные соединения ниобия и тантала с органическими  $\alpha$ -оксикарбоновыми кислотами имеют различную устойчивость. Установлено [967], что наиболее прочными являются тартратные комплексы, менее устойчивы — цитратные. Оксалатный комплекс ниобия более устойчив, чем соответствующий комплекс тантала. Устойчивость цитратных комплексов ниобия и тантала имеет обратный порядок. Оксалатные комплексы ниобия при pH 2,5—5,0 более устойчивы, чем тартратные, а для тантала, наоборот, более прочными в указанном интервале pH являются тартратные комплексы [62]. В кислых растворах (0,5 N  $\text{HCl}$ ) прочность комплексных соединений тантала возрастает в ряду тартрат < оксалат < фторид [427].

**Тройные комплексные соединения.** Ниобий и тантал образуют с различными аддендами тройные (смешанные) комплексы, которые представляют интерес для аналитической химии. К ним относятся соединения ниобия (тантала), в состав которых входят также оксикислота и органическое основание, многоатомный фенол или этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА); салициловая кислота и органическое основание; оксалат-ионы и пирогаллол; ЭДТА и пирогаллол [39, 59, 61, 63, 1178]. Тройные комплексы, содержащие ниобий (тантал), роданид или перекись водорода и органический реактив (N-бензоилфенилгидроксиламин, пиридилазорезорцин, ксиленоловый оранжевый, диантипирилметан, пирокатехиновый фиолетовый, метилтимоловый синий, ацетилацетон и др.) [218, 219, 1598, 1683, 1684, 1691], имеют в растворах интенсивную окраску. К тройным комплексам можно отнести так называемые ионные ассоциаты, которые образует фторотанталат с большими органическими катионами (катионы красителей трифенилметанового ряда, хлорида тетрафениларсония и др.) [31, 258, 373, 508, 1528, 1581, 1582]. В ряде случаев тройные комплексы экстрагируются органическими растворителями, что используется для экстракционно-фотометрического определения ниобия и тантала (см. стр. 90).

#### **Соединения ниобия и тантала с органическими реактивами**

Большое значение в аналитической химии ниобия и тантала имеют органические реактивы, с помощью которых разработан ряд методов разделения весового и фотометрического определения этих элементов. Ниже рассматриваются те органические реактивы, которые нашли широкое применение при анализе руд, минералов и технических объектов, содержащих ниобий и тантал.

**Таннин.** Для качественного обнаружения ниобия и тантала таннин применялся еще Розе и Германом [162, 1376]. В слабокислых растворах, содержащих щавелевую или винную кислоту, ниобий образует с таннином соединение оранжево-красного цвета, тантал — соединение желтого цвета. Шеллер подробно изучил взаимодействие ниобия и тантала с таннином и применил этот реактив для количественного определения рассматриваемых элементов [398, 1205, 1338, 1359, 1360, 1363, 1365, 1366, 1368, 1370, 1377, 1380, 1420]. Реакция ниобия и тантала с таннином не является стехиометрической. Образующиеся соединения непостоянного состава имеют аморфную структуру. Изучению условий осаждения ниобия и тантала таннином посвящено много работ [121, 759, 760, 834, 950, 993, 994, 1133, 1183, 1195, 1243, 1359, 1420, 1519]. Тантал осаждается таннином из оксалатного раствора при pH 3,7—4,0; ниобий при этом осаждается частично. Это различие используют для фракционного разделения ниобия и тантала [56]

(см. стр. 205). В присутствии комплексона III ниобий и тантал отделяют таннином от многих сопутствующих элементов [511, 587].

**8-Оксихинолин.** Ниобий количественно осаждается спиртовым раствором 8-оксихинолина в виде желтого кристаллического соединения из оксалатных растворов, нейтрализованных аммиаком по фенолфталеину и содержащих ацетат аммония [79, 866, 1016, 1063, 1143, 1267, 1385, 1429, 1519]. По данным Сю [1429—1432], 8-оксихинолилат ниобия, высушенный при 105°С, имеет состав  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 5,5\text{C}_9\text{H}_6\text{ON} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Берг [78] приписывает осадку 8-оксихинолината ниобия, высушенному на воздухе до постоянного веса, формулу  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 5,5\text{C}_9\text{H}_6\text{ON} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Алимарин [7] нашел, что 8-оксихинолилат ниобия, полученный по методу Сю, имеет формулу  $\text{NbO}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; кристаллизационная вода теряется при нагревании до 155°С. Наличие группы NbO, входящей в состав 8-оксихинолината ниобия, доказано спектроскопическими методами [828, 1268].

Коста и Дулар [1088] установили, что наилучшим способом выделения кристаллического осадка 8-оксихинолината ниобия постоянного состава  $\text{NbO}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ , пригодного для использования в качестве весовой формы, является осаждение из горячего щавелевокислого раствора (1M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), содержащего 10 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 100 мл раствора, при 50%-ном избытке реактива с последующим доведением мочевиной pH раствора до 7—8. При этом выпадает желто-зеленый крупнокристаллический осадок, устойчивый при нагревании до 250°С. Тредвелл с сотр. [1465] количественно выделял 8-оксихинолилат ниобия при pH 4,9—5,4. Значительный интерес представляет осаждение 8-оксихинолината ниобия из виннокислых растворов. При pH 4,3—6,5 8-оксихинолилат ниобия выделяется количественно, в то время как тантал остается в растворе и таким образом отделяется от ниобия [754]. 8-Оксихинолилат ниобия обладает важным свойством — способностью растворяться в органических растворителях (хлороформе, четыреххлористом углеводе, спиртах и т. д.), не смешивающихся с водой, и сравнительно просто может быть отделен путем экстракции от Ta, Si, Mo, W и Zr [15, 20]. Растворы соединения в органических растворителях окрашены в желтый цвет и могут быть использованы для фотометрического определения ниобия [1060]. Тантал с 8-оксихинолином образует зелено-желтый кристаллический осадок, состав которого зависит от условий осаждения: при осаждении бензольным раствором 8-оксихинолина из раствора пятихлористого тантала в бензоле образуется соединение состава  $\text{Ta}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_5 \cdot 5\text{HCl}$  [1437]. При осаждении из щавелевокислых растворов спиртовым раствором 8-оксихинолина выпадает желтый кристаллический осадок. По данным химического анализа, осадок, высушенный при 155°С, имеет состав  $\text{TaO}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ .

**Купферон.** Ниобий и тантал количественно осаждаются купфероном из виннокислых и щавелевокислых растворов в виде белых хлопьевидных осадков непостоянного состава [744, 865, 1271]. Количественное осаждение достигается в сернокислом и солянокислом растворах, содержащих 5—10% свободной кислоты, или 3,5—4,5 *N* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (HCl), 15—20-кратным избытком реактива при 5—10° С. При этом осаждаются и другие элементы: Fe, V, Zr, Ti, Sn и U (IV) [116, 193, 211, 917, 1463]. Из кислых растворов купфероном не осаждаются Al, P, Be, Mn (II), В, U (VI) и W, которые могут быть отделены таким образом от ниобия и тантала [512, 744]. В слабокислых растворах: (рН 4,5—6) в присутствии тартрат-ионов тантал не осаждается купфероном. Ниобий осаждается в слабощелочных и нейтральных растворах; титан осаждается как в щелочных, так и в кислых растворах. С повышением рН растворов осаждение купфероном уменьшается в следующем порядке: Ti > Nb > Ta. Последнее использовано для количественного отделения ниобия и тантала от титана и ниобия и титана от тантала [497, 1132, 1133]. В присутствии комплексона III в качестве маскирующего агента ниобий и тантал могут быть отделены при помощи купферона от всех мешающих элементов, за исключением U, Be и P [1132]. Купферонаты ниобия, тантала и титана легко растворяются в органических растворителях (хлороформе, четыреххлористом углеводе, изоамиловом спирте и др.) [21, 223, 626, 1004].

**N-Бензоилфенилгидроксиламин.** Аналог купферона, N-бензоилфенилгидроксиламин представляет значительный интерес как реактив для ниобия и тантала. Он образует с танталом трудно-растворимые соединения в тартратных растворах в интервале кислотности от 2*N* до рН 1,5, а с ниобием — при кислотности от 2*N* до рН 6,5. В интервале рН 3,5—6,5 происходит количественное разделение ниобия и тантала [1133]. Соединения растворяются в органических растворителях.

**Многоатомные фенолы.** Многоатомные фенолы и их производные образуют с ниобием в оксалатных растворах окрашенные растворимые внутрикомплексные соединения [321, 910, 1113, 1251, 1305, 1319, 1320]. В реакцию комплексообразования вступают не все полифенолы, а только те, которые имеют две и более гидроксильные группы в орто-положении (пирогаллол, пирокактхин, галловая кислота) [276]. Тантал, в отличие от ниобия, образует менее устойчивое внутрикомплексное соединение.

Бабко и Лукачина [63] изучили состав пирогалловых комплексов тантала и установили, что в щавелевокислой среде при рН 2,0—3,3 образуются тройные комплексы состава TaO : C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Pg = 1 : 1 : 1 при концентрации пирогаллола (Pg) 0,3 *M*. В присутствии избытка пирогаллола образуется тройной комплекс состава TaO : C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Pg = 1 : 1 : 2. В нейтральной и слабощелочной средах образуются бесцветные пирогалловые комплексы тантала состава

ва Ta : Pg = 1 : 2, не содержащие оксалат-ионов. Константы равновесия двойного и тройного комплексов равны  $6,7 \cdot 10^{-5}$  и  $3,95 \times 10^{-2}$  соответственно. Аналогичные комплексы образуются с пирокатехином [378]. При низких концентрациях пирогаллола в щелочном оксалатном растворе ниобий образует соединение состава Nb : Pg = 1 : 1 [1109], константа образования которого равна  $8,7 \cdot 10^2$ . Титан также образует с пирогаллолом устойчивое растворимое внутрикомплексное соединение, окрашенное в интенсивно красный цвет.

При подкислении минеральными кислотами щелочных растворов, содержащих пирогаллаты ниобия и тантала, или при обработке пиросульфатного плава пятиокисей водным раствором пирогаллола ниобий и тантал количественно выделяются в виде хлопьевидных осадков коричнево-красного (Nb) и лимонно-желтого (Ta) цвета; другие элементы (Ti, Zr, Fe, Al и т. д.) остаются в растворе и количественно отделяются таким образом от ниобия и тантала [46, 47, 544, 1367]. В присутствии винной и лимонной кислот ниобий и тантал пирогаллолом не осаждаются. В щавелевокислой среде, содержащей минеральную кислоту, тантал с пирогаллолом образует окрашенное в желто-оранжевый цвет соединение, тогда как соединение ниобия остается бесцветным. В щелочной среде, наоборот, окраска соединения тантала исчезает и появляется оранжевая окраска пирогаллата ниобия. Это свойство используется для фотометрического определения ниобия и тантала при их совместном присутствии (см. стр. 76) [3, 202, 319, 320, 321, 503, 504, 864, 1031, 1034].

Для фотометрического определения Nb и Ta в различных природных и технических объектах нашли также применение гидрохинон, пирокатехин и другие многоатомные фенолы [947, 1034, 1255, 1280].

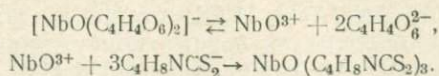
**Фениларсоновая кислота.** В сильно солянокислом, сернокислом и азотнокислом растворах, содержащих щавелевую, винную, лимонную, салициловую и другие оксикарбоновые кислоты, фениларсоновая кислота осаждает ниобий и тантал в виде белых хлопьевидных осадков, растворимых в горячих концентрированных  $H_2SO_4$  и  $H_3PO_4$ ,  $NH_4OH$ ,  $H_2O_2$ , ацетоне и этаноле. Аналогичные соединения в виннокислой среде в присутствии 2N HCl образуют Zr, Hf и Sn (IV). Малые количества Ti (IV) не осаждаются, так как фениларсонат титана частично растворим в горячей 2—3N HCl [44, 48]. Осадки, образуемые ниобием и танталом, не являются солями фениларсоновой кислоты, а представляют собой малорастворимые комплексные кислоты следующего состава:  $H[MeO_2(C_6H_5AsO_3)]$  [46]. Ионы водорода в этой комплексной кислоте могут замещаться на ионы металлов. Соли щелочных металлов (Na и K) комплексной кислоты растворяются в воде и частично подвергаются гидролизу. Аммиаки меди, кадмия, цинка, кобальта и никеля образуют с  $H[MeO_2(C_6H_5AsO_3)]$

труднорастворимые хлопьевидные осадки. В присутствии ионов F-ниобий и тантал осаждаются феноларсоновой кислотой, а в растворах H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> осаждаются только тантал.

Фениларсоновая кислота используется как селективный реактив для определения ниобия при анализе минералов, горных пород и сплавов, содержащих Nb, Ta, Ti, Zr и Sn [45, 47, 909, 1071, 1075, 1133, 1136, 1303, 1445, 1488]. Известен также [871] метод разделения ниобия и тантала при помощи пропиларсоновой кислоты [871].

**Производные дитиокарбаминовой кислоты.** Некоторые производные дитиокарбаминовой кислоты образуют с Nb (V) труднорастворимые соединения постоянного состава [165, 166, 197, 654, 666, 679, 769, 841, 930, 1039, 1145, 1146, 1147, 1148, 1149, 1228, 1508, 1552]. Подробно изучено [165, 197, 1552] взаимодействие пирролидиндитиокарбамината аммония (NH<sub>4</sub>ПДТК), пиперидиндитиокарбамината натрия (NaПрДТК), фенилгидразиндитиокарбамината аммония (NH<sub>4</sub>ФДТК) и диэтилдитиокарбамината натрия (NaДДТК) с ниобием в виннокислых, шавелевокислых и лимоннокислых растворах в широком интервале концентрации водородных ионов. Установлено, что ниобий количественно осаждается из шавелевокислых и виннокислых растворов при pH 4—5 и из 10 N HCl двумя реактивами — NH<sub>4</sub>ПДТК и NaПрДТК. Пирролидиндитиокарбаминат ниобия, образующийся в слабокислой среде при pH 5, представляет собой осадок серовато-белого цвета, при осаждении из солянокислой среды соединение имеет кирпично-красный цвет. Оба эти соединения не растворимы в воде, этаноле, HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и хорошо растворяются в хлороформе, четыреххлористом углероде и других органических растворителях.

Соединения, полученные в слабокислой среде и в 9 N HCl, различаются не только по цвету, но и по химическому составу. Элементарный анализ пирролидиндитиокарбамината ниобия, полученного при pH 5, показал, что отношение Nb : ПДТК = 1 : 3. Реакцию образования соединения можно представить уравнениями



По строению NbПДТК представляет собой внутрикомплексное соединение, в котором вокруг центрального иона координируется три карбаминат-иона; связь осуществляется через серу. Важную роль в образовании молекулы играет аминный азот карбамината, который образует координационную связь с ниобием; при этом получают три 4-членных цикла, что придает молекуле устойчивость в водных растворах. NbПДТК, образующийся в 9 N HCl, отличается не только процентным содержанием C, S и Nb, но и содержит значительные количества Cl (~35%).

Таблица 4

## Органические реактивы, используемые для осаждения ниобия и тантала

Реактив	Характеристика реакции		Литература
	Nb	Ta	
Танин (пентади-галлоглюкоза)	Осаждается из щавелевокислых растворов при pH 4,5 в виде оранжевого осадка	Осаждается из щавелевокислых растворов при pH 4 в виде желтого осадка	[398, 1205, 1338, 1359, 1363, 1365, 1368, 1370, 1377, 1380, 1420]
7,8-Диокси-4-метилкумарин	Осаждается из щавелево- и виннокислых растворов в присутствии пирокатехина	Осаждается аналогично ниобию	[1257]
Купферон (аммонийная соль нитрозофенилгидроксиламина)	Осаждается из растворов органических оксикислот в присутствии 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Осаждается аналогично ниобию в присутствии 3,5—4,5 N HCl или H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[21, 116, 193, 211, 223, 917, 1463]
N-Бензоилфенилгидроксиламин (БФГА)	В виннокислой среде при pH 3,5—6,5 образуется белый аморфный осадок	В виннокислых растворах при кислотности pH 1,5 ÷ 2 N выпадает белый осадок	[35, 224, 496, 1134, 1221]
N-Циннамоилфенилгидроксиламин	В виннокислой или щавелевокислой среде при pH 7,5 и в растворах < 10%-ной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> образуется труднорастворимое соединение	То же, что ниобий в присутствии 2,5—10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (по объему)	[1138]
Фениларсоновая кислота	В виннокислой, лимоннокислой и щавелевокислой средах в присутствии 0,3—3 N HCl выпадает белый хлопьевидный осадок	Осаждается аналогично ниобию	[44, 45, 47, 48, 909, 1071, 1075, 1133, 1136, 1303, 1445, 1448]
n-Пропиларсоновая кислота	—	Осаждается из оксалатных растворов в присутствии 5% (по объему) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[871]
Хлорид тетрафениларсония	Не реагирует в условиях, указанных для Ta	C TaF <sub>7</sub> <sup>2-</sup> образует соединение в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (до 10 N) или HCl (до 1 N) в присутствии оксалата. Соединение растворяется в CHCl <sub>3</sub>	[31]

Таблица 4 (продолжение)

Реактив	Характеристика реакции		Литература
	Nb	Ta	
Диэтилдитиокарбаминат натрия	В виннокислой среде при pH 2—5 образуется соединение белого цвета	—	[166, 629, 654]
Пирролидиндитиокарбаминат аммония	Образуется трудно-растворимое соединение белого цвета в виннокислом и щавелевокислом растворах при pH 3,5—5, а также в 9—10 N HCl	—	[165—167, 197, 1150]
Пиперидиндитиокарбаминат натрия	Образуется соединение белого цвета в винно- и щавелевокислом растворе при pH 3,5—5, а также в 9—10 N HCl	Не реагирует	[165—167, 197]
2-Теноилтрифтор-ацетон (ТТА)	Экстрагируется из растворов HNO <sub>3</sub> и H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,5 M раствором реактива в кислоте		[1214]
Бензогидроксамовая кислота	Осаждается, начиная с pH 4,9 и выше	Осаждается при pH 6,4 и из 10 %-ной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (по объему)	[1128]
Салицилгидроксамовая кислота	В присутствии тартратов осаждается, при pH 6,4 и из растворов < 10 %-ной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (по объему)	То же, что Nb	[17, 1128, 1129, 1137, 1142]
Фенилацетилгидроксамовая кислота	Не осаждается из оксалатных растворов при pH 4,5—6,2	Осаждается из оксалатных растворов при pH 4,5—6,2	[1128, 1129, 1138]
Циннамилгидроксамовая кислота	Осаждается в присутствии оксалата при pH 6,5, в присутствии тартрата при pH 8 ÷ 5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (по объему); в присутствии цитратов при pH 2,8 ÷ 5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (по объему)	Осаждается аналогично ниобию	[1138]

Таблица 4 (продолжение)

Реактив	Характеристика реакции		Литература
	Nb	Ta	
Хиннальдингидро- ксамовая кислота	Осаждается при pH 5 в присутствии оксалатов, тартратов, цитратов и комплексона III	Осаждается аналогично ниобию	[1130]
<i>l</i> -Метоксибензотио- гидроксамовая кислота	Образуется осадок желтого цвета, экстрагирующийся хлороформом из 10 N HCl		[1688, 1705]
Пирогаллол	Образуется коричнево-красный осадок при обработке пиросульфатного плава водным раствором пирагаллола	Образуется лимонно-желтый осадок в аналогичных условиях	[461]
Галловая кислота	Осаждается из щавелево- и виннокислых растворов при pH 5—6	Осаждается аналогично ниобию	[857]
1,2-Диоксинафта- лин	Образует соединение коричневого цвета	Не реагирует	[7]
Уротропин + пи- рогаллол	Осаждается из оксалатных растворов в виде оранжевого соединения	Осаждается в виде желтого соединения	[7, 8]
Морин (3,5,7,2',4'- пентаоксифлаво- н)	Образует интенсивно-красный осадок в 20—25 %-ной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Образуется оранжево-красный осадок в аналогичных условиях	[1092, 1454, 1457]
Кверцетин (3,5,7, 3,4-пентаоксифла- во- н)	В солянокислой среде не реагирует	Реагирует в солянокислой среде, образуя окрашенное соединение, растворяющееся в спирте	[1280]
8-Оксихинолин	В виннокислом растворе при pH 6—6,5 образуется желтый кристаллический осадок	—	[7, 754, 755, 866, 1088, 1385, 1429]
5,7-Дихлор-8-окси- хинолин	Образует соединение, экстрагирующееся органическими растворителями при pH 10	—	[796]

Таблица 4 (окончание)

Реактив	Характеристика реакции		Литература
	№	Та	
Бензолселениновая кислота (аммонийная соль)	Осаждается из 0,5%-ного лимоннокислого раствора в присутствии 1 N HCl	Осаждается из 1%-ного лимоннокислого раствора в присутствии 1 N HCl	[11, 14, 40]
Нафталинселениновая кислота (аммонийная соль)	То же	То же	[11, 14, 40]
Салициловая кислота (аммонийная соль)	При pH 4—6 осаждается в виде кристаллического осадка коричневого цвета	—	[596]
Сульфосалициловая кислота (аммонийная соль)	То же		[596]
Акридин (дибензопиридин)	В 10%-ном виннокислом растворе не реагирует	В виннокислом растворе осаждается в виде желто-зеленого соединения	[170, 383]
	В оксалатном растворе, содержащем 2 N HCl и NH <sub>4</sub> SCN, образуется труднорастворимое соединение	Осаждается аналогично ниобию	[1479]
β-Нафтохинолин	Образуется труднорастворимое соединение в 1,5%-ной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (по объему), содержащей H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Осаждается из 3,5%-ного сернокислого раствора	[703, 704]
Ферродипиридил	С ионами NbOF <sub>5</sub> <sup>2-</sup> образует растворимое соединение	С ионами TaF <sub>7</sub> <sup>2-</sup> образует темно-красные кристаллы	[7, 434, 435]
Феррофенантролин (ферроин)	Реакция малочувствительна	С ионами TaF <sub>7</sub> <sup>2-</sup> образует темно-красные кристаллы	[434, 689, 925, 926]
Метафосфол	Образуется осадок в 0,1 N HCl		[1606]

Пирролидинтиокарбаминат аммония образует труднорастворимые соединения со многими металлами, однако большую роль при этом играет рН среды. В сильноокислой среде, например, можно провести отделение ниобия от большинства элементов периодической системы, в том числе от U (VI). Примечательно то, что Ta, Ti, Zr и W не реагируют с  $\text{NH}_4\text{ПДТК}$  и легко отделяются от Nb как методом осаждения, так и методом экстракции.

**Амины.** Гидратированная пятиокись ниобия растворяется при нагревании в водных растворах алифатических аминов; эта растворимость уменьшается с ростом рК амина и доходит до нуля в аммиаке и пиридине.  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  в 1000 раз менее растворима в аминах, но в присутствии  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  растворимость ее заметно увеличивается [886]. Соединение ниобия с высокомолекулярными аминами экстрагируется из солянокислых растворов органическими растворителями (см. стр. 141).

Кроме описанных выше реактивов в аналитической химии ниобия и тантала в настоящее время используется большое число других органических реагентов [981, 1674] (табл. 4).

#### ПЯТИОКСИ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

При постепенной дегидратации  $\text{Me}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  образуются аморфные пятиокиси ниобия и тантала  $\text{Me}_2\text{O}_5$ ; с повышением температуры до 400—450° С наступает полное обезвоживание и наблюдается переход  $\text{Me}_2\text{O}_5$  в кристаллическое состояние [7, 370, 385, 386, 566, 567, 968, 1018, 1076, 1095, 1144, 1237, 1392]. По внешнему виду пятиокиси ниобия и тантала — порошки белого цвета; пятиокись ниобия в горячем состоянии имеет лимонно-желтый цвет. Плотность пятиокиси ниобия — 4,55 г/см<sup>3</sup>, плотность пятиокиси тантала — 8,71 г/см<sup>3</sup>. Большое различие плотностей окислов позволяет ориентировочно определять графическим способом (рис. 4) процентный состав смеси по изменению плотности [323, 392]. Аморфные пятиокиси ниобия и тантала являются полимерными соединениями  $(\text{Me}_2\text{O}_5)_n$ ; связь Me—O отличается высокой прочностью, что обуславливает невысокую реакционную способность окислов при обычной температуре. Пятиокись ниобия легче вступает в реакцию, чем пятиокись тантала. Оба окисла носят амфотерный характер: с галогенами образуют соединения типа  $\text{MeX}_5$  или  $\text{MeO}_m\text{X}_n$ , со щелочами или карбонатами щелочных металлов — соли ниобиевой и танталовой кислот. Выделенные и прокаленные пятиокиси образуют изоморфные смеси или твердые растворы; этим объясняется различие в свойствах отдельных окислов от их смеси, выделенной химическим путем.

Пятиокиси ниобия и тантала практически мало растворяются в минеральных кислотах ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ) [7]. При

нагревании с 40%-ной HF пятиокиси медленно растворяются с образованием комплексных фторидов; более энергичное воздействие оказывает смесь HF и  $H_2SO_4$ . Пятиокись ниобия в отличие от пятиокиси тантала растворяется при нагревании в смеси равных частей конц.  $H_2SO_4$  и  $(NH_4)_2SO_4$  или хлорокиси селена. Пятиокиси, а также природные соединения ниобия и тантала могут быть переведены в раствор сплавлением. В качестве плавней чаще всего используют бисульфаты и пиросульфаты щелочных металлов, щелочи, карбонаты щелочных металлов,

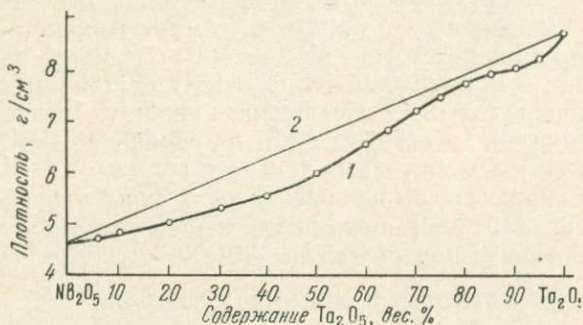


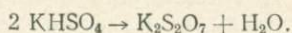
Рис. 4. Изменение плотности смеси окислов  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$  в зависимости от состава [557]

1 — экспериментальные данные; 2 — расчетные данные

перекиси и т. д. [7, 1065, 1277, 1368, 1389, 1390, 1436]. Сплавление с бисульфатами или пиросульфатами имеет преимущество перед сплавлением со щелочами, так как при обработке плава разбавленной серной кислотой большинство металлов переходит в раствор, в то время как ниобий и тантал выделяются в осадок в виде труднорастворимых продуктов гидролиза. Кварц, касситерит и силикаты остаются в нерастворенном остатке и могут быть отделены от ниобия и тантала путем обработки плава винной, лимонной или щавелевой кислотой. При щелочном сплавлении все эти соединения разлагаются, переходят в раствор и сопровождают ниобий и тантал в ходе анализа, тем самым усложняя последний [1390]. Более энергичным плавнем является пиросульфат калия; полное разложение пятиокисей достигается при  $650-800^\circ C$  в присутствии 8—10-кратного количества пиросульфата. Пятиокись тантала, прокаленная при высокой температуре, сплавляется с пиросульфатом калия с трудом; в присутствии же ниобия или титана сплавление идет значительно легче.

Пиросульфат натрия действует менее энергично, так как разлагается при более низкой температуре, не достаточной для разложения пятиокисей; в тех случаях, когда анализируемый материал содержит много редкоземельных элементов, рекомендуется вести сплавление с пиросульфатом натрия: двойные

натриевые сульфаты этих элементов более растворимы в воде. Применение бисульфатов в качестве плавней менее удобно из-за сильного вспучивания плава в результате выделения воды по реакции



Сплавление следует проводить не в платиновом, а в кварцевом или фарфоровом тигле. В платиновом тигле расплавленная масса легко вспучивается, что может привести к механическим потерям, кроме того, плав загрязняется платиной. При сплавлении в кварцевом или фарфоровом тигле плав не так легко вспучивается, а сами тигли мало изменяются в весе. По данным Шеллера [46, 1363], бывший долгое время в употреблении кварцевый тигель после 32 сплавлений потерял в весе 0,0051 г (т. е. на одно сплавление в среднем — 0,16 мг), фарфоровый тигель за пять сплавлений теряет в весе 2—3 мг. Пиросульфатные плавы ниобия и тантала переводят в раствор при помощи  $\alpha$ -оксикарбоновых кислот или их аммонийных солей.

#### ГАЛОГЕНИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Пятиокиси ниобия и тантала, а также их искусственные и природные соединения реагируют при высокой температуре с галогенами и их производными с образованием пента- и оксигалогенидов [193, 407, 451, 460, 461, 465, 473, 556, 579, 591, 660, 682—684, 717, 742, 745, 792, 802, 804, 821, 822, 835, 913, 1026, 1029, 1046, 1075, 1115, 1116, 1206, 1306, 1307, 1325, 1346, 1391, 1427, 1434, 1512, 1549]. Некоторые данные о физических свойствах галогенидов ниобия и тантала приведены в табл. 5.

Таблица 5

Физические свойства галогенидов ниобия и тантала

Галогенид	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Внешний вид	Литература
TaF <sub>5</sub>	91,5	229,2	Бесцветные кристаллы	[556, 884]
NbF <sub>5</sub>	80,0	234,9	Бесцветные моноклинные призм	[556]
TaCl <sub>5</sub>	220,0	239,3	Белые или желтые кристаллы	[465]
NbCl <sub>5</sub>	209,5	254	Желтые кристаллы	[465]
TaBr <sub>5</sub>	280,0	348,8+0,1	Желто-оранжевые кристаллы	[718]
NbBr <sub>5</sub>	265,5	361,6+0,1	Красный порошок	[718]
TaJ <sub>5</sub>	496	543	Черные кристаллы	[718]
NbJ <sub>5</sub>	320	347	Золотисто-желтые кристаллы	[975, 1306]

Химические свойства галогенидов ниобия и тантала описаны в работах [459, 682, 831, 840, 875, 901, 957, 1515, 1549]. В химической технологии при переработке минералов и руд применяется метод хлорирования. Хлориды ниобия и тантала могут иметь также некоторое значение в аналитической химии (отделение ниобия и титана от других элементов, получение чистых препаратов и т. п.) [131, 156—158, 279, 311, 405, 407—409, 458, 459, 479, 487, 592, 900, 915, 989]. Пятиокись ниобия заметно реагирует с хлором при 800—850° С [586, 1087], пятиокись тантала вступает в реакцию с хлором при более высокой температуре (1200° С). Значительно легче протекает реакция хлорирования пятиокисей, смешанных с углем. В качестве хлорирующих агентов часто применяют соединения хлора (CCl<sub>4</sub>, S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, октахлорпропан и др.) [237, 417, 581, 587, 631, 762, 763, 768, 809, 810, 819, 911, 931, 970, 973, 1007, 1023, 1025, 1077, 1078, 1087, 1166, 1167, 1247, 1317, 1323, 1327, 1344, 1350, 1401, 1402, 1404]. При хлорировании пятиокисей ниобия и тантала парами четыреххлористого углерода реакция идет соответственно при 200—225 и 270° С. У безводных хлоридов ниобия, тантала и других элементов IV, V и VI групп периодической системы значительно различаются температуры кипения (табл. 6) [454, 487, 488, 726, 1285, 1349].

Таблица 6

Температуры кипения (в °С) безводных хлоридов различных элементов

Хлориды элементов IV группы	Температура кипения, °С	Хлориды элементов V группы	Температура кипения, °С	Хлориды элементов VI группы	Температура кипения, °С
SiCl <sub>4</sub>	57	VCl <sub>4</sub>	164	SeCl <sub>4</sub>	(Не устойчив)
TiCl <sub>4</sub>	136	AsCl <sub>3</sub>	122	MoCl <sub>5</sub>	268
GeCl <sub>4</sub>	84	NbCl <sub>5</sub>	243	TeCl <sub>4</sub>	394
ZrCl <sub>4</sub>	331	SbCl <sub>5</sub>	172	TeCl <sub>2</sub>	322
SnCl <sub>4</sub>	113	SbCl <sub>3</sub>	219	WCl <sub>6</sub>	337
HfCl <sub>4</sub>	317	TaCl <sub>5</sub>	234	WCl <sub>5</sub>	276
PbCl <sub>4</sub>	(Разлагается до PbCl <sub>2</sub> )	BiCl <sub>3</sub>	441	UCl <sub>6</sub>	(Сублимируется при 50° С)
ThCl <sub>4</sub>	922			UCl <sub>4</sub>	Очень высокая
FeCl <sub>3</sub>	319				

На этом основан дистилляционный метод отделения Ti, Sn, Si, Ge, V, As, Sb и U от Nb, Ta, Zr и W. В аналитической химии ниобия и тантала метод дистилляции не нашел распространения, за исключением некоторых специальных случаев [734, 763, 781, 931, 964, 970, 1007, 1023, 1025, 1167, 1184, 1308, 1323, 1326, 1343, 1344]. Галогениды ниобия и тантала образуются также при про-

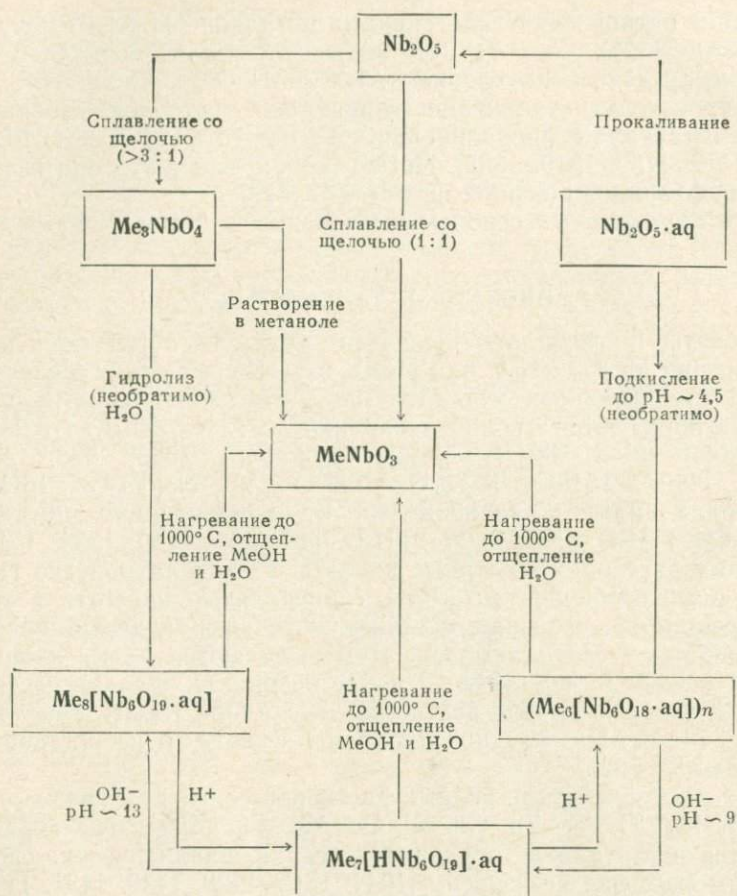
каливании пятиокисей с галогенидами металлов (Ti, Al, Fe и т. д.) [631, 820, 1328]. Это может вызывать значительные потери особенно легколетучих хлоридов:  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{NbOCl}_3$ ,  $\text{TaCl}_5$ . Потери могут происходить также при упаривании растворов фторидов ниобия и тантала и прокаливании сухого остатка [464, 964, 1048, 1111, 1112, 1159, 1310, 1335]. Потерь можно избежать при выпаривании фторидов с серной кислотой [7, 122].

$\text{TaF}_5$  образует с ксеноном соединение состава  $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{TaF}_5$  [1590].

### НИОБАТЫ И ТАНТАЛАТЫ

Ниобаты и танталаты щелочных металлов образуются при растворении  $\text{Me}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Me}_2\text{O}_5$  в растворах едких щелочей, карбонатов щелочных металлов или путем сплавления. В растворах образуются соли изополиокислот:  $\text{Na}_{14}\text{Nb}_{12}\text{O}_{37} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  (7:6-соль) и  $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$  (4:3-соль) [528, 588, 735, 1428, 1496, 1518],  $\text{K}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (4:3-соли) или, в зависимости от концентрации щелочи,  $\text{Na}_7\text{Ta}_5\text{O}_{16} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_3\text{TaO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  [582, 583, 1250, 1338, 1549]. В водных растворах щелочные ниобаты и танталаты легко гидролизуются, особенно танталаты. Минеральные кислоты, в том числе сернистая, угольная, а также уксусная, разлагают щелочные ниобаты и танталаты, при этом выделяются белые хлопьевидные осадки  $\text{Me}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Ниобат натрия (7:6-соль) растворяется в воде, но трудно растворим в растворе  $\text{NaOH}$ , танталат натрия (4:3-соль) трудно растворим в воде и не растворим в щелочи [7, 582].

При взаимодействии водных растворов солей различных элементов (Hg, Tl, Ag, Zn, Cd, Ni, Co, Mn, Cu, Mg) с растворами ниобатов и танталатов образуются осадки, аналитические свойства которых еще не изучены [1044, 1315, 1428, 1430, 1431, 1433, 1494]. Ниобаты и танталаты щелочных металлов могут быть получены сплавлением пятиокисей со щелочами [236, 263, 327, 333, 362, 363, 366, 367, 369, 526, 584, 585, 733, 1042, 1315, 1456] или с карбонатами щелочных металлов [95, 138, 355, 356, 527, 736, 748, 861, 1019, 1164, 1165, 1188, 1286, 1299—1301, 1315, 1329, 1338, 1397, 1428, 1438, 1477]. По данным Спицына и Лапицкого [355, 527], при сплавлении пятиокиси ниобия с избытком  $\text{NaOH}$  образуется соединение состава  $\text{Na}_5\text{NbO}_5$ . Сплавлением с избытком карбонатов натрия и калия получены наряду с солями с высоким содержанием щелочных элементов и метасоли. В воде эти соли гидролизуются с образованием 7:6-соли ниобия и 3:4-соли тантала. Яндер и Эртель [1043] считают, что при сплавлении пятиокиси ниобия с избытком щелочей и карбонатов щелочных металлов образуются ортониобаты  $\text{Me}_3\text{NbO}_4$ , которые подвергаются гидролизу в водных растворах, превращаясь в изополиниобаты различного состава по приводимой ниже схеме.



Метод щелочного сплавления, а также различные свойства ниобатов и танталатов щелочных металлов нашли применение в аналитической химии для разложения руд и минералов, ацидиметрического определения ниобия и тантала при совместном присутствии, разделения их и отделения от сопутствующих элементов [813а, 908, 1044, 1118, 1494].

Пятиокиси ниобия и тантала при высоких температурах реагируют с окислами и солями металлов II, III, IV и V аналитических групп с образованием ниобатов и танталатов этих металлов различного состава как безводных, так и кристаллогидратов [333, 1051, 1433, 1596, 1626, 1612]. Формулы их выведены на основе данных химических анализов. Классификация искусственных ниобатов и танталатов может быть представлена посредством соотношения количества основного окисла к пятиокиси ниобия

## Ниобаты и танталаты

Ниобаты	Литература	Танталаты	Литература
К р и с т а л л о г и д р а т ы			
Метасоли состава 1:1		Метасоли состава 1:1	
$R_2O \cdot Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ (R — K, Na, Ag; $n = 2; 6$ )	[736, 1315]	Не описаны	
$RONb_2O_5 \cdot nH_2O$ (R — Cu, Sr, Mg, Hg, Cd; $n = 2;$ 3; 3,5; 4; 7)	[736, 1315, 1518]  [325, 371]		
Соли состава 7:6		Соли состава 7:6	
$7R_2O \cdot 6Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ (R — — K, Na, Li, Cs; $n = 26;$ 27; 30; 32)	[736, 1428] [221, 358, 361, 525, 529, 736, 1042, 1044, 1045, 1188, 1315, 1403, 1428, 1432]	$7Cs_2O \cdot 6Ta_2O_5 \cdot 38H_2O$	[736]
$7RO \cdot 6Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ (R — Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Zn; $n = 18; 22; 25;$ 26; 33; 36; 44)			
Соли состава 4:3		Соли состава 4:3	
$4R_2O \cdot 3Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ (R — K, Rb, Cs; $n = 14;$ 16)	[736, 1159] [542, 544]	$4R_2O \cdot 3Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ (R — K, Na; $n = 16$ )	[361, 463, 525, 1157, 1311, 1442]
Соли других типов		Соли других типов	
$8K_2O \cdot 7Nb_2O_5 \cdot 32H_2O$	[1158]	$7R_2O \cdot 5Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ (R — Li, Na, K; $n = 22;$ 24; 40)	[1045]
Безводные соли			
Метасоли состава 1:1		Метасоли состава 1:1	
$R_2O \cdot Nb_2O_5$ (R — Li, Na, K, Rb, Cs)	[355, 527, 1302, 1414]	$R_2O \cdot Ta_2O_5$ (R — Li, Na, K, Rb, Cs)	[527, 1286]
$RO \cdot Nb_2O_5$ (R — Be, Mg, Cd, Sr, Ba, Pb, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Cd)	[322, 359, 365, 525, 778, 1100, 1172]	$RO \cdot Ta_2O_5$ (R — Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Mn, Fe, Co, Ni, Zn)	[221, 222, 525, 778, 787]
Пиронниобаты		Пиротанталаты	
$2CaO \cdot Nb_2O_5$	[1017, 1050, 1100]	$2RO \cdot Ta_2O_5$ (R — Ca, Sr, Ba)	[1017, 1044]
Ортонниобаты		Ортоганталаты	
$3Li_2O \cdot Nb_2O_5; 3Na_2O \cdot$ $\cdot Nb_2O_5$	[317]		

Таблица 7 (окончание)

Ниобаты	Литература	Танталаты	Литература
$3\text{MgO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ $\text{R}_2\text{O}_3 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ (R — Fe, Bi)	[350, 727, 778, 1049, 1050, 1521]	$3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ $\text{R}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ (R — Fe, Bi, Sb)	[727, 778, 862, 1049]
$\text{CeNbO}_4$ ; $\text{PrNbO}_4$ , $\text{NdNbO}_4$	[1406]		
Соли других типов		Соли других типов	
$4\text{RO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ (R — Ca, Sr, Ba)	[1044, 1049, 1100]	$4\text{RO} \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ (R — Mg, Ca, Ba, Sr)	[1044, 1049]
$\text{ThO}_2 \cdot 16\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; $\text{ZrO}_2 \cdot$ $5\text{Nb}_2\text{O}_5$			
$5\text{CaO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ ; $3\text{MnO} \cdot$ $5\text{Nb}_2\text{O}_5$			

или тантала [355]. В табл. 7 приведены типы различных искусственных ниобатов и танталатов.

Ниобаты и танталаты, за исключением солей калия и натрия, изучены мало и не используются в аналитической химии.

В литературе описаны соединения ниобия в низших степенях окисления, так называемые ниобиевые бронзы:  $\text{Li}_2\text{NbO}_3 \cdot \text{Na}_4\text{Nb}_3\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaNbO}_3$ ,  $\text{SrNbO}_3$ ,  $\text{BaNbO}_3$  [334], а также соединения ниобиевой кислоты с гидроокисями редкоземельных элементов [404].

#### ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

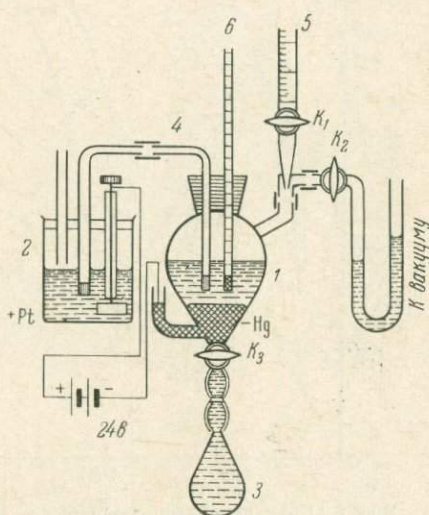
Пятивалентный тантал в отличие от ниобия не восстанавливается в водных растворах кислот и щелочей цинком, алюминием, кадмием и другими металлами. Пятиокись тантала не восстанавливается газообразным  $\text{H}_2$  при высокой температуре. Частичное восстановление до  $\text{Ta}_2\text{O}_4$  происходит при нагревании с углеродом до  $1700^\circ\text{C}$  [428, 429, 430, 747, 955]. Окислы тантала низших степеней окисления ( $\text{TaO}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_3$ ) были получены при нагревании  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  в электрической угольной печи при высокой температуре [1324]. Пятиокись ниобия сравнительно легко восстанавливается многими восстановителями: водородом, углеродом, окисью углерода и др. [125, 357, 691, 859, 906, 914, 950, 1234, 1327, 1423, 1428, 1435]. В атмосфере водорода при  $800\text{--}1000^\circ\text{C}$  образуется  $\text{Nb}_2\text{O}_4$ . Метод восстановления в токе водорода может быть рекомендован для обнаружения примеси ниобия в тантале в отсутствие примесей других металлов [403, 580, 1093, 1174, 1327].

**Восстановление ниобия в растворах.** В щелочных растворах ниобий восстанавливается электролитическим путем до металла.

Так, Изгарышев и Преде [256] выделяли ниобий из щелочного раствора пиросульфатного плава на медном катоде. Ниобий также выделяется на медном катоде из насыщенного раствора карбоната натрия, нагретого до  $103^{\circ}\text{C}$  [1272]. Тантал при этом не восстанавливается. Восстановление Nb (V) в растворах до низших степеней окисления, главным образом до Nb (III), может быть достигнуто различными восстановителями: металлическими Zn, Al, Cd и Sn или амальгамами в кислых растворах [313, 314,

Рис. 5. Редуктор для электровосстановления ниобия [1456]

1 — сосуд для исследуемого раствора; 2 — анодный сосуд; 3 — сосуд с 26%-ной (по объему)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 4 — электролитический мостик; 5 — бюретка с титрованным раствором Ce (IV); 6 — термометр;  $K_1$  —  $K_3$  — краны



771, 850, 958, 966, 1023, 1079, 1093, 1105, 1112, 1114, 1174, 1175, 1182, 1242, 1246, 1259, 1273, 1347, 1385, 1390, 1424], а также электролитическим путем на ртутном или других катодах [520, 670, 842, 934, 949, 950, 951, 966, 1065, 1247]. Тредвелл и сотр. [1465, 1466] предложили метод восстановления Nb (V) в сернокислой среде на свинцовом амальгамированном катоде. Томичек и Спурни [1456] восстанавливали Nb (V) на ртутном катоде (рис. 5) и титровали Nb (III) окислителями. Внешним признаком восстановления Nb (V) служит появление окраски (синей, темно-синей, темно-зеленой, коричнево-красной), цвет которой зависит от способа восстановления и кислотности среды [7, 185, 313, 314, 842, 849, 1065, 1247]. Эти растворы имеют различные спектры поглощения (рис. 6) [842]. Восстановление Nb (V) до Nb (III) идет с большим трудом, и, как правило, получается смесь различных восстановленных форм. В растворах, содержащих на 100 мл раствора 15—20 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 30—40 мл  $\text{HCl}$ , средняя степень восстановления в кадмиевом редукторе 3,04—3,02 [314, 319].

О структуре и свойствах ионов ниобия низших степеней окисления определенные данные отсутствуют. Известно, что Nb(III) реагирует с рядом реактивов, подобно Ti(III) и V(III). Например, с оксиантрахинонами (ализарином, хинализарином) образуются «лаки», с сульфатами щелочных металлов — двойные соли

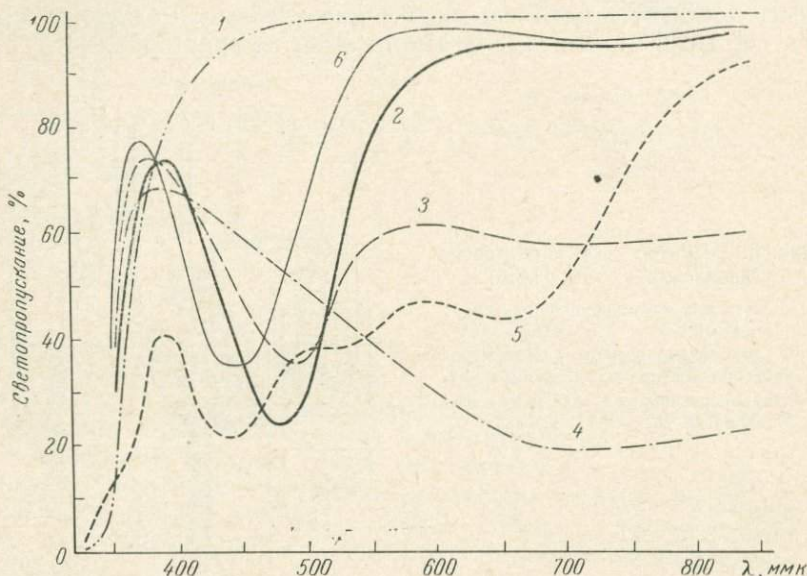


Рис. 6. Спектры светопоглощения солянокислых растворов ниобия [842]

Концентрация ниобия  $5 \cdot 10^{-3}$  M. 1 — раствор Nb(V) в конц. HCl; 2 — раствор Nb(IV) в 13 N HCl; 3 — раствор Nb(IV) в 10 N HCl; 4 — раствор Nb(IV) в 8 N HCl; 5 — раствор Nb(III) в конц. HCl; 6 — раствор Nb(II) в 10 N HCl

типа квасцов [465 — 467]. Какотелин образует с восстановленными формами ниобия соединения фиолетового цвета [19, 746]. В достаточно концентрированных растворах HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> образуются комплексные анионы  $[\text{NbCl}_6]^{3-}$  и  $[\text{Nb}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$ . Продукты восстановления ниобия легко окисляются, даже кислородом воздуха, до Nb(V). Восстановленную форму используют для оксидиметрического определения ниобия и для отделения его от титана методом дифференциального гидролиза [284, 599].

**Полярографическое восстановление ниобия.** Полярографическое восстановление ниобия изучали многие исследователи в различных условиях. Полярографическая волна Nb(V) получается в разбавленной HNO<sub>3</sub> [518, 593, 594, 844, 860, 1527] (рис. 7), в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [190, 324, 330, 332, 335], в HCl [842, 844], в фосфорных кислотах [342а, 343, 345, 1061], а также в растворах щавелевой,

## Полярографическое восстановление ниобия в различных средах

Электролит	Реакция	$E_{1/2}$	Литература
0,01—0,12 М HNO <sub>3</sub>	Nb(V)→Nb(III) (катодная волна)	-0,86	[1527]
0,06 М HNO <sub>3</sub>		-0,84	[533, 534]
0,9 М HNO <sub>3</sub>		-0,76	[593, 594]
0,12 М HNO <sub>3</sub>		-1,2	[860]
HNO <sub>3</sub> (рН 1,5)		-0,84	[844]
9—12 М HCl	Nb(V) → Nb(IV)	-0,46	[833]
		-0,67	
11 М HCl + 20% этилен-гликоля		-0,39	[844, 1475]
		-0,54	
10 М HCl, содержащая цитрат калия		-0,28	[424]
12 М HCl		-0,26	[893]
		-0,4	[845]
		-0,45	[843, 879]
70%-ная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		-1,05	[331, 800, 833, 834]
		-1,07	
Смесь 32% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + +45% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 23% H <sub>2</sub> O		-0,95	[32], 332, 1061]
23 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		-0,63	[190]
75%-ная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		-0,66	[800]
20 М H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		-0,86 отн. Hg-дна	[342а, 343, 1603]
0,3 М раствор цитрата калия (рН 6,8)		-1,73'	[878]
2 М лимонная кислота (рН 1,0)		-0,86	[1062]
0,99 М раствор цитрата калия		-0,95	[1062]
0,03 М ЭДТА (рН 3)		-0,59	[1062]
0,1 М ЭДТА (рН 3,05)		-0,6	[1616а]
0,01 М ЭДТА (рН 3,1)		-0,61	[833]
0,1 М ЭДТА (рН 4,06±0,03)		-0,65	[1066]
0,05 М раствор H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (фосфатный буферный раствор, рН 5)	(Катодная волна)	+0,237	[1067]
Ниобат калия (буферная смесь, рН 3,2)		-0,80	[1556]

винной и лимонной кислот в присутствии ЭДТА [87а, 893, 894, 1409, 1616а]. В табл. 8 приведена сводка опубликованных работ по полярографическому восстановлению ниобия в различных условиях.

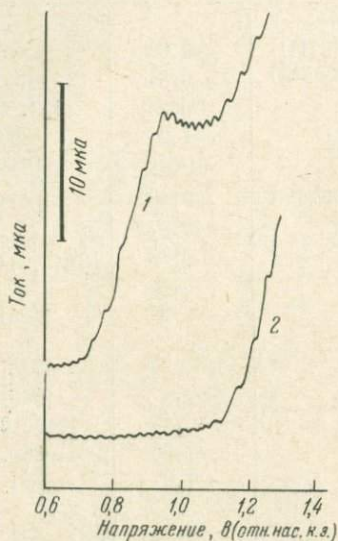


Рис. 7. Полярограмма ниобия в азотнокислом растворе [593]

Состав раствора: 1 —  $1,2 \cdot 10^{-3}$  M Nb, 0,5N  $KNO_3$ , 0,2 M  $HNO_3$  и 0,05% желатини; 2 — фон. Температура  $16^\circ C$

**Полярографическое восстановление тантала.** Восстановление тантала наблюдалось [1067] в 0,01 M растворах комплексона III. Процесс восстановления обратимый, одноэлектронный:  $Ta(V) + e^- \rightarrow Ta(IV)$ . Потенциал полуволны зависит от pH раствора: при pH 3,3  $E_{1/2} = -1,23в$ , при pH 5,6  $E_{1/2} = -1,63в$ . При данных pH предельный ток пропорционален концентрации тантала. В интервале pH 3,3—4,0 величина предельного тока не изменяется. Судя по характеру зависимости  $E_{1/2}$  от pH, в восстановлении комплекса тантала участвуют ионы  $H^+$ . Получена [878] полярографическая волна  $Ta(V)$  в растворе щавелевокислого калия (pH 0,5—5,4) с  $E_{1/2} = -1,4 \div -1,48в$  и в растворе виннокислого калия (pH 2,8—5,0) с  $E_{1/2} = -1,58в$ . По данным Влчека [1706а],  $Ta(V)$  восстанавливается во фторидных растворах; процесс восстановления характеризуется как одноэлектронный, обратимый с  $E^\circ = -0,95в$  (отн. Hg). Другие авторы [893] утверждают, что  $Ta(V)$  не восстанавливается на капельном ртутном электроде.

### Глава III

## КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Для качественного определения ниобия и тантала в отсутствие других элементов, особенно Ti, W, Zr, Si и Sn, существуют более или менее надежные реакции.

В случае открытия ниобия и тантала в минералах и рудах, особенно в минералах и рудах с малым содержанием указанных элементов, где могут встречаться большие количества титана, ниобий и тантал необходимо предварительно выделять. Это достигается сплавлением анализируемого материала с едкими щелочами, карбонатами и пиросульфатами щелочных металлов.

Чаще всего для сплавления применяют КОН или  $K_2CO_3$ <sup>1</sup>. Сплавы с КОН легко растворяются в воде; ниобий и тантал переходят в раствор, а Fe, Zr и большая часть Ti остаются в осадке гидроокисей. В раствор переходит также вольфрамовая и кремневая кислоты. При подкислении раствора кремневая кислота выделяется в осадок, захватывая ниобий и тантал, что мешает их качественному определению. Обычно кремневую кислоту отделяют кипячением исследуемого раствора с аммониевыми солями ( $NH_4Cl$ ).

Пиросульфатные сплавы минералов и руд растворяют в винной кислоте или виннокислом аммонии при нагревании; кремневая кислота остается в осадке и отделяется фильтрованием.

Виннокислые растворы ниобия и тантала разлагаются при кипячении с конц. HCl; ниобиевая и танталовая кислоты выделяются в виде белых труднорастворимых осадков. W и Ti частично переходят в осадок, остальные элементы остаются в растворе.

---

<sup>1</sup> Ниобаты и танталаты натрия трудно растворимы, особенно в растворах NaOH.

## ОБЩИЕ РЕАКЦИИ НА НИОБИЙ И ТАНТАЛ

### Открытие ниобия и тантала при помощи таннина [435]

В сернокислом или солянокислом растворе ниобий и тантал, как уже отмечалось, образуют с таннином труднорастворимые адсорбционные соединения.

Тантал значительно легче осаждается таннином, образуя желтый осадок; соединение с ниобием — оранжевого цвета.

В присутствии обоих элементов осадок имеет промежуточный цвет, причем в зависимости от соотношения ниобия и тантала этот цвет приближается либо к красному, либо к желтому. По цвету осадка можно судить, какой элемент в исследуемом объеме преобладает.

Вольфрам и титан образуют с таннином также окрашенные соединения и мешают открытию ниобия и тантала.

**Выполнение реакции в отсутствие кремневой кислоты.** 1—10 мг растертого минерала сплавляют с 20—100 мг КОН. Сплав после охлаждения растворяют в 5—10 каплях воды, фильтруют при помощи капилляра и к фильтрату, помещенному в пробирку емк. 3 мл, прибавляют 2 капли 50%-ного раствора винной кислоты, 1—2 капли  $H_2SO_4$  (пл. 1,84) и 8 капель 1%-ного раствора таннина в 5%-ной  $H_2SO_4$ . Смесь нагревают до кипения. В присутствии ниобия и тантала, в зависимости от их соотношения, появляется хлопьевидный осадок, окрашенный в желтый, оранжевый или красно-бурый цвет. Если при подкислении щелочного раствора серной кислотой выпадает белый хлопьевидный осадок (кремневая кислота), то реакцию выполняют, как указано ниже; если осадок после добавления таннина окрашен в буро-черный цвет, это указывает на присутствие вольфрама.

**Выполнение реакции при большом содержании кремневой кислоты.** 5—10 мг минерала сплавляют с КОН. Сплав растворяют в 5—10 каплях воды, фильтруют при помощи капилляра и к фильтрату прибавляют 2 капли 50%-ного раствора винной кислоты; раствор при этом должен остаться щелочным, в противном случае прибавляют 1—2 капли раствора КОН. К щелочному раствору прибавляют 20—50 мг  $NH_4Cl$  и нагревают до кипения. Осадок кремневой кислоты фильтруют при помощи капилляра. К фильтрату, помещенному в пробирку емк. 3 мл, прибавляют 1 каплю  $H_2SO_4$  (пл. 1,84), 9 капель раствора таннина и нагревают до кипения. Если при этом не образуется осадок соединения с таннином, то прибавляют по каплям аммиак до щелочной реакции, а затем 1—2 капли  $H_2SO_4$  (пл. 1,84). В присутствии ниобия и тантала выпадает осадок, окрашенный в оранжевый или красно-бурый цвет.

**Выполнение реакции в присутствии вольфрама.** Если при выполнении реакции выпадает буро-черный или черный осадок, указывающий на присутствие вольфрама, то в пробирку добавляют еще 2 капли раствора винной кислоты, нагревают и приливают по каплям 25%-ный  $NH_4OH$  до щелочной реакции. Буро-черный осадок соединения вольфрама при этом исчезает. Прибавляют 1—2 капли  $H_2SO_4$  и нагревают. В присутствии ниобия или тантала остается осадок, окрашенный в оранжевый или красно-бурый цвет.

Метод позволяет открывать ниобий и тантал при содержании 0,1—0,2% в железо-титановых минералах и 0,5% в пегматите и вольфрамите.

## Открытие ниобия и тантала при помощи фениларсоновой кислоты [46]

Каплю (0,05 мл) испытуемого виннокислого раствора помещают в небольшую пробирку, прибавляют 0,1 мл 20%-ного раствора винной кислоты, 1 мл HCl (пл. 1,12), раствор нагревают до кипения и добавляют 2 мл насыщенного водного раствора фениларсоновой кислоты. Наличие ниобия и тантала обнаруживается по помутнению раствора (появление мути в присутствии тантала происходит моментально, а в присутствии ниобия — через несколько минут) или по образованию белого хлопьевидного осадка, растворимого в аммиаке и вновь выпадающего после подкисления раствора.

При малых концентрациях ниобия и тантала наблюдение помутнения раствора рекомендуется проводить в пучке сходящегося света, по образованию конуса Тиндалля.

Чувствительность реакции: открываемый минимум — 2 мкг [Nb(Ta)]<sub>2</sub>E<sub>5</sub>/мл; предельное рабавление — 1:500 000 и 1:2 000 000 в пучке сходящегося света.

Проведению реакции не мешают: Mo, Ge, Re, Sb, As, Se, Te, Hg, Sb, Bi, Cd, Cu, Tl, Au, W, V, U, Th, Ce, PЗЭ, Al, Be, Fe, Zn, Mn(II), Co, Ni, щелочные и щелочноземельные металлы. Открытию ниобия и тантала мешают: Sn, Zr, F и Ti (Ti: Nb > 25).

Открытие ниобия и тантала в минералах, не содержащих цирконий и большие количества титана. Тонко измельченную пробу сплавляют с 10-кратным количеством пиросульфата калия в маленькой стеклянной пробирке. Жидкий расплав распределяют по стенкам и дают застыть тонким слоем; по охлаждению плав растворяют в 20%-ном растворе винной кислоты. Слабокислый раствор, не отфильтровывая кремневой кислотой, насыщают сероводородом. Осадок, состоящий из кремневой кислоты, сульфидов тяжелых металлов, в том числе и олова, отфильтровывают. Из фильтра кипячением удаляют избыток H<sub>2</sub>S. Затем подкисляют раствором HCl до 2—3 N и к горячему раствору прибавляют избыток насыщенного водного раствора фениларсоновой кислоты.

В случае присутствия ниобия и тантала наблюдается помутнение раствора или выделяется белый хлопьевидный осадок. Вместо фениларсоновой кислоты можно применять солянокислый раствор *n*-диметиламиноазофениларсоновой кислоты. Последняя в виннокислом растворе дает ярко-красный осадок, а на импрегнированной реактивом фильтровальной бумаге — бурое пятно, сохраняющееся при погружении бумаги в теплый раствор 1 N HCl. Однако эта реакция менее чувствительна по сравнению с описанной выше реакцией с фениларсоновой кислотой.

Открытие ниобия и тантала в минералах, содержащих титан и цирконий. Тонко измельченную пробу сплавляют с пиросульфатом калия, сплав растворяют в 5%-ном растворе пирогалловой кислоты. При этом железо, цирконий и титан образуют пирогаллаты и переходят в раствор, который окрашивается в темно-коричневый цвет. Большая часть ниобия в виде коричневого осадка и тантала в виде лимонно-желтого остаются нерастворившимися.

При значительном содержании ниобия и тантала рыхлый нерастворимый остаток сохраняет форму кусочков плава. Очень малые количества ниобия и тантала в сернокислом растворе, содержащем титан, не выделяются, а переходят в раствор. К пирогалловому раствору прибавляют до сильного запаха

избыток аммиака и нагревают, при этом осадок растворяется, жидкость становится прозрачной и немного светлеет.

Щелочной раствор нейтрализуют раствором  $\text{HCl}$  и добавляют избыток ее до  $1\text{ N}$  концентрации. После нагревания до кипения хлопьевидный темно-коричневый осадок соединения ниобия и тантала отфильтровывают, промывают  $1\%$ -ным раствором пирогалловой кислоты, подкисленной соляной кислотой, и прокаливают в фарфоровом тигле.

Прокаленные окислы сплавляют с пиросульфатом калия и плав растворяют в  $20\%$ -ном растворе винной кислоты. Если имеется кремневая кислота и олово, то их удаляют, как описано выше, после чего проводят реакцию с ферриларсоновой кислотой.

**Открытие ниобия и тантала в горных породах.** Навеску тонко измельченной пробы от 5 до 10 г обрабатывают в платиновой чашке смесью 20 мл конц.  $\text{HF}$  и 5 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , после удаления большей части  $\text{HF}$  добавляют еще 20 мл  $\text{HF}$  и повторяют выпаривание до выделения паров  $\text{SO}_3$ . Затем отгоняют всю  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и остаток сплавляют с 5—10 г пиросульфата калия. Плав растворяют в 30—50 мл  $1\text{ N}$   $\text{HCl}$ , нагревают до кипения и осаждают ниобий, тантал, титан и цирконий добавлением 50—60 мл  $2\%$ -ного водного раствора ферриларсоновой кислоты. Осадок отфильтровывают, промывают  $4\%$ -ным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и прокаливают в фарфоровом тигле под тягой. Полученные окислы исследуют описанным выше способом, в зависимости от содержания титана и циркония.

**Открытие ниобия и тантала в сталях.** Пробу стали в виде стружек растворяют в  $\text{HCl}$ , железо окисляют азотной кислотой. После удаления окислов азота раствор разбавляют водой с таким расчетом, чтобы концентрация кислоты была 2—3  $\text{N}$ . К раствору прибавляют 1 г ферриларсоновой кислоты, нагревают до кипения и отфильтровывают осадок, который прокаливают и далее анализируют, как указано выше.

## КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА ТАНТАЛ

### Открытие тантала при помощи фтористоводородной кислоты и фторида калия

Тантал обычно открывают по реакции образования труднорастворимого соединения фторотанталата калия  $\text{K}_2\text{TaF}_7$  [79, 306, 506, 572, 1184, 1282].

Танталовую кислоту, выделенную путем гидролиза, растворяют в минимальном количестве  $\text{HF}$  или в смеси  $\text{HCl}$  и  $\text{KF}$ . К полученному раствору добавляют фторид или хлорид калия, при этом образуется кристаллический осадок, состоящий из длинных, тонких призм.

Открываемый минимум — 50  $\text{мкг}$   $\text{Ta}$ ; предельное разбавление 1 : 200. Реакция позволяет обнаружить 1 ч.  $\text{Ta}$  в присутствии 25 ч.  $\text{Nb}$ .

### Открытие тантала при помощи ферродипиридила

На пластинку из бесцветной прозрачной пластмассы помещают каплю раствора фторотантала калия и каплю раствора реактива (0,196 г соли Мора и 0,234 г  $\alpha, \alpha'$ -дипиридила в 5 мл воды). В присутствии тантала образуется осадок из мелких темно-красных призматических кристаллов.

Чувствительность реакции  $0,05 \text{ мкг Ta}_2\text{O}_5/\text{мл}$ , предельное разбавление 1 : 100000.

Реакции не мешают: Nb, W, Mo, Zr, Al, Fe и Si. При большом содержании молибдена и вольфрама (100-кратные количества по отношению к количеству Ta) вольфрам образует шестиугольные звездочки, молибден — светло-красные, мелкие, неправильной формы кубики.

## КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА НИОБИЙ

### Открытие ниобия при помощи роданида калия

**Определение в минералах и горных породах [7].** Хорошо растертую пробу минерала или руды ( $\sim 10 \text{ мг}$ ) сплавляют с  $0,5 \text{ г}$  пиросульфата калия. По охлаждению плав растворяют при нагревании в  $2\text{--}3 \text{ мл}$  15%-ного раствора винной кислоты и дают отстояться нерастворившемуся остатку (кремневая кислота, силикатные минералы). Отбирают часть прозрачного раствора ( $0,2\text{--}0,5 \text{ мл}$ ) в пробирку, прибавляют  $2 \text{ мл}$  20%-ного раствора KSCN,  $1 \text{ мл}$  15%-ного раствора  $\text{SnCl}_2$  в  $4N \text{ HCl}$  и после перемешивания добавляют  $2 \text{ мл}$  HCl (пл. 1,12), затем приливают  $5 \text{ мл}$  эфира и энергично встряхивают. В присутствии ниобия эфирный слой окрашивается в желтый цвет.

Сравнением интенсивности желтой окраски раствора со шкалой эталонных растворов хромата калия или с целофановыми желтыми фильтрами различной интенсивности можно определить примерное содержание ниобия в пробе.

Наличие в исследуемой пробе до 5% двуокиси титана не мешает обнаружению ниобия. W, Mo и большие количества Ti мешают реакции.

**Открытие ниобия в присутствии больших количеств титана.** Пробу минерала или руды ( $10\text{--}20 \text{ мг}$ ) сплавляют с  $0,5\text{--}1 \text{ г}$  пиросульфата калия в фарфоровом тигле или стеклянной пробирке. Сплав обрабатывают  $5 \text{ мл}$  5%-ного раствора пирогаллола и нагревают до тех пор, пока не распадется весь сплав, затем добавляют раствор аммиака до появления сильного запаха, нагревают и нейтрализуют соляной кислотой до слабокислой реакции. Выделившийся темно-коричневый осадок отфильтровывают, промывают  $1\text{--}2$  раза водой, затем вместе с фильтром помещают в фарфоровый тигель и озоняют. Окислы сплавляют с  $0,5 \text{ г}$  пиросульфата калия, плав растворяют в  $2\text{--}3 \text{ мл}$  15%-ного раствора винной кислоты и далее поступают, как указано выше.

**Открытие ниобия в присутствии молибдена и вольфрама.** Исследуемое вещество ( $10\text{--}20 \text{ мг}$ ) сплавляют с  $0,5\text{--}1,0 \text{ г}$  пиросульфата калия, плав охлаждают, растворяют при слабом нагревании в 10%-ном растворе  $\text{NH}_4\text{OH}$ , содержащем небольшое количество карбоната аммония. Осадок отфильтровывают, промывают  $2\text{--}3$  раза 1%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ , переносят его вместе с фильтром в тигель, прокалывают, сплавляют с  $0,5 \text{ г}$  пиросульфата калия и далее исследуют, как указано на стр. 46.

В литературе описан еще ряд качественных реакций на ниобий и тантал, из которых интересна, на наш взгляд, реакция с ферроинном (ферро-*o*-фенантролином), позволяющая обнаружить  $1 \cdot 10^{-4}\%$  Ta [924]. На реакциях восстановления Nb(V) до Nb(III),

на реакциях ниобия (V) с родамином Б, ниобия (III) с ализарином, на реакциях гидролиза и т. д. мы не останавливаемся, поскольку они не являются достаточно специфичными и чувствительными [251, 302, 533, 689, 1304, 1473].

#### ОТКРЫТИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

В минералах и рудах ниобий и тантал прямым спектральным методом могут быть обнаружены в количествах не ниже  $1 \cdot 10^{-2}\%$  [277]. При более низких содержаниях определяемых элементов прибегают к их концентрированию [537, 716].

Русанов [537] рекомендует проводить качественное определение ниобия по аналитическим линиям 3094,1, 2927,8 и 2908,2Å. По линии 2950,88Å ниобий может быть открыт при содержании  $1 \cdot 10^{-2}\%$ .

Аренс [716] указывает, что наиболее чувствительными линиями ниобия являются линии 4058 и 4079Å, на них могут накладываться аналитические линии марганца 4058,9 и 4079,4Å, а также линия железа 4058,7Å.

Для определения тантала в рудах чаще всего используются линии 2685,11; 2400,68; 2714,6 и 3311,1Å [238]. Определению тантала по линии 2685,11Å мешает титан при содержании его около 1%.

## Глава IV

### КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА<sup>1</sup>

#### ВЕСОВЫЕ МЕТОДЫ

Весовые методы определения основаны на осаждении ниобия и тантала в виде труднорастворимых соединений с неорганическими и органическими реагентами. Так как большинство реагентов образует с ниобием и танталом труднорастворимые аморфные соединения переменного состава, эти соединения не могут быть использованы в качестве весовой формы. Чаще всего их прокалывают при высокой (1000°C) температуре до пентоксиде  $Me_2O_5$ . Многие реактивы, применяемые для количественного осаждения ниобия и тантала, используются также и для отделения их друг от друга и от сопутствующих элементов.

#### Метод гидrolитического осаждения ниобия и тантала

Определение ниобия и тантала методом гидrolитического осаждения основано на осаждении гидроокисей из тартратных растворов или разложении щелочных ниобатов и танталатов минеральными кислотами.

Смесь окислов обычно сплавляют с КОН или  $K_2CO_3$ , плав выщелачивают горячей водой; при этом в раствор переходят ниобат и танталат калия. При кипячении растворов с небольшим избытком HCl или  $HNO_3$  выделяется осадок ниобиевой и танталовой кислот. Осадок получается крупнозернистым и легче фильтруется, если к раствору прибавить  $NH_4OH$  до слабощелочной реакции и раствор перед фильтрованием прокипятить. К осадку прибавляют бумажную массу, смесь фильтруют и хорошо промывают горячим 2%-ным раствором  $NH_4NO_3$ . Затем

<sup>1</sup> См. обзоры [10, 664, 726, 880, 905, 1123, 1187, 1225, 1276, 1342, 1363, 1385, 1400, 1548, 1690].

осадок высушивают и прокаливают при  $1000^{\circ}\text{C}$  в фарфоровом или кварцевом тигле и взвешивают сумму пятиокисей [693].

Для количественного выделения ниобия и тантала методом гидролитического осаждения используют также хлорную и сернистую кислоты [18, 775, 1461].

### Метод осаждения ниобия и тантала селенистой кислотой

Селенистая кислота количественно осаждает ниобий и тантал из виннокислых растворов, подкисленных соляной кислотой [41].

Смесь пятиокисей ниобия и тантала сплавляют с 20-кратным количеством бисульфата калия, плав растворяют в 10%-ном растворе винной кислоты, раствор подкисляют соляной кислотой, концентрацию которой доводят до 3 *N* (концентрация винной кислоты при этом должна быть  $\sim 1\%$ ). Добавляют раствор селенистой кислоты с таким расчетом, чтобы ее концентрация в конце осаждения достигала 1%. Затем раствор нагревают до кипения, после чего помещают на водяную баню и выдерживают 25—30 мин. Выпавший осадок фильтруют через бумажный фильтр, к которому прибавляют некоторое количество бумажной массы, промывают горячим 1 *N* раствором  $\text{HCl}$ , содержащим 0,1% селенистой кислоты, фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель, озольют, прокаливают при  $700\text{--}800^{\circ}\text{C}$  до пятиокисей и взвешивают.

$\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$  и другие элементы не мешают определению  $\text{Nb}$  и  $\text{Ta}$ .

Гримальди рекомендует проводить осаждение ниобия и тантала селенистой кислотой из сильноокислых растворов в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Количественному осаждению ниобия и тантала не мешают  $\text{Ti}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$  и  $\text{Bi}$  [945, 946]. Кристаллический осадок селенита тантала осаждается из гомогенных оксалатных растворов в результате фотолитического окисления  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  бромом в присутствии ионов  $\text{Mn}^{2+}$  [1706].

### Методы осаждения ниобия и тантала органическими реактивами

**Осаждение таннином.** Танниновый метод, предложенный Шеллером [1283, 1358, 1363, 1370, 1377, 1633], применяется для количественного определения ниобия и тантала в слабокислой, нейтральной и слабощелочной средах. Осаждение в нейтральной или слабощелочной среде используют в тех случаях, когда не требуется отделять ниобий и тантал от других элементов и когда в растворе присутствуют вещества, образующие с определяемыми элементами растворимые соединения (винная, щавелевая и лимонная кислоты, сульфаты и т. д.).

При осаждении из тартратных растворов поступают следующим образом [1368].

Исследуемый раствор нагревают, приливают раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$ , избыток которого удаляют выпариванием. Затем прибавляют 10—20 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 5—10 г  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  и 10—15-кратный избыток раствора таннина (не менее 0,5 г тан-

нина). Раствор кипятят в течение нескольких минут, прибавляют бумажную массу и оставляют его стоять в теплом месте. Осадок отфильтровывают, промывают 2%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , озоляют, прокаливают при  $900\text{--}1000^\circ\text{C}$  и взвешивают сумму пятюоксидов.

В слабокислой оксалатной среде в присутствии комплексона III ниобий и тантал количественно осаждаются таннином и отделяются от многих сопутствующих элементов (см. стр. 171).

**Осаждение купфероном и его аналогами.** Осаждение ниобия и тантала купфероном проводят следующим образом [7, 1363].

Навеску пятюоксидов сплавляют с пиросульфатом калия, плав растворяют в 10%-ном растворе винной кислоты или насыщенном растворе оксалата аммония, приливают  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HCl}$  до концентрации 10% по объему, охлаждают до температуры ниже  $15^\circ\text{C}$ , прибавляют бумажную массу и 6%-ный водный раствор купферона с таким расчетом, чтобы на 0,05 г пятюоксидов приходилось 1 г реактива. Осадок фильтруют, промывают 10%-ным раствором  $\text{HCl}$ , содержащим 0,1% купферона, озоляют, прокаливают при  $1000^\circ\text{C}$  и взвешивают.

Осадки купферонатов объемисты, поэтому концентрация осаждаемых элементов не должна быть более 50—60 мг в 100 мл раствора.

Ti, Zr, Fe, (III), Sn (IV) и V также осаждаются купфероном из сильноокислых растворов и мешают определению Nb и Ta.

В присутствии комплексона III специфичность осаждения ниобия и тантала купфероном значительно повышается [1132].

Аналог купферона N-бензоилфенилгидроксиламин (БФГА) [665] был рекомендован Мошером и Швербергом [224, 1221] для весового определения Ta в присутствии Ti, Zr и Nb.

Маджумдар и Мукерджи [1134] разработали метод последовательного определения ниобия и тантала, основанный на том, что ниобий количественно осаждается N-бензоилфенилгидроксиламином (БФГА) из тартратных растворов в интервале кислотности от 2 N до pH 6,5, а тантал — при кислотности от 2 N до pH 1,5.

В присутствии комплексона III и перекиси водорода не мешают определению тантала следующие элементы: Nb, Ti, Fe, U(IV), Be, Th, Cr(III и VI), Al, Ce, Cu, Cd, Pb, Bi, As, Hg, Sb, Sn, Zn, Mn, Ni, Co, Ca, Sr, Ba, фосфаты, арсенаты и вольфраматы.

Определение ниобия и тантала проводят следующим образом.

Смесь пятюоксидов сплавляют с 10-кратным количеством пиросульфата калия, плав растворяют в 5%-ной винной кислоте, приливают раствор ацетата аммония до pH 3,5—6,5, разбавляют водой до 350 мл, нагревают до кипения и осаждают ниобий избытком 10%-ного спиртового раствора реактива. Осадок фильтруют, промывают горячим 0,1%-ным водным раствором реактива, переносят в фарфоровый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при  $900^\circ\text{C}$ .

Фильтрат подкисляют соляной кислотой до pH 1, нагревают до кипения, прибавляют избыток 10%-ного спиртового раствора реактива и выдерживают на водяной бане в течение 45 мин., после чего осадок отфильтровывают, промывают и прокаливают до пятюоксидов тантала.

В присутствии комплексона III соединение ниобия коагулирует медленно.

При осаждении ниобия при помощи БФГА из гомогенных растворов (реактив образуется в результате гидролиза ацетата БФГА) при pH 8 образуется кристаллическое соединение состава  $NbO(C_{13}H_{10}O_2N)_3$  [1619].

**Осаждение производными гидроксамовой кислоты.** Производные гидроксамовой кислоты, подобно N-бензоилфенилгидроксиламину, имеют специфическую группировку  $-CO-NH-OH$  на ниобий и тантал. Эти соединения можно рассматривать как производные гидроксилamina, в котором водород у азота замещен на какой-нибудь радикал.

В качестве реагентов на ниобий\* и тантал производные гидроксамовой кислоты были предложены Маджумдаром с сотр. [1128, 1129, 1130, 1137, 1138]. Для весового определения ниобия и тантала рекомендованы хинальдингидроксамовая [1130] и циннамилгидроксамовая [1138] кислоты.

Хинальдингидроксамовая кислота количественно осаждает ниобий и тантал из оксалатных и тартратных растворов при pH 3,8—5 и цитратных растворов при pH 5—6,8. Осадки не растворяются в воде, четыреххлористом углеводе и бензоле, немного растворимы в хлороформе, ацетоне и этаноле. Соединение ниобия — желтого цвета; высушенное при 110°C, оно имеет постоянный состав  $(C_{10}H_7O_2N_2)_3NbO$ ; фактор пересчета на пятиокись ниобия равен 0,1982. Хинальдингидроксаминат тантала — соединение белого цвета не постоянного состава. В присутствии тартрата и комплексона III 10—12 мг пятиокисей ниобия и тантала могут быть отделены от 100 мг Fe(II), Fe(III), Mg, U(IV), Be, Th, Cr, Al, PЗЭ, Ce(III), Cu, Cd, Hg(II), Zn, Mn(II), Ni, Co, Bi, As, Sb(III), Sn(IV), Ti, Zr, W, Mo, V,  $PO_4^{3-}$  и  $F^-$ .

N-циннамилгидроксамовая кислота количественно осаждает ниобий и тантал из оксалатных и цитратных растворов в широком интервале кислотности [от 5%  $H_2SO_4$  (по объему) до pH 6,5]. Другие производные гидроксамовой кислоты, например бензогидроксамовая и фенилацетилгидроксамовая кислоты, из оксалатных растворов при pH 4—6,2 осаждают только тантал [1128, 1140]. Салицилгидроксамовая кислота в сернокислых растворах, содержащих  $H_2O_2$ , не реагирует с ниобием и танталом; цирконий в этих условиях осаждается количественно. Описано [1668, 1705] применение *n*-метоксibenзотиогидроксамовой кислоты для определения ниобия. Соединение экстрагируется хлороформом из 10 N HCl. Органическая фаза окрашена в желтый цвет и имеет максимум светопоглощения при 430 мкм.

**Осаждение 8-оксихинолином.** 8-Оксихинолин применен для количественного определения ниобия [7, 78, 388, 1063, 1429]. Определение выполняется следующим образом [1429].

К раствору объемом 100—150 мл, содержащему 0,04 г  $Nb_2O_5$  и 0,2—0,5 г  $H_2C_2O_4$ , прибавляют 5 мл 10%-ного раствора ацетата аммония, нейтрализуют раствором  $NH_4OH$  по фенолфталеину, нагревают до 70°C и прибавляют избыток 3%-ного раствора 8-оксихинолина в 70%-ном этаноле. Раствор с осадком кипятят, через 15 мин. отфильтровывают выпавший желтый кристалличе-

ский осадок через фильтрующий стеклянный тигель, промывают водой и высушивают в течение 2 час. при 114°С, после чего взвешивают. Определение заканчивают объемным броматометрическим методом.

Состав 8-оксихинолината ниобия отвечает формуле  $Nb_2O_5 \cdot 5,5C_9H_6ON$ . Тантал осаждается в аналогичных условиях [1385]. При осаждении из тартратных растворов с рН 6 определению ниобия не мешают Та, Тi, Sn и Sb. В присутствии комплексона III достигается отделение ниобия от большинства сопутствующих элементов [754, 755].

**Осаждение фениларсоновой кислотой.** Фениларсоновая кислота количественно осаждает ниобий и тантал из солянокислого раствора (0,3—3 N), содержащего винную кислоту. Образующиеся белые хлопьевидные осадки растворяются в  $NH_4OH$ ,  $KOH$ ,  $H_2O_2$ , конц.  $H_2SO_4$  и  $H_3PO_4$  [46].

Смесь пятиокисей сплавляют с 2—3 г пиросульфата калия в фарфоровом тигле, плав растворяют в 20 мл 10%-ного раствора винной кислоты и разбавляют 1 N раствором HCl до 100—150 мл. Раствор нагревают, прибавляют 3%-ный раствор фениларсоновой кислоты (25 мл раствора на каждые 10 мг  $Me_2O_5$ ), нагревание продолжают в течение часа на песчаной бане, затем прибавляют некоторое количество бумажной массы. Через несколько часов или на следующий день осадок фильтруют и промывают 4%-ным раствором  $NH_4NO_3$ , подкисленным несколькими каплями азотной кислоты и содержащим немного фениларсоновой кислоты. Фильтр с осадком озоляют в фарфоровом тигле и прокалывают в муфельной печи при 1000° до постоянного веса.

Определению ниобия и тантала мешают Ti, Zr, Hf и Sn.

Фениларсоновая кислота и ее производные применяются также для выделения малых количеств ниобия и тантала [871, 1134].

**Осаждение продуктами конденсации гексаметилентетрамина с фенолами.** Гексаметилентетрамин (уротропин) образует с пирогаллолом в водном растворе белое кристаллическое соединение, растворяющееся в разбавленной HCl. При добавлении полученного раствора к щавелевокислородному раствору ниобия и тантала немедленно выделяются окрашенные хлопьевидные осадки [7, 8, 18].

Приготовление раствора реагента. 10%-ный водный раствор пирогаллола смешивают с равным объемом 10%-ного раствора уротропина. Образующийся кристаллический осадок растворяют в небольшом количестве разбавленной HCl.

К слабокислородному оксалатному раствору ниобия и тантала прибавляют 10 мл свежеприготовленного раствора реагента, 2,5 мл HCl (пл. 1, 12) и нагревают до 60—70°С. К горячему раствору приливают по каплям раствор  $NH_4OH$  до слабощелочной реакции (по лакмусу). Вслед за этим к раствору немедленно приливают по каплям HCl до слабокислой реакции, при этом большая часть выделившихся продуктов конденсации перейдет в раствор, а адсорбционные соединения ниобия и тантала остаются в осадке. После энергичного перемешивания в течение нескольких минут к раствору прибавляют бумажную массу, осадок фильтруют, промывают водой, содержащей немного реагента, фильтр с осадком обугливают и прокалывают при 900—1000°С. (Фильтрат может оказаться мутным в результате окисления реагента.)

**Осаждение морином (кверцетином).** Производные оксифлавонов — морин и кверцетин — осаждают ниобий и тантал из кислых растворов (20—25%  $H_2SO_4$ ) в виде окрашенных труднорастворимых осадков, состав которых не изучен. Соединение ниобия — красного цвета, тантала — оранжевого. Из слабощелочных растворов ( $pH \sim 1$ ) ниобий не осаждается, тантал осаждается частично.

Мешают определению: титан, цирконий, молибден, вольфрам; азотная кислота окисляет реактивы [1454, 1457].

Определение проводят следующим образом.

Около 20 мг пятиоксида ниобия или тантала сплавляют с 1 г бисульфата калия. Плав растворяют в 30 мл насыщенного раствора оксалата аммония или 30 мл 10%-ного раствора винной кислоты или в 50 мл 40%-ного раствора  $H_2SO_4$ . Оксалатный и виннокислый растворы подкисляют 25 мл раствора  $H_2SO_4$  (пл. 1,83) и разбавляют водой до 100 мл.

**Осаждение тантала.** Раствор нагревают до 50—60°С и приливают по каплям при перемешивании 6 мл свежеприготовленного спиртового раствора реактива (30 мг), кипятят 2—4 мин. и оставляют на ночь. Осадок фильтруют (декантируют) через плотный фильтр, промывают раствором, содержащим 1 г оксалата аммония и 2—4 мл  $H_2SO_4$  (пл. 1,83) в 100 мл раствора, осторожно обугливают и прокаливают в фарфоровом тигле.

Полученный осадок пятиоксида тантала очищают от сульфатов, для чего к осадку приливают 15 мл 1N HCl, оставляют на некоторое время, а затем нагревают на водяной бане в течение 30 мин., нейтрализуют по метиловому оранжевому 2%-ным раствором  $NH_4OH$ . Осадок отфильтровывают и промывают 2%-ным раствором  $NH_4Cl$ . Фильтр с осадком переносят в тот же тигель, обугливают, прокаливают и взвешивают.

**Осаждение ниобия.** Ниобий осаждают в аналогичных условиях, но применяют больший избыток ацетонового раствора реактива.

К раствору, содержащему 20 мг пятиоксида ниобия, прибавляют 10 мл 2%-ного раствора морина или кверцетина в ацетоне и осторожно кипятят 5 мин. Осадок отфильтровывают, промывают, обугливают и прокаливают. Затем очищают осадок от сульфата калия.

В фильтрате остается небольшое количество ниобия, поэтому осаждение необходимо повторить.

Ошибка определения составляет  $+0,4\% \div -0,9\%$ .

Определение смеси ниобия и тантала проводят описанным выше способом.

**Осаждение ниобия производными дитиокарбаминовой кислоты.** Пирролидин- и пиперидиндитиокарбаминаты использованы для количественного осаждения ниобия из виннокислых и щавелевокислых растворов при  $pH$  4,5—5, а также из 9—10 N растворов HCl [165—167].

Навеску пятиоксида ниобия сплавляют с 10—12-кратным количеством пиросульфата калия, плав растворяют в винной или щавелевой кислоте (конечная концентрация кислот — 2%). К раствору прибавляют равный объем аммиачно-ацетатного буферного раствора и 20-кратный избыток сухого реактива и оставляют на 2 часа. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 5—6 раз водой, прокаливают до пятиоксида и взвешивают.

При осаждении ниобия из солянокислых растворов определению не мешают: Ti, Ta, Zr, W, U (VI), PЗЭ, Be и другие элементы.

## ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

### — Оксидиметрическое определение ниобия

Возможность количественного определения ниобия оксидиметрическим методом, основанным на восстановлении Nb (V) до Nb (III) и последующем титровании Nb (III) окислителями, изучена в работах [520, 555, 622, 670, 850, 949, 958, 999, 1023, 1065, 1079, 1093, 1112, 1114, 1174, 1175, 1182, 1242, 1247, 1263, 1320, 1347, 1406, 1424, 1465, 1466, 1544]. Установлено, что восстановление, независимо от способа его осуществления, проходит нестехиометрически и результаты оксидиметрического определения ниобия получаются, как правило, заниженными. Поэтому были введены эмпирические факторы для вычисления количества ниобия при титровании Nb (III) перманганатом калия. Теоретический фактор (число граммов Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, эквивалентное 1 мл 0,1 N раствора KMnO<sub>4</sub>), вычисленный для реакции Nb (III) → Nb (V), равен 0,006656. Эмпирические факторы, как это видно из табл. 9, значительно отличаются от теоретического, и их величины зависят от метода и условий восстановления. Полнота восстановления ниобия зависит от времени восстановления, кислотности среды, температуры, присутствия посторонних ионов, величины

Таблица 9

Эмпирические факторы, полученные при титровании Nb (III) 0,1 N раствором KMnO<sub>4</sub>

	Автор	Эмпирический фактор	Восстановление ниобия, %	Литература
Метод Джейлса	Шеллер и Ватергоуз	0,006990	95,08	[1374]
		0,007261	91,53	[923]
Метод Метцгера и Тейлора	Метцгер и Тейлор	0,007052	94,24	[1182]
		Уэлс	0,00755	88,0
		0,007767	85,57	
	Шеллер и Ватергоуз	0,007424	89,52	[1376]
Метод Леви	Шеллер и Ватергоуз	0,008139	81,66	
	Леви	0,00833	79,8	[1112]
	Шеллер и Ватергоуз	0,01006	66,56	
Метод Кня и Хорта	Лендель	0,007138	93,11	
	Черников		<60	[670, 1065] [1086]

\* Стехиометрический фактор равен 0,006656.

зерен металла-восстановителя и т. д. В 7 N растворе  $H_2SO_4$ , содержащем 0,6%  $H_2O_2$ , в атмосфере углекислого газа ниобий восстанавливается цинковой амальгамой за 90 мин. [1242].

Повышение температуры способствует восстановлению, но вместе с тем приводит к усилению гидролиза соединений пятивалентного ниобия и выпадению коллоидного осадка ниобиевой кислоты, которая не восстанавливается. В этом заключается одна из причин неполного восстановления Nb (V) до Nb (III). Высокая концентрация кислоты в растворе препятствует гидролизу и, следовательно, способствует более полному восстановлению. В присутствии солей титана, железа (III), ванадия (V) и молибдена (VI) восстановление ниобия протекает значительно легче и полнее. Восстановлению ниобия мешают фтор-ионы и тантал (V), который, однако, в растворах сам не восстанавливается. Ниобий в низших валентных состояниях легко окисляется кислородом воздуха, поэтому восстановление следует проводить в атмосфере азота или углекислого газа. Несмотря на большое число исследований по восстановлению ниобия проблема оксидиметрического определения ниобия не решена. Описанные в литературе методы не дают надежных количественных результатов. Ока и Маямото [1242] предложили простой и сравнительно быстрый метод оксидиметрического определения ниобия, который заключается в следующем.

Навеску пятиоксида ниобия осторожно сплавляют с 5 г бисульфата калия сначала при медленном повышении температуры, а затем при  $600^\circ C$  в течение 30 мин. Если присутствует пятиокись тантала, то сплавление проводят при  $800^\circ C$ . Плав охлаждают, растворяют в 7 N  $H_2SO_4$ , содержащей 0,6%  $H_2O_2$ . Раствор переносят в редуктор, из которого вытеснен воздух углекислым газом, встряхивают с цинковой амальгамой при комнатной температуре в течение 30 мин., а затем 15 мин. при температуре  $60^\circ C$ . Раствор охлаждают, отделяют амальгаму, прибавляют  $H_3PO_4$ , избыток сульфата железа (III) и титруют перманганатом калия.

Бабко с сотр. [1535] рекомендует определять ниобий косвенным путем. Метод основан на том, что в 0,5—3 M растворе  $H_2SO_4$  перманганатом калия окисляется только перекись водорода, не связанная в пероксидный комплекс с ниобием, в 10 M  $H_2SO_4$  пероксидный комплекс разрушается и выделившаяся перекись водорода также легко окисляется.

К анализируемому раствору, содержащему 0,06—0,3 г  $Nb_2O_5$  и 1 M  $H_2SO_4$ , добавляют  $H_2O_2$ , избыток которой окисляют при помощи  $KMnO_4$ . Затем к этому раствору добавляют равный объем конц.  $H_2SO_4$  и выделившуюся перекись водорода (в количестве, эквивалентном содержанию ниобия) титруют стандартным раствором  $KMnO_4$ .

Определению ниобия не мешают Ti, Mo, V и ионы  $SO_4^{2-}$ . Ошибка определения составляет 1,2—2,3%.

Описан метод определения ниобия, основанный на осаждении 8-оксихинолината ниобия с последующим броматометрическим определением 8-оксихинолина в осадке [387, 1572].

## Ацидиметрическое определение ниобия и тантала

Метод ацидиметрического определения ниобия и тантала заключается в следующем [7, 1363].

Навеску пятиокисей ниобия и тантала сплавляют с  $K_2CO_3$ , плав растворяют в воде и насыщают хлористым натрием, при этом выделяются труднорастворимые ниобаты и танталаты натрия. Осадок отфильтровывают, промывают полунасыщенным раствором  $NaCl$  до полного удаления  $K_2CO_3$ . Затем осадок переносят в стакан, в котором проводилось осаждение, и растворяют в 50 мл воды и 50 мл этанола. Добавляют несколько капель раствора метилового оранжевого и титруют 0,1 *N* раствором  $HCl$ . На 1 г пятиокиси ниобия в виде  $Na_{14}Nb_{12}O_{37}$  расходуется 86,77 мл 0,1 *N*  $HCl$ , а на 1 г пятиокиси тантала в виде  $Na_8Ta_6O_{19}$  — 60,20 мл. Содержание пятиокиси ниобия в присутствии тантала вычисляют по формуле

$$Nb_2O_5 (g) = \left( \frac{N}{A} - 60,20 \right) \cdot 0,0364 A,$$

где *A* — навеска пятиокисей, г; *N* — объем 0,1 *N*  $HCl$ , пошедший на титрование, мл.

Метод не дает удовлетворительных результатов.

## Комплексонометрическое определение ниобия

Косвенное комплексонометрическое определение ниобия [1682] основано на образовании устойчивого тройного комплекса ниобия, перекиси водорода и нитрилтриуксусной или *N*-окси-этилэтилендиамин-*N*, *N'*, *N'*-триуксусной кислоты.

К подкисленному раствору ниобия (*V*), содержащему перекись водорода, добавляют точное количество 0,05 *M* раствора нитрилтриуксусной кислоты, разбавляют до 100—150 мл, приливают насыщенный раствор уротропина до рН 5—5,5 и добавляют небольшое количество смеси метилкальцеина с  $KNO_3$  (1:200). Избыток нитрилтриуксусной кислоты оттитровывают раствором  $CuSO_4$  до исчезновения зеленой флуоресценции индикатора.

Определение 4—24 мг ниобия проведено с ошибкой  $\pm 0,07$  мг. Этот метод пригоден для количественного определения тантала. Определению мешают: *Ti*, *Zr*, *Th*, *V*, *Cr*, *Mo* и *U*.

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Спектрофотометрические методы определения ниобия основаны на образовании растворимых окрашенных комплексных соединений со многими органическими и некоторыми неорганическими реагентами. Тантал образует окрашенные соединения только с органическими реактивами. Широкое применение для спектрофотометрического определения ниобия нашли роданид калия и перекись водорода. Для определения обоих элементов часто применяют полифенолы (пирогаллол, пирокатехин, галловая кислота), азосоединения, основные красители и другие, а для определения тантала — оксифлавоны, флуороны и т. д. В табл. 10 приведены органические реагенты, используемые для спектрофотометрического определения ниобия и тантала.

## Органические реагенты для спектрофотометрического определения ниобия и тантала

Реагент	Характеристика реакции		Литература
	Nb	Ta	
Пирогаллол	Образует окрашенное в желтый цвет соединение в оксалатной среде при $pH \geq 6$	Образует окрашенное в желтый цвет соединение в солянокислой среде	[124, 498, 668, 633, 712, 864, 938, 1031, 1034, 1162, 1163, 1226, 1522]
Пирокатехин	То же	То же	[234, 239, 438, 1139]
Гидрохинон	В оксалатной среде в присутствии конц. $H_2SO_4$ образует окрашенное соединение	Реагирует в сернокислой среде	[947, 1034, 1486]
Пирогаллолсульфокислота, калиевая соль	Реагирует в лимоннокислой среде при $pH 3-4$	Окрашенное соединение образуется в кислой оксалатной среде $pH 1,5-2$	[1671]
Трибромпирогаллол	Образует соединение в нейтральной среде, $pH 7$		[712]
Тирон (пирокатехин-3,5-дисульфокислота)	В 1,1 N HCl образует окрашенное соединение, устойчивое в растворах $< 5 N$ HCl и щелочной среде	Реагирует при $pH 4,9$ в присутствии $(NH_4)_2C_2O_4$	[438, 836, 1616]
Пирокатехиновый фиолетовый	Соединение синефиолетового цвета образуется при $pH 6-7$ в присутствии $(NH_4)_2C_2O_4$	Образует соединение подобно ниобию	[6], 1253, 1254, 1536]
Бромпирогалловый красный (дибромсульфогалеин)	Окрашенное соединение образуется при $pH 5,8$ в присутствии тартратов	Реагирует подобно ниобию	[750]
Фенилфлуорон-(2,3,7-окси-9-фенилфлуорон)	В кислой среде в присутствии винной кислоты образуется окрашенное соединение, экстрагирующееся метилизобутилкетон	В ацетатной бунферной среде образуется окрашенный осадок	[432, 433, 1120, 1333]

Т а б л и ц а 10 (продолжение)

Реагент	Характеристика реакции		Литература
	Nb	Ta	
Диметилфлуорон		В кислой щавелевокислой среде образуются осадки красного цвета	[124, 287, 433, 437, 439, 507, 1120]
Оксифенилфлуорон (4-оксифенилфлуорон) *	Соединение образуется в присутствии $H_2O_2$ и $H_3PO_4$		[432 433, 1587]
Морин (3,5,7,2',4'-пентаоксифлаво-н)	—	Станталатом калия образуется окрашенное соединение	[69, 4536]
Кверцетин (3,5,7,3',4'-пентаоксифлаво-н)	—	Соединение оранжевого цвета образуется в водно-спиртовой солянокислой среде в присутствии $H_2C_2O_4$	[69, 1280]
Кверцетинсульфо-кислота	В нейтральной или слабокислой среде образуется соединение желтого цвета	—	[301]
3-Окси-5,7-3,4-тетраметоксикверцетин	—	В растворах образуется окрашенное соединение	[1280]
Ализариновый красный S	В оксалатной среде при pH 4,3 образуется соединение оранжевого цвета	В кислой среде при pH 1 образуется окрашенное соединение	[69, 420]
Хинализарин	—	То же	[69]
Госсипол	Образуется соединение оранжевого цвета в 5%-ном растворе винной кислоты	—	[162]
Аскорбиновая кислота	В присутствии HCl и ацетата натрия образуется соединение желтого цвета	—	[1040]
Сульфосалициловая кислота (аммониевая соль)	В 1 N HCl образуется соединение желтого цвета	—	[856]

\* Систематическое изучение 16 замещенных триоксифлуоронов в качестве реактивов на ниобий было проведено Назаренко и Ягнятинской [1587].

Таблица 10 (продолжение)

Реагент	Характеристика реакции		Литература
	№	Та	
Эриохромцианин	—	Образуется окрашенное соединение при pH 1	[69]
Эриохром черный-100	—	То же	[69]
Алюминон	—	» »	[60]
Гематоксилин	В кислых растворах при pH 1 образуется окрашенное соединение	Реагирует подобно ниобию	[1536, 1575]
Гематенин **	В слабокислой среде в присутствии H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> образуется окрашенное соединение	Реагирует подобно ниобию	[432]
Хромотроповая кислота (1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота)	В растворах ниобата образуется растворимое соединение оранжево-красного цвета	В растворах танталатов, подкисленных HCl, образуется соединение желто-зеленого цвета	[799, 1408]
ПАР [1-(2-пиридилазо)резорцин]	Образуется окрашенное соединение в тартратной среде при pH 5,8—6,5 и в присутствии H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> при pH 5	Окрашенное соединение образуется в тартратной среде при pH 6—8	[52, 218]
Люмогаллион	В растворах 0,5—2 N или HCl в присутствии тартрата образуется окрашенное соединение	—	[37, 49, 51, 643]
Антрацен хром фиолетовый Б или кислотный хром фиолетовый К	В 0,6—2 HCl в присутствии тартратов образуется соединение фиолетового цвета	—	[37, 74, 619, 621, 880]
Кислотный хром темно-синий (кислотный хром темно-синий 2К)	—	В растворах танталата калия, подкисленных до pH 1, образуется окрашенное соединение	[60]

\*\* Аналогичные реакции дают с ниобием и танталом другие о-оксихиноны [432].

Таблица 10 (продолжение)

Реагент	Характеристика реакции		Литература
	№	Та	
4-Нитробензол- <1-Азо-1>3',4- диоксибензол	Образуется соеди- нение красного цвета в соляно- кислой среде	—	[432]
2,4-Сульфохлорфе- нол С	В солянокислой среде (1—3 N) в присутствии вин- ной кислоты обра- зуется окрашенное соединение	—	[1608—1610]
Пикрамин Р	То же	—	[1609]
2,4-Сульфофенол Р	» »	—	[603]
Стильбазо (диам- мониевая соль стильбен-4,4'-бис- азо-1-3,4-диокси- бензол-2,2-дисуль- фоукислоты)	—	В кислой среде при рН 1 образу- ется окрашенное соединение	[69]
Ксиленоловый оранжевый	В тартратных и оксалатных кис- лых растворах об- разуется окрашен- ное соединение	—	[67, 68, 219]
Метилтимоловый синий	—	Образуется окра- шенное соединение при рН 1	[63]
Арсеназо I (бен- зол-2-арсоновая кислота-<1-азо- 7>-1,8-диокси наф- талин-3,6-дисуль- фоукислота)	В кислой среде образуется соеди- нение фиолетового цвета	В кислой среде при рН 2 образу- ется соединение фиолетового цвета	[30], 447, 448]
Арсеназо III (1,8- диокси нафталин- 3,6-дисульфоукис- лота-2,7-бис-[<1-азо- 2> фениларсоно- вая кислота])	—	В кислой среде при рН 1 образу- ется окрашенное соединение	[69]
Торон (бензол-2- арсоновая кислота <1-азо-1>-2-окси- нафталин-3,6-ди- сульфоукислота)	—	То же	[69]

Таблица 10 (продолжение)

Реагент	Характеристика реакции		Литература
	Nb	Ta	
Родамин 6Ж	—	Ион $TaF_7^{2-}$ в присутствии 4% $H_2C_2O_4$ и 10 N $H_2SO_4$ образует окрашенное соединение	[481—484]
Бутилродамин Б	—	То же	[483]
Родамин Б	—	В присутствии фторидов и оксалатов в кислой среде образуется окрашенное соединение	[136, 438, 619]
Родамин С	—	В кислой среде в присутствии HF образуется окрашенное соединение	[588]
Метиловый фиолетовый	—	В кислой среде в присутствии HF образуется окрашенное соединение	[373, 434, 498, 508, 561, 619]
Кристаллический фиолетовый	—	Фторотанталат образует при pH 1,1—1,5 соединение	[102, 103, 494, 563]
Малахитовый зеленый	—	Фторотанталат образует окрашенное соединение при pH 0,8—2,0	[508]
Брильянтовый зеленый	—	То же	[508]
Аурамин	—	В 1 M HF образуется окрашенное соединение	[508]
Фуксин ***	—	То же	[508]

\*\*\* Полуэктовым и Кононенко [508] изучены реакции ниобия и тантала с другими красителями (трифенилметановыми, диазиновыми, тиазиновыми и др.).

Таблица 10 (окончание)

Реагент	Характеристика реакции		Литература
	Nb	Ta	
Формазон	В присутствии оксалатов и тартратов при pH 0,5—3 образуется соединение синего цвета	—	[1577]
$\alpha$ , $\beta$ -Дипиридил + пирокатехин	В растворах ниобатов щелочных металлов при pH 2,8—3,2 образуется окрашенное соединение, экстрагирующееся хлороформом	—	[1590]
N-Бензоилфенил-гидроксиламин + роданид	В солянокислых или сернокислых растворах образуется окрашенное соединение, экстрагирующееся хлороформом	—	[1631]
Диантипириметан + роданид	В солянокислой или сернокислой среде образуется окрашенное соединение, экстрагирующееся хлороформом	—	
N-Фурилфенил-гидроксиламин + роданид	В конц. HCl или H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> образуется окрашенное соединение, экстрагирующееся хлороформом	—	[1599]
Диокси-3,4-фенил-4-азобензол + роданид	В слабокислой среде в присутствии винной кислоты образуется окрашенное соединение, экстрагирующееся хлороформом	—	[1620]

## Методы, основанные на реакциях с неорганическими реагентами

### Определение ниобия при помощи роданида калия

Роданидная реакция впервые была применена для фотометрического определения ниобия Моньяковой и Федоровым [403]. Механизм реакции и влияние на нее различных факторов подробно изучены Алимариным и Подвальной [36]. В настоящее время роданидный метод стал классическим и широко используется на практике в качестве одного из наиболее специфических и чувствительных методов для определения ниобия в различных природных и технических объектах [305, 1241].

Роданидный комплекс ниобия экстрагируется органическими растворителями: диэтиловым эфиром, бутиловым и изоамиловым спиртами, этилацетатом, амилацетатом, метилбутилкетонном, циклогексаном, изоамилацетатом, диизопропиловым эфиром,  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтиловым эфиром и сульфатом трибутиламина. Бензол, хлороформ и четыреххлористый углерод экстрагируют роданид ниобия незначительно [625, 944, 1153, 1198, 1470, 1526]. Показано [799], что при двукратной экстракции эфиром роданид ниобия практически полностью (на 98—99%) переходит в органическую фазу. Препятствуют экстракции ниобия большие количества тантала, особенно при длительном стоянии растворов (ниобий и тантал переходят в коллоидное состояние); 100-кратные количества тантала не влияют на экстракцию роданида ниобия, если ее проводить сразу после растворения пиросульфатного плава в винной кислоте. Роданидные комплексы ниобия и тантала экстрагируются практически полностью из оксалатных растворов, содержащих 1 M  $H_2SO_4$  и 2 M  $NH_4SCN$ , этилацетатом, изоамиловым спиртом, изоамилацетатом и другими растворителями; титан в аналогичных условиях экстрагируется значительно хуже [1153, 1469, 1471].

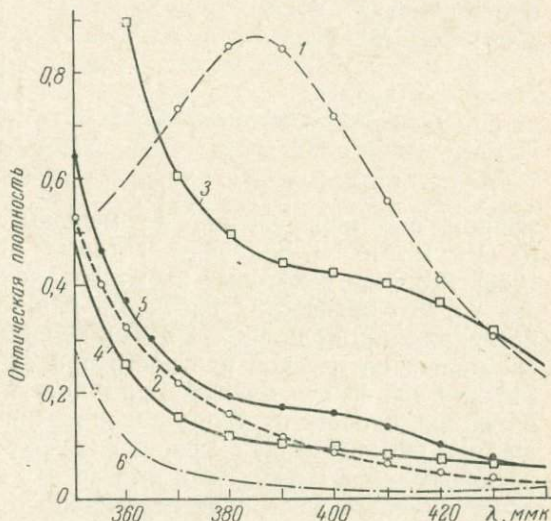
Условия определения ниобия. Оптическая плотность раствора роданидного комплекса ниобия сильно зависит от природы и концентрации кислоты и роданида калия в растворе. Наиболее пригодна для выполнения реакции соляная кислота, концентрация которой в растворе должна быть 3,75—4,25 N [904, 1162, 1689], при более высокой концентрации HCl происходит полимеризация HSCN, и оптическая плотность раствора увеличивается. При больших концентрациях серной, щавелевой, фосфорной и мышьяковой кислот, фторидов и бромидов роданидный комплекс ниобия обесцвечивается. Допускается 30-кратный избыток фторидов и 100-кратный избыток щавелевой кислоты по отношению к ниобию [848, 984]. Винная и лимонная кислоты задерживают развитие окраски; хлорная кислота разрушает

роданидный комплекс ниобия с образованием  $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ . Концентрация роданида калия не должна превышать 20—25% [799, 904, 1106]. Максимум оптической плотности достигается через 25—27 мин. [848]. Окраска эфирных и водно-ацетоновых растворов роданидного комплекса стабильна в течение 2 час. [1106] и 1 часа [1226], соответственно; температура в интервале 20—32° С не влияет на интенсивность окраски [1162]. Чувствительность реакции значительно повышается в водно-органической среде вследствие уменьшения диссоциации  $[NbO(SCN)_4]^-$ . Например, оптическая плотность водно-ацетонового раствора роданидного комплекса ниобия, содержащего 0,0711 мг Nb в 50 мл, при 385 мкк равна 0,344; водно-диоксанового раствора — 0,230; в смеси метилцеллозольва и воды — 0,141; водного раствора — 0,072 [904]. Максимальная концентрация органического растворителя составляет 20% по объему [904].

Рис. 8. Спектры светопоглощения роданидных комплексов ниобия, тантала, титана и вольфрама в водно-ацетоновом растворе [1197]

50 мл 1%-ного виннокислого раствора содержат 10 мл ацетона, 10 мл HCl (пл. 1,16), 10 мл 3М раствора KSCN и 1 мл 2М раствора  $SnCl_2$ . Спектры сняты относительно раствора всех реактивов.

Концентрация элементов:  
 1 — 1,2 мкг  $Nb_2O_5$ /мл; 2 — 1,2 мкг  $Ta_2O_5$ /мл; 3 — 60 мкг  $TiO_2$ /мл; 4 — 1,2 мкг  $TiO_2$ /мл; 5 — 1,2 мкг  $WO_3$ /мл; 6 — раствор сравнения



Влияние сопутствующих элементов. Многие элементы образуют с роданидом калия окрашенные соединения, максимум светопоглощения которых находится в той же области, что и максимум комплексного роданида ниобия (рис. 8): Ti (IV) — 417 мкк, W (V) — 420 мкк, U (VI) — 375 мкк, Re (V) — 432 мкк, Pb — 320 мкк, Ni — 340, 400 мкк, Mo, Co, Pt и другие элементы. Все они по-разному влияют на определение ниобия. Например, Cr (III), Ta и Co не мешают определению ниобия, если их концентрация ниже, чем концентрация ниобия [1162]. Определить 20 мкг ниобия можно в присутствии 1000 мкг V, 100 мкг Fe (III), Mo или W, 200 мкг Ta и 500 мкг Bi [1482]. В водно-ацетоновой среде 0,125 мг  $Nb_2O_5$  с удовлетвори-

тельной точностью определяли при 385 мкм в присутствии равных количеств окислов Ta, Fe, Ti, Zr, Mo, W, Cr, U, Co, Th и V. Десятикратные количества Zr, Cr, Co, Fe и Th вызывают уже значительную ошибку [904, 1198].

Помехи, обусловленные присутствием других элементов, могут быть уменьшены или совершенно устранены различными способами. Например, в случае экстракции роданида ниобия

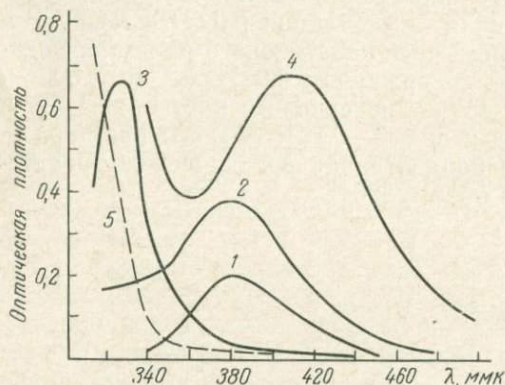


Рис. 9. Спектры светопоглощения водно-ацетоновых растворов роданидных комплексов ниобия и титана в зависимости от концентрации KSCN [1226]

1 — 4 мкг  $Nb_2O_5$ /мл, 0,3 M KSCN; 2 — 5 мкг  $Nb_2O_5$ /мл, 0,9 M KSCN; 3 — 0,15 мг  $TiO_2$ /мл, 0,3 M KSCN; 4 — 8 мкг  $TiO_2$ /мл, 0,9 M KSCN; 5 — раствор сравнения (раствор всех реактивов). 50 мл исследуемого раствора содержит 20 мл HCl(1:1), 10 мл ацетона, 2 мл 1 M раствора  $SnCl_2$  и 18 мл 7,5%-ной винной кислоты

эфиром его определению не мешают: U (VI), Cr (III), Si, Re (V), Pb и Ni, роданиды которых не экстрагируются [1106, 1086]. Влияние некоторых элементов можно уменьшить, используя то, что оптическая плотность раствора роданида ниобия в пределах длин волн 300—420 мкм не сильно отклоняется от максимальной оптической плотности при 385 мкм: на 10—20% при 345 или 405 мкм и на 13% при 400 мкм. Оптическая плотность водно-ацетонового раствора роданида ниобия при 365 мкм больше, чем при 405 мкм; в эфирных же растворах наблюдается обратное явление [1226]. Если определять ниобий при 420 мкм, то почти полностью устраняется влияние тантала, а при 405 мкм в водно-ацетоновой смеси можно определить ниобий в присутствии ряда элементов [1162].

Для уменьшения влияния титана рекомендуют [1162] брать небольшую концентрацию роданида калия (0,3 M), так как при больших концентрациях KSCN (0,9 M) роданидный комплекс титана имеет два максимума на кривой светопоглощения при 320 и 410 мкм (рис. 9), что мешает определению ниобия. Поразному влияет на светопоглощение растворов роданида ниобия ацетон: при увеличении его концентрации в 2 раза оптическая плотность растворов роданидного комплекса ниобия возрастает также в 2 раза, оптическая плотность растворов роданида титана при 365 и 405 мкм увеличивается в 6 и 60 раз соответственно. Если увеличить концентрацию ацетона от 10 до 22% (по объе-

му) (5 и 11 мл ацетона на 50 мл раствора соответственно), то оптическая плотность раствора роданида ниобия увеличивается больше, чем для соответствующего комплекса титана; при увеличении количества ацетона до 20 мл оптическая плотность раствора комплекса титана увеличивается немного больше, чем раствора комплекса ниобия [1226]. Это используют для определения ниобия в присутствии титана. Поступают следующим образом. Оптические плотности стандартных и исследуемых растворов роданидных комплексов этих элементов, содержащих 0,3 М KSCN, измеряют при 360 и 400 мкм. Содержание ниобия рассчитывают на основании следующего уравнения [1176, 1226]:

$$D_{400} = \frac{R_c - R_{Ti}}{R_{Nb} - R_{Ti}}, \quad (1)$$

где  $D_{400}$  — оптическая плотность раствора роданида ниобия при 400 мкм;  $R_c$  — отношение оптических плотностей смеси при 360 и 400 мкм;  $R_{Ti}$  — отношение оптических плотностей раствора роданида титана при 360 и 400 мкм;  $R_{Nb}$  — отношение оптических плотностей раствора роданида ниобия при 360 и 400 мкм.

Предложен высокочувствительный фотометрический метод определения ниобия в виде тройного комплекса ниобия, роданида и N-бензоилфенилгидроксиламина [1691]. Молярный коэффициент погашения при 360 мкм равен 46 500, при 380 мкм — 30 700 и при 420 мкм — 18 000. Соединение экстрагируется хлороформом. Закон Бера соблюдается при содержании 5—30 мкг Nb в 5 мл хлороформа.

#### Определение ниобия в водно-ацетоновом растворе [75, 175, 904, 1483].

Навеску 5—50 мг пятиоксида ниобия и тантала сплавляют с бисульфатом калия, плав растворяют в 200 мл 1,2 М раствора винной кислоты и разбавляют водой до 500 мл. В мерную колбу емк. 50 мл вводят 10 мл конц. HCl, 1 мл 2 N раствора SnCl<sub>2</sub> и 10 мл ацетона, перемешивают и охлаждают 15 мин. до 20° С. Затем вводят 10 мл 3 М раствора KSCN (свежеприготовленного) и 10 мл анализируемого раствора, снова охлаждают 5 мин., после чего разбавляют до метки и через 15 мин. измеряют светопоглощение при 385 мкм. Стандартный раствор (0,1—1 мг Nb в 50 мл) готовят в аналогичных условиях. В раствор сравнения вносят все реактивы в тех же концентрациях, что и в исследуемый раствор, за исключением ниобия.

#### Экстракционно-фотометрическое определение ниобия.

Метод без применения винной кислоты [1106]. К солянокислому раствору, содержащему 1—60 мкг Nb, приливают 3 мл 15%-ного раствора SnCl<sub>2</sub> в 4 N HCl и добавляют HCl (конечная концентрация кислоты в 14 мл раствора 4±0,25 N) и 5 мл 20%-ного раствора KSCN. Через 5 мин. прибавляют 7 мл эфира, не содержащего перекиси водорода, и встряхивают. Для извлечения 25 мкг Nb необходимо провести три экстракции. Оптическую плотность экстракта измеряют при 385 мкм. Стандартные растворы готовят растворением чистой пятиоксида ниобия в конц. HCl. Содержание ниобия можно определять методом стандартных серий. В качестве стандартов используют эфирные экстракты или же растворы хромата калия (30,8 мг K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> соответствует 1 мг Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Метод с применением винной кислоты [1106]. Навеску пятиоксида сплавляют с 50-кратным количеством пиросульфата калия и растворяют в 1 М растворе винной кислоты. К раствору, содержащему 1—65 мкг

Nb, приливают 15 мл раствора SnCl<sub>2</sub>, 5 мл раствора 9 M HCl и 1 M раствора винной кислоты и 5 мл 20%-ного раствора KSCN и дважды экстрагируют эфиром. Оптическую плотность измеряют при 385 мкм.

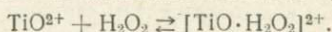
Метод применен для определения малых количеств ниобия; его чувствительность приблизительно в 2,5 раза выше чувствительности метода определения в водно-ацетоновом растворе.

#### Определение ниобия в присутствии титана [1226].

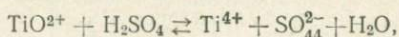
Пробу (0,1—0,5 г) сплавляют с 8 г пиросульфата калия, плав растворяют в HCl (1:4). Нерастворившийся остаток выпаривают досуха со смесью HF и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, прокалывают, сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия; плав растворяют и присоединяют к основному раствору. Затем приливают избыток раствора NH<sub>4</sub>OH и кипятят в течение 5 мин. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают раствором NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, растворяют при 50—60° C в 13%-ном растворе винной кислоты, охлаждают и разбавляют до 200 мл. Отбирают аликвотную часть 2—5 мл, разбавляют 0,5 M раствором винной кислоты до 10 мл, прибавляют последовательно 20 мл HCl (1:1), 10 мл ацетона и 2 мл 1 M раствора SnCl<sub>2</sub> в HCl (1:1). По охлаждении приливают 5 мл 3 M раствора KSCN, доводят водой до метки (50 мл) и через 30 мин. измеряют оптическую плотность при 360 и 400 мкм; количество ниобия вычисляют по формуле (1) на стр. 69.

#### Определение ниобия при помощи перекиси водорода

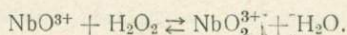
Реакция с перекисью водорода была использована для фотометрического определения ниобия в присутствии титана [1070, 1071]. Титанил-ион с перекисью водорода в сернокислой среде образует комплексное соединение желтого (оранжевого) цвета:



С увеличением концентрации серной кислоты до 80% и выше окраска исчезает в результате реакции



но в этих условиях образуются ионы NbO<sup>3+</sup>, которые с перекисью водорода образуют пероксидный комплекс, окрашенный в желтый цвет, по реакции



Изменение окраски пероксидных комплексов титана и ниобия в зависимости от концентрации серной кислоты показано на рис. 10. Интенсивность окраски пероксидного комплекса ниобия сохраняется в течение двух суток; азотная кислота и нитраты обесцвечивают это соединение вследствие разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Тантал с перекисью водорода образует бесцветный пероксидный комплекс с максимумом поглощения в ультрафиолетовой области при 285 мкм. Другие переходные элементы IV, V, VI и VII групп периодической системы в 96%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> образуют пероксидные соединения, которые поглощают свет в раз-

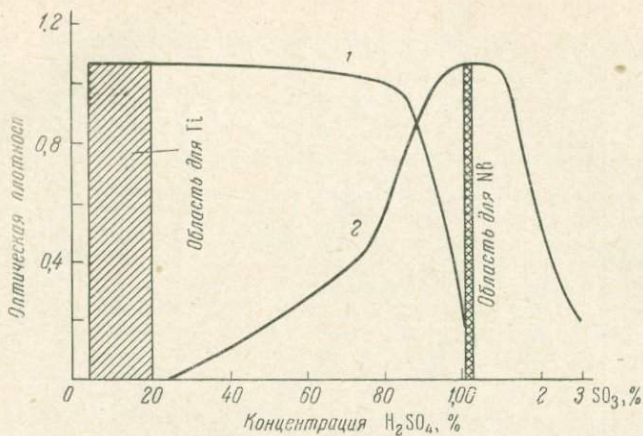


Рис. 10. Спектры светопоглощения пероксидных комплексов титана (1) и ниобия (2) в зависимости от концентрации  $H_2SO_4$  [1070]

Концентрация элементов: 1—4,4 мг  $TiO_2/100$  мл; 2—40 мг  $Nb_2O_5/100$  мл.

Исследуемые растворы содержали 0,5 мл 30%-ной  $H_2O_2$  в объеме 100 мл. Спектры сняты относительно раствора всех реактивов

личных областях спектра (рис. 11—13) [292, 916, 1011, 1086, 1093, 1249, 1352, 1441, 1507], благодаря чему имеется возможность определения этих элементов при их совместном присутствии. Например, пероксидные комплексы ниобия, тантала и титана имеют максимум светопоглощения соответственно при 365, 285 и 430 мкм (рис. 11); титан и тантал не мешают определению ниобия, но титан мешает определению тантала, так как его соединение имеет значительное светопоглощение в ультрафиолетовой области.

Цирконий не образует в указанных условиях пероксидных комплексов; однако его растворы имеют незначительное светопоглощение (рис. 13) при 285 и 365 мкм, что не мешает определению ниобия и тантала. В присутствии Mo, Re, V и Fe возникают значительные трудности при определении ниобия и тантала, так как соединения этих элементов сильно поглощают свет в области 285—365 мкм. Раствор сульфатного комплекса железа при 285 мкм поглощает свет в 22 раза сильнее, чем раствор, содержащий такое же количество тантала. Влияние железа устраняют путем связывания его в комплекс смесью amino- и иминодиуксусных кислот с последующим осаждением ниобия и тантала при помощи гуанидинкарбамината при pH 12 [1012]. Интенсивность окраски пероксидных комплексов переходных элементов зависит от концентрации серной кислоты. С увеличением концентрации  $H_2SO_4$  оптическая плотность растворов пероксидов

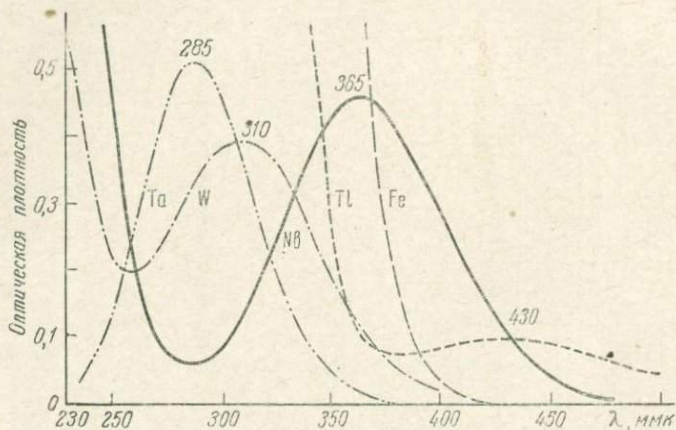


Рис. 11. Спектры светопоглощения пероксидных комплексов различных элементов в 96%-ном растворе  $H_2SO_4$  [1352]

Концентрация элементов:  $5 \cdot 10^{-4}$  г-атом Nb/л;  $5,5 \cdot 10^{-4}$  г-атом Ta/л;  $2,1 \cdot 10^{-3}$  г-атом Ti/л;  $8,5 \cdot 10^{-4}$  г-атом W/л;  $1,9 \cdot 10^{-3}$  г-атом Fe (III)/л. Исследуемый раствор содержал 0,4 мл 30%-ной  $H_2O_2$  в 100 мл

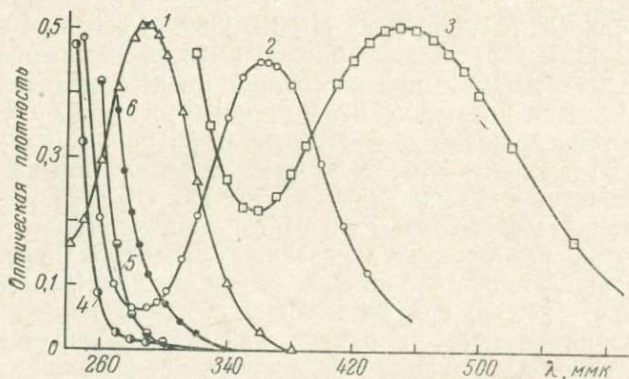


Рис. 12. Спектры светопоглощения пероксидных комплексов переходных элементов V группы в 96%-ном растворе  $H_2SO_4$  [454, 1249]

Состав раствора: 1 —  $5,5 \cdot 10^{-4}$  г-атом Ta/л,  $9 \cdot 10^{-2}$  M  $H_2O_2$ ; 2— $5,4 \cdot 10^{-4}$  г-атом Nb/л,  $9 \cdot 10^{-2}$  M  $H_2O_2$ ; 3 —  $2,1 \cdot 10^{-3}$  г-атом V/л,  $9 \cdot 10^{-2}$  M  $H_2O_2$  (10%  $H_2SO_4$ ); 4— $5,7 \cdot 10^{-4}$  г-атом Ta/л; 5— $5,7 \cdot 10^{-4}$  г-атом Nb/л; 6 —  $9 \cdot 10^{-2}$  M  $H_2O_2$ ; 96%  $H_2SO_4$

ниобия и рения увеличивается, тантала — не изменяется, а титана и молибдена — уменьшается. Количество перекиси водорода в растворе в 20 раз должно превышать количество ниобия и тантала [1249].

Определение ниобия проводят следующим образом [1249].

Навеску пятиокисей сплавляют в кварцевом тигле с 20-кратным количеством пиросульфата калия, плав растворяют при нагревании в конц.  $H_2SO_4$ , нагревание продолжают до выделения  $SO_3$ , затем раствор охлаждают и разбавляют конц.  $H_2SO_4$  до 100 мл (серная кислота во всех случаях должна быть нагрета до выделения  $SO_3$ ). Из полученного раствора отбирают аликвотную часть (10 мл) в колбу на 50 мл, разбавляют конц.  $H_2SO_4$  до 45 мл, добавляют 0,50 мл 30%-ного раствора  $H_2O_2$  и по охлаждении доливают конц.  $H_2SO_4$  до 50 мл. Эталонные растворы готовят аналогичным образом. Оптическую плотность измеряют при 285 и 365 мкм.

Количество ниобия и тантала в смеси вычисляют по формулам

$$Nb(z) = \left[ \frac{(D_{365}/a'_{365}) - (D_{285}/a''_{285})(a''_{365}/a'_{365})}{1 - (a''_{365}/a'_{365})(a'_{285}/a''_{285})} \right] \cdot 92,91 \frac{v}{l}, \quad (2)$$

$$Ta(z) = \frac{[(D_{285}/a'_{285}) - (D_{365}/a'_{365})(a'_{285}/a''_{285})]}{1 - (a''_{365}/a'_{365})(a'_{285}/a''_{285})} \cdot 180,9 \frac{v}{l}, \quad (3)$$

где  $v$  — объем исследуемого раствора, л;  $l$  — толщина слоя исследуемого раствора, см;  $a'$  и  $a''$  — удельное светопоглощение при соответствующих длинах волн,  $см^2/г-атом$  металла

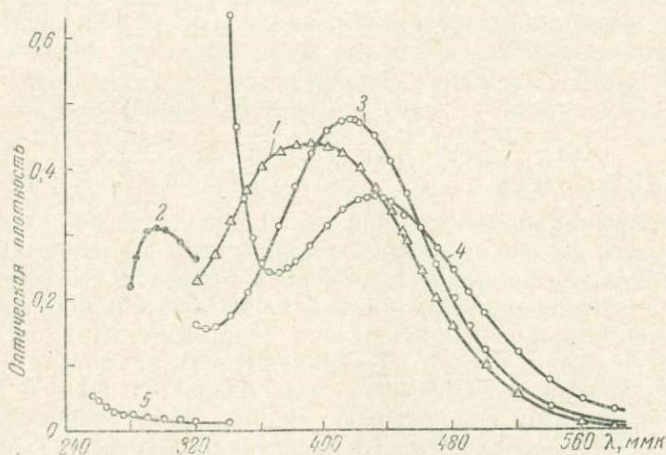


Рис. 13. Спектры светопоглощения пероксидных комплексов переходных элементов IV, VI и VII групп [454, 1249]

Концентрация элементов: 1 —  $5,4 \cdot 10^{-4}$  г-атом Re/л; 2 —  $5,4 \cdot 10^{-4}$  г-атом W/л; 3 —  $1 \cdot 10^{-3}$  г-атом Mo/л; 4 —  $2,1 \cdot 10^{-3}$  г-атом Ti/л; 5 —  $1 \cdot 10^{-3}$  г-атом Zr/л.

Концентрация  $H_2SO_4$  — 96%; концентрация  $H_2O_2$  —  $9 \cdot 10^{-2}$  M

( $a = 1/lc \lg I_0/I$ , где  $I_0$  — интенсивность падающего пучка света;  $I$  — интенсивность прошедшего через раствор пучка света), при 365 мкм  $a'' = 48$  и  $a' = 860$ , при 285 мкм  $a'' = 955$  и  $a' = 106$ ;  $D$  — оптическая плотность. При работе с кюветами с толщиной слоя 1 см уравнения (2) и (3) могут быть упрощены:

$$\text{Nb}(\epsilon) = 0,187v(D_{365} - 0,5026D_{285}),$$

$$\text{Ta}(\epsilon) = 0,1907v(D_{285} - 0,1232D_{365}).$$

Точность метода составляет 0,5% и не зависит от соотношения ниобия и тантала в смеси. Недостатком метода является необходимость работы с концентрированной серной кислотой. Интенсивность окраски пероксидного комплекса титана уменьшается в смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . В смеси 30 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (пл. 1,84) и 70 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (пл. 1,7) окраска раствора, содержащего 3,3 мг  $\text{Ti}$ , эквивалентна окраске раствора, содержащего 1 мг  $\text{Nb}$  [1444]. В смеси 80%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 20%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  наблюдается максимальная окраска пероксидного комплекса ниобия при 365 мкм и минимальная окраска соединения титана [1269]. 0,1—24 мг  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в присутствии до 100 мг  $\text{TiO}_2$  можно определять с незначительной погрешностью. Мешают  $\text{W}$ ,  $\text{Mo}$  и  $\text{Ta}$  при значительном содержании в анализируемом объекте. 10 мг  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  эквивалентны 0,1 мг  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 3,6 мг  $\text{MoO}_3$  и 17,5 мг  $\text{WO}_3$  и 1 мг  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Наиболее благоприятными условиями для определения ниобия является смесь 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 10%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Пероксидные комплексы ниобия и титана в этих условиях имеют максимумы светопоглощения при 340 и 410 мкм соответственно [827, 1270, 1441]. Молярный коэффициент погашения для ниобия равен  $892 \pm 2$ . Метод позволяет определять  $10 \div 100$  мг  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в 1 л раствора с ошибкой до 1% с введением поправки на титан.

#### Определение ниобия в виде фосфорномолибденово-ниобиевой сини

Растворы ниобатов в сернокислой среде реагируют с двухзамещенным фосфатом натрия и молибдатом аммония с образованием желтой фосфорномолибденово-ниобиевой гетерополикислоты [198]. Это соединение восстанавливается хлористым оловом до фосфорномолибденово-ниобиевой сини. При этом образуется и фосфорномолибденовая гетерополикислота, которая также восстанавливается до фосфорномолибденовой сини и мешает фотометрическому определению ниобия. Если перед прибавлением восстановителя ( $\text{SnCl}_2$ ) кислотность раствора довести до 1,6  $N$ , то желтая фосфорномолибденовая кислота разрушается и в дальнейшем не мешает определению ниобия. Наиболее полное образование фосфорномолибденовой сини происходит в присутствии 0,4—0,7  $N$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для определения 0,01—0,1 мг ниобия необходимо вводить 3—4 мл 2%-ного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , 0,05—0,06 мг фосфора (в виде  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) и 1 мл 25%-ного рас-

твора  $\text{SnCl}_2$ . Раствор  $\text{SnCl}_2$  приливают 30 сек. после доведения кислотности раствора до 1—1,5 N. В присутствии железа (III) прибавляют избыток  $\text{SnCl}_2$  (~6 мл). Максимум светопоглощения фосфорномолибденово-ниобиевой сини находится при 715 мк [1239].

Определению ниобия мешают: Sb, As, Bi, Pb, Ce (IV), Hg, Ag, Sr, Ba, V и W. Не мешают определению: Al, Be, B, Cd, Ca, Cr, K, Co, Mg, Si, Zn и  $\text{Cl}^-$ , если их содержание не превышает 1 мг/мл. Метод позволяет удовлетворительно определять ниобий в растворах, содержащих на 100 мл 30 мг Fe (III), 10 мг Mo, 10 мг Ta, 5 мг Ti, 50 мг Cu, 0,5 мг Zr, 0,33 мг Si, 24 мг F, 600 мг  $\text{NO}_3^-$ , 0,7 г винной кислоты, 4 г щавелевой и 0,2 г лимонной. Избыток фосфата и молибдата усиливает интенсивность окраски. Метод применяют для определения ниобия в сталях, титановых сплавах, карбидных смесях, жаропрочных сплавах, шеелите и вольфрамите. Чувствительность реакции составляет 0,01 мкг Nb/мл [133, 198, 227].

Метод фотометрического определения ниобия в виде фосфорномолибденово-ниобиевой гетерополикислоты в последнее время привлек внимание ряда исследователей [132, 227, 419, 498, 514, 697, 953]. Изучено влияние кислотности раствора, комплексобразующих веществ, сопутствующих элементов, концентрации реагирующих веществ и т. д. на реакцию образования соединения.

Забоева и Барковский [227, 1557] подтвердили, что оптимальными условиями образования желтой формы являются: среда 0,7 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5 мл 5%-ного раствора молибдата аммония, 0,0012—0,006 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 0,002—0,006 г  $\text{SnCl}_2$  в 0,24—0,25 N HCl, объем исследуемого раствора 25—30 мл. Влияние молибдата и фосформолибдата устраняется в присутствии 2,5—4 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Синяя окраска устойчива в течение 15 мин. Реакция подчиняется закону Бера в интервале концентраций  $5 \div 150$  мкг Nb в 50 мл раствора. Влияние титана устраняют связыванием его во фторидный комплекс [975] или экстракцией фосфорномолибденово-ниобиевой кислоты н-бутиловым или изобутиловым спиртами [132, 697]. Влияние больших количеств вольфрама (40-кратных) устраняют введением в раствор фосфат-ионов.

### Определение тантала

в виде танталомолибденовой сини [1668]

Тантало-12-молибденовая кислота восстанавливается двуххлористым оловом с образованием соединения, имеющего максимум светопоглощения при 820 мк.

К анализируемому раствору (танталат щелочного металла) приливают 10 мл 1%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , разбавляют водой приблизительно до 60 мл, устанавливают pH 1,5—2 добавлением раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , приливают 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1) и 1 мл 0,85%-ного раствора  $\text{SnCl}_2$  (1 г  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 1 мл конц. HCl и разбавляют водой до 100 мл), доводят водой до 100 мл и фотометрируют при 820 мк.

Определению тантала мешают ионы:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{JO}_4^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  и цитрат-ионы. Достоинством метода является возможность определять тантал в присутствии 20-кратного избытка ниобия и титана.

### Методы, основанные на реакциях с органическими реагентами

#### Определение ниобия и тантала при помощи многоатомных фенолов и их производных

**Пирогаллол.** Фотометрический метод определения ниобия и тантала при помощи пирогаллола, разработанный Платоновым и Кривошлыковым в 1936 г. [503, 504], до недавнего времени был единственным наиболее чувствительным и специфичным методом определения тантала [3, 316, 319, 321, 504, 505]. Этот метод изучали многие химики и признали его вполне надежным и достаточно точным [47, 141, 205, 234, 247, 799, 864, 941, 947, 1031, 1034, 1109, 1201, 1223, 1240]. Определение тантала основано на образовании в оксалатном растворе при pH 2—3 растворимого соединения с пирогаллолом, окрашенного в желтый цвет; ниобий реагирует с пирогаллолом в щелочной среде. Определению тантала сильно мешает титан и, в несколько меньшей степени, другие элементы: при pH 3 1 мг  $\text{TiO}_2$  эквивалентен 4 мг  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , 1 мг  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  — 0,007 мг  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Мешают также равные по отношению к танталу количества молибдена и вольфрама и половинные количества ванадия и железа. Соответствующий комплекс ниобия в щелочной среде имеет сильное светопоглощение в интервале 360—430 мк, хотя и не имеет максимума; пирогалловый комплекс тантала в кислой среде (pH 1,8—2,2) имеет максимум светопоглощения при 440 мк (рис. 14, а и б). Определение ниобия и тантала может быть проведено последовательно: сначала определяют тантал в кислом растворе, а затем прибавляют сульфит натрия до щелочной реакции для предотвращения окисления пирогаллола и определяют ниобий. Можно сначала выделить ниобий и тантал, определить их сумму весовым методом, а затем один из элементов определить спектрофотометрическим методом. Количество другого элемента находят по разности.

При помощи пирогаллола проведено определение в сталях ниобия при pH 7,5 и тантала при pH 2,5 [872]. В работе [938] ниобий определяли при pH 4,6—6,8, тантал — в 3 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Интенсивность окраски пирогаллового комплекса ниобия повышается в присутствии тиосульфата натрия, а комплекса тантала — при добавлении оксалата аммония [872]. При добавлении к пирогалловому комплексу ниобия хлорида полиэтокси-15-

стеарилметиламмония образуется новое соединение, обладающее более интенсивным светопоглощением; чувствительность реакции увеличивается приблизительно на 60%. Соединение экстрагируется этилацетатом, благодаря чему повышается специфичность реакции [818].

Спектрофотометрическому определению ниобия с пирогаллолом мешают многие элементы. Найдено [1522], что 1 мг мешающего элемента эквивалентен следующим количествам ниобия: Ti — 2,97 мг; Fe (III) — 1,34 мг; Mo — 1,20 мг; W — 0,02 мг;

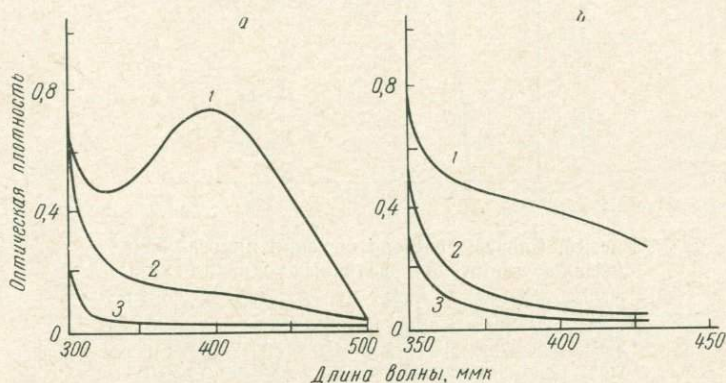


Рис. 14. Спектры светопоглощения пирогалловых комплексов ниобия и тантала в кислой (а) и щелочной (б) средах [1031]

а — рН 1—2; 1 — 1,6 мг  $Ta_2O_5/100$  мл; 2 — 50 мг  $Nb_2O_5/100$  мл; 3 — раствор сравнения. б — рН 7—8; 1 — 0,4 мг  $Nb_2O_5/100$  мл; 2 — 0,4 мг  $Ta_2O_5/100$  мл; 3 — раствор сравнения.

Концентрация реагентов: 4% оксалата аммония, 1,6% пирогаллола, 2%  $KHSO_4$ . Раствором сравнения служит раствор всех реактивов

Ta — 0,03 мг; Zr, Sb и Cu — 0,001 мг. Значительные помехи оказывают Cr (VI), V и PЗЭ. Сульфат- и фосфат-ионы не мешают определению. Влияние тантала и циркония минимально, если светопоглощение пирогаллового комплекса ниобия измеряют при 450 мμ [1522]. Влияние титана и железа устраняют добавлением комплексона III [1256].

Ниобий и тантал образуют окрашенные растворимые соединения и с другими полифенолами: гидрохиноном, пирокатехином, галловой кислотой [234, 785, 857, 947, 1005, 1034, 1052, 1256, 1280, 1339, 1486], тироном [896], бромпирогалловым красным [750], дитиолом [943] и хромотроповой кислотой [1408]. Соединения ниобия и тантала с другими многоатомными фенолами имеют иные окраску и спектры поглощения. Например, пирокатехиновый комплекс ниобия (1000-кратный избыток реактива) в виннокислом растворе имеет красный цвет и максимум светопогло-

щения при 470 мкм, комплекс тантала желтого цвета с максимумом светопоглощения в ультрафиолетовой области спектра [1255, 1256]. Гидрохинон в сернокислой среде является более чувствительным реактивом на ниобий, чем пирогаллол [770, 947, 1162]. Однако лучшими методами для определения ниобия и тантала при совместном присутствии остаются роданидный (для ниобия) и пирогалловый (для тантала).

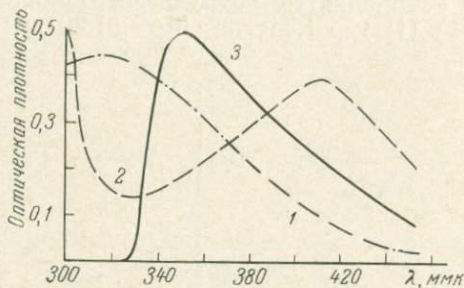


Рис. 15. Спектры светопоглощения пирогаллового комплекса тантала в различных условиях [1163]

Состав растворов: 1—20 мкг  $Ta_2O_5$ /мл, 4 N HCl, 0,25%  $(NH_4)_2C_2O_4$ , 5% пирогаллола и 1 мл 2 M  $SnCl_2$ /100 мл; 2—20 мкг  $Ta_2O_5$ /мл, 4%  $(NH_4)_2C_2O_4$ , 1,6% пирогаллола, pH 1,8—2,2; 3—20 мкг  $Ta_2O_5$ /мл, 4 N HCl, 0,15%  $H_2C_2O_4$ , 1,5% винной кислоты, 1% пирогаллола и 0,4 мл 2 M  $SnCl_2$ /100 мл

Определение тантала. Спектрофотометрическому определению тантала при помощи пирогаллола в оксалатном растворе в присутствии серной кислоты (pH 1,8—2,2) при 400 мкм, а также при других длинах волн мешает титан [938, 1031]. Оптическая плотность растворов пирогаллового комплекса титана примерно в 5 раз выше оптической плотности растворов пирогаллового комплекса тантала при равных количествах титана и тантала [668]. Для устранения влияния титана Динин [864] предложил заменить серную кислоту и проводить определение тантала в 4 N HCl; при этом максимум светопоглощения пирогаллового комплекса тантала смещается до 325 мкм (рис. 15) и мешающее влияние титана уменьшается в 70 раз.

Мажис [1162] изучал возможность спектрофотометрического определения ниобия роданидным методом, а тантала пирогалловым из одного раствора в присутствии смеси винной кислоты, оксалата аммония и 4 N HCl. В этих условиях максимум светопоглощения пирогаллового комплекса тантала смещается до 350 мкм (рис. 15); при этом полностью устраняется влияние ниобия. В присутствии титана необходимо вводить поправку [498].

Детальное изучение пирогалловых комплексов тантала и титана в сернокислой среде было проведено Черниковым с сотр.

[668]. В 0,1 N  $H_2SO_4$  максимум светопоглощения комплекса тантала находится при 400 мкм, а в 4 N  $H_2SO_4$  — при 300 мкм (рис. 16). Влияние титана (рис. 17) при 325 мкм в 4 N  $H_2SO_4$

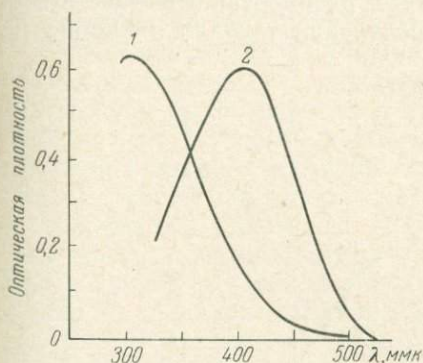


Рис. 16. Спектры светопоглощения пирогаллового комплекса тантала в растворах  $H_2SO_4$  [668]

1 — 4 N  $H_2SO_4$ , 0,35 мг  $Ta_2O_5$ /10 мл;  
2 — 0,1 N  $H_2SO_4$ , 0,5 мг  $Ta_2O_5$ /12 мл.

Концентрация пирогаллола 1 мг/мл. Концентрация  $(NH_4)_2C_2O_4$  25 мг/мл.

Спектры сняты относительно раствора реактивов в кювете с толщиной слоя 1 см

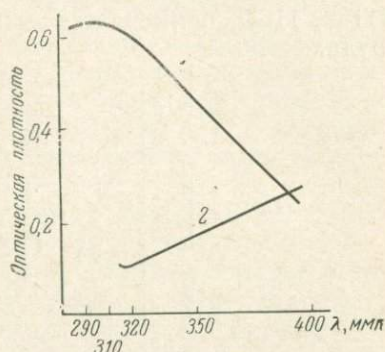


Рис. 17. Спектры светопоглощения пирогалловых комплексов тантала (1) и титана (2) в 4 N растворе  $H_2SO_4$  [668]

Концентрация элементов: 1 — 35 мг  $Ta_2O_5$ /мл; 2 — 0,1 мг  $TiO_2$ /мл.

Концентрация пирогаллола 1 мг/мл концентрация  $(NH_4)_2C_2O_4$  2,5 мг/мл.

Спектры сняты относительно раствора реактивов в кювете с толщиной слоя 1 см

уменьшается примерно в 15 раз. Относительная ошибка определения тантала при соотношении  $Ti : Ta = 2 : 1$ ;  $1 : 1$  и  $1 : 2$  составляет +3, +1,5 и +0,7% соответственно. Определение ниобия и тантала, по Мажису, выполняется следующим образом [56].

Навеску 20—50 мг пятиоксида тантала сплавляют с 5—12,5 г бисульфата натрия, плав растворяют в 50—125 мл 15%-ного раствора винной кислоты и разбавляют до 100—250 мл водой. Аликвотную часть раствора, содержащую 4 мг  $Ta_2O_5$ , отбирают в колбу на 100 мл, прибавляют из бюретки 50 мл раствора оксалата аммония в  $HCl$  (15 г  $(NH_4)_2C_2O_4$ , 150 мл воды и 760 мл конц.  $HCl$  разбавляют водой до 1 л) и 20 мл раствора пирогаллола (50 г пирогаллола, 25 мл конц.  $HCl$  и 10 мл 2 M  $SnCl_2$  в 250 мл раствора) и разбавляют водой до метки. Полученный раствор фотометрируют при 350 мкм. Раствор сравнения готовят аналогичным образом без добавления тантала.

Установлено, что Nb, Fe, Cu, Sb, Zr, Mn, щелочные и щелочноземельные элементы и ионы  $PO_4^{3-}$  не оказывают заметного влияния на определение тантала. Мешают определению тантала, по Мажису: W, V, Ti, Mo, Cr, Ni, U и другие элементы при соотношении  $Me : Ta \geq 1$  [1162]. Определению тантала пирогалловым методом в ультрафиолетовой области спектра в солянокислой среде мешают фторид-ионы. Например, оптическая плотность раствора, содержащего 250 мкг  $Ta_2O_5$ , равна 0,52, а в присут-

ствии 10, 5 и 1 мг F<sup>-</sup> уменьшается соответственно до 0,20; 0,25 и 0,40 [206, 817]. Влияние ионов F<sup>-</sup> устраняют введением борной кислоты или хлорида алюминия.

Вариант пирогаллового метода, разработанный Мажисом [1162, 1163], применяется для определения тантала и ниобия в рудах.

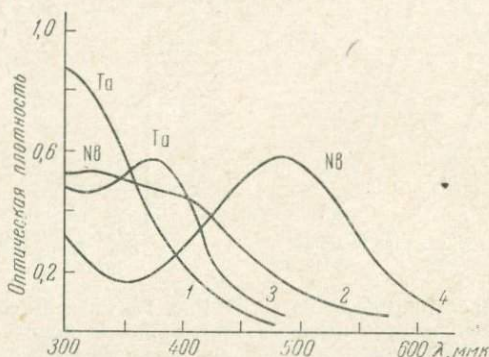


Рис. 18. Спектры светопоглощения пирогалловых (1, 2) и смешанных комплексов тантала и ниобия с пирогаллолом и комплексом III (3, 4) при pH 2,5 [61].

Концентрация элементов  $1 \cdot 10^{-4}$  M; концентрация пирогаллола — 0,2 M; концентрация комплекса III —  $6 \cdot 10^{-3}$  M

Интенсивность окраски пирогалловых комплексов усиливается в присутствии этилендиаминтетрауксусной кислоты. Бабко и Лукачина [61] изучили спектры поглощения этих соединений при pH 2,5 и нашли, что ниобий и тантал образуют с пирогаллолом и ЭДТА тройные комплексы с характерными максимумами светопоглощения при 375 мкм (Ta) и 480 мкм (Nb) (рис. 18). Молярный коэффициент погашения для обоих комплексов равен 5700.

**Бромпирогалловый красный.** Бромпирогалловый красный образует с ниобием (V) в тартратной среде при pH 5,8 в присутствии комплекса III и цианида окрашенное соединение с максимумом светопоглощения при 610 мкм [750]. Окраску растворов стабилизируют введением желатины. Молярное соотношение реактива к ниобию составляет 2 : 1 в присутствии комплекса III и 3 : 1 без него. Молярный коэффициент погашения равен соответственно 53 000 и 60 000. Окрашенное соединение экстрагируется органическими растворителями, особенно аминами.

Определению ниобия не мешают 1000-кратные количества Ag, Pb, Cu, Bi, Cd, Hg (II), Zn, Mn (II), Co, Ni, Fe (II) и Fe (III),

Cr(III), Ca, Sr, Ba, Mg, As, Sn(IV), Zr, V(IV), Ce(III) и La. Мешают определению Al, Th и U(VI). Влияние алюминия и тория устраняют введением фторид-ионов, а урана (VI) — введением фосфат-ионов. В отсутствие желатины определению ниобия не мешают Ta, W, Ti, Al и Mo.

Аккерман и Кох [712] изучали возможность применения многоатомных фенолов (пирогаллола, пирокатехина, трибромпирогаллола, хромотроповой кислоты) для определения ниобия и нашли, что трибромпирогаллол в нейтральной среде является лучшим реактивом на ниобий (максимум светопоглощения комплекса лежит при 410 мкм,  $\epsilon = 6170$ ).

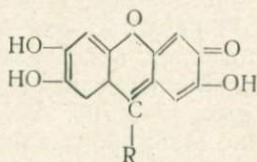
Пилипенко и Еременко [498] произвели сравнительное изучение многих цветных реакций на ниобий и тантал. Этими авторами показано, что при определении ниобия при помощи пирокатехина мешающее влияние титана и тантала может быть устранено прибавлением к исследуемому раствору комплексона III.

**Тиرون.** Ниобий образует с тироном (пирокатехин-3,5-дисульфокислотой) комплексное соединение желтого цвета, устойчивое как в кислой (5 N HCl), так и в щелочной среде. В щелочных растворах соединение имеет зеленую окраску. Максимальная интенсивность окраски достигается в 1,6 N растворах HCl. Определению ниобия мешает V(V), а также Fe(III) вследствие собственного поглощения. Влияние Fe(III) устраняют восстановлением до Fe(II) аскорбиновой кислотой. Не мешают определению Ta, Fe(II) и Sn. Средняя ошибка определения 2,5—8,5 мг Nb в 50 мл раствора составляет 0,1 мг [896].

**Пирокатехин.** Пирокатехин (диоксибензол) в нейтральных или слабокислых оксалатных растворах образует с Ta(V) растворимое комплексное соединение, окрашенное в желтый цвет, в котором отношение тантала к реактиву составляет 1:1 [1339]. Максимум светопоглощения находится при 405 мкм. Соединение обесцвечивается кислородом, растворенным в воде, поэтому перед прибавлением реактива необходимо через исследуемый раствор пропустить ток азота. Титан образует аналогичное соединение с максимумом светопоглощения при 410—420 мкм. Определение тантала в присутствии титана может быть осуществлено в солянокислой среде (5 мл 1 N HCl, 5 мл 10%-ного раствора реактива и насыщенный раствор оксалата аммония на 25 мл исследуемого раствора). Оптическую плотность рекомендуют измерять при 385 или 395 мкм. Ниобий в щелочных растворах образует соединение, окрашенное в желтый цвет (в кислых растворах окраска не образуется). Ошибка определения тантала при 415 мкм составляет  $+3,3\% \div -4,7\%$  [1455]. Мешают определению фосфат- и фторид-ионы. Пирокатехин-3,5-дисульфокислота (натриевая соль) использована для определения ниобия и тантала при их совместном присутствии [1616].

## Определение ниобия и тантала при помощи флуоронов

Назаренко, Лебедевой и Шустовой [432, 433, 437, 438, 702, 1120, 1587] в качестве реактивов на тантал и ниобий была изучена группа реактивов, производных 2,3,7-триокси-6-флуорона общей формулы



где R — фенил, 4-оксифенил, 4-окси-3-метоксифенил, 2-нитрофенил, 4-нитрофенил и 4-окси-3-метокси-6-нитрофенил, а также производные *o*-оксихинона (броманиловая кислота, гематеин и др.). Большинство из этих соединений образует с ниобием, титаном и танталом окрашенные соединения. При определенных условиях реакция избирательна. Например, в растворах серной, соляной и фосфорной кислот с производными триоксифлуорона реагирует ниобий; тантал или совсем не реагирует, или реагирует очень медленно.

В слабокислой среде в присутствии комплексообразующих агентов (щавелевая, салициловая, сульфосалициловая кислоты) реагирует практически только тантал; реакции ниобия с производными триоксифлуорона резко подавляются. Влияние титана устраняют прибавлением перекиси водорода.

***p*-Оксифенилфлуорон.** Определение ниобия. Наиболее интересным из изученных реактивов на ниобий является *p*-оксифенилфлуорон [432]. Соединение ниобия с реагентом образуется в фосфорнокислой среде и окрашено в оранжево-красный цвет. Условия определения 0,5—25 мкг ниобия: общий объем фотометрируемого раствора — 10 мл; количество добавляемых реактивов — 0,5 мг 16%-ной  $H_3PO_4$ , 0,5 мл 0,1%-ного спиртового раствора *p*-оксифенилфлуорона. Влияние титана устраняют прибавлением 0,25 мл 25%-ного раствора перекиси водорода. Оптическую плотность измеряют при 530 мкм.

Разработанный метод позволяет определять ниобий в присутствии 10-кратных количеств титана. При одновременном присутствии титана и тантала содержание последнего не должно превышать содержание ниобия. Если же содержание ниобия преобладает над содержанием тантала, то 100 мкг титана в 10 мл раствора не мешают определению ниобия. Чувствительность реакции — 0,5 мкг Nb в 10 мл. Мешают определению ниобия Ge и Se, образующие аналогичные соединения; олово (IV) и большие количества циркония выпадают в осадок в виде фосфатов. Определению указанных выше количеств ниобия не ме-

шают: щелочные металлы, 5 *мкг* Fe (III), 400 *мкг* Al, 100 *мкг* Mo, 500 *мкг* W, 100 *мкг* F<sup>-</sup>, 10 *мг* SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и Cl<sup>-</sup>. Свободная серная и соляная кислоты ослабляют окраску растворов. Ce(IV), V (V) и Cr (VI) окисляют реактив.

**Фенилфлуорон.** Определение ниобия. Фенилфлуорон используется для определения ниобия экстракционно-фотометрическим методом [432, 433, 1393]. Ниобий экстрагируется метилизобутилкетонам из растворов, содержащих серную и винную кислоты. Оптическую плотность органических растворов измеряют при 502 *мкм*. Закон Бера соблюдается в интервале концентраций 0,2—2 *мкг* Nb/*мл*. Окраска растворов устойчива в течение 24 час.

Определение ниобия выполняется следующим образом [1393].

Смесь окислов сплавляют с избытком пиросульфата калия, плав растворяют в растворе 10%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 10%-ной винной кислоте. 1 *мл* полученного раствора (5—15 *мкг* ниобия) переносят в делительную воронку, прибавляют 2 *мл* HCl (пл. 1,18) и экстрагируют 1 *мл* метилизобутилкетона и затем еще 2 раза по 0,7 *мл*. Экстракты объединяют и переносят в мерную колбу на 10 *мл*, прибавляют 3 *мл* 0,02%-ного спиртового раствора фенилфлуорона (95 ч. этанола) и 5 *мл* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:6) и доводят до метки этанолом. Содержание ниобия вычисляют, пользуясь калибровочным графиком.

Тантал экстрагируется метилизобутилкетонам в присутствии 2% HF и может быть определен этим же реактивом [1120].

**Диметилфлуорон.** Определение тантала. Тантал в слабокислых оксалатных растворах образует с замещенными триоксифлуорона красные осадки, остающиеся в растворе при малом количестве тантала (<50 *мкг* Ta в 10 *мл*) в коллоидном состоянии [438]. Коллоидные растворы флуоронатов тантала легко стабилизируются желатиной, окрашиваясь от оранжевого цвета до розово-красного, в зависимости от содержания тантала. Влияние титана устраняется прибавлением перекиси водорода.

Максимум светопоглощения танталового комплекса находится при 530 *мкм*, реактива — при 470 *мкм*. Светопоглощение комплексного соединения тантала измеряют при 530 *мкм*, так как в этой области светопоглощение самого реактива незначительно.

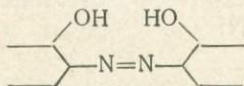
Реакцию следует проводить при pH 1, при этом мешающее влияние ниобия и титана минимально. При pH < 1 выпадает кристаллический осадок реактива. Определение тантала выполняется следующим путем.

К 10 *мл* раствора тантала, содержащего 0,2% щавелевой кислоты, 2% сульфата калия, 2% борной кислоты и 0,1 *N* HCl, добавляют 1 *мл* 1%-ного раствора желатины, перемешивают и добавляют 0,4 *мл* 0,05%-ного спиртового раствора реактива. Пробирку с раствором нагревают в течение 5 мин. на кипящей водяной бане, а затем оставляют стоять в этой воде остывать на 1,5 часа. Затем приливают 0,5 *мл* 3%-ного раствора перекиси водорода и оставляют на 1 час, после него измеряют оптическую плотность раствора при 530 *мкм*.

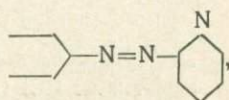
Открываемый минимум — 3 мкг Ta/10 мл. Не мешают определению тантала в 10 мл раствора: 400 мкг Nb, 100 мкг Ti, 500 мкг Zr, 150 мкг W, 100 мкг Mo, 500 мкг Sb (V), 3 мкг Sb (III), 5 мкг Sn (IV), 3 мкг Ge и 1 мг Fe (III).

### Определение ниобия и тантала при помощи азосоединений

Интересным классом соединений являются моноазокрасители, содержащие *o*, *o*'-диоксиазогруппу



или *o*-оксиазогруппу и пиридиновое ядро



а также полиазокрасители (например, бис-азопроизводные хромотроповой кислоты) и моноазопроизводные R-соли [37]. Указанные функциональные атомные группировки являются характерными для ниобия, тантала и других элементов.

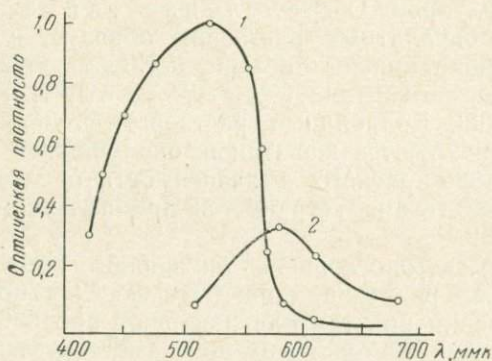


Рис. 19. Спектры светопоглощения комплекса тантала с арсеназо I [447]

1 — раствор комплекса тантала, содержащий 25 мл HCl (1:1), 10 мл 0,05%-ного раствора реактива в 100 мл 0,04 M винной кислоты; 2 — раствор реактивов

В качестве реактивов на ниобий и тантал наиболее изучены моноазопроизводные: арсеназо I (бензол-2-арсоновая кислота- $\langle 1\text{-азо-7}\rangle$ -1,8-диоксинафталин-3,6-сульфо кислота) [448, 449]; 1-(2-пиридилазо)резорцин [52, 218, 645]; люмогаллион (2, 2', 4'-триокси-5-хлор- $\langle 1\text{-азо-1}\rangle$ -бензол-3-сульфо кислота) [51, 645], антрацен хром фиолетовый [74, 880]. Эти реактивы образуют с

ниобием и танталом растворимые окрашенные комплексные соединения, пригодные для спектрофотометрического определения этих элементов.

**Арсенazo I.** Ниобий и тантал, по данным Никитиной [443, 449], в кислых растворах ( $\text{pH} < 2$ ) образуют с арсеназо I растворимые комплексные соединения, окрашенные в фиолетовый цвет [338, 423, 447].

**Определение тантала.** Максимум светопоглощения комплексного соединения тантала находится при 580 мкм (рис. 19), а реактива (розовая окраска) — при 500 мкм. Закон Бера соблюдается в пределах концентраций 0,03—0,8 мг Та/100 мл раствора. Чувствительность реакции — 0,3 мкг Та/мл.

В присутствии оксалат- и фторид-ионов тантал с арсеназо I не реагирует. При  $\text{pH}$  0,5 5—20 мг Ti не мешают реакции. Небольшие количества Al, Fe, Zr, а также щелочные и щелочноземельные элементы не мешают определению тантала.

Определение производится следующим образом.

Навеску 0,05 г пентоксида тантала сплавляют с 3 г пиросульфата калия, плав выщелачивают 20 мл 20%-ного раствора винной кислоты и 20 мл воды. Раствор разбавляют водой до 200 мл. Аликвотную часть раствора, содержащую 0,03—1,0 мг тантала, переносят в колбу на 100 мл, приливают 15 мл воды, 5 мл 0,05%-ного раствора арсеназо I и 20 мл HCl (1:1). Раствор нагревают до кипения, охлаждают, доливают водой до метки и фотометрируют при 580 мкм. Содержание тантала находят по калибровочному графику.

**Определение ниобия.** Ниобий с арсеназо I в кислых растворах (от 1 N HCl и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до  $\text{pH}$  4) образует растворимое комплексное соединение, окрашенное в фиолетово-красный цвет, с максимумом светопоглощения при 530 мкм. Состав соединения отвечает отношению ниобия : арсеназо  $\doteq 2 : 1$ . Константа равновесия образования комплекса равна [309]:

$$K = \frac{[\text{Nb}]^2 [\text{H}_6\text{R}]}{[\text{Nb}_2\text{H}_6\text{R}]} = 1 \cdot 10^{-8},$$

где  $[\text{H}_6\text{R}]$  — концентрация реагента.

Винная кислота понижает интенсивность окраски ниобиевого комплекса, если ее концентрация превышает 40 мг/100 мл.

В присутствии титана оптическая плотность увеличивается. Поэтому при определении ниобия в присутствии титана в стандартные растворы вводят необходимое количество титана [447]. Не мешают определению: Fe (III), Ni, Al, Cr (III) и Cu.

Закон Бера соблюдается в интервале концентраций ниобия 3—35 мкг/мл.

Фотометрирование проводят при 580 мкм (влияние светопоглощения реагента при этой длине волны минимально).

**1-(2-Пиридилазо)резорцин (ПАР).** По данным Алимарина и Хан Си-и [50, 52, 645], 1-(2-пиридилазо)резорцин и его аналоги в присутствии тартратов при  $\text{pH}$  6,2 образуют с ниобием (V)

красно-фиолетовое растворимое комплексное соединение с максимумом светопоглощения при 555 мкм; молярный коэффициент погашения  $\epsilon = 31200$ .

Тантал (V) образует при pH 6 комплексное соединение ярко-красного цвета; максимум светопоглощения находится при 515 мкм,  $\epsilon = 20400$ . Окраска растворов устойчива в течение длительного времени. Раствор реактива желтого цвета; максимум

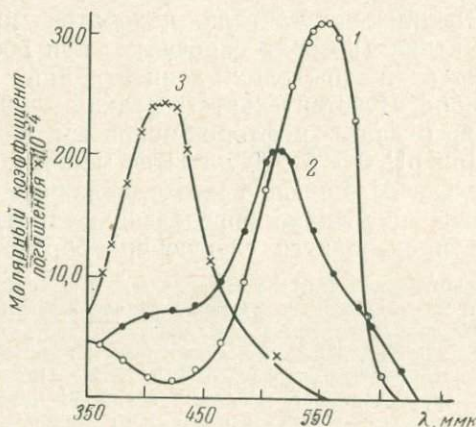


Рис. 20. Спектры светопоглощения комплекса ниобия и тантала с 1-(2-пиридилазо)резорцином (ПАР) [52]

1 — раствор комплекса ниобия; 2 — раствор комплекса тантала; 3 — раствор реактива. Растворы содержали 0,05 мл винной кислоты, pH 6,2.

Соотношение Nb:ПАР=1:1 и Ta:ПАР = 1 : 1,5

светопоглощения реактива находится при 415 мкм (рис. 20). Состав образуемых соединений отвечает отношению Nb(Ta) : ПАР = 1 : 1.

Определение ниобия. В тартратных растворах ПАР пригоден для фотометрического определения ниобия в присутствии Ta, Ti и Zr. Хотя тантал, титан и цирконий образуют окрашенные соединения с ПАР, однако образование их сильно зависит от концентрации тартрата аммония. При концентрации последнего 0,05 M даже миллиграммовые количества титана и циркония не реагируют с ПАР. Выполнение определения ниобия проводится по следующей методике.

В мерную колбу емк. 50 мл вводят тартратные растворы ниобия, тантала, титана или циркония, добавляют тартрат аммония до общей концентрации 0,05 M и водный раствор реактива в количестве, равном количеству ниобия. Спустя 40 мин. смесь доводят до метки бифталатным буферным раствором с pH 6,2 и фотометрируют при 540 мкм.

Белчер с сотр. [751, 752] изучал реакцию ниобия (V) с ПАР в ацетатно-тарtratной среде при pH 5,8. Максимум светопоглощения соединения, по его данным, находится при 550 мкк, реактив поглощает при 415 мкк.

Молярный коэффициент погашения  $\epsilon = 38700$ . Это показывает, что описываемая реакция является более чувствительной, чем реакции с роданидом (в водно-ацетоновой среде  $\epsilon = 35\ 000$ , в эфирном растворе  $\epsilon = 32400$ ), с ксиленоловым оранжевым ( $\epsilon = 16000$ ), с трибромпирогаллолом ( $\epsilon = 6170$ ), с 8-оксихинолином ( $\epsilon = 10000$ ). В присутствии комплексона III ( $2 \cdot 10^{-3}$  M) молярный коэффициент погашения уменьшается до 35 600; а в тарtratной среде (5%) и в присутствии комплексона III  $\epsilon = 23\ 500$ .

Изучено влияние 40 элементов на определение ниобия. В присутствии комплексона III определению 45 мкг ниобия не мешают: 1 мг Pb, Cu, Bi, Cd, Hg (II), Fe, Al, Cr, Ag, Zn, Mn, Co, Ni, Ca, Sr, Ba, Mg, Be, Sn (II, IV), As (III), Zr, Th, Ta, Ti, Mo, W и  $\text{NH}_4^+$ .

Мешают определению только U (VI), V (V) и фосфат-ионы. Влияние ванадия устраняется прибавлением металлического цинка, уран связывают оксалат-ионами, влияние тантала подавляют введением избытка тарtrата.

Определение тантала. Определение тантала в присутствии ниобия, титана и циркония основано на экстракции избытка реактива бутиловым спиртом (pH 6—7) в присутствии перекиси водорода. Соединения ниобия, титана и циркония при этом обесцвечиваются. Определение проводят следующим образом.

В делительную воронку вводят оксалатные растворы ниобия, тантала, титана и циркония (0,1 N  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), затем приливают водный раствор реактива (полуторакратный избыток реактива по отношению к танталу). Объем водной фазы 20 мл. Спустя 20 мин. добавляют 0,5 мл 1%-ного раствора перекиси водорода и встряхивают с 7 мл н.бутилового спирта. После расслаивания водную фазу переводят в мерную колбу на 25 мл, доводят до метки раствором оксалата аммония и фотометрируют при 510 мкк относительно воды.

Елинсон и Победина [218] исследовали реакцию пероксида ниобия с ПАР и нашли, что при pH 5 образуется окрашенное комплексное соединение, максимум светопоглощения которого находится при 590 мкк; состав соединения отвечает отношению Nb : ПАР = 1 : 1. Чувствительность реакции 5 мкг Nb/50 мл.

**Люмогаллион.** Определение ниобия. Люмогаллион (2,2', 4'-3-окси-5-хлор-<1-азо-1>-бензол-3-сульфокислота) образует с ниобием (V) в тарtratных растворах в сильноокислой среде (0,5—2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) при кипячении в течение 2 мин. комплексное соединение красного цвета с максимумом светопоглощения при 515 мкк [50, 51, 645].

Тантал окрашенного соединения не образует, но в его присутствии ( $>3 \text{ мг}/25 \text{ мл}$ ) оптическая плотность ниобиевого комплекса значительно уменьшается. Титан с люмогаллионом образует окрашенное соединение с максимумом светопоглощения при  $370 \text{ мкм}$ ; 10-кратные количества титана не мешают определению ниобия. Комплексное соединение ниобия в отличие от соединения титана экстрагируется н.бутиловым спиртом, что обеспечивает специфичность реакции. В присутствии  $0,005 \text{ M}$  комплексона III определению ниобия не мешают 100-кратные количества циркония.

Закон Бера соблюдается в интервале концентраций  $10^{-6} \div 10^{-4} \text{ M}$  ниобия. Молярный коэффициент погашения равен  $16\,800$ .

**Антрацен хром фиолетовый Б.** Определение ниобия. Натриевая соль 5-сульфо-2-оксисбензол-азо- $\beta$ -нафтола под названием антрацен хром фиолетовый Б была предложена Барской [74] для определения ниобия в жаропрочных сплавах. Трам и Певзнер [619, 621, 622] использовали аналогичное по химическому составу соединение под названием «кислотный хром фиолетовый К» для определения ниобия в рудах, сплавах и технических объектах. В зарубежной литературе этот реактив под названием «солохром фиолетовый» описан как индикатор для комплексонометрического титрования циркония [622].

Антрацен хром фиолетовый Б отличается от кислотного хром фиолетового К растворимостью в воде: последний плохо растворим в воде и растворяется в водно-ацетоновой смеси.

Кислотный хром фиолетовый К образует с ниобием (V) в солянокислой среде ( $0,6\text{--}2 \text{ N HCl}$ ) растворимое комплексное соединение, окрашенное в красно-фиолетовый цвет. Максимальная окраска достигается через 40 мин. при комнатной температуре и через 5—10 мин. при нагревании на водяной бане. Преимущество этого реактива состоит в том, что он является высокочувствительным, специфичным и позволяет определять ниобий в присутствии больших количеств титана и других элементов. Определению ниобия не мешают (при содержании в  $100 \text{ мл}$  раствора):  $100 \text{ мг Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{Al}$ ,  $50 \text{ мг Ni}$ ,  $30 \text{ мг Mn}$  (II),  $0,7 \text{ мг Fe}$  (III),  $15 \text{ мг Fe}$  (II),  $10 \text{ мг PЗЭ}$ ,  $5 \text{ мг Cr}$  (III),  $0,1 \text{ мг Cr}$  (VI),  $9 \text{ мг Ti}$ ,  $50 \text{ мг Zr}$ ,  $1 \text{ мг Sn}$  (II),  $10 \text{ мг Sn}$  (IV),  $20 \text{ мг Th}$ ,  $5 \text{ мг P}$  и  $400 \text{ мг}$  тартрат-иона,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{VO}_3^{3-}$ . Мешают определению ниобия V (V), фторид- и цитрат-ионы.

Влияние ванадия (V) и железа (III) устраняют восстановлением их аскорбиновой кислотой, цирконий связывают комплексом III.

**Ксиленоловый оранжевый.** Определение ниобия. Ксиленоловый оранжевый или [3:3'-бис-N:N-ди-(карбоксиметил)-аминометил]-о-крезолсульфонфталеин образует с ниобием (V) при pH 2—3 в присутствии перекиси водорода, винной, щавеле-

вой и триоксиглутаровой кислот и HF растворимое комплексное соединение, окрашенное в оранжевый цвет [219].

Бабко и Штокало [67, 68] изучали реакцию ниобия (V) с ксиленоловым оранжевым в щавелевокислой и виннокислой средах. В щавелевокислых растворах образуется, как видно из рис. 21, одно комплексное соединение с максимумом светопоглощения при 530 мк. Окраска соединения значительно усиливается с повышением концентрации щавелевой кислоты, цвет

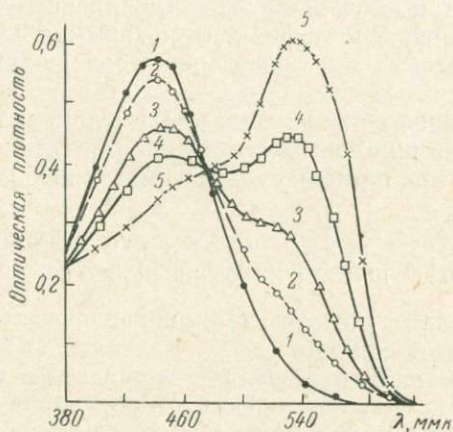


Рис. 21. Спектры светопоглощения комплексов ниобия с ксиленоловым оранжевым (КО) при рН 2 [67]

Концентрация реактива  $4 \cdot 10^{-5} M$ .

1 — раствор реактива; 2 — раствор комплекса ниобия при молярном соотношении Nb : КО = 1 : 1. Растворы комплексов ниобия с КО в щавелевокислых растворах при следующих молярных соотношениях (Nb : КО :  $H_2C_2O_4$ ) : 3—0,25 : 1 : 1,25; 4 — 0,5 : 1 : 2,5; 5—1 : 1 : 5. Спектры сняты относительно раствора реактивов

тивов

при этом от оранжевого переходит в красно-оранжевый. Оптимальные условия реакции: рН 2, отношение ниобия и щавелевой кислоты в растворе составляет 1 : 5; равновесие реакции при нагревании достигается через 5 мин., при комнатной температуре — через 24 часа. Чувствительность характеризуется молярным коэффициентом погашения, равным 30 000. Определению ниобия мешают большие количества титана и цирконий.

В тартратных растворах наиболее полно протекает реакция при рН 2,7 (концентрация ниобия —  $4 \cdot 10^{-5} M$ , концентрация реактива —  $8 \cdot 10^{-5} M$ ). Молярный коэффициент погашения равен 20 000. Закон Бера соблюдается для концентрации 5—30 мкг

Nb/25 мл. Молярный коэффициент погашения равен 16 000. Определению ниобия не мешают до 2,5 мг Ti и 1,8 мг Ta в 25 мл раствора.

Специфичность реакции на Nb в тартратной среде (рН 2,4—2,8) повышается в присутствии цинка и комплексона III [830]. Определению ниобия не мешают Ta, W и V. Мешают реакции фториды, нитриды, оксалаты, фосфаты, пирофосфаты и платина.

В сернокислых растворах (0,025—0,25 *N*) ксиленоловый оранжевый образует с ниобием два соединения состава 1 : 1 и 1 : 2; максимум поглощения этих соединений находится при 330 мкм. Молярный коэффициент погашения  $\epsilon = 2,3 \cdot 10^4$ . Закон Бера соблюдается для растворов, содержащих 5—60 мкг Nb/25 мл.

Для устранения влияния железа (III) прибавляют аскорбиновую кислоту; фторид-ионы маскируют добавлением соли алюминия, а торий — при помощи сульфата натрия [260, 261].

#### Определение ниобия и тантала при помощи хромотроповой кислоты

Хромотроповая кислота (1,8-диокси-нафталин-3,6-дисульфокислота) образует с ниобием (V) и танталом (V) в концентрированной серной кислоте окрашенные комплексные соединения. Молярный коэффициент погашения ниобиевого комплекса при 485 мкм равен 3500, для танталового комплекса при 375 мкм  $\epsilon = 6600$  [779].

#### Определение тантала в виде соединения иона $TaF_7^{2-}$ с основными красителями дифенил- и трифенилметанового ряда

Фторидный комплексный ион тантала  $TaF_7^{2-}$ , как показал Полуэктов с сотр. [509], образует с органическими красителями дифенил- и трифенилметанового рядов (диазиновыми, триазиновыми и фталениновыми) соли, растворимые в органических растворителях (бензоле, диэтиловом эфире, этилацетате и т. п.). Окраска экстрактов зависит от красителя: она может быть желтой, красной и зеленой.

Реакция отличается высокой чувствительностью и специфичностью: ее не дают ниобий, титан, цирконий и ряд других элементов [90, 208, 373, 508, 924, 1055].

**Бутилродамин Б и родамин 6Ж.** Наиболее изученными реактивами на тантал являются бутилродамин Б (тетраэтиламино-*o*-карбоксифенилксантенилхлорид) и родамин 6Ж (этиловый эфир диэтиламино-*o*-карбоксифенилксантенилхлорида).

Павлова и Блюм исследовали условия образования соединений тантала с указанными реагентами и экстракции их бензолом

и разработали экстракционно-фотометрический метод, позволяющий определять  $2 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-3}$ % тантала в рудах непосредственно после вскрытия анализируемой пробы [91, 481—485].

При экстракции равным объемом бензола из растворов, фторотанталатов, содержащих 10 N  $H_2SO_4$ , 4%  $(NH_4)_2C_2O_4$ , 0,015 г/мл F<sup>-</sup> и 0,008% бутилродамина Б или родамина 6Ж, коэффициент распределения равен соответственно 9,5 и 8. Обе реакции являются высокочувствительными (молярный коэффициент погашения для реакций с бутилродамином Б и родамином 6Ж равен 30 000 и 35 000 соответственно) и специфичными.

Элементы Be, Th, Sc, Bi, Ca, Ba, Sr, Pb и PЗЭ при выщелачивании пиросульфатного плава анализируемой пробы 4%-ным раствором оксалата аммония выпадают в осадок в виде оксалатов или при добавлении серной кислоты в виде сульфатов и не мешают определению тантала. Не влияют на определение тантала также Fe, U, As, Sb, Hg, V, Sn, Cu, Zn, Ni, Co, Mg, P и щелочные металлы.

Результаты определения тантала получаются заниженными, если в 12 мл исследуемого раствора содержится более 10 мг Ti, 25 мг Al, 15 мг Zr, 5 мг W и 2 мг Si.

Анионы  $NO_3^-$  и  $J^-$ , а также Pt (II) и В образуют с реактивами окрашенные соединения, экстрагируемые бензолом, и поэтому мешают определению тантала. За 1 мкг Та могут быть приняты 50 мкг Pt и 250 мкг  $V_2O_5$ .

При определении 10 мкг Та ниобий не мешает при соотношении Nb : Та  $\leq 10 \div 15 : 1$ . Влияние больших количеств ниобия (Nb : Та = 200 : 1) устраняют промыванием бензольного экстракта «холостым» раствором, содержащим все указанные выше реактивы.

Экстракционно-фотометрический метод определения тантала с применением бутилродамина Б и родамина 6Ж имеет тот недостаток, что сами реактивы, хотя и в незначительной степени, экстрагируются бензолом [498].

**Родамин Б.** Для экстракционно-фотометрического определения тантала родамин Б был применен Васильевой [135, 136]. Соединение фторотанталата с родамином Б экстрагировали этилацетатом. Максимум поглощения окрашенных этилацетатных экстрактов находится при 556 мкм. Избыток реактива, переходящий в органическую фазу, может быть рекстрагирован 10%-ной  $H_2SO_4$ .

Присутствие в 5 мл исследуемого раствора 0,45 мг  $Nb_2O_5$ , 0,15 мг  $TiO_2$ , 1 мг  $WO_3$  и небольших количеств железа не влияет на точность определения тантала. Чувствительность реакции 1 : 500 000.

**Метилловый фиолетовый.** Фторидный комплекс тантала с метилловым фиолетовым образует окрашенное соединение, экстрагирующееся бензолом из кислых растворов (рН 2,3), содержащих

0,3 *N* HF. В 10 мл исследуемого раствора 0,3 *M* по HF должно содержаться 1 или 2 мл 0,1%-ного раствора реактива. Объем органической фазы равен 5 мл. Оптическую плотность экстрактов измеряют при 570 мкк [208, 499, 508, 689, 1060].

Определению тантала не мешают 2—4 мг следующих элементов: Al, As, Cd, Co, Cu, Fe(III), Ge, In, Mn, Ni, Pb, Sb(III), Se, Si, Tl, Ti и Zr; в количестве 1 мг не влияют: Mo, Sn(IV), U, V, W, Zr; в количестве 0,5 мг — Sc и Nb [508].

Заниженные результаты получаются вследствие соосаждения тантала с фторидами кальция, редкоземельных элементов, иттрия и платины.

### Определение ниобия и тантала с производными флавонов

**Кверцетинсульфокислота.** Кверцетинсульфокислота образует с ниобием (V) в кислой и нейтральной средах растворимые в воде комплексные соединения, окрашенные в желтый цвет [304]. В слабокислой и нейтральной средах (рН 5,8—6,5) максимум светопоглощения находится при 408 мкк; молярный коэффициент погашения равен 46 400. Закон Бера соблюдается для концентраций ниобия < 2 мкг/мл.

Максимум светопоглощения комплекса в сернокислых растворах смещается в длинноволновую область спектра до 412 мкк (< 0,45 *N*) и 428 мкк (> 1,8 *N*). В кислой среде определение ниобия рекомендуют проводить при 420 мкк. Концентрация реактива  $4,9 \cdot 10^{-4}$  *M*.

Закон Бера соблюдается для концентраций < 6 мкг Nb/мл. Молярный коэффициент погашения равен 14 800.

**Кверцетин.** Кверцетин (3, 5, 7, 3', 4'-пентагидроксифлавоны) в солянокислых растворах реагирует только с танталом, образуя окрашенное соединение, растворимое в спирте. Растворы пригодны для фотометрирования в пределах концентраций 5—120 мкг Та/10 мл. Светопоглощение измеряли на фотометре Пульфриха со светофильтрами М-50 или М-47 [1280].

Пятикратные количества ниобия не мешают определению тантала.

### Определение ниобия при помощи 8-оксихинолина

Метод определения ниобия при помощи 8-оксихинолина основан на экстракции 8-оксихинолината ниобия хлороформом и фотометрировании окрашенной в желтый цвет органической фазы при 385 мкк [20, 84, 1060, 1222]. Молярный коэффициент погашения равен  $1,3 \cdot 10^4$ . Закон Бера выполняется в широком интервале концентраций ниобия. Метод применим для определения  $1,5 \cdot 10^{-4} \div 6 \cdot 10^{-4}$ % ниобия [568]. Экстракцию соединения про-

водят из оксалатных, тартратных и цитратных растворов в широких пределах концентрации ионов  $H^+$ .

Оксихинолиновый метод применяется для определения ниобия в сталях [1060], урановых сплавах и при определении этого элемента методом изотопного разбавления [84].

Не мешают определению ниобия P, B, Si (не реагируют с 8-оксихинолином) и Sb, Mo, Sn, W, V и Ta, оксихинолинаты которых не экстрагируются хлороформом при pH 9,4. Уран в присутствии фторид-ионов также не влияет на определение.

Мешают фотометрированию железо и титан. Влияние небольших количеств железа устраняют, измеряя оптическую плотность органической фазы при 385 мкк и 470 мкк и вычисляя количество ниобия по формуле

$$C_{Nb} = \frac{D_{385} - D_{470} \cdot a''_{385} / a''_{470}}{a'_{385}},$$

где  $C_{Nb}$  — количество ниобия, мкг;  $D_{385}$  и  $D_{470}$  — оптические плотности при соответствующих длинах волн;  $a'$  и  $a''$  — светопоглощение 1 мкг ниобия и железа соответственно (вычисляют по калибровочной кривой).

#### Определение ниобия при помощи сульфосалициловой кислоты

Ниобий (V) с сульфосалициловой кислотой в солянокислых растворах образует комплексные соединения желтого цвета, поглощающие свет в ультрафиолетовой области спектра [596, 856]. В присутствии небольших количеств тантала ( $\leq 30$  мкг/мл) оптическую плотность измеряют при 370 мкк, при значительном избытке тантала ( $\leq 285$  мкг/мл) — при 390 мкк. Концентрация сульфосалициловой кислоты в фотометрируемом растворе должна составлять 2%.

Мешают определению ниобия следующие комплексобразующие ионы: сульфат, оксалат, тартрат, фторид, фосфат, арсенат. Окрашенное комплексное соединение титана с сульфосалициловой кислотой разрушается соляной кислотой (5 мл 5 N HCl в 25 мл раствора); соединения молибдена, ванадия и урана разрушаются в 1,1 N HCl. Закон Бера выполняется при  $\leq 20$  мкг Nb/мл ниобия.

#### Определение ниобия при помощи аскорбиновой кислоты

Ниобат калия в присутствии ацетата калия реагирует с аскорбиновой кислотой с образованием комплексного соединения, окрашенного в желтый цвет. Максимум светопоглощения этого соединения находится при 345 мкк. Соответствующее соедине-

ние тантала имеет максимум светопоглощения при 330 м.к. Закон Бера справедлив в пределах  $0,5 \div 40$  мкг Nb/10 мл. Аналогичное соединение образует титан [1040]. Мешают определению ниобия: V, Mo, W, U, Ni, Co,  $PO_4^{3-}$  и  $F^-$ .

### Определение ниобия при помощи ализаринового красного S

Фотометрический метод определения ниобия с ализариновым красным S основан на образовании в оксалатных растворах при pH 4,3 оранжевого соединения состава 1 : 3. Закон Бера соблюдается при концентрации 5—30 мкг Nb/мл. Определению ниобия не мешают 3-кратные количества вольфрама, 2-кратные — молибдена, 20-кратные — титана, а также большие количества никеля и хрома (III) [420].

\* \* \*

Бабко и Штокало [69] провели спектрофотометрическое исследование ряда металлохромных индикаторов (пирокатехин фиолетовый, эриохромцианин, морин, гематоксилин, арсеназо III, торон, стильбазо, кислотный хром темно-синий, ализариновый красный S, хинализарин, хромоген черный ET-00, фенилфлуорон, кверцетин, метилтимоловый синий, арсеназо I, алюминон) и их комплексных соединений с танталом. Для фотометрического определения тантала наиболее пригодны пирокатехин фиолетовый, гематоксилин, эриохромцианин, фенилфлуорон, морин и кислотный хром темно-синий.

Сравнительная оценка спектрофотометрических методов определения ниобия и тантала приведена в табл. 11 и 12.

### Метод дифференциальной спектрофотометрии

Дифференциальный метод позволяет определять большие количества ниобия и тантала с высокой точностью. Сущность метода заключается в том, что в нулевой раствор, кроме реактивов, вводят известное количество определяемого элемента и по отношению к нему измеряют светопоглощение анализируемого раствора. Концентрацию определяемого элемента находят по калибровочному графику или вычисляют по следующей формуле [203, 765, 1426]:

$$C_x = C_0 + D_x F,$$

где  $C_x$  — концентрация элемента в исследуемом растворе;  $C_0$  — концентрация элемента в нулевом растворе;  $D_x$  — оптическая плотность исследуемого раствора;  $F = \frac{\Delta C}{D}$ , где  $\Delta C = C_1 - C_2$ .

**Определение ниобия.** Алимарин, Гибало и Цинь Гуан-жун [28] разработали дифференциальный метод определения ниобия

## Спектрофотометрические методы определения ниобия

Реактив	Среда	$\lambda_{\text{макс}}$ мкм		$\epsilon_{\text{макс}}$ соединения	Чувствительность, моль/л (мкг/мл)	Оптимальная $\lambda$ , мкм	Мешающие элементы	Литература
		соединения	реактива					
Роданид калия	Водно-ацетоновый раствор (2,4 N HCl, 1,5%-ная $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ )	385	312	8630	$2 \cdot 10^{-5}$	405	Mo, W, Ti, V, Re, Pt; >100-кратные количества Ti. Не устраняется влияние W	[494, 498, 752, 826]
	Водно-ацетоновый раствор (2,4—2,6 N HCl)	383	—	35000	—	383	Влияние Ti устраняют измерением оптической плотности при 360 и 400 мкм	
	Экстракция эфиром из 3,2 N HCl	385	320	41600	$7 \cdot 10^{-6}$	385	Mo, W, Ti	
Перекись водорода	конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$ , +80% $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 20% $\text{H}_3\text{PO}_4$	362	УФ	840	$1,3 \cdot 10^{-4}$	362	Большие количества Ti, 17,5 мг $\text{WO}_3$ , 3,6 мг $\text{MoO}_3$ , 100 мг $\text{Ta}_2\text{O}_5$ эквивалентны 1 мг $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; 0,1—24 мг $\text{Nb}_2\text{O}_5$ определяют в присутствии 100 мг $\text{TiO}_2$	[1071, 1444] [827, 1249, 1269, 1270]
		340	»	892	—	—		
Соляная кислота	10 N HCl + 2% $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	281	»	9000	(0,88)	281	Mo, U, Ti, Fe (III)	[28]

Таблица 11 (продолжение)

Реактив	Среда	$\lambda_{\text{макс}}$ м.мк		$\epsilon_{\text{макс}}$ соединения	Чувствительность, моль/л (мкг/мл)	Оптимальная $\lambda$ , м.мк	Мешающие элементы	Литература
		соединения	реактива					
Фосфорномолибденовая гетерополикислота	2,5 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	710	УФ	13350	$5 \cdot 10^{-6}$	700—710	V; допускаются некоторые количества Ta, Ti, W, Fe (III), Cr, Ni, Co, Cu	[65, 66, 132, 227, 419, 498, 514, 697]
Пирогаллол в присутствии Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	pH 6—6,5	340	—	8500	(0,5)	410	Ta, Ti, V, Fe (III), Mo, W, U (Ti необходимо отделять, на Ta вводят поправку)	[498]
комплексона III	pH 2,5	480	—	5700	—	—	Не мешает Ta	[61]
Пирокатехин в присутствии Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	pH 6	350	340	6300	$3,8 \cdot 10^{-5}$	410—420	Большие количества Ti отделяют. Пирокатехинаты Nb, Ta и Ti разделяют экстракцией <i>n</i> -бутанолом, а также отделяют от Fe, Zr, W	[71, 498]
комплексона III	pH 2,5	480	УФ	5650	$1 \cdot 10^{-5}$	480	Допускаются небольшие количества W, Ti, Ta, Fe (III)	
Гидрохинон	конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	400	—	4360	$1 \cdot 10^{-5}$	410	Ta, Ti, Mo; Nb отделяют от других элементов экстракцией 4-метил-2-пентанолом	[498]

Таблица 11 (продолжение)

Реактив	Среда	$\lambda_{\text{макс}}$ , мкм		$\epsilon_{\text{макс}}$ соединения	Чувствительность, моль/л (мкг/мл)	Оптимальная $\lambda$ , мкм	Мешающие элементы	Литература
		соединения	реактива					
Трибромпирогаллол	—	410	—	6170	—	—	Ti	[712]
Бромпирогалловый красный	pH 5,8 $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ комплексон III	610	—	60000	—	—	Al, Th, U. Влияние Al и Th устраняется введением ионов $\text{F}^-$ , U связывают ионами $\text{PO}_4^{3-}$ . Не мешают большинство элементов	[750]
в присутствии комплексона III и $\text{SCN}^-$	pH 5,8;	—	—	53000	—	—		
Тион	1,1 N HCl	310	УФ	3700	$2,8 \cdot 10^{-5}$	330	V, Ta, $\text{FeCl}_3$ . Допустимы 3-кратные количества Sn и Fe (III)	[498, 836]
ПАР в присутствии: тартратов	pH 6	555	415	31200		540	Ti, Ta, Zr. Влияние мешающих элементов устраняют прибавлением тартрата аммония.	[52]
$\text{H}_2\text{O}_2$	pH 5	590	420		(0,1)	—	Влияние Ti и Zr устраняют прибавлением комплексона III.	[218]
ацетатов и тартратов	pH 5,8—6,4	550	410	38700	—	—	U, V, $\text{PO}_4^{3-}$ . Влияние Ta устраняют прибавлением избытка тартратов	[751, 752]

Реактив	Среды	λ <sub>макс.</sub> , мик		ε <sub>макс</sub> соединений	Чувствительность, моль/л (мик/мл)	Оптимальная λ, мик	Мешающие элементы	Литература
		соединения	реактива					
Комплексона III (2 · 10 <sup>-3</sup> M)	рН 5,8—6,4	550	—	35600	—	—	U (VI), V (V), PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> и большие количества Та. Влияние V устраняют прибавлением Zn-ЭДТА, U связывают ионами C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Та — тартрат-ионами	[1644]
		550	—	23500	—	—		[67, 63, 213]
Ксиленоловый оранжевый в присутствии H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	рН 2,7 (0,4 M раствор винной кислоты)	530	450	20000	(0,2)	—	Не мешают большие количества Та и Ti. Мешают Fe(III) и Al Ti, Zr, PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup> ; не мешают Mo, W, U Не мешают Та, W, V в присутствии тартрата и комплексогена Zл Мешают Fe, Pt, PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , P <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>4-</sup> Fe(III) маскируют аскорбиновой кислотой, Th — добавлением Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> и Al связывают ионами F <sup>-</sup>	[219]
	рН 2—3	570	445	14000	(0,2)	536		[261, 830]
	рН 2,4—2,8	535	16000	16000	(0,2)	—		[261]
	0,025 ÷ 0,25 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	630	—	23000	(0,2)	—		

Таблица 11 (продолжение)

Реактив	Среда	$\lambda_{\text{макс}}$ , мкм		$\epsilon_{\text{макс}}$ соединения	Чувствительность, моль/л (мкг/мл)	Оптимальная $\lambda$ , мкм	Мешающие элементы	Литература
		соединения	реактива					
Люмогаллион	0,5÷2 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	515	410	16800	1·10 <sup>-6</sup>	520	Ti (>10-кратные количества), оксалаты, цитраты; Ta (>3 мг/25 мл)	[50, 51, 645]
Кверцетинсульфокислота	рН 5,8—6,5 0,45—1,8 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	408	451	46400	—	420	При рН 6,4 мешают многие элементы	[304]
		420		14800	—			
Арсеназо I	рН 2÷2 N HCl	530	—	—	—	580	Не мешают Fe, Ni, Al, Mo, Cu и небольшие количества Ti.	[309, 447]
Пикрамин Р	1—3 N HCl	680	—	6000	(0,3)	—	Не мешают в 25 мл раствора: 0,2—2 мг Zr в присутствии комплексона III; 2—10 мг Ti; 0,1—0,5 мг Ta; 5—25 мг Ca, Al и др.; хлориды, сульфаты, тартраты. Мешают оксалаты, фториды	[37, 1609, 1610]
2,4-Сульфофенол Р	—	—	—	—	(0,4)	—	—	[37, 1609, 1610]
2,4-Сульфохлорфенол С	1—3 N HCl	650	—	30000	(0,1)	—	—	[37, 1608—1610]
Хромотроповая кислота	конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	485	—	3500	—	—	F <sup>-</sup> , оксалаты, нитраты, бораты	[779]

Таблица 11 (продолжение)

Реактив	Среда	$\lambda_{\text{макс}}$ , мкм		$\epsilon_{\text{макс}}$ соеди- нения	Чувстви- тельность, моль/л (мкг/мл)	Оптималь- ная $\lambda$ , мкм	Мешающие элементы	Литература
		соедине- ния	реактива					
Пирогаллолсульфо- кислота (кальневая соль)	pH 3—4 (2%-ный раствор лимонной кислоты)	415	—	—	—	—	Допускается 50-кратное количество Ta. Не меша- ют Mo и W; мешают Ti и V. Fe маскируют ас- корбиновой кислотой, Mo и W — лимонной кис- лотой	[1671]
Антрацен хром фио- летовый Б	0,5—1 N HCl	—	—	—	—	Зеленый свето- фильтр	Ta и Ti не мешают	[74]
Кислотный хром фио- летовый К	0,6—2 N HCl	570	510	—	(0,2)	—	Mo, W, V, Fe (III) и F <sup>-</sup> , оксалаты, тартраты, цит- раты, окислители, вос- становители; Ta ( $>0,5$ мг/100 мл)	[621, 622]
Фенилфлуорон	0,8%-ная H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	520	—	37000	(0,06)	530	Большие количества Ta, Ti, Sb (III), Ge	[432, 433, 1393]
п-оксифенилфлуорон	—	—	—	—	(0,2)	530	Ge, Sb (III), Ce (IV), V, Cr, Sn (IV)	[432, 433]

Таблица 11 (продолжение)

Реактив	Среда	λ <sub>макс</sub> , мμ		ε <sub>макс</sub> соединен	Чувствительность, моля/л (мг%/мл)	Оптимальная λ <sub>макс</sub>	Мешающие элементы	Литература
		соединения	реактива					
8-Оксихинолин	2%-ная H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	385		4800	2·10 <sup>-5</sup>	385	Не мешают Ta, W, Mo, V, Sn, Sb	[498]
	pH 3—10,5	385		13000	1,5·10 <sup>-4</sup>		Влияние U устраняют прибавлением F <sup>-</sup> ; влияние Fe — измерением D при 385 и 470 мμ	[568, 826]
3,4-Диоксифенил-4-азобензол + SCN <sup>-</sup>	Экстракция хлороформом	530	—	—	—	5/4	Не мешают большинство элементов и 3-кратный избыток Ti и 5-кратный избыток Ta	[1620]
α, β-Дипиридил + пирокатехин	pH 2,8—3,2 (экстракция хлороформом)	—	—	—	(0,4)		Al, Ca, Sr	[1530]
Госсипол	5%-ная винная кислота	635		14000	—	—	W, Ta и большие количества Ti	[1621]
Гематоксилин	pH 1	530			(0,2)	—	Не мешают многие элементы	[1536, 1575]
Формазон, N, N'-ди-(2-окси-5-сульфофенил)-симм.дианформазон	pH 0,6—3 (винная кислота и оксалат натрия) 1M HCl	670— 685	475— 730	6500	(0,18)	—	Не мешают 5-кратные количества Fe и Ti, 2-кратные количества V Не мешают ≤50-кратные количества Ti, ≤10-кратные—Fe и 16-кратные—V	[1577]

Таблица 11 (окончание)

Реактив	Среда	$\lambda_{\text{макс}}$ , мкм		$\epsilon_{\text{макс}}$ содержания	Чувствительность, моль/л (мкг/мл)	Оптимальная $\lambda$ , мкм	Мешающие элементы	Литература
		содержания	реактива					
Аскорбиновая кислота	Раствор ниобата калия	345	—	—	(0,2)	—	Ti, Mo, W, Ni, Co, $\text{PO}_4^{3-}$ и $\text{F}^-$	[1040]
Сульфосалициловая кислота	1 N HCl	370	—	—	(1)	370 и 390	Оксалаты, тартраты, сульфаты. Оптическую плотность в отсутствие Ta измеряют при 370 мкм, в присутствии Ti — при 330 мкм	[596, 856, 1245]
Ализариновый красный S	pH 4,4	430	—	3350	(0,2)	490	Допускаются некоторые количества Mo, W, Ti, Fe, Ni, Cr	[420]
N-Бензоилфенилгидроксиламин + $\text{SCN}^-$	7—8 N HCl	360	—	46500	—	—	Ti; большие количества Ta и $\text{SO}_4^{2-}$ занижают результаты	[1691]
N-Фурилфенилгидроксиламин + $\text{SCN}^-$		380	—	—	—	—	—	[1593]

Спектрофотометрические методы определения тангала

Реактив	Кислотность среды	$\lambda_{\text{макс}}$ , м.к		$\epsilon_{\text{макс}}$ соединения	Чувствительность, моль/л (мкг/мл)	Оптимальная $\lambda$ , м.к	Мешающие элементы	Литература
		соединения	реактива					
Пирогаллол	4N HCl	335	315	2400	$1 \cdot 10^{-5}$	325	Большие количества Ti, Mo, W, Cr, V, Ni. Светопоглощение комплексов Ti и Nb понижается в присутствии HCl Устраняется влияние Nb	[864] [1448]
	4,8N HCl + 1,5% $H_2C_4H_4O_6$	350	330	830	$2 \cdot 10^{-5}$	350		[673]
	pH 3 pH 2,5 (комплексон III)	400 375	УФ	2300 5700	$3 \cdot 10^{-5}$	400 375	Необходимо отделять Ti Не мешает Nb (максимальное поглощение его комплекса — при 480 м.к)	[61]
Пирокатехин	0,5%-ная $H_2SO_4$	400	УФ	3060	$5 \cdot 10^{-5}$	400	Ti, $PO_4^{3-}$ , F <sup>-</sup> и гартраты	[1333]
	Слабокислая или нейтральная среда в присутствии оксалатов	405	—	—	—	385—395	Помехи Ti становятся незначительными в 1,5—2N HCl	[498]
Пирогаллол-сульфокислота (кальцевая соль)	pH 1,5—2 (2%-ная $H_2C_2O_4$ )	445	—	—	—	—	Не мешают 80-кратные количества Nb. Влияние Mo (VI), W (VI) и Fe (III) при соотношениях 200:1 устраняют аскорбиновой кислотой. Мешают V и Ti	[1671]

Таблица 12 (продолжение)

Реактив	Кислотность среды	$\lambda_{\text{макс}}$ , мкм		$\epsilon_{\text{макс}}$ соединения	Чувствительность, моль/л (мкг/мл)	Оптимальная $\lambda$ , мкм	Мешающие элементы	Литература
		соединения	реактива					
Пирокатехиновый фиолетовый	pH 1	584	444	23750	—	—	Помехи Nb и Ti минимальны при pH 1	[69, 1253, 1536]
Диметилфлуорон	0,1N HCl, 0,4N H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , pH 1	500	470	42000	(0,3)	530	Допускается в 10 мл раствора 150 мкг W, 100 мкг Mo, 1000 мкг Fe, 5 мкг Sn (IV), 100 мкг Ti, 500 мкг Zr, 400 мкг Nb. Предварительно отделяют Ta от Nb и Ti экстракцией смесью ацетона и изобутанола	[102, 498]
Фенилфлуорон	pH 4,5	530	470	63900	(0,8)	530	Nb, Ti, Sb (III), Cr. Ta предварительно экстрагируют метилизобутилкетонем	[432, 433, 702, 1393]
Метилловый фиолетовый	pH 2,3; 0,3M HF	603	—	67000	$4 \cdot 10^{-6}$ (0,2)	603	W, Mo, Ca, PЗЭ. Nb и Ti не мешают при экстракции соединения тантала бензолом	[208, 373, 434, 438, 508, 509, 619]
Родамин 6Ж	10N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 4%-ная H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 0,015N HF	Свето-фильтр № 6 ФЭК-Н-57	—	35000	(0,05)	—	При экстракции бензолом в 12 мл раствора 10 мг Ti, 25 мг Al, 15 мг Zr, 5 мг W, 2 мг Si, 50 мкг Pt, 250 мкг В <sub>2</sub> О <sub>3</sub> эквивалентны 1 мкг Ta. При соотношении Ta : Nb = 1 : 200 метод не применим	[91, 481—484]

Таблица 12 (окончание)

Реактив	Кислотность среды	$\lambda_{\text{макс}}$ , мкм		$\epsilon_{\text{макс}}$ соединения	Чувствительность, моль/л (мкг/мл)	Оптимальная $\lambda$ , мкм	Мешающие элементы	Литература
		соединения	реактива					
Родамин Б	0,7N $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	556	—	37700	$8 \cdot 10^{-6}$	555	$\geq 0,45$ мг $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 0,15 мг $\text{TiO}_2$ , 1 мг $\text{WO}_3$	[135, 136, 498, 619]
Кристаллический фиолетовый	pH 1,6—2,3 (ионы $\text{F}^-$ ). Соединение экстрагируется бензолом	532	—	66000	(0,2)	—	Nb, W, Mo, Ca, PЗЭ	[102, 103, 494, 563, 1528]
Морин	pH 1	420	350	10000			Nb; при pH 0 Ti не мешает	[6], 1536]
ПАР	pH 6—7 $\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	515	415			510	Nb	[52, 645]
Кверцетин	1,5N HCl (водно-спиртовый раствор)	430	—	21000	(2)	470—480	Nb и Ti; при 480 мкм допускаются небольшие количества Nb	[6], 1280]
Арсеназо I	pH 1,2	580	500	24000	(0,3)	580	Nb; комплекс титана разрушается при подкислении до pH 0,5 и нагревании до 100°С	[338, 423, 447, 449]
Хромотроповая кислота	конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$	375	—	6600	—	—	$\text{F}^-$ , оксалаты, нитраты, бораты	[779]
Перекись водорода	конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$	285	УФ	830	$8 \cdot 10^{-5}$	285	Ti; на присутствие Nb вводят поправку	[1249]
Гематоксилин	pH 1	524	440	11870	—	—	При pH 0 влияние Ti минимально. Мешает Nb	[6], 1536, 1575]
Ta (V) + + $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ + + $\text{SnCl}_2$	pH 1,5—2,0	820	—	—	—	—	Мешают многие элементы. Не мешают Ti и Nb (20-кратный избыток)	[1668]

в солянокислой среде в присутствии винной кислоты. В концентрированной соляной кислоте в присутствии винной кислоты ниобий (V) образует комплексное соединение состава  $H[Nb(OH)_2Cl_4]$ , максимум светопоглощения которого находится при 281 мк [28, 1058].

Максимальная оптическая плотность при 281 мк достигается в растворе, содержащем 11 N HCl и 2% винной кислоты,

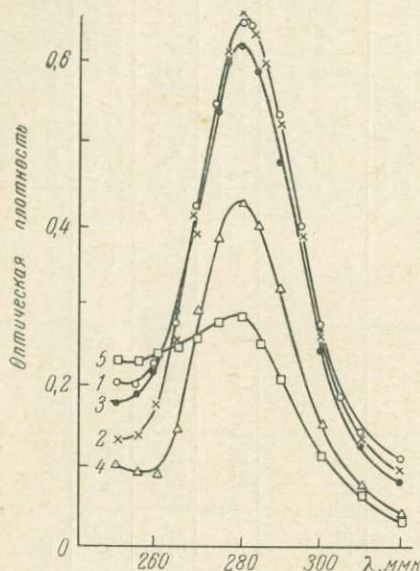


Рис. 22. Спектры светопоглощения солянокислых растворов ниобия (V) в зависимости от состава раствора [28]

Концентрация ниобия — 0,2 мг  $Nb_2O_5/25$  мл. Концентрация винной кислоты — 2%. Состав растворов: 1 — 4 N HCl + 11 N LiCl; 2 — 10 N HCl + 5 N LiCl; 3 — 11 N HCl; 4 — 4 N HCl + 6 N LiCl; 5 — 8 N HCl (раствор сравнения — вода)

а также в растворах 4 N HCl, 2%-ной винной кислоты и 11 N LiCl или 10 N HCl, 2%-ной винной кислоты и 5 N LiCl (рис. 22).

Растворы устойчивы практически неограниченное время и подчиняются закону Бера в интервале концентраций  $0,88 \div \div 10$  мг  $Nb_2O_5/мл$ . Молярный коэффициент погашения равен 9000.

Определение ниобия проводят следующим образом.

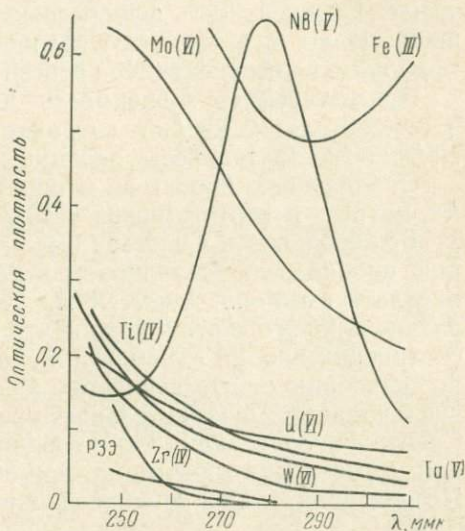
Готовят стандартный раствор сплавлением  $\sim 50$  мг химически чистой  $Nb_2O_5$  с 1 г пиросульфата калия; охлажденный плав растворяют в 10 мл 20%-ного раствора винной кислоты, раствор переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки конц. HCl. Из этого раствора готовят растворы сравнения, содержащие 0,310; 0,372 и 0,382 мг  $Nb_2O_5/25$  мл 11 N HCl и 2%-ной винной кислоты. Концентрация пятиоксида ниобия в исследуемом растворе составляла 0,372—0,620 мг/25 мл. Фотометрирование растворов проводят на спектрофотометре СФ-4 в кюветках с толщиной слоя 1 см при ширине щели 1,5 и 1,85 мм. Фактор  $F$  при этих условиях равен 0,350.

Мешают определению ниобия, как видно из рис. 23, Mo, U, Ti, Fe (III); не влияют на определение Zr, W и PЗЭ.

В литературе [765] описан дифференциальный спектрофотометрический метод определения ниобия в урановых сплавах при помощи перекиси водорода. Кроме того, предложен дифференциальный спектрофотометрический метод, основанный на роданидной реакции в водно-ацетоновой среде [382]. Метод использован для анализа феррониобия, технической пятиокиси ниобия, ниобатов бария и свинца.

Рис. 23. Спектры светопоглощения хлоридных комплексов различных элементов в растворе 11N HCl и 2%-ной винной кислоты [28]

Концентрация элементов 0,25 мг окисла/мл; раствор сравнения — вода



**Определение тантала.** Добкина и Малиютина [203] разработали дифференциальный метод определения тантала, основанный на реакции с пирогаллолом в оксалатно-солянокислых растворах.

Условия проведения реакции: 10 мл 4 N HCl, 400 мг пирогаллола, 120 мг оксалата аммония, 30—50 мг пиросульфата калия. Оптимальная концентрация пятиокиси тантала 0,7—0,9 мг/10 мл. Измерение светопоглощения проводили на спектрофотометре СФ-4 при длине волны 325 ммк в кювете с толщиной слоя 1 см при ширине щели 1,4—1,6 мм. Коэффициент  $F$  при этом равен 0,666.

На точность определения тантала влияют ниобий и титан. При соотношении  $Nb_2O_5 : Ta_2O_5 = 3 : 1$  относительная ошибка составляет 0,5%, а при соотношении, равном 6 : 1, — 1%. При соотношении  $TiO_2 : Ta_2O_5 = 1 : 6$  относительная ошибка составляет ~ 0,5%. В присутствии ниобия и титана следует вводить поправку на эти элементы, исходя из того, что 1 мг  $Nb_2O_5$  в 10 мл повышает оптическую плотность на 0,004 единицы, а 1 мг  $TiO_2$  — на 0,07 единицы.

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТОДЫ

Для определения ниобия предложена люминесцентная реакция с люмогаллионом [285, 286]. Соединение ниобия с люмогаллионом в 0,02 *N* растворе щавелевой кислоты флуоресцирует красным светом. Максимум свечения находится при 625—630 *мкк* [94, 285, 286]. Флуоресценция развивается в течение 20—30 мин., после чего остается постоянной продолжительное время. Интенсивность флуоресценции увеличивается с повышением рН до 5, а также с увеличением количества реагента до молярного соотношения Nb : реагент = 1 : 1.

Прямолинейная зависимость интенсивности флуоресценции и концентрации ниобия сохраняется в пределах 0,1—2,5 *мкг Nb/мл*. Чувствительность реакции — 1 *мкг Nb/10 мл*.

Определению ниобия не мешают: 30 *мкг Ta*, 0,2—5 *мг Zr*, Hf, F<sup>-</sup>, цитрат- и тартрат-ионов в 10 *мл* раствора.

Божевольнов и Соловьев [94] изучали люминесцентную реакцию ниобия с люмогаллионом в растворах, содержащих 0,02 *M* оксалата аммония, 2 *мкг Nb/мл* и 0,0004% реактива при температуре жидкого азота и нашли, что интенсивность флуоресценции соединения ниобия с люмогаллионом в замороженном состоянии по сравнению с интенсивностью в обычных условиях значительно увеличивается; чувствительность реакции повышается в 10 раз. Спектр флуоресценции этого соединения в замороженном состоянии и имеет два максимума при 565 и 613 *мкк* соответственно. Исследована также люминесценция других соединений ниобия [1238].

Ушакова [632] изучала возможность определения ниобия по интенсивности свечения перлов NaF + Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при облучении ртутной кварцевой лампой; флуоресценция перлов по цвету близка флуоресценции урановых перлов. Перл, содержащий 10<sup>-2</sup> *г Nb/г NaF*, соответствует урановому перлу — 10<sup>-8</sup> U/50 *мг NaF*; перл с содержанием 10<sup>-4</sup> *г Nb/г NaF* соответствует перлу с 10<sup>-9</sup> *г U/50 мг NaF*. Свечение перла с содержанием 10<sup>-6</sup> *г Nb/г NaF* едва заметно; перлы, содержащие 5 · 10<sup>-7</sup> и 5 · 10<sup>-8</sup> *г Nb/г NaF*, не обнаруживают свечения.

Флуоресцентный метод определения тантала, разработанный Гибало с сотр. [25, 30, 168, 179], основан на реакции фторотантала и родамина 6Ж. Раствор соединения в бензоле флуоресцирует оранжевым светом. Максимум поглощения раствора находится в области 535 *мкк*; в ультрафиолетовой части спектра поглощение мало (рис. 24), поэтому для возбуждения интенсивного свечения нужно применять не ультрафиолетовый, а видимый свет с длиной волны, близкой максимуму поглощения исследуемого раствора.

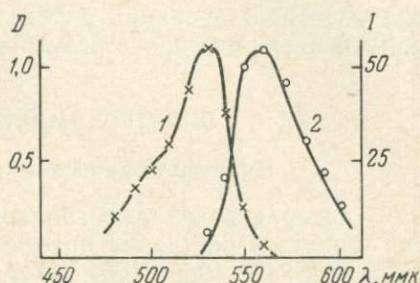
Интенсивность флуоресценции, измеренная фотоэлектрическим методом, имеет максимум при 565—570 *мкк*.

Наибольшая яркость флуоресценции экстракта наблюдается при извлечении соединения фторотанталата с роданином 6Ж в следующих условиях.

Рис. 24. Спектры светопоглощения (1) и люминесценции (2) соединения фторотанталата с роданином 6Ж в бензольном экстракте [30]

Состав водного раствора: 1 мл 6%-ного раствора KF, 8 мл смеси 3%-ного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  и 12 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 мл 0,2%-ного водного раствора роданина 6Ж, 0,05 мг Та.

Соотношение фаз при экстракции 1:1. Спектры сняты относительно бензольного экстракта реактивов



К 0,020—0,200 мл щавелевокислого раствора тантала прибавляют 1 мл 6%-ного раствора KF, 8 мл раствора «фона» (3%-ный раствор оксалата аммония в 12 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 1 мл 0,2%-ного водного раствора роданина 6Ж и экстрагируют 10 мл бензола в течение 1 мин. Экстракт сливают в сухую стеклянную пробирку и измеряют его флуоресценцию по отношению к раствору сравнения, содержащему все компоненты, кроме раствора тантала.

В интервале 0,05—0,5 мг  $\text{Nb}_2\text{O}_5/10$  мл наблюдается прямолинейная зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации тантала в растворе.

Не мешают определению тантала 10—20-кратные количества следующих элементов: Mn, Ni, B, Fe (III), Pb, Cu, Sn, Ti, Zn и Pt. Метод применим для определения ультрамалых количеств тантала.

### КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТАНТАЛА

Описан кинетический метод определения тантала, основанный на каталитическом окислении иодид-ионов перекисью водорода в присутствии Та (V) [711]. Определение проводят по следующей методике [711].

В мерную колбу на 50 мл вводят раствор тантала (V), 0,01 M раствора KJ и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 1 M HCl и 0,2%-ный раствор крахмала и разбавляют водой до 40—43 мл. После перемешивания приливают необходимое количество  $\text{H}_2\text{O}_2$  и доливают водой до метки и перемешивают (в полученном растворе должно содержаться  $2 \cdot 10^{-6} \div 10^{-5}$  M Та (V),  $2 \cdot 10^{-4} \div 2 \cdot 10^{-3}$  M KJ, 0,1 ÷ 0,5 M HCl и  $2 \cdot 10^{-4} \div 2 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Раствор немедленно наливают в кювету и фотометрируют на ФЭК-М через равные промежутки времени. Оптическая плотность раствора пропорциональна концентрации выделившегося  $\text{I}_2$ , а ее изменение в единицу времени — скорости реакции. Строят кривую зависимости скорости реакции от концентрации тантала (при постоянной концентрации других реагентов), которую используют затем в качестве калибровочного графика для определения тантала в анализируемых растворах.

Определению тантала не мешают K, Na, Mg, Ca, Al, Ti, Zr, 2—3-кратные количества Nb и  $< 0,1 M SO_4^{2-}$ .

Предложен [1642, 1648] метод определения тантала, основанный на каталитическом окислении  $Na_2S_2O_3$  перекисью водорода. Скорость реакции определяют фототурбидиметрически по помутнению раствора в результате выделения  $BaSO_4$ .

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

### Полярографическое определение ниобия

В литературе описаны полярографические методы определения ниобия в растворах ортофосфорной и пирофосфорной [330, 342а, 343, 345, 1061, 1064, 1147, 1603], соляной [421, 424, 842, 1476], азотной и серной [844] кислот в присутствии Ti, Fe, Ta, W и других элементов в широком интервале концентраций ниобия. Полярографического метода определения тантала не существует.

Полярографическому определению ниобия в присутствии комплексона III посвящены работы [303, 394, 1066, 1207, 1523, 1566]. Установлено, что ниобий (V) при этом восстанавливается до ниобия (IV) в зависимости от pH раствора. Диффузионный ток пропорционален концентрации ниобия в пределах от 0,5 до 100 *мкг/мл*. Тантал не мешает определению при соотношении Ta : Nb = 2 : 1. Точность определения ниобия составляет  $\pm 6,2\%$ .

Представляют интерес исследования Гохштейна [190, 568] по определению ниобия методом осциллографической полярографии (см. стр. 114). Обширное исследование и экспериментальную проверку литературных данных по полярографии ниобия и тантала провели Сочеванов, Волкова и Мартынова [1616а]. Этими исследованиями установлено, что лучшими средами для восстановления ниобия с точки зрения формы, четкости и воспроизводимости полярографической волны являются 0,9 M раствор лимонной кислоты с pH 3 и 0,1 M раствор ЭДТА с pH 4. В лимоннокислых растворах в присутствии фосфатной буферной смеси Fe (III), Mn (II), Ni (II), Sn (II), Zr (IV), Th (IV) и U (VI) не восстанавливаются и не мешают определению ниобия. Вольфрам и платина восстанавливаются в указанных условиях, но их потенциалы восстановления находятся в другой области; Ti (IV), Mo (VI) и V (V) мешают определению ниобия, так как их потенциалы восстановления близки потенциалу восстановления ниобия. Тантал (V) в данных условиях не восстанавливается, но мешает определению ниобия, снижая высоту полярографической волны.

В 0,1 M растворе ЭДТА Ni (II), Al (III), Mn (II), W (VI), V (V), Zr (IV), Th (IV), фторид-, хлорид-, нитрат- и силикат-ионы не восстанавливаются и не мешают определению ниобия;

другие элементы, например Fe (III), Cu (II), U (VI) и Ti (IV), как видно из рис. 25, восстанавливаются при более положительном потенциале, но при 10-кратном количестве по отношению к ниобию (V) они искажают его волну и мешают определению. Ta (V) и Sn (II) в данных растворах электрохимически не активны, но оказывают влияние на восстановление ниобия (V);

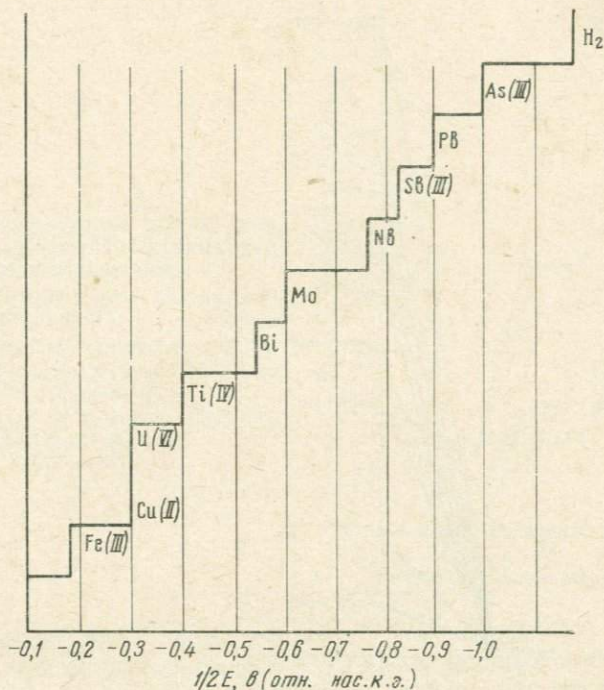


Рис. 25. Полярографический спектр различных элементов в 0,05 M растворе комплексона III при pH 4 [1616a]

при соотношении Ta : Nb > 1 : 5 получаются заниженные результаты. В присутствии двухкратного избытка Sn (IV) нельзя получить воспроизводимых результатов. Другие элементы, например Mo (VI), Pb (II), Sb (III), Bi (III) и As (III), восстанавливаются при потенциале полуволны, близком потенциалу ниобия, и мешают его определению.

**Определение ниобия в растворах ортофосфорной кислоты [342a].** Навеску пятиоксида ниобия сплавляют с избытком бисульфата калия, плав растворяют в 15%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и осаждают ниобиевую кислоту добавлением NH<sub>4</sub>OH. Промытый осадок растворяют в конц. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (пл. 1, 75), раствор переводят в мерную колбу и доводят до метки раствором конц. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Перед снятием

кривых ток — напряжение через раствор пропускают водород в течение 15—20 мин. при 25° С. Потенциал полуволны  $E_{1/2}$  с увеличением концентрации ниобия от 0,2—50 ммоль/л изменяется от —0,600 до —0,680 в относительно нас. к. э. Высота волны пропорциональна концентрации ниобия в растворе (рис. 26).

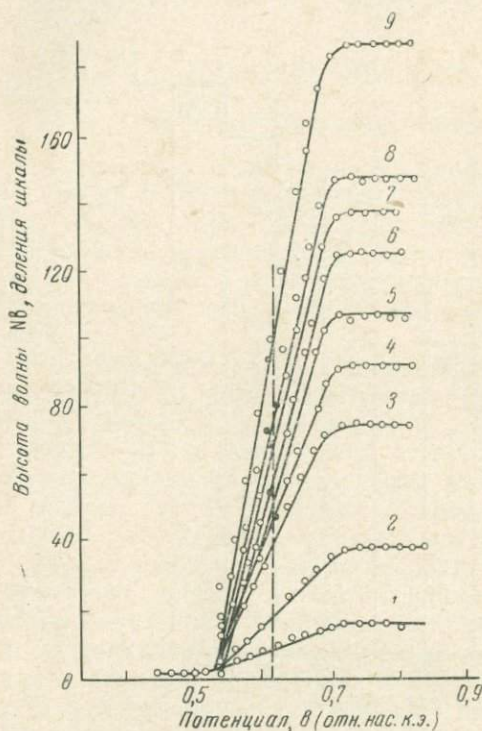


Рис. 26. Полярограммы ниобия в концентрированной  $H_3PO_4$  при различных концентрациях ниобия [342а]:

- 1 —  $1,22 \cdot 10^{-3}$  М; 2 —  $2,38 \cdot 10^{-3}$  М;  
 3 —  $5,54 \cdot 10^{-3}$  М; 4 —  $7,45 \cdot 10^{-3}$  М;  
 5 —  $8,35 \cdot 10^{-3}$  М; 6 —  $9,15 \cdot 10^{-3}$  М;  
 7 —  $9,96 \cdot 10^{-3}$  М; 8 —  $11,6 \cdot 10^{-3}$  М;  
 9 —  $12,9 \cdot 10^{-3}$  М.  
 Температура 25° С

Ортофосфорная кислота имеет преимущество в качестве фона перед азотной и серной кислотами. Растворы ниобия в фосфорной кислоте стабильны, дают хорошо выраженную волну ниобия в пределах концентраций ниобия 0,2—50 ммоль/л. В растворах  $HNO_3$  пропорциональность предельного тока имеет место в интервале концентраций ниобия 0,2—4 ммоль/л; в сернокислых растворах волна ниобия искажается в результате восстановления ионов  $H^+$ .

**Определение ниобия в растворах пирофосфорной кислоты.** Свежеосажденную ниобиевую кислоту растворяют в пирофосфорной кислоте (пл. 1,85). Полярографирование проводят на полярографе СГМ-8 завода «Геологоразведка» с внутренним анодом. Потенциал полуволны ниобия равен —0,521 в относительно нас. к. э. Потенциалы полуволны титана (—0,145 в) и

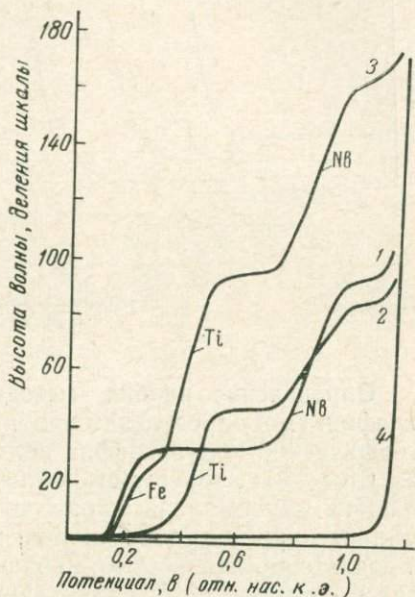
железа (рис. 27) значительно отличаются от потенциала полу- волны ниобия, что позволяет определять ниобий в присутствии этих элементов [342а, 343, 345].

Определению 4,91—22,03 ммоль/л ниобия не мешают 2,33— 25,6 ммоль/л железа и 4,92—22,2 ммоль/л титана. Воспроизводи- мость полярографической волны ниобия в присутствии титана

Рис. 27. Полярограммы ниобия, тита- на и железа в растворах пирофосфор- ной кислоты [345]

Концентрация элементов: 1 —  $8,45 \cdot 10^{-3} M$  Fe,  $1,32 \cdot 10^{-3} M$  Nb; 2 —  $8,8 \cdot 10^{-3} M$  Ti,  $8,8 \cdot 10^{-3} M$  Nb; 3 —  $5,64 \cdot 10^{-3} M$  Fe,  $1,45 \cdot 10^{-2} M$  Ti и  $1,6 \cdot 10^{-2} M$  Nb; 4 — фон  $H_4P_2O_7$  (пл. 1,85).

Температура 25° С; Hg-анод внутренний, с поверхностью 5 см<sup>2</sup>



наблюдается при концентрации пирофосфорной кислоты  $\geq 10 M$ ; при концентрации ее  $< 10 M$  предельный ток сливается с волной восстановления водорода и определение ниобия становится невозможным. Метод применим для определения ниобия, титана и железа в металлическом тантале и его соединениях [346].

Курбатовым и Скорыниной [351] изучено восстановление ниобия, вольфрама, титана и железа на ртутном катоде при их совместном присутствии в растворе 18 *N* пирофосфорной кисло- ты. Установлено, что для определения ниобия (V) наиболее при- годна волна с  $E_{1/2} = -0,86$  в, для определения вольфрама (VI) — волна с  $E_{1/2} = -0,5$  в. В этих условиях можно определять ниобий (5—60%) в присутствии вольфрама, железа и титана. Сначала определяют железо, ниобий и сумму вольфрама и титана, затем раствор разбавляют до 10 *N*  $H_4P_2O_7$  и отдельно определяют титан и вольфрам.

**Определение ниобия в растворах серной кислоты.** Ниобий (V) в растворе 70%-ной  $H_2SO_4$  восстанавливается на ртутном капель- ном электроде до ниобия (III); потенциал полуволны  $E_{1/2} = -1,0556$  в относительно нас. к. э. Высота полярографической

волны пропорциональна концентрации ниобия в растворе (рис. 28). Титан в аналогичных условиях восстанавливается до  $Ti(III)$  при  $E_{1/2} = -0,574$  в и не мешает определению ниобия [330]. Метод применим для анализа технических титано-ниобиевых продуктов, пирохлора и пентоксида ниобия [329, 330].

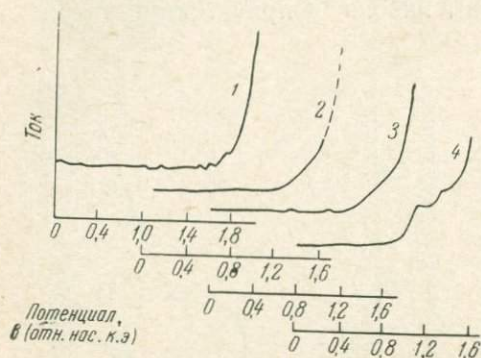
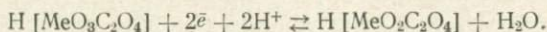


Рис. 28. Полярограммы ниобия (V) в серной кислоте [329, 331]

1—70%-ная  $H_2SO_4$  (фон); 2—10%-ная  $H_2SO_4$ ; 3— $5,3 \cdot 10^{-2}$  M раствор ниобия в 30%-ной  $H_2SO_4$ ; 4— $5,3 \cdot 10^{-2}$  M раствор ниобия в 70%-ной  $H_2SO_4$ . Концентрация желатини 0,0125%; температура  $18^\circ C$

**Определение ниобия методом осциллографической полярографии.** При определении ниобия в  $23 N H_2SO_4$  методом осциллографической полярографии получается хорошо выраженная волна (рис. 29). Зависимость концентрации ниобия в растворе и величины максимального тока носит линейный характер. Максимальная концентрация ниобия, которая может быть определена с достаточной точностью, равна  $25$   $\mu g/ml$ , или  $0,269$   $mmol/l$ . Титан в растворе  $23 N H_2SO_4$  дает волну при потенциале  $0$  в и не мешает определению ниобия. При обычном полярографическом методе волна ниобия в сернокислом растворе в присутствии титана выражена очень плохо, что затрудняет определение этого элемента. Метод осциллографической полярографии применен для анализа сплавов Ta—Nb [191].

**Определение ниобия (тантала) по каталитическим токам восстановления пероксидных комплексов.** Ниобий и тантал в кислых оксалатных растворах образуют пероксидные комплексы состава  $H[MeO_3C_2O_4]$ , которые легко восстанавливаются на ртутном электроде по следующей схеме [1640, 1646]:



На фоне  $2 M H_2SO_4$  при потенциале максимума тока от  $+0,55$  в до  $+0,45$  в высота полярографической волны пропорциональна количеству ниобия. Таким методом можно определять  $1,5 \cdot 10^{-5}$  г ниобия в  $20$  мл раствора с ошибкой  $4,3\%$  [1640]. Мешают определению: Mo, W, V, Ta, Zr и Fe (III). В растворе, содержащем  $0,002 M H_2O_2$ ,  $0,032 M H_2SO_4$  и  $0,05 M H_2C_2O_4$ , величина каталитического тока пропорциональна концентрации тантала.

При определении 14 мкг Та/мл ошибка составляет 5—10%. Не мешают определению 100-кратные количества Mn (II), Zn, Cr (III), Pb, Cu, Hg (II), Al и равные количества Ni, Co и Ti [1546].

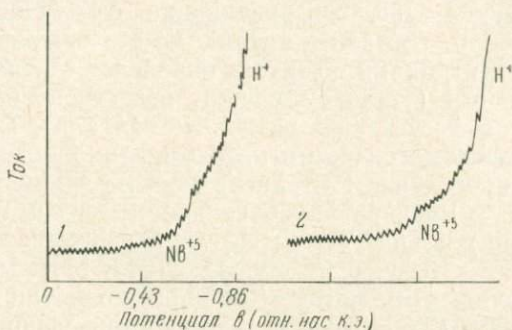


Рис. 29. Полярограммы ниобия (V) в 23 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [190]

Концентрация ниобия: 1— $2,22 \cdot 10^{-3}$  М; 2— $1,11 \cdot 10^{-3}$  М

### Амперометрическое определение ниобия и тантала

Определение ниобия и тантала проводят в оксалатной среде по току окисления пирокатехина, который окисляется при pH 2,6 и pH ~ 8 на Pt-микроэлектроде [1573, 1574, 1636]. Оксалатные комплексы ниобия и тантала в этих условиях не образуют полярографическую волну. Титрование ниобия в оксалатных растворах проводят [1636] 0,002—0,0008 М раствором пирокатехина при потенциале 0,56 в и pH 7,5—8; тантал определяют при потенциале 0,58 в и pH 2,5—2,7. Метод позволяет определять ниобий и тантал при их совместном присутствии (при отношении Nb : Ta = 5 : 1 относительная ошибка составляет 2,5%), а также оба элемента в присутствии титана; последний связывают комплексом III. Определению ниобия не мешают 10-кратные количества тантала, а также в присутствии комплексона III — Fe (III), Co, Ni, Cr (III) и Mn (II) [1547].

Были проведены исследования по потенциометрическому определению Nb (III) [1466], а также электролитическому выделению ниобия [256, 1272], однако практического применения эти методы не нашли. Описан кулонометрический метод определения ниобия [597], основанный на восстановлении Nb (V) до Nb (III) амальгамой цинка и последующем титровании Nb (III) ионами Mn<sup>3+</sup>, генерированными в инертном электролите (0,4 М MnSO<sub>4</sub> и 6 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Тантал не мешает при соотношении Ta : Nb = 40 : 1.

## Радиоактивационное определение ниобия и тантала

Бедон и Фишер [758, 895] предложили следующий метод определения ниобия, тантала и титана. Смесь окислов облучают медленными нейтронами. Тантал определяют измерением его  $\gamma$ -радиоактивности (эталоном служит известное количество облученной в этих же условиях пятиоксида тантала). Титан определяют в смеси фотометрическим методом, а ниобий — по разности.

Описано определение тантала радиоактивационным методом, основанное на измерении радиоактивности его изотопов  $Ta^{182m}$  ( $T_{1/2} = 16,5$  мин.) и  $Ta^{182}$  ( $T_{1/2} = 115$  дней); чувствительность определения  $10^{-7} - 10^{-8}\%$  в 1 г образца [1642, 1646, 1677]. Ниобий можно определить этим методом по короткоживущим изотопам, например  $Nb^{94m}$  ( $T_{1/2} = 6,6$  мин.) с чувствительностью  $10^{-6} - 10^{-7}\%$  в 1 г образца [1646, 1677]. Предложено два варианта определения. Первый вариант заключается в следующем. Сначала выделяют ниобий и тантал из анализируемой пробы осаждением [1642] или экстракцией кетонами или трибутилфосфатом [1216, 1699] и облучают вместе с эталонами тепловыми нейтронами с потоком  $4 \cdot 10^{12}$  нейтрон/см<sup>2</sup> · сек<sup>-1</sup> в течение 0,5—10 мин. в зависимости от содержания ниобия и тантала. Облученную пробу выдерживают некоторое время для распада  $F^{20}$  ( $T_{1/2} = 10,7$  сек.) и измеряют  $\gamma$ -активность  $Nb^{94m}$  (16,8 кэв) и  $Ta^{182}$  (67 кэв) при помощи сцинтилляционного  $\gamma$ -спектрометра [1699]. Тантал, выделенный осаждением танином (при этом соосаждаются Nb и небольшие количества Ti, W и Pt), облучали нейтронами с потоком  $\sim 10^{12}$  нейтрон/см<sup>2</sup> · сек в течение 24 час., после чего образцу давали «остыть» 4—6 суток [1642].

Второй вариант заключается в том, что анализируемую пробу облучают в реакторе вместе с эталонами, а затем ниобий и тантал выделяют экстракцией [1659, 1666, 1667], осаждением [835] или хроматографией на бумаге, после чего измеряют активность проб и сравнивают с эталонами. Этим методом определяли ниобий и тантал в сталях, горных породах и минералах [1659, 1677, 1699] и тантал — в ферронии, металлическом ниобии, рудах и других объектах [875, 940, 1000, 1083, 1117, 1216, 1275, 1642, 1666, 1703]. Определению ниобия не мешают W и Ti, а определению тантала — Fe, Al, Be, Ga, In и Sc [1677].

### Определение ниобия и тантала методом радиометрического титрования

Определение ниобия и тантала методом радиометрического титрования основано на реакции осаждения суммы ниобия и тантала купфером в кислой среде [22—24, 26, 169, 171, 721, 870].

Определение проводят следующим образом.

Смесь окислов растворяют в небольшом количестве смеси  $H_2SO_4$  и  $HF$ , прибавляют 50 мл 10%-ного раствора шавелевой кислоты, 10 мл конц.  $H_2SO_4$  и разбавляют водой до 100 мл. Отбирают в центрифужные пробирки по 5 мл исследуемого раствора, прибавляют в каждую из них по 5 мл раствора  $Nb^{95}$  и  $Ta^{182}$  и возрастающее количество титрованного раствора купферона (0,5—8 мл), разбавляют водой до 18 мл, нагревают до  $80^\circ C$  и центрифугируют; из каждой пробирки отбирают до 5 мл раствора и измеряют радиоактивность. Конечную точку титрования определяют графически.

Определению суммы ниобия и тантала не мешают:  $Fe$  (III),  $Mn$  (II),  $Mo$ ,  $Ti$ ,  $Zr$ ,  $V$  и  $W$  [870].

### Определение ниобия и тантала методом изотопного разбавления

Метод изотопного разбавления не требует полного выделения определяемого элемента, что особенно важно при определении ниобия и тантала, для которых отсутствуют быстрые и эффективные методы разделения. При определении этих элементов используют один из вариантов метода изотопного разбавления — разбавление радиоактивным изотопом [12, 13, 38, 39, 84, 532, 547, 720, 789, 1247, 1274]. В качестве реактива Алимари и Билимович рекомендуют использовать бензолселенат аммония [9, 12, 13, 84], который осаждает тантал из растворов, содержащих 2,5% лимонной кислоты и 1  $N$   $HCl$ ; ниобий также образует осадок с бензолселенатом аммония, но при более низкой концентрации лимонной кислоты (0,5%).

Для выделения и определения небольших количеств ниобия и тантала применяли пирогаллол [38, 39]. Более удобным приемом выделения элементов при определении их методом изотопного разбавления является экстракция, поскольку она позволяет в ряде случаев проводить фотометрическое определение металла непосредственно в органической фазе. Описано экстракционно-фотометрическое определение ниобия в присутствии тантала и титана методом изотопного разбавления с применением 8-оксихинолина [9, 12, 13, 84]. Ниобий экстрагируется при  $pH$  4,0—4,5 из 2%-ного раствора лимонной кислоты равным объемом 2%-ного раствора 8-оксихинолина в хлороформе; тантал и титан при этом остаются в водной фазе.

Разработан [758, 895] метод определения ниобия, тантала и титана в смеси. Методика определения заключается в следующем.

Смесь окислов (100—200 мг) сплавляют с 15-кратным избытком бисульфата калия, плав растворяют в 4%-ном растворе оксалата аммония и приливают 1 мл раствора  $Nb^{95}$ , содержащего 0,5 мг  $Nb_2O_5/мл$ . Объем раствора доводят до 250 мл (в полученном растворе должно содержаться 8 г оксалата аммония и 10 г хлорида аммония). Устанавливают  $pH$  раствора 3,8 добавлением  $H_2SO_4$ , раствор нагревают и добавляют 2%-ный раствор таннина

(30 мл на 100 г окислов). Кипятят 2 мин. и оставляют стоять на 1,5 часа. Затем осадок, который содержит 99% Ta, отфильтровывают, промывают 2%-ным раствором хлорида аммония, прокаливают и взвешивают. Фильтрат упаривают до первоначального объема, доводят pH раствора до 6 и осаждают ниобий добавлением 60 мл раствора таннина. В каждом из осадков определяют титан фотометрическим методом. Распределение ниобия между двумя осадками определяют по радиоактивности. Количество ниобия и тантала вычисляют следующим образом. Полагают, что  $x$  и  $y$  — истинные веса  $Ta_2O_5$  и  $Nb_2O_5$  в смеси,  $p$  и  $p'$  — найденные их веса после вычета  $TiO_2$ ,  $n$  и  $n'$  — активности осадков. Тогда

$$y = [p' - 0,01(p + p')] (0,99 - a); \quad x = (p + p') - y,$$

где

$$a = \frac{n}{n + n'}.$$

Этот способ дает хорошие результаты при достаточно высоком содержании тантала.

### Определение ниобия и тантала методом отражения $\beta$ -излучения

Интенсивность отраженного (обратно рассеянного)  $\beta$ -излучения определяется атомными характеристиками элемента, входящего в рассеивающий материал. Для одного и того же  $\beta$ -активного изотопа возрастание интенсивности отраженного излучения

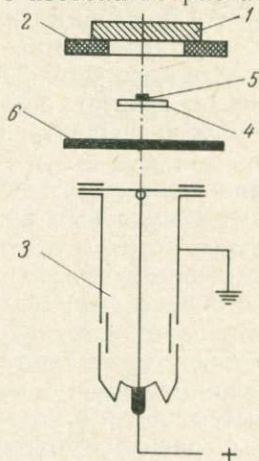


Рис. 30. Схема установки для определения ниобия и тантала методом отражения  $\beta$ -излучения [153]

1 — исследуемый образец; 2 — плексигласовая диафрагма; 3 — торцовый счетчик; 4 — свинцовый козырек; 5 — радиоактивное вещество; 6 — фильтр-поглотитель

пропорционально  $\sqrt[3]{Z^2}$ , где  $Z$  — порядковый номер рассеивающего элемента [92, 93, 134, 153, 342]. Точность анализа зависит от разности порядковых номеров компонентов анализируемого материала при условии их равномерного распределения по всему объему образца. Метод чаще всего применяется для анализа бинарных сплавов. Ниобий и тантал значительно отличаются друг от друга по своим порядковым номерам, что позволяет использовать метод отражения для анализа смеси

ниобия и тантала. Анализируемый материал (бинарный сплав, смесь металлических порошков) переводят в окислы, прессуют в специальных формах в штабики, которые используют как рассеивающий материал. В качестве источника  $\beta$ -излучения используют изотопы  $Ti^{204}$  или  $Si^{90}$  [1047]. Интенсивность отраженного  $\beta$ -излучения измеряют при помощи счетчика Гейгера — Мюллера или ионизационной камеры (рис. 30). Содержание элемента вычисляют по калибровочному графику, для построения которого используются эталонами.

Метод пригоден для анализа бинарных сплавов, содержащих  $\geq 0,5\%$  Ta. Абсолютная ошибка определения не превышает  $0,5\%$  [153]. При анализе бинарных сплавов хрома и ниобия среднее квадратичное отклонение для ниобия составляет  $+2\%$  в интервале концентраций  $8,89-100\%$  Nb; метод применим для анализа сплавов, содержащих  $\geq 3\%$  Nb [93].

### СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД

Эмиссионный спектральный анализ — важнейший метод анализа ниобия и тантала, особенно при определении малых концентраций указанных элементов. Метод позволяет определять ниобий и тантал в сложных природных и технических материалах в присутствии целого ряда сопутствующих им элементов.

Основные трудности, возникающие при количественном спектральном анализе, заключаются в том, что эмиссионные спектры атомов и ионов ниобия и тантала многолинейчатые. Это приводит к наложению линий, особенно в длинноволновой части спектра. Кроме того, большинство соединений ниобия и тантала мало летучи, что является причиной усиления интенсивности линий в конце экспозиции [537].

Многолинейчатость спектров ниобия и тантала требует, особенно при определении малых количеств этих элементов, применения спектрографов с большой дисперсией (ДФС-3, ДФС-13).

Если в анализируемой пробе отсутствуют сопутствующие элементы с многолинейчатыми спектрами, то можно использовать спектрографы со средней дисперсией (ИСП-22, ИСП-28, Q-12, Q-24, ИСП-41) и камеры с фокусным расстоянием 120 и 270 мм. Чувствительность определения составляет  $10^{-3}-10^{-2}\%$  Nb и  $10^{-2}-10^{-1}\%$  Ta [101].

Количественному определению ниобия и тантала спектральным методом посвящено значительное число работ<sup>1</sup>, и большинство из них относится к анализу сплавов и чистых металлов [85, 86, 217, 228, 273, 287, 376, 396, 410, 415, 540, 541, 598, 605, 608, 613, 635, 635а, 639, 686, 743, 756, 783, 793, 858, 917, 933, 936, 976, 1015, 1020, 1096, 1248, 1288, 1295, 1297, 1330, 1357, 1472, 1525,

<sup>1</sup> Обзор работ приведен у Аренса [716].

1537, 1542, 1564, 1584, 1591, 1600, 1617, 1618, 1622, 1630, 1638, 1643, 1657, 1678, 1679, 1681, 1700]; методы определения ниобия и тантала в рудах, минералах и горных породах описаны в публикациях [4, 101, 109, 239, 240, 257, 258, 277, 283, 287, 293, 307, 411, 444, 530, 537, 561, 607, 656, 687, 719, 774, 919, 936, 1001, 1002, 1118, 1450, 1484, 1558, 1637]; имеются также работы по изучению спектров этих элементов и определению их в смеси пентоксидов [376, 394, 539, 601, 604, 609, 612, 713, 716, 784, 918, 1054, 1144, 1173, 1233, 1297, 1588а, 1601, 1704].

Определение ниобия и тантала может быть осуществлено по дуговым и искровым спектрам. Наиболее характерные и интенсивные линии (в Å) дуговых спектров ниобия и тантала приведены ниже [537]:

#### Линии ниобия

2646,26; 2716,62; 2875,39; 2876,95; 2883,18; 2908,24; 2910,69; 2911,74; 2927,81; 3094,18; 3130,786; 3163,402 II; 3194,98 II; 3225,48.

#### Линии тантала

2647,47; 2653,27; 2685,11; 2714,674; 3311,16; 3317,93; 3318,84.

Определение ниобия рекомендуют [377, 537] проводить по следующим линиям (в Å): 3094,18; 3130,79; 3163,40 и 3206,34. Эти линии появляются в спектре при съётах долей процента ниобия. При более высоких содержаниях ниобия для анализа используются следующие линии (в Å): 2897,81; 2899,24; 2950,87; 2927,81; 2908,24; 2977,85 и 2875,39.

Определению ниобия мешают следующие элементы (указаны их линии; в скобках приведены допустимые количества) [377, 537]:

#### Линии ниобия

2908,24 Å	2927,81 Å	3094,18 Å	3163,40 Å
Mo 2907,12	Mo 2926,73	V II 3093,11	Ni 3164,17 (10%)
Mn 2907,22	Zr II 2926,99	Fe I 3093,36	V 3163,90 (1%)
Ni I 2907,46	Cr 2927,68	W 3093,51	Fe 3163,87 (30%)
V II 2907,47	Mo 2927,54	Fe I 3093,81	Cr 3163,75 (0,1%)
Fe I 2907,52	Fe 2927,55 (10%)	Ta 3093,87	W 3163,42 (1%)
Mo 2907,78	VI 2927,64 (1%)	Fe 3093,88	
Mo 2908,16	Co I 2927,67 (1%)	Cu 3093,99	
V II 2908,82	Fe 2928,11	Nb II 3094,18	
Fe 2908,86	Cr 2928,15	V 3094,20	
Ta 2908,91	Ti 2928,34 (1%)	Mo 3094,66	
Cr I 2909,05	Mn 2928,68	Te I 3094,90	
Os 2909,06		Zr 3095,07	
Mo II 2909,12			

В качестве аналитических линий для определения ниобия можно также использовать следующие линии (в Å): 2883,18 (мешают CuI 2882,93 и Au 2883,45), 2910,69 (мешает V 2910,40) и 2911,74 (мешает Mo 2911,9).

Определение тантала можно проводить, начиная с концентраций 0,01—0,03% по следующим линиям (в Å): 2685,11; 2714,67; 2635,93 и 2661,34. С увеличением концентрации тантала появляются линии 2797,76; 2918,96; 3311,16; 2850 и 2844,46 Å.

Определению тантала мешают следующие элементы (указаны их линии, в скобках приведены допустимые количества):

#### Линии тантала

2635,83 Å	2685,11 Å	2714,67 Å	3311,16 Å
Mo 2635,83 (10%)	Fe I 2684,86	Fe 2714,06	Ni I 3310,20
V 2635,64 (10%)	Fe 2685,76 (10%)	V 2714,20	Mo 3310,40
Fe 2635,81 (10%)	VI 2685,02 (10%)	Fe II 2714,41	Fe 3310,49
Nb 2635,84 (10%)	Co I 2685,34 (10%)	Co II 2714,42	Ta 3311,16
U 2635,52 (10%)	Mo 2685,59 (10%)	Ta 2714,67	ZrII 3311,64
Ti 2686,17 (10%)	VI 2685,84	Fe II 2714,87	W 3311,38
	Ti 2685,14 (10%)	Mo 2715,17	Mn 3311,90
		Nb 2715,88	Co I 3312,15

Для определения тантала могут быть использованы менее интенсивные, но удобные для наблюдения линии 3317,93 и 3318,84 Å [537].

Чувствительность прямого спектрального определения ниобия, по данным Аренса [607, 716] и Ранкама [1291], составляет  $1 \cdot 10^{-3}\%$  Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Наиболее чувствительной, по данным этих авторов, является линия 4058,94 Å. Русанов [540] указывает, что в угольной дуге по линии 2927,81 Å можно определять  $4 \cdot 10^{-3}\%$  Nb, по линии 3163,40 Å —  $1 \cdot 10^{-3}\%$  Nb и по линии 2685,11 Å —  $1 \cdot 10^{-2}\%$  Ta. Чувствительность прямого спектрального метода определения ниобия и тантала можно увеличить на один порядок в присутствии добавок солей щелочных металлов и двуокиси кремния [612].

В природных соединениях ниобий и тантал могут быть определены спектрографическим методом в концентрациях от сотых долей процента и выше, если содержание титана не превышает 1,5—2% [239, 608, 613].

При более низких содержаниях ниобия и тантала необходимо проводить предварительное химическое обогащение. Для обогащения применяют осаждение на носителях при помощи неорганических и органических реактивов (таннин с цинхонином, феноларсоновая кислота, пирогаллол, гидроокись аммония); в качестве носителей используют кремневую кислоту, оловянную кислоту, гидроокиси железа, алюминия и т. д. [10, 239, 444, 545, 568, 607, 1197].

В зависимости от степени химического обогащения достигается чувствительность определения  $5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}\%$   $\text{Me}_2\text{O}_5$ . Для концентрирования малых количеств часто применяют метод экстракции. Таким путем можно определять  $1 \cdot 10^{-3}\%$  Ta с ошибкой  $\sim 20\%$  [783].

### Определение ниобия и тантала в смеси пятиокисей

Для определения ниобия и тантала в смеси пятиокисей можно рекомендовать метод, разработанный Меламедом, Русановым и Земсковой [394]. Этот метод позволяет определять ниобий и тантал в широком интервале концентраций (в  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  до 0,20% Ta и в  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  — до 0,01% Nb).

Определение может быть проведено двумя способами:

1) по дуговым спектрам при испарении анализируемой окиси в пламя дуги постоянного тока из отверстия графитового электрода;

2) по искровым спектрам с использованием прессованных таблеток, состоящих из  $\text{Me}_2\text{O}_5$  и порошка меди.

**Определение по дуговым спектрам.** По дуговым спектрам целесообразно определять сравнительно небольшие концентрации ниобия ( $< 1\%$ ) и тантала ( $< 5\%$ ). В качестве аналитических линий для определения тантала используют линии 2685,11 и 2687,151 Å; для определения ниобия — линии 2950,878 и 2951,918 Å. Источник возбуждения — дуга постоянного тока 10 а. Продолжительность экспозиции при использовании спектрографа ИСП-22 составляет 90 сек., пластинки спектральные, тип I.

Определению тантала по линии 2685,11 Å мешает титан (2685,14 Å), если его содержание в анализируемой пробе достигает  $\sim 3\%$ . При содержании титана более 3% контроль следует вести по линии титана 2684,80 Å, которая появляется в дуговом спектре одновременно с линией 2685,14 Å. Отсутствие линии 2684,80 Å указывает на возможность определения тантала по его линии 2685,11 Å. При наличии линии титана 2684,80 Å определение менее 5% Ta по линии тантала 2685,11 Å невозможно. В присутствии больших количеств титана (до 10%) определение более 1% Ta можно проводить по линии Ta 2400,63 Å.

Квадратичная ошибка (воспроизводимость) 60 определений составляет для тантала и ниобия соответственно 12 и 8%.

**Определение по искровым спектрам.** Искровое возбуждение используют для определения высоких концентраций ниобия (1—95%) и тантала (5—99%). Искровой метод обеспечивает хорошую воспроизводимость результатов и устраняет влияние примесей других элементов. В качестве электродов применяют гра-

фитовый электрод и таблетки из анализируемого материала и меди (500 мг Си на 100 мг  $Me_2O_5$ ).

Для определения используют следующие аналитические линии (в Å):

Ta 2685,11 и Nb 2689,39 (при содержании Ta от 5 до 30%)

Ta 2784,97 и Nb 2780,25 (при содержании Ta от 30 до 90%)

Ta 2908,91 и Nb 2908,24 (при содержании Nb от 10 до 1%)

Определение проводят по калибровочным графикам, построенным в координатах: разность почернений соответствующей аналитической пары — логарифм отношения концентрации тантала к концентрации ниобия.

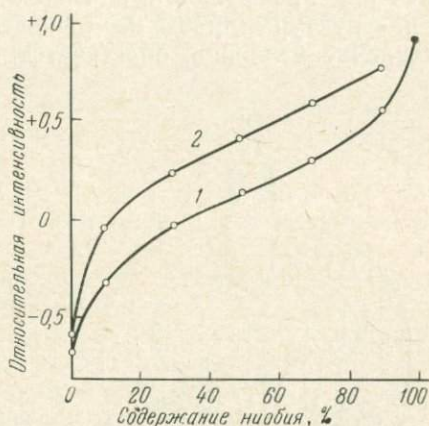


Рис. 31. Калибровочные графики для анализа смесей пентоксида ниобия и тантала [101, 1001]

1 — линии Nb 2716,72 Å и Ta 2714,67 Å;

2 — линии Nb 2927,81 Å и Ta 2933,55 Å

Квадратичная ошибка (воспроизводимость) 50 анализов равна 5%.

В тех случаях, когда приблизительное отношение Ta : Nb неизвестно, необходимо провести полуколичественный анализ дуговым методом без применения эталонов. Для полуколичественного определения используют следующие аналитические линии (в Å): Ta 2685,11 и Nb 2687,16; Ta 2915,49 и Nb 2917,15; Ta 2914,12 и Nb 2917,05; Ta 2908,91 и Nb 2908,24. При равенстве интенсивностей указанных линий тантала и ниобия отношение содержания Ta : Nb соответственно равно 0,07; 1; 4; 100.

Описанная выше методика может быть применена для анализа металлических ниобия и тантала, их сплавов, а также различных технологических продуктов (хлоридов, фторидов, продуктов экстракции и т. д.). Во всех случаях спектральному определению должно предшествовать выделение суммы пентоксида.

Герман с сотр. [1001] определяли ниобий и тантал в смеси в дуге постоянного тока по следующим линиям (в Å): Nb 2716,62 и Ta 2714,67; Nb 2927,81 и Ta 2933,55. Градуировочные графики

для определения относительного содержания элементов друг в друге строят также в координатах: отношение интенсивностей спектральных линий ниобия и тантала — процентное содержание ниобия или тантала [537] (рис. 31).

Тарасевич, Семененко, Железнова [604] разработали прямой спектральный метод определения тантала в пятиокиси ниобия и в металлическом ниобии (от 0,3 до 1,5%) с точностью до  $\pm 12\%$ .

### Определение ниобия и тантала в растворах

Эмиссионный спектральный анализ проб в виде растворов имеет ряд преимуществ, а именно: исключается влияние состава и структуры пробы на точность анализа, облегчается приготовление эталонов, облегчается выбор элемента сравнения и

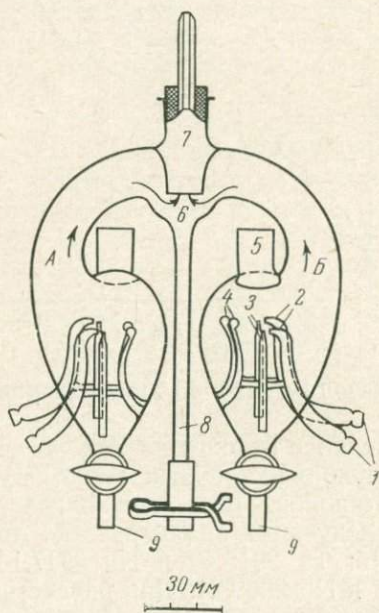


Рис. 32. Распылитель РТМ-2 [606]

1 — отверстие для входа сжатого воздуха; 2 — капилляры для выхода сжатого воздуха; 3 — капилляры для жидкости; 4 — стеклянные шарики; 5 — отверстие для внесения раствора; 6 — смеситель; 7 — выход аэрозоля; 8 — слив конденсата; 9 — слив раствора.

А — камера для внутреннего стандарта;  
Б — камера для исследуемого раствора

его введение в пробу, уменьшается влияние других элементов [530, 611].

Ниобий и тантал в растворах определяют следующим путем [1296].

Анализируемую пробу переводят в раствор при помощи HF или сплавлением навески с 30-кратным количеством бисульфата калия в течение 10 мин. и плав растворяют в 10%-ном растворе винной кислоты. Содержание ниобия и тантала не должно превышать 2,5 мг/мл. Раствор подают в разряд при помощи вращающегося угольного диска со скоростью 5 об/мин. Противо-

электродом служит угольный стержень диаметром 5 мм, заточенный на конус. Спектрограф Q-24; время обсыхания 120 сек. (Nb) и 90 сек. (Ta); ширина щели спектрографа 0,014—0,015 мм. Аналитические пары линий (в Å): Nb 2927,8 и Ta 2933,5; Ta 2400,63 и Nb 2398,73.

Чувствительность метода — 0,1 мкг Nb/мл и 0,5 мкг Ta/мл. Средняя ошибка определения ниобия и тантала составляет соответственно  $\pm 5,5\%$  и  $\pm 6,5\%$ .

Представляет интерес спектральный метод анализа растворов непосредственным распылением их в виде аэрозолей в источник света через сквозной канал электрода. Конструкция распылителя имеет существенное значение, так как она влияет на качество получающегося аэрозоля, на воспроизводимость результатов анализа, а также на чувствительность определения.

Заслуживают внимания распылители РТМ-1 и РТМ-2 конструкции Тарасевича [606]. Распылитель РТМ-2 (рис. 32) состоит из двух соединенных друг с другом камер А и Б. В камеру А вносится раствор внутреннего стандарта, в камеру Б — исследуемый раствор. В каждой камере имеется по две пары капиллярных трубок, расположенных под прямым углом, диаметр каждого выходного капилляра 2 для распыляющего воздуха 0,8 мм и выходных капилляров 3 для раствора — 0,6 мм. Расстояние между капиллярами — 0,6 мм.

Против каждой пары капилляров расположены стеклянные шарики для дополнительного распыления раствора. Давление воздуха должно быть постоянным в интервале 0,5—1 кг/см<sup>2</sup>.

Распылитель РТМ-1 состоит из одной камеры. Расход раствора при работе с РТМ-1 — 0,06 мл/мин (давление воздуха 0,7 кг/см<sup>2</sup>) и с РТМ-2 — 0,12 мл/мин (давление воздуха 0,8 кг/см<sup>2</sup>).

Распылитель РТМ-2 позволяет значительно ускорить введение внутреннего стандарта в эталоны и анализируемые растворы сплавов, солей металлов и других разнообразных объектов.

Оба типа распылителя дают устойчивые и хорошо воспроизводимые результаты, обеспечивают высокую чувствительность определения при малом расходе анализируемого раствора.

### РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД

Рентгеноспектральный метод широко применяется при анализе минералов и руд редких элементов, в том числе и для определения ниобия и тантала [87—89, 105—107, 128—130, 161, 441, 442, 478, 722, 764, 811, 1160, 1202, 1203, 1220, 1252, 1418, 1543, 1570, 1604, 1654].

Анализ может быть проведен по эмиссионным (первичным) спектрам и по спектрам флуоресценции (вторичным спектрам).

### Определение ниобия и тантала по эмиссионным спектрам.

Определение ниобия и тантала проводят по  $K_{\alpha_{1,2}}$ -линии ниобия и  $L_{\alpha_{1,2}}$ -линии тантала. Мешают определению ниобия  $\text{Eu}$  и  $\text{Ag}$ .

В качестве внешнего стандарта при определении ниобия используют молибден и цирконий, при определении тантала — никель, иногда вольфрам, рений, платину и эрбий.

Количество ниобия и тантала в пробе вычисляют по следующим формулам (метод уравнивания интенсивности линий) [87, 88, 105, 106, 129]:

$$\frac{\text{Nb}}{\text{Mo}} = \frac{0,97 I_{\text{Nb}K_{\alpha_{1,2}}}}{I_{\text{Mo}K_{\alpha_{1,2}}}}, \quad \frac{\text{Ta}}{\text{W}} = \frac{1,40 I_{\text{Ta}L_{\alpha_{1,2}}}}{I_{\text{W}L_{\beta_1}}} = \frac{1,29 I_{\text{Ta}L_{\beta_{1,2}}}}{I_{\text{W}L_{\beta_1}}},$$

где  $I$  — интенсивности соответствующих линий. Числовые коэффициенты находят опытным путем.

Относительная ошибка определения малых количеств (0,1%) пятиокисей ниобия и тантала составляет (5—10%); при содержании окислов >10% ошибка равна 1—5%; предел чувствительности метода 0,01—0,05% [441, 442, 722, 764, 1418].

Абсолютные и относительные количества ниобия и тантала в смеси можно рассчитать, используя данные о форме и ширине рентгеновских спектральных линий [129]. Используются также  $K_{\alpha_{1,2}}$ -линии ниобия во втором порядке отражения и  $L_{\alpha_{1,2}}$ -линии тантала в первом порядке отражения. При определении абсолютного содержания ниобия в образце в качестве элемента сравнения используют молибден, для определения тантала — цинк.

Относительные количества ниобия и тантала могут быть рассчитаны без применения элемента сравнения по эталонам, содержащим известные количества этих элементов [129]. Если в исследуемой пробе преобладает ниобий, то определение проводится по  $K_{\alpha_1}$ -линии ниобия; в случае преобладания тантала используют аналитическую линию  $L_{\alpha_1}$  тантала.

Определение осуществляется при помощи графика, построенного в координатах  $I_1/I_2 - C_1/C_2$ . Средняя ошибка анализов составляет 6%.

### Определение ниобия и тантала по спектрам флуоресценции.

В настоящее время большинство работ по рентгеноспектральному анализу проводится флуоресцентным методом [87, 89, 129, 441, 442, 811, 869, 1160, 1220, 1418]. Рентгеноспектральный анализ по вторичному рентгеновскому излучению обладает рядом преимуществ по сравнению с анализом по первичному излучению: результаты анализа не зависят от качественного состава пробы, метод имеет более высокую чувствительность, анализ проводится без разрушения пробы, возбуждение спектра происходит вне вакуума и т. п. [89, 129, 411].

В этом случае также применяют внешний и внутренний стандарты. В качестве внутреннего стандарта для определения нио-

бия по линии  $K_{\alpha_1}$  используют  $\text{MoO}_3$  или  $\text{ZrO}_2$ , для определения тантала по линии  $L_{\alpha_1}$  —  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  или  $\text{CuO}$ . Метод не требует выделения пятиокисей из пробы. Чувствительность определения ниобия и тантала составляет 0,05 и 0,2% соответственно; ошибка — 5% [811, 1220].

Метод с применением внешнего стандарта требует выделения пятиокисей. Расчет содержания ниобия и тантала проводится по калибровочной кривой, для построения которой необходимы стандартные образцы. Относительная погрешность при содержании 1%  $\text{Me}_2\text{O}_5$  составляет  $\sim 10\%$ , при содержании 50% — около 2% [1220].

---

## Глава V

### МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА И ОТДЕЛЕНИЯ ИХ ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

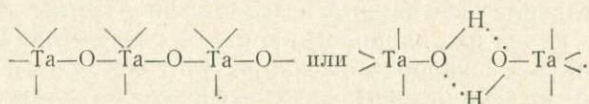
Основные трудности, возникающие при разделении ниобия и тантала, а также отделении их от Ti, Zr, W, Mo и др. элементов, обусловлены тем, что большинство соединений указанных элементов легко гидролизуются в водных растворах с образованием коллоидных систем. В растворах часто наблюдаются аномалии реакций ниобия и тантала. Многие реакции (осаждения, восстановления, растворения и т. д.), будучи выполнены отдельно с каждым элементом, показывают характерное различие свойств этих элементов; однако эти же реакции протекают совершенно иначе, если берется смесь элементов. Например, танталовая кислота практически не растворяется в аминах, в присутствии же ниобиевой кислоты растворимость  $Ta_2O_5 \cdot xH_2O$  заметно увеличивается.

Пятивалентный ниобий сравнительно легко восстанавливается металлами и амальгамами в кислых растворах, тантал препятствует его восстановлению. Свежеосажденная ниобиевая кислота при кипячении с концентрированной соляной кислотой и последующем разбавлении холодной водой переходит в раствор, однако в присутствии даже малых количеств танталовой кислоты  $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$  растворяется с большим трудом. Взаимное влияние ниобия и тантала наблюдается и при осаждении различными реактивами (таннин, фениларсоновая кислота, пирролидиндиотиокарбаминат и т. д.). Такие элементы, как Ti, Zr, W, Mo, Th и др., влияют на полноту осаждения ниобия и тантала; эти элементы часто осаждаются вместе с ниобием и танталом, что приводит к неправильным результатам анализов [7, 163, 1037].

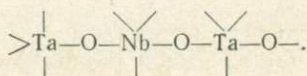
Аномальное поведение ниобия и тантала при их совместном присутствии и в присутствии других элементов получило название «потери индивидуальных свойств». Это явление связано с возникновением коллоидных частиц легко гидролизующихся элементов. Вероятно, на поверхности этих частиц протекают поверхностные реакции, приводящие к образованию адсорбцион-

ных соединений, в результате чего происходит коагуляция или стабилизация коллоидных частиц; при этом имеет место соосаждение посторонних элементов и удержание различных форм ниобия и тантала в растворе.

Существенным фактором, приводящим к потере индивидуальности, является образование полимерных соединений ниобия и тантала, особенно в процессе гидролиза. Вероятно, связь отдельных ионов в полимерной молекуле осуществляется через кислородный мостик или координационно через общий гидроксил, например:



В слабокислых или слабощелочных растворах связывающими ионами могут быть оксалат-, тартрат-, цитрат-, сульфат-ионы и др. В растворах, содержащих ниобий и тантал, а также другие четырех-, пяти- и шестивалентные ионы (Ti, Zr, Mo, W и др.), возможно образование смешанных полимерных соединений [1533].



Процессы гидролитической полимеризации труднообратимы, поэтому при выполнении реакций имеет значение порядок прибавления реактивов, температура, концентрация элементов и реактивов и т. д.; все это необходимо иметь в виду при анализе объектов, содержащих ниобий и тантал.

## МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА<sup>1</sup>

### Осаждение неорганическими и органическими реагентами

#### Метод Мариньяка

Одним из наиболее старых методов является классический метод Мариньяка [7, 56, 163, 175, 288, 391, 549, 550, 600, 602, 664, 749, 793, 825, 971, 972, 1065, 1117, 1123, 1155, 1157, 1175, 1184, 1323, 1342, 1399, 1457, 1491, 1499], основанный на различной растворимости фторидных комплексных соединений ниобия и тантала; он позволяет провести лишь разделение смесей на фракции, обогащенные ниобием или танталом, и поэтому аналитического значения не имеет.

<sup>1</sup> См. обзоры [10, 232, 600, 708, 726, 814, 832, 1123, 1225, 1342, 1348, 1385, 1457, 1504, 1505, 1548, 1693].

## Разделение при помощи щелочей

Метод разделения ниобия и тантала, в котором используется сплавление с карбонатом натрия или едким натром, разработан Вейсом и Ландеккером [1495]. Метод основан на различной растворимости ниобата и танталата натрия в воде, не дает удовлетворительных результатов [7, 163, 992, 1365, 1492]. В работе [1632] рекомендуется проводить сплавление пятиоксидом со смесью карбонатов натрия и калия при температуре  $900^{\circ}\text{C}$ .

Нагасима и Фудзивара [1229] предложили метод разделения ниобия и тантала, основанный на сплавлении суммы пятиоксидов с нитратом калия или хлоридом калия, со смесью хлорида калия и едкого натра, с карбонатом калия (натрия), со смесью этих карбонатов с добавлением двухзамещенного фосфата калия. Охлажденный плав измельчают, растворяют в  $0,02\text{ M}$  растворе щавелевой кислоты или щавелевокислого аммония, встряхивают и центрифугируют; тантал при этом переходит в раствор, ниобий остается в осадке.

## Разделение при помощи оксихлорида селена

Ниобий можно отделить от тантала выщелачиванием смеси оксидов при помощи  $50\text{ мл}$  смеси равных объемов оксихлорида селена и серной кислоты при нагревании смеси [464, 1110, 1181, 1385]. Метод был применен только для разделения смесей пятиоксидов ниобия и тантала. Он не обеспечил количественного разделения [7, 175, 1181].

## Осаждение мышьяковой кислотой

Мышьяковая кислота осаждает тантал в виде белого трудно-растворимого соединения из оксалатных растворов, содержащих минеральную кислоту; ниобий при этом остается в растворе [7].

Ошман [477] разработал следующую методику отделения тантала от ниобия [см. также 7, 163].

Навеску смеси пятиоксидов ниобия и тантала ( $\sim 50\text{ мг}$ ) сплавляют с пирсульфатом калия, плав растворяют в  $38\text{ мл}$   $4\%$ -ного раствора оксалата аммония и подкисляют соляной кислотой до концентрации  $2,5\text{--}3\text{ N}$ . Затем добавляют  $15\text{ мл}$   $20\%$ -ного раствора  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ , кипятят  $15\text{ мин.}$ , осадок отфильтровывают (не охлаждая), промывают  $1\text{ N}$  раствором  $\text{HCl}$ , содержащим  $0,1\%$  оксалата аммония и  $0,1\%$  арсената натрия, прокаливают и взвешивают. Небольшие количества ниобия в осадке пятиоксида тантала определяют фотометрическим методом. Ниобий из фильтрата выделяют сернистой кислотой после разрушения оксалата аммония перманганатом калия.

## Осаждение иодноватой кислотой

Для разделения ниобия и тантала использована иодноватая кислота [678, 963]. При действии иодата калия на щавелевокислый раствор ниобия и тантала, содержащий азотную кислоту, образуется труднорастворимое соединение тантала ( $\text{Ta} : \text{JO}_3^- = 1 : 2$ ). Тантал может быть определен весовым или титриметрическим методом (1 мл 0,1 N раствора тиосульфата натрия эквивалентен 1,51 мг Та).

Иодатный метод мало исследован и не получил пока практического применения; он может быть использован для фракционного разделения.

## Осаждение гипофосфитом натрия

Гипофосфитный метод разделения ниобия и тантала, разработанный Алимариным и Буровой [18], обеспечивает количественное разделение ниобия и тантала после одно- или двухкратного осаждения. Это, пожалуй, один из лучших методов, основанных на осаждении неорганическими реагентами. Метод заключается в осаждении тантала гипофосфитом натрия из щавелевокислых растворов, подкисленных соляной кислотой.

Навеску пятиоксидей ниобия и тантала ( $\sim 100$  мг) сплавляют с пиросульфатом калия, плав растворяют в таком количестве горячего насыщенного раствора оксалата аммония, чтобы в конечном объеме раствора (100 мл) содержалось 2% оксалата аммония. К раствору добавляют 1,5 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 4 г гипофосфита натрия, доводят до кипения и в горячий раствор вливают 30 мл  $\text{HCl}$  (пл. 1,12). К выпавшему осадку добавляют бумажную массу, фильтруют, осадок промывают горячей водой и затем переносят вместе с фильтром в стакан, где проводилось осаждение, и растворяют при нагревании в щавелевой кислоте (1,7 г щавелевой кислоты растворяют в минимальном количестве воды). Раствор разбавляют до 100 мл, щавелевую кислоту нейтрализуют аммиаком по метиловому оранжевому и проводят вторичное осаждение тантала гипофосфитом натрия. После промывания горячей водой осадок растворяют в щавелевой кислоте и тантал осаждают таннином (см. стр. 132). Осадок отфильтровывают, промывают 25%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и прокаливают до пятиоксида тантала.

Ниобий осаждают из фильтрата 2%-ным раствором таннина.

## Осаждение фосфата тантала

Штин и Шарова [690, 700, 701] изучали условия выделения фосфатов ниобия и тантала из сернокислых растворов. При содержании в растворе 850—1000 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  тантал количественно осаждается в виде  $2\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а ниобий остается в растворе. Метод может иметь значение для технологического разделения ниобия и тантала.

## Разделение при помощи селективного разложения пероксидных соединений

Жабуле [1036, 1038] использовал для разделения ниобия и тантала различную устойчивость пероксидных комплексов в кислой среде. Пероксидный комплекс тантала менее устойчив и при кипячении разлагается. Выпавший осадок танталовой кислоты содержит некоторое количество ниобия; для полного разделения требуется переосаждение. Соответствующее пероксидное соединение ниобия остается в растворе, и ниобий выделяется в осадок только при кипячении раствора с сульфитом натрия.

Фуке и Даублендер [909] для отделения тантала применили перекись водорода и бикарбонат натрия. В полученной данным методом пятиокиси тантала содержится 3—5%  $Nb_2O_5$ .

## Осаждение таннином

Тантал осаждают из щавелевокислого раствора таннином при pH 4, ниобий — при pH 4,6. Вследствие близости величин pH осаждения эти элементы не могут быть количественно разделены за одну операцию [511, 614, 730, 759, 760, 761, 850, 993, 994, 995, 1133, 1183, 1195, 1243, 1361, 1362, 1364, 1371, 1398, 1420, 1519]. Все же количественное разделение возможно, если применить процесс фракционного осаждения с последующей очисткой промежуточных фракций [56, 171—174, 1361, 1362, 1364, 1371].

Метод фракционного осаждения таннином в руках опытного аналитика может дать удовлетворительные результаты, но требует много времени и труда. Поэтому целесообразно применять упрощенный вариант этого метода с конечным фотометрическим определением.

По Чернихову [664], тантал осаждают таннином, контролируя полноту осаждения по цвету осадка; ниобий, соосадившийся с танталом, определяют фотометрическим методом.

Куннингом [850] рекомендует осаждение тантала таннином проводить из кипящего раствора при pH 4,6 в присутствии бромфенолового синего; в осадок выпадает тантал с некоторым количеством ниобия, который затем определяют титриметрическим методом (см. стр. 58). Проверка этого метода, сделанная в работе [56], показала, что при понижении pH до 3,7—4 тантал осаждается полностью и осадок содержит лишь небольшое количество ниобия. Разделение проводят по следующей методике [56].

Смесь пятиокисей ниобия и тантала сплавляют с пиросульфатом калия. Плав растворяют в 100 мл 2%-ного раствора оксалата аммония, разбавляют горячей водой до 250 мл и нагревают до кипения. К полученному раствору прибавляют 2 капли 0,25%-ного раствора бромфенолового синего (0,25 г индикатора и 7,5 мл 0,5 N NaOH разбавляют водой до 100 мл) и раствор  $NH_4OH$  (1:2) до изменения желтой окраски в бледно-фиолетовую. Затем

прибавляют 25—30 мл свежеприготовленного 1%-ного раствора таннина, 10 г хлорида аммония и бумажную массу. Раствор нагревают до кипения и кипятят в течение 15 мин. Горячий раствор фильтруют, осадок промывают 20—25 раз 20%-ным раствором хлорида аммония, озоляют, прокаливают и взвешивают. Содержание ниобия определяют фотометрическим методом, тантал определяют по разности.

Бедон и Фишер [758] разделяли ниобий и тантал таннином, применяя радиоактивные индикаторы  $Nb^{95}$  и  $Ta^{182}$  для внесения поправок на ниобий в основной массе тантала и наоборот. Осаждение тантала смесью таннина и цинхонина, или стрихнина, или бруцина [993, 994] также не обеспечивает отделения ниобия в один прием.

### Осаждение фениларсоновой кислотой

Фениларсоновая кислота была впервые применена для количественного определения ниобия и тантала Алимариным и Фрид [44, 45, 47, 48], а затем и другими исследователями [871, 1071, 1074, 1124, 1125, 1132, 1136, 1141, 1289, 1445, 1448] при анализе руд, минералов и сплавов для разделения этих элементов. Отделение ниобия от тантала основано на том, что в серноокислом или соляноокислом растворе в присутствии перекиси водорода ниобий не осаждается фениларсоновой кислотой, тогда как тантал образует осадок [1136].

Навеску ~0,2 г пентокисей ниобия и тантала растворяют в смеси конц.  $H_2SO_4$  и HF. Раствор упаривают до интенсивного выделения паров серной кислоты. По охлаждении к прозрачному раствору прибавляют 10 мл HCl (1:1) и 10 мл 3%-ной перекиси водорода, после чего раствор разбавляют водой до 150 мл. (Навеску пентокисей можно перевести в раствор путем сплавления с пиросульфатом калия и растворением плава в 10 мл конц. HCl и 10 мл перекиси водорода, а затем разбавить до 150—200 мл водой.) Раствор нагревают до 80—90°С и прибавляют при помешивании 20 мл 2%-ного раствора фениларсоновой кислоты, нагревают до кипения и оставляют на водяной бане при 50—60°С на несколько часов до полной коагуляции осадка. После чего прибавляют бумажную массу, осадок отфильтровывают и промывают 2%-ной HCl. К фильтрату добавляют еще 10 мл раствора реактива и снова нагревают. Если при этом выделяется осадок, то его отфильтровывают и присоединяют к основному осадку, прокаливают при 1000°С и взвешивают. Ниобий выделяют из фильтрата фениларсоновой кислотой после разрушения перекиси водорода. В полученных окислах фотометрическим методом определяют неотделенную часть элемента и в конечный результат вносят поправку.

### Осаждение купфером

Маджумдар с сотр. [1132, 1133] предложили метод разделения ниобия и тантала при помощи купферона. Метод основан на способности ниобия образовывать с купферомом в присутствии винной кислоты при pH 4,5—5,5 труднорастворимые соединения; тантал в этих условиях не осаждается.

К серническому раствору, содержащему 5% винной кислоты прибавляют несколько капель 5%-ного раствора  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{HCl}$  (1:1) для коагуляции купфероната ниобия, 1—2 капли 0,1%-ного раствора метилового оранжевого, 20%-ный раствор ацетата аммония до перехода красной окраски в желтую и немного бумажной массы. Смесь разбавляют водой до 200 мл, охлаждают снаружи льдом и при помешивании постепенно приливают 5%-ный водный раствор купферона до полного осаждения ниобия. Осадок отфильтровывают, промывают, прокаливают и взвешивают. Тантал осаждают купфером из фильтрата, подкисленного серной кислотой до концентрации 10%.

Метод позволяет разделять 5—150 мг смеси пятиокисей при соотношении  $\text{Nb} : \text{Ta} = 30 : 1$  и  $1 : 30$ ; абсолютная ошибка определения составляет  $\pm 0,1$  мг.

### Осаждение 8-оксихинолином

Количественное осаждение ниобия 8-оксихинолином из виннокислых растворов при pH 6 (тантал остается в растворе) было использовано [754, 755] для отделения его от тантала.

Навеску окислов (0,1—0,2 г) сплавляют с 8—10 г бисульфата калия. Плаву растворяют при нагревании в 50 мл насыщенного раствора тартрата аммония, приливают 100 мл воды, содержащей 5 мл конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , перемешивают до полного растворения осадка, разбавляют водой до 400 мл, прибавляют тартрат аммония до концентрации 2%, 8 г хлорида аммония и устанавливают pH, равным 6. К горячему раствору приливают 5—10 мл 4%-ного спиртового раствора 8-оксихинолина (pH 6) до полного осаждения ниобия. Затем раствор нагревают на водяной бане в течение 30 мин., прибавляют бумажную массу, охлаждают, фильтруют и осадок промывают раствором, содержащим 0,1% реагента, 0,1% тартрата и хлорида аммония (pH 6), до удаления сульфатов. Осадок прокаливают и взвешивают.

Хорошие результаты получаются при разделении смеси пятиокисей ниобия и тантала при соотношении  $\text{Nb} : \text{Ta} = 20 : 1$  и  $1 : 20$ .

### Осаждение N-бензоилфенилгидроксиламин

N-Бензоилфенилгидроксиламин был предложен для разделения ниобия и тантала Маджумдаром и Мукерджи [1134, 1140]. Этими авторами установлено, что ниобий осаждается количественно из 5%-ного виннокислого раствора при pH 3,5—6,5 или в более узком интервале pH (4,5—5,5) [1127]. Тантал образует соединение в кислой среде (от pH < 1,5 до 2N). Реагент используется для разделения и количественного определения обоих элементов (см. стр. 53) [1099].

Метод применим для разделения смесей при соотношении  $\text{Nb} : \text{Ta} = 1 : 10$  и  $10 : 1$ ; максимальная абсолютная ошибка определения равна  $\pm 0,2$  мг.

В присутствии фтористоводородной кислоты при pH 1,2 N-бензоилфенилгидроксиламин осаждает тантал; ниобий удерживается в растворе [1221].

## Осаждение гидроксамовыми кислотами

Тантал количественно осаждается из оксалатных растворов бензогидроксамовой кислотой в интервале рН 4—6,4 и фенилацетилгидроксамовой кислотой при рН 4,5—6,2; ниобий в этих условиях остается в растворе [1128, 1141].

Анализируемый раствор, содержащий большой избыток щавелевой кислоты (в 90 раз больше пятиоксида тантала), разбавляют водой до 100 мл, приливают 10 мл 2%-ного водного раствора реагента, кипятят 30—40 мин., добавляют 1 г хлорида аммония и добавлением  $\text{NH}_4\text{OH}$  устанавливают необходимое рН. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают раствором, содержащим 0,2 г реактива и 0,5 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в 100 мл воды (рН 5—6), прокалывают и взвешивают пятиокись тантала.

Бензогидроксамовая кислота позволяет проводить количественное разделение при соотношении Nb:Ta от 18:1 до 1:20 фенилацетилгидроксамовая кислота — при соотношении от 8:1 до 1:23. Отделению тантала от ниобия мешают Ti, Zr, тартрат- и цитрат-ионы.

### Осаждение пирролидиндитиокарбаминатом натрия

Малисса [1145] разработал метод микрохимического определения ниобия и отделения последнего от тантала при помощи пирролидиндитиокарбамината натрия. Осаждение ниобия происходит из 8 мл виннокислого раствора, содержащего ацетатную буферную смесь, при рН 4 при помощи 2 мл 10%-ного водного раствора реактива. При высоком содержании тантала ( $\text{Ta}:\text{Nb} > 5$ ) часть ниобия остается в растворе.

### Осаждение акридином

Акридин в виннокислых растворах образует с танталом труднорастворимое соединение желтого цвета; ниобий при этом остается в растворе [170]. Количественное отделение тантала от ниобия достигается добавлением 13—15-кратного избытка 0,25%-ного раствора солянокислого акридина (0,25 г реактива, 4—5 капель конц.  $\text{HCl}$  и 100 мл воды (в присутствии 10% винной кислоты. Удовлетворительное разделение происходит при соотношении  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ta}_2\text{O}_5 = 10:1$  и  $1:10$ . Тантал осаждается акридином также из щавелевокислых растворов, содержащих 2М  $\text{HCl}$ , в присутствии роданида аммония; ниобий в этих условиях осадка не образует [1479].

### Осаждение ферроином

В работе [926] описана методика отделения ниобия от тантала при помощи ферроина (ферро-*o*-фенантролина) из фторидных растворов. Комплексный ион тантала  $\text{TaF}_7^{2-}$  образует с ферроином темно-красные призматические кристаллы.

## Экстракционные методы разделения ниобия и тантала

Экстракционные методы разделения ниобия и тантала можно разделить на четыре группы:

- 1) экстракция в виде неорганических комплексных соединений: фторидов, хлоридов, роданидов;
- 2) экстракция высокомолекулярными органическими аминами;
- 3) экстракция внутрикомплексных соединений с различными органическими реактивами;
- 4) экстракция тройных комплексов и ионных ассоциатов.

### Экстракция в виде неорганических комплексных соединений

К этой группе относятся методы экстракции фторидных, хлоридных и роданидных комплексов кетонами (метилизобутилкетон, диизопропилкетон, циклогексанон) [297, 672, 796, 816, 902, 939, 982, 1008, 1119, 1195, 1196, 1199, 1225, 1393, 1419, 1448, 1501, 1502, 1504], алкилфосфорными кислотами и три-*n*. бутилфосфатом [297, 542, 897, 1219, 1340, 1467], диизопропилкарбинолом [816, 1209], 4-метил-2-пентанон [1486], а также методы экстракции ниобия из растворов концентрированной соляной кислоты кислородсодержащими органическими растворителями и их смесями [1547].

**Экстракция кетонами.** Тантал, по данным Стивенсона и Хикса [1419], экстрагируется *диизопропилкетон*. Экстракция тантала из растворов 0,4 М HF в смеси с соляной, азотной, серной и хлорной кислотами возрастает с увеличением концентрации кислот.

Таблица 13

#### Экстракция тантала и ниобия диизопропилкетон из 0,40 М HF в присутствии минеральных кислот

Кислота	Концентрация кислоты, М	Коэффициент распределения		Коэффициент разделения Та и Nb*
		Та	Nb	
HCl	3,70	4,3	0,047	91
HNO <sub>3</sub>	3,92	3,8	0,0043	880
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,50	9,0	0,12	160
HClO <sub>4</sub>	4,61	9,0	0,031	290

\* Коэффициент разделения двух элементов представляет собой отношение их коэффициентов распределения.

Ниобий переходит в органическую фазу лишь при высоких концентрациях HF. Например, из раствора смеси 9 М HF и 6 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> экстрагируется 90% ниобия, из раствора 4,5 М HF и 3 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — 40%. Разделение ниобия и тантала экстракцией диизопропилкетонем зависит не только от кислотности раствора,

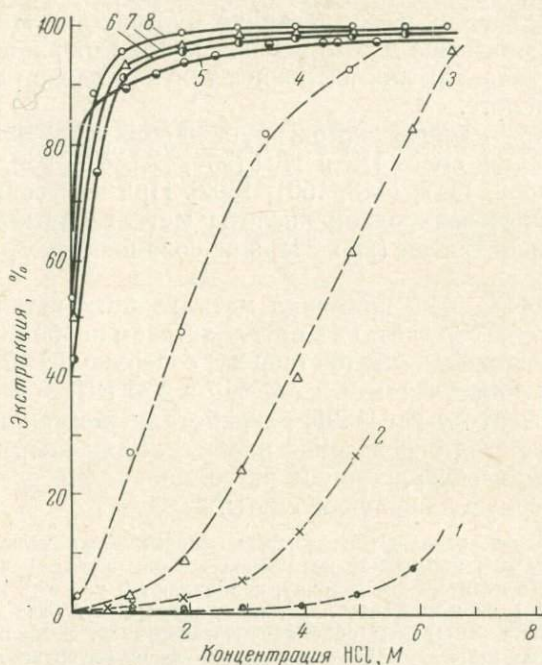


Рис. 33. Экстракция ниобия (1—4) и тантала (5—8) метилизобутилкетонем из смешанных растворов HCl и HF [1501]

Концентрация HF; 1—1,1 N; 2—2,2 N; 3—3,3 N; 4—6,6 N; 5—6,6 N; 6—1,1 N; 7—2,3 N; 8—3,3 N.

Концентрация элементов: 16,0 Та г/л и 19,2 Nb г/л.

Соотношение фаз 1:1

но и от природы кислоты. В табл. 13 приведены данные по экстракции в присутствии соляной, азотной, серной и хлорной кислот. Из таблицы видно, что во всех случаях экстракция ниобия незначительна. Коэффициенты разделения тантала и ниобия (отношение коэффициентов распределения тантала и ниобия) достаточно высоки. Наилучшее разделение достигается из смешанного раствора HNO<sub>3</sub> и HF.

Такие элементы, как кремний, олово (IV), титан (IV), марганец (II), цирконий и гафний, практически не экстрагируются из раствора 0,4 М HF и 6 М HCl; селен (IV) и теллур (IV) переходят в органическую фазу вместе с танталом.

В растворах серной и фтористоводородной кислот, при высоких концентрациях, легко можно отделить ниобий и тантал от основных примесей.

Ниобий в отличие от тантала экстрагируется диизопропилкетонем из солянокислых растворов в отсутствие фтористоводородной кислоты [1008]. Максимальное извлечение достигается из 10 М HCl. Ниобий реэкстрагируют 6 М раствором HCl. Метод может быть применен для отделения ниобия от ряда элементов, но не от тантала, так как пятиокись тантала плохо растворяется в соляной кислоте.

*Метилизобутилкетон* экстрагирует ниобий и тантал из растворов, содержащих смесь HF и HCl [554, 732, 890, 939, 1120, 1195, 1196, 1393, 1442, 1447, 1448, 1501, 1502]. При невысоких концентрациях фтористоводородной кислоты метилизобутилкетон экстрагирует только тантал (рис. 33), а из солянокислых растворов — ниобий.

Теодор [1447, 1448] применил метилизобутилкетон для определения 0,3—0,07% тантала в металлическом ниобии. Экстракция тантала проводилась из растворов, содержащих 0,9 М HF и 2,9 М HCl, а также из смеси 2,2 М HF и 2 М HCl.

Санис и Сент-Аугуст [1393] разработали экстракционно-фотометрический метод определения ниобия, основанный на экстракции его метилизобутилкетонем из солянокислых растворов, содержащих серную и винную кислоты.

Смесь окислов сплавляют с избытком пиросульфата калия, плав растворяют в смеси 10%-ной серной и 10%-ной винной кислот. 1 мл этого раствора переносят в делительную воронку, прибавляют 2 мл конц. HCl (пл. 1,18) и экстрагируют 1 мл метилизобутилкетона и затем еще 2 раза по 0,7 мл метилизобутилкетона. Экстракты объединяют и переносят в мерную колбу на 10 мл, прибавляют 3 мл 0,02%-ного раствора фенолфталеина в смеси 95 ч. этанола и 5 ч. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:6). Оптическую плотность измеряют при 502 мкм. Тантал может быть экстрагирован после ниобия метилизобутилкетонем в присутствии 2% HF.

*Метилэтилкетон* был использован Брюнингом и Ирвингом [796] для экстракции ниобия в присутствии тантала из 6,7 М HCl. Коэффициент распределения ниобия достигает величины 10<sup>3</sup>.

По данным Горощенко и сотр. [186, 187], *циклогексанон* количественно экстрагирует ниобий и тантал из растворов, содержащих 400 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 100 г/л HF и 200 г/л (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ниобий легко реэкстрагируется раствором, содержащим 100 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 50 г/л (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, и таким путем отделяется от тантала. Экстракция кетонами применяется в технологии для отделения ниобия от тантала [372, 1082, 1190].

Разделение ниобия и тантала достигается экстракцией тантала *метилциклогексанонем* из раствора 0,4 М HF и 5 М HNO<sub>3</sub>, при этом ниобий остается в растворе [1082].

**Экстракция три-н. бутилфосфатом (ТБФ).** Флетчер, Морис и Вейн [897] исследовали экстракцию ниобия, тантала и дру-

гих элементов неразбавленным три-н. бутилфосфатом из растворов HF, содержащих  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (табл. 14). После одной промывки органической фазы 0,5 M раствором HF коэффициенты распределения ниобия и тантала равны соответственно 0,25 и 102, после двухкратной промывки — 0,093 и 94,5. Из табл. 14 видно, что железо, марганец, титан, олово экстрагируются в незначительной степени и могут быть отделены от ниобия и тантала.

Таблица 14

Коэффициенты распределения элементов между три-н.бутилфосфатом и раствором 10 M HF и 4 M  $\text{HNO}_3$  [897]

Элемент	Концентрация элемента в водной фазе, г/л	Коэффициент распределения
Nb	46	0,8
Ta	25 *	6,0
Fe(III)	10	<0,0001
Mn(II)	10 **	0,0018
Ti(IV)	10	0,027
Sn(IV)	10 **	0,023

\* Водная фаза содержит 25 г/л Nb.

\*\* Водная фаза содержит 50 г/л Nb.

При промывании органической фазы 0,5 M раствором HF ниобий извлекается в водную фазу. Тантал реэкстрагируется затем раствором карбоната натрия в виде  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Экстракция ниобия три-н.бутилфосфатом изучена также в работах [113, 173, 542]. Рябчиков и Волюнец [542] исследовали экстракцию фторидных комплексов ниобия и тантала 80%-ным раствором ТБФ в керосине. Тантал переходит в органическую фазу при низких концентрациях HF (<1 M), а ниобий, наоборот, заметно экстрагируется при более высоких концентрациях фтористоводородной кислоты (рис. 34). Это различие в экстракции было использовано для разделения ниобия и тантала при анализе бинарных сплавов.

Сплав (~500 мг) сжигают при 800—900°С, окислы сплавляют с пиро-сульфатом калия и растворяют плав в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Осаждают ниобий и тантал в виде гидроокисей, растворяют их в 1 M HF и 2 раза экстрагируют равным объемом 80%-ного раствора ТБФ в керосине, предварительно обработанного 1 M раствором HF при 20°С. Тантал реэкстрагируют из органической фазы смесью 4 M шавелевой и 4 M борной кислот.

В работах [174, 1538, 1567] исследована экстракция ниобия и тантала неразбавленным три-н.бутилфосфатом из смешанных

растворов серной и фтористоводородной кислот. Ниобий экстрагируется из растворов HF как в присутствии, так и в отсутствие серной кислоты в виде  $\text{HNbF}_6 \cdot 3\text{ТБФ}$ . Тантал экстрагируется из разбавленных растворов фтористоводородной кислоты в виде комплекса  $\text{HTaF}_6 \cdot 3\text{ТБФ}$ ; из концентрированных растворов HF, а также из растворов HF, содержащих серную кислоту, экстрагируется комплекс  $\text{H}_2\text{TaF}_7 \cdot 3\text{ТБФ}$ . Наибольший коэффициент

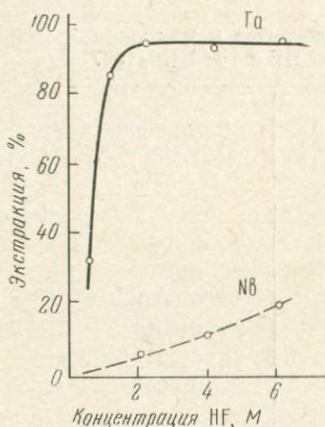


Рис. 34. Экстракция ниобия и тантала 80%-ным раствором ТБФ в керосине из растворов HF [542]

Концентрация элементов 0,1—4 мг/мл.  
Соотношение фаз 1:1. Температура 20°C

разделения достигается при экстракции из смеси 1 М HF и 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при соотношении  $\text{Ta}_2\text{O}_5 : \text{Nb}_2\text{O}_5 = 2$ . В случае, когда указанное соотношение больше двух, разделение нужно проводить из смеси 6 М HF и 3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Описан метод разделения ниобия и тантала экстракцией дибутилфосфорной кислотой [1340]. Ниобий экстрагируется 0,6 М раствором дибутилфосфорной кислоты в дибутиловом эфире из растворов, содержащих 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2,5 М  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0,004 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и 6%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; тантал в этих условиях остается в водной фазе. Экстракция ниобия, тантала и титана трибутилфосфатом изучена в работе [741]. Описана экстракция тантала смесью метилизобутилкетона и ТБФ [1592] и экстракция ниобия ди-н.бутилфосфорной кислотой [1602]. В литературе [706, 791, 833] имеется указание на то, что *фурфурол* может быть использован для экстракционного разделения ниобия и тантала из растворов гликолевой кислоты.

**Экстракция ниобия из солянокислых растворов.** В большинстве случаев из растворов галогеноводородных кислот элементы экстрагируются кислородсодержащими органическими растворителями в виде одноосновных комплексных металлгалогенидных кислот, например  $\text{HFeCl}_4$ ,  $\text{HTiCl}_4$  и т. д. Ниобий, образующий в концентрированной соляной кислоте соединение  $\text{H}[\text{Nb}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$ ,

также экстрагируется указанными органическими растворителями.

Из растворов 10 N HCl ниобий хорошо экстрагируется спиртами, эфирами, ацетофеноном, трибутилфосфатом [164а, 168а, 168б]. Растворители, не содержащие кислорода, практически не экстрагируют ниобий. Так, при экстракции ниобия из 30 мл 10 N HCl, содержащей 0,17 мг Nb/мл, 5 мл растворителя в течение 3—10 мин. коэффициенты распределения ниобия имеют следующие значения:

Эстрагент	Коэффициент распределения
Хлороформ, дихлорэтан . . . . .	0
Четыреххлористый углерод . . . . .	0
Три-н. бутилфосфат . . . . .	4,9
Бензиловый спирт . . . . .	2,8
Гексиловый спирт . . . . .	2,5
н.-Амилацетат . . . . .	9,1
Изоамилацетат . . . . .	5,1
Ацетофенон . . . . .	≥ 1000
Бензальдегид . . . . .	≥ 1000

При экстракции ниобия смесями растворителей в некоторых случаях значительно повышается коэффициент распределения:

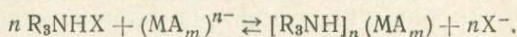
Эстрагент	Коэффициент распределения
Гексиловый спирт + хлороформ (2:3) . . . . .	7,9
ТБФ + четыреххлористый углерод (1:1) . . . . .	43,4
ТБФ + хлороформ (1:1) . . . . .	21,0
ТБФ + бензиловый спирт (1:1) . . . . .	9,9

В остальных случаях при экстракции смесями трибутилфосфата с хлоропроизводными углеводородов коэффициент распределения падает. Экстракция смесями кислородсодержащих соединений с хлороформом или четыреххлористым углеродом позволяет использовать растворители, например амиловый спирт, которые в чистом виде не могут быть применены (из-за растворимости в конц. HCl). Кроме того, при экстракции смесями растворителей достигается быстрое разделение фаз. Данные по разделению тантала и ниобия экстракцией галогенидных комплексов в литературе отсутствуют; однако экстракцией галогенидов ниобия можно отделить его от многих элементов (Zn, Sr, Al, Cu, Cd, Pb, In, Ca, Sr, Ba).

#### Экстракция в виде солей комплексных анионов с аминами

Алифатические и ароматические амины с длинной цепью, растворенные в органических растворителях, являются хорошими экстрагентами для ряда металлов в кислых растворах [297, 416,

472, 876, 928, 1108, 1152, 1190, 1211, 1212, 1213, 1405, 1438, 1559, 1562, 1588, 1589]. Механизм экстракции аминами имеет много общего с сорбцией на ионитах. Амин в органическом растворителе находится в виде аммониевой соли, анион которой может обмениваться на комплексный анион металла:



В табл. 15 приведены высокомолекулярные амины, которые использовались для экстракции ниобия и тантала.

Таблица 15

Амины, применяемые для экстракции ниобия и тантала

Элемент	Состав водной фазы	Состав органической фазы	Литература
Nb	>6 M HCl	5%-ный раствор метилдиоктиламина в ксилоле	[1108]
	11 M HCl	8%-ный раствор трибензиламина в хлороформе или в этиленхлориде	[1419]
	>6 M HCl	5%-ный раствор триизооктиламина в ксилоле	[1212]
	1,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5%-ный раствор метилдиоктиламина в трихлорэтилене	[1213]
	4—4,8 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8%-ный раствор три- <i>n</i> -бензиламина в метиленхлориде	[1419]
	1,85 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5%-ный раствор метилдиоктиламина в трихлорэтилене	[1213]
	(различные концентрации)	Различные концентрации три- <i>n</i> -бензиламина в хлороформе или метиленхлориде	
Ta	4,8 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8%-ный раствор три- <i>n</i> -бензиламина в метиленхлориде	[876]
	(различные концентрации)	Растворы три- <i>n</i> -бензиламина в метиленхлориде	
Nb, Ta	6 M HCl 4,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3%-ный раствор (по объему) три- <i>n</i> -изооктиламина в хлороформе	[1152]
	HCl + HF		
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HF HF + HNO <sub>3</sub>	0,5 M раствор триоктиламина в ксилоле и триэтилбензоле	[372]

Леддикот и Мур [1108] показали, что ниобий экстрагируется из сильно солянокислых растворов 5%-ным раствором метилдиоктиламина в ксилоле. Тантал экстрагируется в этих условиях незначительно. Наиболее полного отделения ниобия от тантала достигают экстракцией из 8 M HCl (табл. 16).

Из органической фазы ниобий реэкстрагируется разбавленными минеральными кислотами: азотной, серной и соляной (из растворов 10,6—12 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ниобий не экстрагируется метил-

Таблица 16

Экстракция ниобия и тантала 5%-ным раствором метилдиоксиламина из солянокислых растворов [1213]

Концентрация HCl, М	Экстракция, % *	
	Nb	Ta
2,0	4	—
2,91	—	0,25
3,0	2,4	—
4,0	2,2	—
4,85	—	0,11
6,0	21,5	—
7,28	—	0,55
8,0	99,3	—
8,85	—	1,10
9,6	100,0	—
10,1	—	1,35
11,2	—	1,40

\* Соотношение фаз равно 1 : 1.

диоксиламино). Тантал не извлекается из 10,6 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, но экстрагируется из 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Элленбург, Леддикот и Мур [876] изучали экстракцию ниобия и тантала растворами трибензиламина из растворов концентрированной соляной кислоты. Из многих испытанных органических растворителей только хлороформ и хлористый метилен оказались пригодными для растворения трибензиламина. При добавлении соляной кислоты к растворам трибензиламина в бензоле, четыреххлористом углероде, толуоле и ксилоле выпадают белые осадки солянокислой соли. Наиболее эффективное отделение ниобия от тантала достигается при экстракции его 8%-ным раствором трибензиламина в хлороформе и хлористом метиле из 11 М HCl. Коэффициенты распределения ниобия и тантала при экстракции 8%-ным раствором амина в хлороформе равны соответственно 74,38 и 0,0023, при экстракции 8%-ным раствором амина в хлористом метиле — 80,50 и 0,0023 [1213].

Экстракция ниобия и тантала из 0,45—9 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> растворами аминов в хлороформе и бензоле практического значения не имеет. Однако при экстракции 8%-ным раствором трибензиламина в хлористом метиле из 4,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> коэффициенты распределения ниобия и тантала равны соответственно 0,58 и 0,0030; такое большое различие коэффициентов распределения является пер-

спективным для разделения указанных элементов. При более высоких концентрациях серной кислоты экстракция тантала возрастает.

Ниобий можно отделить от тантала экстракцией изоамилацетатом из солянокислых растворов, содержащих роданид- и сульфит-ионы и трибутиламин [1526]. Коэффициенты распределения равны 0,14 (Nb) и 0,0013 (Ta). Однократная экстракция дает возможность получить пятиокись ниобия чистоты 95% при исходном соотношении  $Nb_2O_5 : Ta_2O_5 = 1 : 1$ .

Мархарт и Хехт [1152] изучили экстракцию ниобия и тантала триизооктиламином из сернокислых и солянокислых растворов, а также из растворов смеси кислот HCl и  $H_2SO_4$ , 0,25 M HCl и HF, 0,2 M  $H_2SO_4$  и HF, 1,3 M HF и  $HNO_3$ . Из солянокислых растворов оба элемента экстрагируются триизооктиламином примерно в равной степени. Наибольшая разница в коэффициентах распределения наблюдается при экстракции из смеси HF и 1,3 M  $HNO_3$ , что позволяет провести разделение ниобия и тантала.

Ласкорин с сотр. [372] исследовал возможность разделения ниобия и тантала экстракцией 0,5 M раствором триоктиламина в ксилоле и диэтилбензоле из растворов HF. Ниобий экстрагируется приблизительно из 1 M HF. Изменение концентрации фтористоводородной кислоты от 1 до 5—6 M мало влияет на коэффициент распределения тантала. Коэффициенты распределения обоих элементов уменьшаются с повышением концентрации их в растворе.

Экстракция ниобия в присутствии тантала, а также тантала в присутствии ниобия уменьшается. При этом тантал в значительно большей степени препятствует экстракции ниобия. Например, при экстракции из смеси, содержащей 200 г/л суммы пятиокисей и соотношении  $Ta_2O_5/Nb_2O_5 = 1$ , коэффициент распределения тантала равен 16, в то время как ниобия — 0,04: коэффициент разделения тантала и ниобия составляет 400. Ниобий реэкстрагируется из органической фазы 7%-ной HCl, 6—10%-ной  $HNO_3$ , 14%-ным раствором  $NH_4Cl$  и 25%-ным раствором  $NH_4OH$ .

Метод экстракции ниобия растворами аминов позволяет отделять его от тантала, но не от других элементов, так как многие из них также экстрагируются аминами. Например, из растворов 2 N HCl трибензиламин экстрагирует следующие ионы (в скобках указан процент экстракции):  $Zn^{2+}$  (100),  $Mn^{2+}$  (0,07),  $Fe^{3+}$  (76),  $Ni^{2+}$  (0,2),  $Cu^{2+}$  (9,5) и  $Co^{2+}$  (0,4). При повышении концентрации соляной кислоты экстракция большинства металлов увеличивается. Из растворов 10 N HCl экстрагируется 7,6%  $Cr^{3+}$ , 31,8%  $Mn^{3+}$ , 93,4%  $Fe^{3+}$ , 0,9%  $Ni^{2+}$ , 72%  $Cu^{2+}$  и 85,4%  $Co^{2+}$ . Максимальная концентрация амина при экстракции должна быть 0,1 M, так как при больших концентрациях образуется эмульсия. Повышение температуры значительно уменьшает эффектив-

ность экстракции. Щелочи и карбонаты переводят экстрагент в свободный амин.

Тантал реэкстрагируется только концентрированной азотной кислотой (600—800 г/л) и 25%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Оксалатные комплексы ниобия и тантала также экстрагируются растворами трибензиламина в хлороформе или хлористом метиле; коэффициенты распределения ниобия и тантала равны соответственно 3 и 1. Небольшое различие в коэффициентах распределения не позволяет использовать оксалатные растворы для разделения ниобия и тантала.

Экстракция ниобия и тантала растворами аминов в большей степени зависит от природы органического растворителя, который применяется для растворения амина [1152]. Ниже приведены коэффициенты распределения ниобия при экстракции 3%-ным (по объему) раствором триизооктиламина в различных растворителях из 10,2 М  $\text{HCl}$ .

	Коэффициент распределения
Гексан . . . . .	45
Бензол . . . . .	16
Толуол . . . . .	16
Ксилол . . . . .	18
Бромбензол . . . . .	14
Изопропиловый эфир . . . . .	8
Гексанол . . . . .	4
Октанол . . . . .	20
Три-н. бутилфосфат . . . . .	459
Нитрометан . . . . .	132
Иодистый метилен . . . . .	77
Бромформ . . . . .	1,5
Хлороформ . . . . .	27
Четыреххлористый углерод . . . . .	5,4

Лучшим экстрагентом является трибутилфосфат.

#### Экстракция в виде внутрикомплексных соединений

**8-Оксихинолинаты.** 8-Оксихинолинат ниобия экстрагируется многими органическими растворителями из растворов, содержащих  $\alpha$ -оксикарбоновые кислоты (винную, лимонную и т. д.), а также щавелевую кислоту и фториды [14, 20, 797, 869, 1060, 1222].

Экстракцию оксихинолината ниобия из виннокислых растворов различными органическими растворителями изучали Алимарин и Гибало [20]. Лучшими экстрагентами являются хлороформ, н.бутиловый спирт, дихлорэтан и др. (рис. 35).

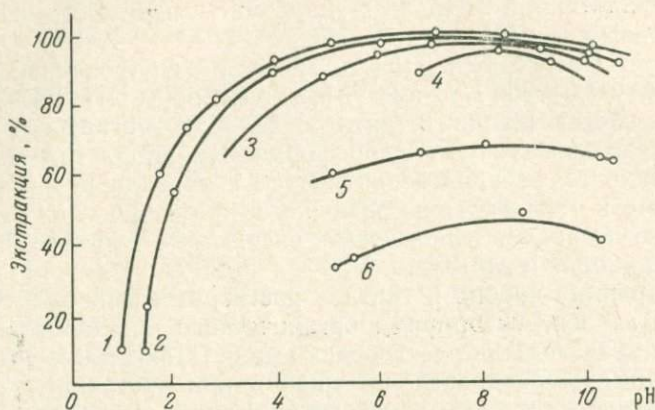


Рис. 35. Экстракция ниобия из растворов 2,5%-ной винной кислоты 4%-ными растворами 8-оксихинолина в органических растворителях [20]:

1—хлороформ; 2 — н. бутиловый спирт; 3 — дихлорэтан; 4 — масляный альдегид; 5—этилацетат; 6 — циклогексанон.  
Водная фаза содержит 1 мг  $Nb_2O_5/мл$ . Соотношение фаз 1:1

8-Оксихинолилат тантала частично (5—8%) экстрагируется при рН 6—7; изоамиловым спиртом 8-оксихинолилат тантала не экстрагируется в интервале рН 0—9, что позволяет отделить его от ниобия. Удовлетворительное разделение достигается при рН 9—9,2 при экстракции 4%-ным раствором 8-оксихинолина в изоамиловом спирте из 2,5%-ного раствора винной кислоты. Двухкратной экстракцией равным объемом экстрагента извлекается 98% ниобия при соотношении  $Nb : Ta = 1000 : 1$  и ~90% ниобия при соотношении  $Nb : Ta = 1 : 1000$ .

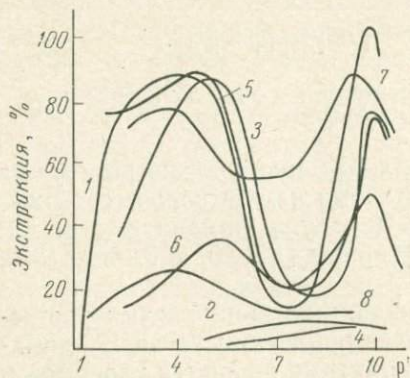


Рис. 36. Экстракция 8-оксихинолилатов ниобия (1, 3, 5, 7) и тантала (2, 4, 6, 8) из лимоннокислых растворов различными растворителями [14]:

1, 2 — хлороформ; 3, 4 — четыреххлористый углерод; 5, 6 — изоамиловый спирт; 7, 8 — н.бутиловый спирт.  
Водная фаза содержит 15 мг элемента и 2% лимонной кислоты. Органическая фаза содержит 2% 8-оксихинолина. Соотношение фаз 1:1

Алимарин и Билимович [15], изучая экстракцию 8-оксихинолинов ниобия и тантала из цитратных растворов в зависимости от рН, нашли, что на кривой экстракции ниобия имеются два максимума при рН 4 и 10 и один минимум при рН 7,5; тантал экстрагируется хлороформом и четыреххлористым углеродом незначительно (рис. 36).

Дулар и Коста [869] при экстракции ниобия и тантала 0,1 М раствором 8-оксихинолина в хлороформе из 0,1 М растворов лимонной кислоты наблюдали для ниобия два максимума при рН 2,5—4,5 (90%) и рН 8,5 (90%) и один минимум при рН 8, для тантала максимум при рН 5,5 (60%) и минимум при рН 8,8 (30%). Другие авторы [1060, 1222] при изучении экстракции из лимоннокислых растворов подобных максимумов не наблюдали.

8-Оксихинолилат ниобия окрашивает органическую фазу в желтый цвет, что используется для спектрофотометрического определения ниобия.

Касснер с сотр. [1060] и Матоима [1222] разработали экстракционно-спектрофотометрический метод определения ниобия в ниобиевых сталях и урановых сплавах с применением в качестве реактива раствора 8-оксихинолина в хлороформе (см. стр. 243).

Брюннинг и Ирвинг [796] экстрагировали ниобий в присутствии тантала при рН 10 в виде 5,7-дихлор-8-оксихинолината; коэффициент распределения ниобия равен 4.

**Купферонаты.** Купферонаты ниобия хорошо экстрагируются органическими растворителями из минеральнокислых растворов [21, 626, 912, 1004, 1216]. Данные по экстракции купфероната тантала в литературе почти отсутствуют. По данным Алимарина и Гибало [21], тантал хорошо экстрагируется из кислых растворов.

Из слабокислых растворов эти элементы экстрагируются не одинаково: купферонат тантала экстрагируется при  $\ll$  рН 3, купферонат ниобия экстрагируется при более высоких значениях рН (4,8) и, следовательно, может быть отделен от тантала. Экстракция возможна только из 2—3%-ных растворов виннокислого аммония. Наиболее подходящим растворителем при этом является изоамиловый спирт.

Из щавелевокислых и лимоннокислых растворов проводить экстракцию невозможно, так как на границе фаз образуются нерастворимые в органическом растворителе осадки; разделение фаз происходит очень медленно.

**N-Бензоилфенилгидроксиламинаты.** Алимарин с сотр. [34, 35] показали, что N-бензоилфенилгидроксиламинат ниобия экстрагируется хлороформом из виннокислой среды в интервале рН 4—11 на 98—100% за одну экстракцию (рис. 37). Соответствующее соединение тантала частично экстрагируется при рН 0,5—3 с флотацией на границе раздела фаз. Ниобий и тантал хорошо разделяются в интервале рН 4—6 при соотношении 1:100 и 100:1.

**Пирролидиндитиокарбаминаты.** Гибало с сотр. [165—167, 197]. подробно изучали экстракции пирролидиндитиокарбамината ниобия органическими соединениями различных классов: углеводородами (бензол), спиртами (н. бутиловый, амиловый), кето-

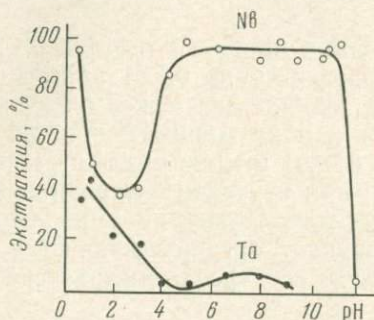


Рис. 37. Экстракция N-бензоилфенил-гидроксиламинатов ниобия и тантала хлороформом в зависимости от pH [35]

Состав водной фазы: 0,35 мг  $Nb_2O_5/мл$  и 0,30 мг  $Ta_2O_5/мл$ , 3% винной кислоты, 2% БФГА. Соотношение фаз 1:1

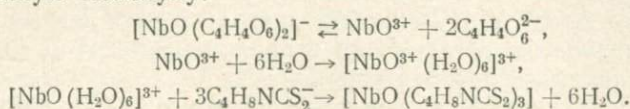
нами (метилэтилкетон), эфирами (этилацетат, изоамилацетат) и галогидропроизводными предельных углеводородов (четырёххлористый углерод, хлороформ). Лучшими экстрагентами являются неполярные растворители, в частности хлороформ. Ниже приведены коэффициенты распределения ниобия при экстракции в виде пирролидиндитиокарбамината из 2%-ного раствора винной кислоты (pH 5).

Растворитель	Коэффициент распределения
Амиловый спирт . . . . .	1,72
Изоамиловый спирт . . . . .	3,01
н. Бутиловый спирт . . . . .	1,34
Изоамилацетат . . . . .	0,54
Хлороформ . . . . .	23,84
Бензол . . . . .	3,98
Метилэтилкетон . . . . .	2,33
Четырёххлористый углерод . . . . .	2,02

Экспериментальные данные, полученные при экстракции пирролидиндитиокарбамината ниобия органическими растворителями из слабодиссоциированных растворов, позволили сделать некоторые выводы о строении образующегося комплекса. При взаимодействии с трёхзарядным гидратированным катионом  $[NbO(H_2O)_6]^{3+}$  (предполагается, что координационное число  $NbO^{3+}$  равно удвоенному заряду) в реакцию вступают три однозарядных аниона реактива, а так как реактив бидентатный, то координационная связь осуществляется, по-видимому, через азот.

Таким образом, три однозарядных аниона реактива нейтрализуют заряд катиона  $[NbO(H_2O)_6]^{3+}$  и полностью разрушают

гидратную оболочку, переводя гидратированный ион в негидратированную молекулу:



В этой молекуле все функциональные группы связаны с катионом  $\text{NbO}^{3+}$ . Такого типа комплексные соединения не должны растворяться в воде и должны хорошо растворяться в органических растворителях, что наблюдается в действительности.

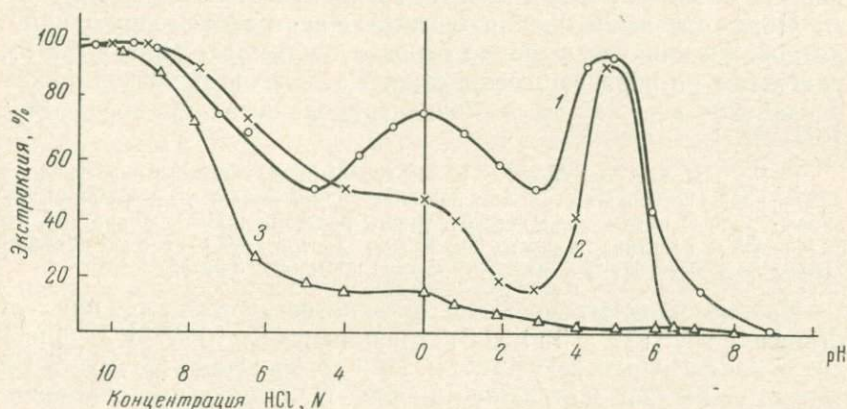


Рис. 38. Экстракция пирролидиндитиокарбамината ниобия хлороформом [165]  
1 — винноукислые растворы; 2 — щавелевоукислые растворы; 3 — лимонноукислые растворы. Состав водной фазы 2—5 мг  $\text{Nb}_2\text{O}_5/10$  мл, 60—150 мг реактива/10 мл и 2% органической кислоты. Соотношение фаз 1:1

Большое влияние на экстракцию пирролидиндитиокарбамината ниобия хлороформом оказывает концентрация водородных ионов, а также природа органической кислоты. В слабнокислой среде при pH 4—5 количественная экстракция происходит из винноукислых и щавелевоукислых растворов; в присутствии лимонной кислоты пирролидиндитиокарбаминат аммония почти не реагирует с ниобием (рис. 38).

При понижении pH раствора экстракция пирролидиндитиокарбамината ниобия уменьшается и доходит до минимальной величины (48,87% из винноукислых растворов и 16,75% из щавелевоукислых растворов) при pH 2—3, а затем повышается и при pH 0 достигает соответственно 80 и 47%.

Различие экстракции из указанных выше растворов объясняется неодинаковой прочностью комплексных соединений ниобия с  $\alpha$ -оксикарбоновыми кислотами. Изучение экстракции из кислых растворов показало, что при увеличении концентрации соляной

кислоты до 4 *N* и выше коэффициент распределения увеличивается (независимо от присутствия органической кислоты); из растворов 8—10 *N*  $\text{HCl}$  ниобий экстрагируется на 100%. Эти данные полностью согласуются с предположением о состоянии ниобия в солянокислых растворах.

Если соляную кислоту заменить серной, то наблюдается противоположная картина: с увеличением концентрации кислоты коэффициент распределения пирролидиндитиокарбамината ниобия между органической и водной фазами уменьшается.

Реэкстракцию ниобия из органической фазы проводят смесью равных объемов 3%-ной перекиси водорода и  $\text{HNO}_3$  (1 : 1).

Метод отделения ниобия от тантала экстракцией пирролидиндитиокарбаминатом аммония основан на том, что тантал с этим реагентом не образует соединения. Разделение происходит как в слабокислых, так и в концентрированных растворах  $\text{HCl}$  (9*N*) [167].

Смесь окислов сплавляют с 10—12-кратным количеством пиросульфата калия, плав растворяют в 2%-ном растворе винной кислоты. К раствору приливают равный объем ацетатного буферного раствора (рН 5), 20-кратный избыток сухого реактива и спустя 20—30 мин. экстрагируют равным объемом хлороформа в течение 2—3 мин. Экстракцию повторяют 3 раза.

Ниобий удовлетворительно отделяется от тантала при соотношении  $\text{Nb} : \text{Ta} = 1 : 1,5$ . Экстракция из 8—10 *N*  $\text{HCl}$  приводит к аналогичным результатам. При соотношении  $\text{Nb} : \text{Ta} > 1,5$  тантал подавляет экстракцию ниобия. Например, при соотношении  $\text{Nb} : \text{Ta} = 1 : 20$  ниобий экстрагируется на 53%.

Кришна Рао с сотр. [1092] достигли разделения путем осаждения обоих элементов морином и растворением моринового комплекса ниобия в смеси ацетона и серной кислоты.

Зайковский [233, 234] разделял ниобий и тантал в сернокислом растворе при 2,5—3 при помощи пирокатехина и *n*. бутанола. После четырех-пяти экстракций тантал количественно переходит в органическую фазу. Метод позволяет определять и отделять 0,002—0,003% тантала в пробах практически любого состава.

**Экстракция тройных комплексов.** Ниобий и тантал, как уже отмечалось, образуют с рядом органических реактивов сложные тройные комплексные соединения, которые дают возможность более полно использовать различие в химических свойствах ниобия и тантала и разработать более специфичные и чувствительные методы для их разделения и определения. Большинство этих соединений экстрагируется органическими растворителями. Многие методы отделения ниобия и тантала экстракцией тройных комплексов сочетаются с фотометрическим определением ниобия и тантала в органических экстрактах (экстракционно-фотометрические методы).

Наиболее изучены тройные комплексы типа ионных ассоциатов. Весьма интересным является ряд работ по экстракционно-

спектрофотометрическому отделению и определению малых количеств тантала в рудах и чистых металлах при помощи экстракции соединений фторидного комплекса тантала с основными красителями. Полуэктов, Кононенко и Лауэр [509, 1578] применили метод экстракции соединения фторотанталата с метиловым фиолетовым бензолом для отделения и спектрофотометрического определения тантала в рудах и чистых металлах — цирконии, гафнии и ниобии. Пилипенко и Оболончик [499] для экстракции аналогичного соединения при рН 1,9—2,3 использовали толуол. Боровикова [102] отделяла и определяла микрограммовые количества тантала путем экстракции соединения фторотанталата с кристаллическим фиолетовым бензолом [102]. Павлова [481] разработала метод определения тантала с бутилпроламином Б и родамином 6Ж в рудах, основанный на экстракции бензолом соединений фторидного комплекса тантала с этими реагентами. Васильева [136] экстрагировала тантал этилацетатом в виде соединения с родамином Б из оксалатных растворов, содержащих фторид аммония. Небольшие количества пятиокси ниобия ( $\sim 0,45$  мг), двуокиси титана ( $\sim 0,15$  мг) и трехокси вольфрама ( $\sim 1$  мг) не мешают определению тантала.

Малые количества тантала могут быть отделены от ниобия, титана и циркония экстракцией тантала в виде  $[(C_6H_5)_4As]_2TaF_7$  хлороформом и дихлорэтаном [31]. Соединение образуется в растворе 10 N  $H_2SO_4$  или 1 N  $HCl$ . Ниобий в этих условиях практически не экстрагируется.

### Хроматографические методы разделения ниобия и тантала

**Ионообменная хроматография.** В литературе описано разделение ниобия и тантала ионообменным методом на различных анионитах: дауэкс-1, дауэкс-2, деацитит FF, ЭДС-10, дауэкс-1-ХА в  $CO_3^{2-}$ -форме и амберлит IRA-410 [295, 801, 807, 808, 927, 1003, 1027, 1028, 1090, 1091, 1410, 1411, 1563, 1593, 1660, 1664].

Разделение ниобия и тантала на анионите дауэкс-2 проводилось следующим образом. Сорбцию элементов проводили из оксалатных растворов, ниобий элюировали смесью 1 M  $HCl$  и 0,5 M  $H_2C_2O_4$  со скоростью 2—3 мл/час. После отделения ниобия концентрация соляной кислоты повышали до 6 N и вымывали тантал. Из смеси, содержащей равные количества элементов, за один цикл получают 85—90% ниобия и 95% тантала. Метод позволяет разделять элементы при соотношении  $Nb : Ta = 1 : 9$  и  $9 : 1$ .

На других анионитах для разделения ниобия и тантала сорбцию проводили из растворов фтористоводородной кислоты. В основу разделения положен метод селективного вымывания фторидных комплексов растворами различного состава. Вымывающие растворы содержат комплексобразующий реактив, который

с разделяемыми ионами образует комплексные соединения различной прочности. Наиболее подходящим раствором для вымывания ниобия, сорбированного на анионите ЭДЭ-10, является смесь 1 М HCl и 0,5 М HF, а для тантала — смесь 5 М HCl и 0,5 М HF.

**Распределительная хроматография.** Для разделения ниобия, тантала и титана был использован метод распределительной хроматографии [98, 659, 795, 803, 863, 1517, 1540]. Этот метод основан на распределении разделяемых элементов между двумя несмешивающимися растворителями — неподвижным (водным раствором на носителе — целлюлозе) и подвижным органическим. Фторидный раствор ниобия и тантала вносят в верхнюю часть хроматографической колонки (высотой 30 см), заполненной на 15 см смесью целлюлозы и раствором HF в метилэтилкетоне (15 : 85, по объему) [98, 659]. Тантал вымывают 300 мл метилэтилкетона, насыщенного водой, со скоростью 10 мл/мин. Оставшийся на колонке ниобий извлекают 500 мл метилэтилкетона, содержащего 12,5% HF.

**Хроматография на неорганических сорбентах.** Описан метод разделения ниобия и тантала на колонке с активированной окисью алюминия [1452]. Метод основан на сорбции ниобия и тантала из оксалатных растворов с последующим вымыванием их оксалатными растворами с различными значениями pH.

Навеску пятиокисей (0,1 г) сплавляют с 8 г пиросульфата калия, плав растворяют в смеси 98 мл 4%-ного раствора оксалата аммония и 2 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> разбавляют в 10 раз водой и добавляют 0,65 г карбоната калия (pH 6,4). Раствор пропускают через колонку с окисью алюминия, предварительно промытую 4%-ным раствором оксалата аммония (pH 6,4); ниобий задерживается в верхней части, а тантал частично проходит в фильтрат. Вымывание тантала проводят 4%-ным раствором оксалата аммония, содержащим в 100 мл 8 г карбоната калия (pH 7); ниобий элюируют смесью 99 мл 4%-ного раствора оксалата аммония и 1 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH раствора 6).

Выход тантала составляет  $96,7 \div 99,45\%$ , ниобия —  $97,6 \div 99,8\%$ .

**Адсорбционно-комплексобразовательная хроматография.** Александрова и Чмутов [2] разделяли ниобий и тантал методом адсорбционно-комплексобразовательной хроматографии. В качестве носителя был использован уголь марки «ДАУХ», а в качестве осадителей — фениларсоновая кислота, таннин и 8-оксихинолин. Уголь предварительно отсеивали от пыли, промывали 3N раствором HCl до отрицательной реакции на ионы Fe<sup>3+</sup>, обрабатывали раствором реактива до насыщения и высушивали. Найдено, что 1 г угля сорбирует 0,2 г таннина, 0,24 г фениларсоновой кислоты и 0,2 г 8-оксихинолина.

Навеску 8—50 мг смеси пятиокисей ниобия и тантала (1 : 1) сплавляли с 5-кратным количеством пиросульфата калия, плав растворяли в 50 мл 4%-ного раствора оксалата аммония, раствор разбавляли до 100 мл 4%-ным раствором оксалата аммония и соляной кислотой. Концентрация HCl в полученном растворе не превышала 1M.

Разделение проводили на колонке с пористым дном высотой 25 см и диаметром 1,2 см. 10 г угля предварительно замачивали в 50 мл смеси 4%-ного раствора оксалата аммония и 0,65 М НСl. Через колонку, нагретую до 95° С, пропускают 100 мл исследуемого раствора со скоростью 40 мл/час. Ниобий практически не задерживается в колонке. Оставшееся в колонке небольшое количество ниобия вымывают 100—150 мл смеси 4%-ного раствора оксалата аммония и НСl. Тантал элюируют 7%-ным раствором щавелевой кислоты.

Максимальная концентрация окислов не должна превышать 25 мг/100 мл.

На рис. 39 представлены кривые вымывания.

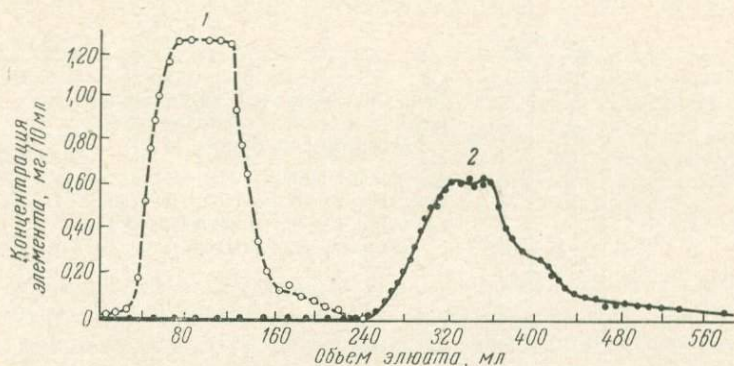


Рис. 39. Разделение ниобия (1) и тантала (2) методом адсорбционно-комплексобразовательной хроматографии [2]

Концентрация ниобия и тантала 8—50 мг  $\text{Me}_2\text{O}_5$ ; 100 мл 4%-ного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  в 1 М НСl. Уголь марки «Даух». Ниобий элюирует 4%-ным раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , тантал — 7%-ным раствором  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

**Бумажная хроматография.** Представляет интерес разделение ниобия и тантала методами восходящей хроматографии на бумаге [413, 414, 766, 1030] и особенно методом непрерывного испарения, предложенным Морошкиной [413, 414]. Последний заключается в следующем.

Раствор ниобия и тантала ( $\sim 5$  мг) в 6—8%-ной HF наносят на нижнюю часть полосы хроматографической бумаги, выпускаемой Ленинградской фабрикой № 2, длиной 20 см и шириной 2 см и опускают нижний конец в сосуд с метилэтилкетонем, насыщенным водой (рис. 40). Верхний конец бумаги проходит через отверстие пробки наружу в месте контакта бумаги с пробкой проложена полоска целофана. Растворитель поднимается вверх, доходит до наружной части бумаги и испаряется в воздух; этот процесс будет непрерывно продолжаться, пока нижний конец полосы бумаги соприкасается с растворителем. Тантал после непрерывного хроматографирования в течение нескольких часов (10 час.) концентрируется вверх, на участке между открытой и закрытой частями бумаги. Ниобий при этом практически остается на старте (рис. 41).

Описанный прием позволяет работать с концентрированными растворами, однако нанести на полоску бумаги шириной

2 см навеску более 5 мг практически невозможно (повторное нанесение раствора не допускается).

Для разделения больших количеств ниобия и тантала (50—100 мг) рекомендуется вместо узких полос применять листы хроматографической бумаги размером  $25 \times 25$  см. На нижнюю часть листа наносят узкой полосой анализируемый раствор, затем бумагу свертывают и опускают в сосуд (высота сосуда 25 см, верхний диаметр 3,5 см, нижний — 8 см), содержащий

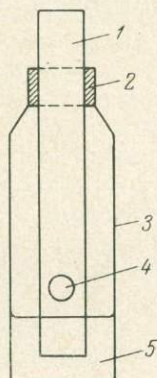


Рис. 40. Сосуд для разделения ниобия и тантала методом хроматографии на бумаге [413]

1 — полоса бумаги; 2 — пробка с отверстием; 3 — цилиндр (высота 20 см); 4 — пятно исследуемого раствора; 5 — растворитель

20 мл растворителя. Для быстрого и равномерного испарения растворителя наружная часть бумаги разрезается в виде бахромы и раскрывается веером.

Вместо метилэтилкетона для элюирования тантала можно использовать смесь ацетона и воды (9:1), а для элюирования ниобия — смесь ацетона и фтористоводородной кислоты (85:15).

Этим методом ниобий и тантал успешно отделяются также от ряда элементов (рис. 42, 43). Примесь тантала в чистом ниобии можно выделить смесью ацетона и эфира (1:1).

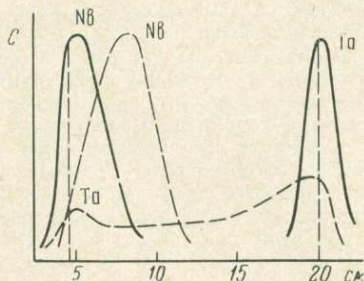


Рис. 41. Распределение ниобия и тантала при разделении методом бумажной хроматографии [413]

Сплошная кривая — хроматографирование проведено методом непрерывного испарения; пунктирная — хроматографирование проведено обычным методом.

Количество элементов, 50 мг; концентрация HF 6—8%. Подвижный растворитель — метилэтилкетон. Бумага № 2 Ленинградской фабрики

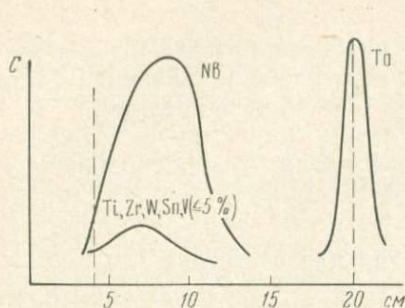


Рис. 42. Разделение ниобия и тантала и отделение примесей методом бумажной хроматографии (непрерывное испарение) [413]

Количество разделяемых элементов 50 мг; концентрация HF 6—8%; подвижный растворитель — смесь ацетона и воды (91:9)

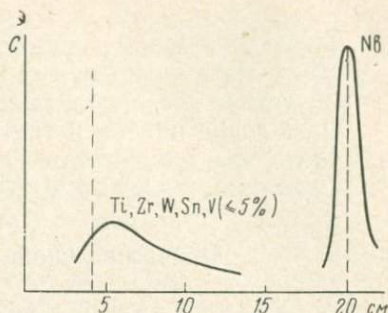


Рис. 43. Отделение примесей [от ниобия] методом бумажной хроматографии (непрерывное испарение) [413]

Количество ниобия 50 мг; концентрация HF 6—8%. Подвижный растворитель — смесь ацетона и 5%-ной HF (85:15). Бумага 25×25 см

Микроколичества ниобия и тантала (10—25 *мкг* каждого из элементов) разделяют методом хроматографии на бумаге в нисходящем потоке в камере, насыщенной парами проявителя — смеси метилэтилкетона и 10 *N* HCl (3 : 1) [795].

Описано разделение ниобия и тантала из оксалатных и тартратных растворов методом электрофореза на бумаге (сила тока  $\leq 4,5$  *мкА*, разность потенциалов 200 *В*, продолжительность электрофореза 3 часа) [794].

### ОТДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Один из простейших методов отделения ниобия и тантала от сопутствующих элементов — метод гидrolитического осаждения. Этот метод может быть применен для выделения ниобия и тантала, если их содержание в анализируемой пробе превышает 2—3 *мг*.

Выделение гидроокисей ниобия и тантала происходит при кипячении щелочных растворов с минеральными кислотами (HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl), при выщелачивании бисульфатных плавок водой, при добавлении аммиака к оксалатным растворам, а также при добавлении сернистой кислоты к солянокислым растворам.

Выделение ниобия и тантала из растворов с высоким содержанием сульфатов проводят при помощи NaOH или NH<sub>4</sub>OH (pH 12) с последующим растворением осадка в соляной кислоте. В этом случае достигается отделение указанных элементов от основной массы W, Mo и V.

Гидролитическому осаждению ниобия и тантала мешает присутствие даже очень малых количеств ионов  $F^-$ ; влияние фторидов устраняют прибавлением 1—2 г борной кислоты.

Осаждение ниобия и тантала путем гидролиза не позволяет отделять эти элементы от кремния, олова, титана, циркония и других элементов [693, 729, 776, 880, 1371, 1396].

### Отделение ниобия и тантала от титана

#### Методы осаждения неорганическими и органическими реагентами

Одним из наиболее старых методов отделения ниобия и тантала от титана является метод гидролиза пиросульфатного плава. Этот метод был общепринятым и применялся в течение многих лет [47, 120, 692, 923, 1312, 1497].

Меллор, Ланге, Хаузер [464, 990, 1047, 1478] для растворения двуокиси титана, содержащейся в осадке гидроокисей ниобия, тантала и титана, выделенном гидролизом из сернокислых растворов, применили салициловую кислоту.

Проверка [903, 997, 1284, 1375] показала, что указанные методы не обеспечивают количественного разделения элементов.

**Отделение ниобия и тантала от титана при помощи щелочных плавней.** Был предложен ряд методов для отделения ниобия и тантала от титана, основанных на сплавлении со щелочами и карбонатами щелочных металлов и последующем выделении гидроокисей ниобия (тантала) или титана. Так, Тодд [1453, см. также 903] сплавливал смесь окислов с карбонатом калия и обрабатывал плав водой; при этом ниобий и тантал переходили в раствор. Для сплавления использована также смесь карбоната и нитрата натрия [660, 992, 1177, 1184, 1355, 1388, 1492, 1495]; в этом случае в раствор переходит титан. Эти же авторы использовали для растворения осадка окислов смесь перекиси водорода и серной кислоты с последующим прибавлением сернистой кислоты для выделения гидроокисей ниобия и тантала [1495].

Розе [1309—1316] сплавливал смесь окислов с карбонатом натрия и серой для отделения вольфрама от ниобия и тантала.

Было предложено [175, 661, 1224] сплавливать смесь окислов с  $K_2CO_3$  и добавлять к водной вытяжке плава салициловую кислоту; при этом не происходит количественного отделения титана. Однако, по данным Шеллера [1365], этим методом достигается более полное отделение титана по сравнению с отделением другими методами.

В работах [140, 903, 988, 989] осажденные  $Me_2O_5$  и  $TiO_2$  растворяли в щелочном растворе маннита, при этом в раствор переходили ниобий, тантал и часть титана.

Алексеевская и Платонов [3] применяли сплавление с КОН при анализе лопарита и нашли, что в результате 3-кратной обработки плава водой ниобий и тантал количественно переходят в раствор, но одновременно переходит в раствор 1—3,5% титана.

Большинство старых методов было тщательно проверено Шеллером и Дюрингом [1365], которые в своей работе дали обзор методов, разработанных до 1927 г. Эти авторы пришли к выводу, что отделение ниобия и тантала от титана методами гидролитического осаждения, а также методами, в которых используется сплавление со щелочными плавнями, недостаточно эффективно. К аналогичному выводу пришли и другие исследователи [7, 46, 120].

Перелом в аналитической химии ниобия и тантала произошел благодаря систематическим работам английского исследователя Шеллера и его сотрудников и работам советских химиков Алимарина, Чернихова, Сырокомского и др.

В этих работах осуществлен новый подход к проблеме разделения ниобия, тантала и титана, а именно: был сделан вывод, что разделение этих элементов путем гидролитического осаждения может быть достигнуто только в присутствии аддендов, образующих различной прочности комплексы с указанными элементами.

В качестве комплексообразующих веществ используются винная, лимонная, щавелевая, фтористоводородная кислоты, перекись водорода и др.

**Метод виннокислого гидролиза.** Шеллер и Дюринг [1363, 1365] применили метод виннокислого гидролиза для отделения ниобия и тантала от титана<sup>1</sup>. Этот метод основан на разрушении виннокислых комплексов ниобия и тантала при действии минеральных кислот и осаждении их гидроокисей. Титан образует более прочные виннокислые комплексы и остается в растворе [47, 120, 680, 1363, 1365].

Метод виннокислого гидролиза широко используется для отделения ниобия и тантала от титана и других элементов, за исключением W, Sn и Sb [56, 693, 1061, 1371]. При применении данного метода необходимо учитывать влияние некоторых элементов, особенно Ti (IV), Zr, U (VI), Th, W и Fe (III), на полноту выделения ниобия и тантала. Титан и цирконий, если они находятся в больших концентрациях, удерживают значительные количества ниобия и тантала в растворе и в то же время сами частично выпадают в осадок. Вольфрам почти количественно осаждается с ниобием и танталом; уран не мешает осаждению тантала, но частично соосаждается с ним; ниобий осаждается не полностью, осадок не содержит урана. Торий соосаждается

<sup>1</sup> Термин «виннокислый гидролиз» широко используется в литературе.

в незначительной степени. Трехвалентное железо, в отличие от двухвалентного, частично соосаждается, поэтому перед осаждением ниобия и тантала его восстанавливают сероводородом.

Метод виннокислого гидролиза обеспечивает наиболее удовлетворительные результаты анализа при содержании 50—100 мг пятиокисей тантала и ниобия на 100 мл раствора. При меньших концентрациях выделение осадка затрудняется и часть ниобия и тантала остается в растворе; при более высоких концентрациях происходит соосаждение других элементов, особенно титана и циркония.

Виннокислый гидролиз в присутствии азотной кислоты обеспечивает наиболее полное осаждение ниобия и тантала; в солянокислой среде результаты получаются несколько заниженными, однако применение соляной кислоты более удобно, так как ее удаление из фильтрата легко осуществляется без разрушения винной кислоты. Кроме того, соляная кислота не разрушает купферон, который часто применяют, например, для выделения части ниобия и тантала, оставшейся в растворе.

Гидролиз в сернокислой среде приводит к значительной потере ниобия и тантала. Замена винной кислоты щавелевой или лимонной дает неудовлетворительные результаты [47].

Отделение ниобия и тантала от титана проводится следующим образом [47].

Навеску 0,1—0,2 г анализируемой пробы или смеси окислов ниобия, тантала и титана сплавляют в кварцевом тигле с 1—2 г пиросульфата калия, плав растворяют в концентрированном растворе винной кислоты (3 г винной кислоты). Раствор разбавляют водой до 300 мл, приливают 30 мл конц.  $\text{HNO}_3$  и кипятят в течение 30—40 мин. К выпавшему осадку добавляют бумажную массу, отфильтровывают, промывают разбавленным раствором нитрата аммония и прокалывают при 1000—1100° С.

Выделение ниобия и тантала этим методом не является строго количественным [46, 120, 1363]: в растворе остается 2—3 мг пятиокисей ниобия и тантала, а часть титана переходит в осадок. Ниобий несколько хуже, чем тантал, отделяется от титана. При соотношении  $\text{Me}_2\text{O}_5 : \text{TiO}_2 = 1 : 5$  результаты разделения получаются вполне удовлетворительными.

Алимарин и Фрид [47] исследовали возможность выделения малых количеств ниобия (1,8—11,1 мг) методом виннокислого гидролиза из объема 30 мл в присутствии 5 мл конц.  $\text{HNO}_3$  и получили вполне удовлетворительные результаты.

Осаждение малых количеств ниобия в присутствии 5-кратного количества титана приводит к значительным ошибкам.

**Оксалатно-салицилатный метод.** Отделение ниобия и тантала от титана проводят следующим образом [47].

Смесь окислов  $\text{Me}_2\text{O}_5$  и  $\text{TiO}_2$  (~0,25 г) сплавляют с 2—3 г бисульфата калия, плав растворяют в насыщенном растворе 2—3 г оксалата аммония и разбавляют водой до 800 мл. Затем добавляют 5 г салицилата натрия; при этом образуется комплексная натриевая соль салицилтитановой кислоты

$\text{Na}_2[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OSO}_3)_3]$ . Оранжево-красный раствор нагревают до кипения и осаждают оксалат-ионы добавлением избытка 20%-ного раствора  $\text{CaCl}_2$ . Одновременно с выделением оксалата кальция происходит гидролиз ниобия и тантала, увлекаемых осадком оксалата кальция. Комплексное соединение титана остается в растворе. Горячий раствор быстро фильтруют, осадок растворяют в  $\text{HCl}$  (1:1), оксалат-ионы окисляют перманганатом калия и затем осаждают ниобий и тантал таннином в присутствии ацетата аммония (см. стр. 52). Осадок прокаливают повторно и обрабатывают, как описано выше.

Отношение пятиокисей ниобия и тантала к двуокиси титана составляет 1 : 70. Метод дает заниженные результаты на 2—4 мг. Исходя из этих величин, Шеллер и Джан [1368] предложили внести эмпирическую поправку от +0,0015 до  $\pm 0,0035$  г (в зависимости от содержания ниобия и тантала).

**Пиросульфатно-танниновый метод.** Пиросульфатно-танниновый метод отделения ниобия и тантала от титана, предложенный Шеллером и сотр. [см. 10, 232, 282, 493, 510, 726, 767, 814, 828а, 834, 857, 881, 903, 905, 1186, 1225, 1229а, 1358, 1363, 1368, 1369, 1370, 1375, 1378, 1385, 1516], основан на обработке пиросульфатного плава смеси окислов серноокислым раствором таннина; титан при этом переходит в раствор. Метод позволяет отделить ниобий и тантал почти от всех элементов, за исключением W, Sn и Sb.

В работах Быковой и др. [см. 7, 46, 47, 120, 121, 144, 669] показано, что пиросульфатно-танниновый метод не пригоден для разделения в тех случаях, когда необходимо отделить большие количества ниобия и тантала от титана и наоборот.

Для решения этой задачи Быкова предложила два варианта пиросульфатно-таннинового метода — хлоридно-танниновый и фторидно-танниновый, которые, в свою очередь, были усовершенствованы [56].

**Хлоридно-танниновый вариант.** Метод применяется для выделения малых количеств пятиокисей ниобия тантала (0,1 мг) и отделения основной массы титана при преобладании последнего [56].

Смесь окислов (0,2—0,3 г) растворяют при нагревании в закрытом платиновом тигле в 2—3 мл конц.  $\text{HF}$  и 2—3 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Затем выпаривают кислоты до начала выделения солей, к влажному остатку прибавляют 10—15 мл  $\text{HCl}$  (1:1) и нагревают в течение 20—30 мин. Раствор переносят в стакан, тигель ополаскивают 20—30 мл воды, прибавляют 200—300 мл солянокислого раствора таннина, полученного смешением равных объемов 2%-ного водного раствора таннина и  $\text{HCl}$  (1:4), бумажную массу и кипятят около часа. К горячему раствору прибавляют 50—100 мл  $\text{HCl}$  (1:4) и выдерживают раствор 2—3 часа при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают, промывают 3%-ным раствором  $\text{HCl}$ , смывают обратно в тот же стакан, прибавляют 0,5 г таннина, 40—50 мл конц.  $\text{HCl}$ , разбавляют водой до 200—250 мл и кипятят в течение 20—30 мин. Раствор охлаждают, фильтруют, осадок промывают 3%-ным раствором  $\text{HCl}$ , озоляют и прокаливают. В осадке содержится весь ниобий и тантал и небольшие количества титана.

Если количество пятиокисей ниобия и тантала невелико ( $\sim 10$  мг), то отделение титана, захваченного осадком, проводят повторением описанной выше операции.

**Фторидно-таннинный вариант.** Метод применяется для отделения больших количеств ниобия и тантала от малых количеств титана [56, 120, 903]. Разделение основано на различной устойчивости фторидных комплексов указанных элементов. Эти элементы не осаждаются таннином из фторидных растворов в присутствии HCl. Если к раствору прибавить борную кислоту, то ниобий и тантал выпадают в осадок, а титан остается в растворе.

Отделение проводят следующим образом [56].

Смесь окислов (0,1—0,2 г) растворяют в платиновом тигле при слабом нагревании в 1—2 мл конц. HF, избыток кислоты удаляют выпариванием до объема 2—3 капель или до начала выделения солей. Если этот момент был упущен (остаток выпарен досуха), следует прибавить 2—3 капли HF и повторить выпаривание. После этого в тигель приливают 10—16 мл конц. HCl, нагревают в течение 10—15 мин., переносят раствор в стакан при помощи 20—30 мл воды, приливают 200—300 мл солянокислого раствора таннина и прибавляют такое количество борной кислоты, чтобы ее концентрация в растворе составила около 3%. К выделившемуся осадку прибавляют бумажную массу, кипятят около часа и к горячему раствору прибавляют 100—150 мл HCl (1:4). Через 1—2 часа раствор фильтруют и промывают осадок 3%-ным раствором HCl. Борная кислота легко отмывается, но для уверенности в полном удалении ее осадок переносят обратно в стакан, добавляют 0,5 г таннина, 20—30 мл конц. HCl, разбавляют водой до 150—200 мл, нагревают почти до кипения и фильтруют через тот же фильтр. Осадок озольют, прокаляют и взвешивают сумму пятиокисей. Незначительные количества соосажденного титана определяют фотометрическим методом.

Из фильтратов после выделения ниобия и тантала обоими методами титан может быть осажден добавлением  $\text{NH}_4\text{OH}$  до слабощелочной реакции.

Пономарев и Шескольская [511] отделяли большие количества титана от ниобия таннином из солянокислых растворов в присутствии аскорбиновой кислоты; титан при этом остается в растворе. Двукратным осаждением достигается отделение ниобия от титана при соотношении  $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{TiO}_2 = 1 : 155$ .

Быковская [125] проверила полноту разделения ниобия и титана таннином в присутствии аскорбиновой кислоты, используя для этого  $\text{Nb}^{95}$ , и нашла, что в растворе остается 7—9% ниобия.

**Осаждение 7,8-диокси-4-метилкумарином.** Реагент 7,8-диокси-4-метилкумарин по своим аналитическим свойствам сходен с таннином [1257]. Используя его, можно осуществить последовательное разделение ниобия, тантала и титана. Так, из тартратных или оксалатных растворов в присутствии пирокатехина 7,8-диокси-4-метилкумарином осаждаются ниобий и тантал, в то время как титан, вольфрам и кремний остаются в растворе, а из оксалатных растворов при pH 4,5—4,7, содержащих пирогаллол, данным реагентом осаждается только тантал; ниобий осадка не образует.

Метод может быть использован при анализе природных и технических объектов, содержащих Nb, Ta, Ti и другие элементы. Применение комплекса III обеспечивает отделение ниобия и тантала от многих элементов.

**Осаждение пирогаллолом.** Пирогалловый метод отделения ниобия и тантала от титана, разработанный Алимариным и Фрид [7, 46, 47], основан на образовании труднорастворимых хлопьевидных соединений ниобия (коричнево-красного цвета) и тантала (лимонно-желтого цвета) с пирогаллолом в присутствии минеральных кислот [13, 15, 28, 32, 50, 63]; титан образует легко растворимое соединение.

В щелочной среде все три элемента образуют растворимые комплексные соединения. При подкислении растворов соляной кислотой и кипячения ниобий и тантал количественно выпадают в осадок, а основная масса титана остается в растворе. Полное разделение достигается 2—3-кратным повторением операции в присутствии железа; в отсутствие железа часть ниобия переходит в раствор вместе с титаном. Из виннокислых и лимоннокислых растворов пирогаллол не осаждает ниобий и тантал.

Пирогалловый метод позволяет отделить ниобий и тантал от титана, циркония и ряда других элементов. Отделение ниобия и тантала от титана проводится следующим образом [46].

Смесь окислов сплавляют в кварцевом или фарфоровом тигле с пиросульфатом калия, плав обрабатывают при нагревании 100—150 мл 5%-ного водного раствора пирогалловой кислоты; при этом титан переходит в раствор, окрашивая его в коричнево-красный цвет, а большая часть ниобия и тантала остается в осадке. К раствору приливают небольшой избыток аммиака и жидкость нагревают до кипения, при этом осадок гидроокисей ниобия и тантала растворяется. Аммиачный раствор нейтрализуют соляной кислотой (до появления муты), прибавляют избыток HCl до концентрации 1 N. Раствор кипятят в течение 30—40 мин, добавляют немного бумажной массы и оставляют стоять на ночь. Выделившийся осадок гидроокисей отфильтровывают, промывают 1%-ным солянокислым раствором пирогалловой кислоты, прокалывают и взвешивают.

В дальнейшем пирогалловая кислота была применена Саво-стиным и Алимариным [545, 546] для отделения малых количеств (40—80 мкг) ниобия и тантала от 100—1000-кратных количеств титана.

**Осаждение акридином.** Органическое основание акридин образует с титаном в щавелевокислом растворе труднорастворимое кристаллическое соединение желтого цвета; ниобий и тантал при этом остаются в растворе. Гибало и Моляров [163, 383] разработали метод отделения титана от ниобия и тантала с применением акридина, заключающийся в следующем.

Смесь окислов (70—80 мг) сплавляют с 10-кратным количеством пиросульфата калия, плав растворяют в 50 мл 10%-ного раствора щавелевой кислоты при нагревании и разбавляют раствор равным объемом воды. Титан осаждают добавлением 23—25-кратного избытка 0,5%-ного солянокислого раствора акридина (1 г реактива, 17—20 капель конц. HCl встряхивают до

полного растворения и добавляют 100 мл  $H_2O$ ). При этом образуется желтый осадок, который при стоянии кристаллизуется. Спустя 50—60 мин. осадок отфильтровывают, промывают 7—8 раз разбавленным в 4 раза раствором реактива, затем 2—3 раза эфиром и прокаливают.

Удовлетворительные результаты получаются, если отношение  $TiO_2 : Me_2O_5 < 5$ ; в противном случае в растворе остается часть титана, которая впоследствии осаждается вместе с ниобием и танталом.

**Осаждение N-бензоилфенилгидроксиламин.** N-Бензоилфенилгидроксиламин был рекомендован Мошером и Швербергом [1221] для весового определения тантала в присутствии ниобия, титана и циркония. Мажумдар, Мукерджи и др. [1129, 1134, 1135, 1139, 1565] применили его для разделения ниобия, тантала, титана и циркония. Этим реактивом ниобий и тантал отделяются от большинства сопутствующих элементов. Отделение ниобия и тантала от титана проводится следующим путем [1139].

Смесь оксидов (0,2—0,3 г) сплавляют с 2—3 г пиросульфата калия, плав растворяют в 30—40 мл 30%-ного раствора винной кислоты, содержащего 2 мл конц.  $H_2SO_4$ , и разбавляют до 300 мл 2%-ным раствором винной кислоты. Затем добавляют  $H_2SO_4$  (1:1) до концентрации 1N, раствор нагревают на кипящей водяной бане до 60°С, после чего прибавляют 1 г комплексона III, 1 мл 30%-ной перекиси водорода (для удержания титана в растворе) и по каплям (при помешивании) 30 мл 10%-ного спиртового раствора реактива. Раствор оставляют на водяной бане при 60°С в течение 45 мин. до коагуляции осадка, прибавляют бумажную массу и охлаждают до 5°С. Выпавший желтый осадок отфильтровывают, промывают раствором, содержащим 1 г реактива, 1 г комплексона III и 1 мл 30%-ной  $H_2O_2$  в 1 л воды. Фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель, озолотят и прокаливают при 600°С. Прокаленный осадок переводят в раствор и повторяют осаждение. После повторного осаждения в осадок переходят небольшие количества титана, которые отделяют в процессе разделения ниобия и тантала.

**Осаждение фенилацетилгидроксамовой кислотой.** Фенилацетилгидроксамовая кислота количественно осаждает титан и цирконий из оксалатных растворов при pH 6,5—7,5, ниобий при этом остается в растворе [1129]. Эффективное отделение происходит при соотношениях  $(TiO_2 + ZrO_2) : Nb_2O_5 = 10 : 1 \div 1 : 1$ .

При больших количествах титана и циркония необходимо проводить переосаждение. Мешают разделению винная и лимонная кислоты, комплексон III и большая концентрация оксалат-ионов. Тантал частично соосаждается с титаном и цирконием.

Для отделения ниобия от титана (циркония) смешивают аликвотные части типовых растворов трех указанных элементов, разбавляют водой до 100 мл, прибавляют 5—6 г хлорида аммония, избыток 2%-ного водного раствора реактива и доводят pH до 6,5—7,5. Выпавший осадок промывают раствором (0,2 г реактива и 2 г  $NH_4Cl$  растворяют в 100 мл воды; pH 6,5—7,5) до отрицательной реакции на сульфат-ион, высушивают, прокаливают и взвешивают двуокиси титана и циркония.

Ниобий осаждают из фильтрата N-бензоилфенилгидроксиламин или другим подходящим реактивом.

**Метод дифференциального гидролиза.** Разделение ниобия, тантала и титана методом дифференциального гидролиза основывается на известном в химии явлении повышения основности металла с понижением валентности. Удовлетворительное разделение достигается только для тех элементов, рН осаждения гидроокисей которых отличаются не меньше чем на 2—3 единицы. Сырокомский и Клименко [284, 599, 780] нашли, что гидроокись ниобия (V) осаждается при рН 0,27—0,35, а гидроокись титана (IV) — при рН 1,5, что не позволяет осуществить их разделение. Гидроокись ниобия (III) осаждается при тех же значениях рН, что и гидроокись ниобия (V), тогда как гидроокись титана (III) осаждается при рН 4. Различие в рН осаждения указанных гидроокисей обеспечивает возможность количественного отделения ниобия (III), а также тантала (V) от титана (III).

Навеску окислов растворяют в смеси HF и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, раствор выпаривают почти досуха и сухой остаток растворяют в HCl (1 : 3), содержащей 3 мл 30%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Восстановление ниобия и титана цинковой амальгамой проводят в редуторе Сомейя, пропуская через него раствор со скоростью 15 мл/мин. Раствор собирают в коническую колбу в токе CO<sub>2</sub>, затем переносят в стакан, разбавляют кипящей водой до нужного рН и кипятят в течение 20 мин. Ниобий (тантал) выпадает в осадок [56]. Осадок фильтруют, промывают раствором HCl (4 : 100) и прокаливают до постоянного веса. Небольшие количества титана в осадке определяют фотометрическим методом по реакции с перекисью водорода. Метод позволяет отделить ниобий и тантал от циркония и других элементов.

Ошман [476] рекомендует проводить гидролиз в солянокислой среде при кислотности, равной 0,5 N. Метод пригоден для отделения ниобия и тантала от титана при любых соотношениях элементов. Удовлетворительные результаты получаются при содержании ниобия и тантала выше 0,1% [56]. Большие количества циркония препятствуют полноте выделения тантала и ниобия.

По данным Быковской [125], в присутствии больших количеств титана в растворе остается около 7,2—9,07% ниобия.

**Осаждение селенистой кислотой.** Алимарин и Степанюк [42] применили селенистую кислоту H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> для отделения ниобия и тантала от титана. Метод основан на том, что из виннокислых растворов, содержащих HCl, ниобий и тантал количественно осаждаются селенистой кислотой, в то время как титан и цирконий остаются в растворе. Осаждение проводится при нагревании из 1%-ного раствора винной кислоты, содержащего 3N HCl; концентрация селенистой кислоты в конце осаждения должна составлять 1%.

Описан метод осаждения селенита тантала из оксалатных растворов после фотолитического окисления H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> бромом в присутствии ионов Mn<sup>2+</sup> [1706].

**Осаждение аммиаком в присутствии комплексона III.** Атавале с сотр. [724, см. также 948] разработали метод отделения ниобия и тантала от титана, основанный на осаждении Nb и Ta аммиаком из оксалатных растворов при pH 8 в присутствии комплексона III. Оптимальное молярное соотношение комплексона III к щавелевой кислоте в растворе составляет 1 : 3. После двукратного осаждения в осадке гидроокисей ниобия и тантала остается около 1 мг титана.

В литературе описан способ отделения Nb и Ta от титана, основанный на осаждении  $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$  из растворов HCl при низких температурах [623, 1500], а также методы разделения ниобия, тантала и титана, основанные на хлорировании смеси оксидов [1348] и на гомогенном осаждении из растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$  [853, 1661].

Названные выше методы являются довольно трудоемкими, длительными и не обеспечивают вполне количественного разделения.

#### Экстракционные методы отделения ниобия и тантала от титана

**Экстракция пирокатехиновых комплексов.** Пирокатехиновые комплексы тантала и титана экстрагируются н. бутанолом при pH 2—5, а комплекс ниобия — при pH 5—8 [233]. Разработан экстракционный метод разделения ниобия, тантала и титана, заключающийся в следующем.

Смесь оксидов (20—22 мг) сплавляют с 1 г пиросульфата калия, плав растворяют в 25—50 мл 3%-ного раствора оксалата аммония, добавляют по каплям раствор сульфата натрия или разбавленную серную кислоту до pH 3 (по индикатору трапеолин 00) и пирокатехин до концентрации ~20%. Экстракцию проводят половинным объемом н.бутанола 4—5 раз. При этом экстрагируются титан и тантал.

Из экстракта титан реэкстрагируют 5%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Разделение этим методом можно провести с точностью  $\pm 10\%$ .

Метод на практике недостаточно проверен.

**Экстракция фторидных комплексов.** Чернихов, Трамм и Певзнер [672] отделяли тантал от титана экстракцией циклогексаном.

Тантал экстрагируется в виде фторидного комплекса в присутствии сульфата аммония из смеси 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,4 M HF. После 3-кратного извлечения в растворе остается ~0,4% тантала. Тантал реэкстрагируют из органической фазы смесью 4 г щавелевой и 4 г борной кислот в 100 мл раствора (3 раза по 7 мл). Титан и ниобий при этом остаются в водной фазе.

Небольшая часть титана, которая экстрагируется вместе с танталом, удаляется промыванием органической фазы 0,1 N раствором HF.

Тантал полностью экстрагируется циклогексаном независимо от относительного содержания его в смеси оксидов. При отделении 1 мг  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  от 20 мг  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и 200 мг  $\text{TiO}_2$  в органической фазе обнаружено после 2-кратной промывки от 0,025 до 0,05 мг  $\text{TiO}_2$ .

**Экстракция пирролидиндителиокарбаминатов.** Пирролидиндителиокарбаминат аммония в тартратных растворах не реагирует с титаном в кислой и щелочной средах, однако в слабокислой среде ( $pH \approx 5$ ) титан при любых соотношениях препятствует экстракции ниобия в виде пирролидиндителиокарбамината (ниобий количественно экстрагируется в этих условиях в отсутствие титана; см. стр. 56).

В растворе 8—10 *N*  $HCl$  титан не оказывает заметного влияния на экстракцию пирролидиндителиокарбамината ниобия; количественное отделение ниобия достигается даже при соотношениях  $Nb : Ti = 1 : 100$  [167].

Смесь окислов ниобия и титана (15—30 *мг*) сплавляют с 10—12-кратным количеством пиросульфата калия, плав-растворяют в минимальном объеме 16%-ного раствора винной кислоты при нагревании; по охлаждению приливают постепенно  $HCl$  до концентрации кислоты в растворе 9 *N*. Раствор переносят в делительную воронку, прибавляют 20-кратный избыток (по отношению к навеске окислов) сухого реагента, хорошо перемешивают и спустя 20—30 мин. экстрагируют равным объемом хлороформа в течение 2—3 мин. Экстракцию повторяют 3 раза. Реэкстрагируют ниобий из органической фазы смесью равных объемов 3%-ной  $H_2O_2$  и  $HNO_3$  (1 : 1), кипятят для разрушения  $H_2O_2$ , разбавляют водой и ниобий определяют весовым (осаждение гидрооксида ниобия) или другим методом.

**Экстракция роданидных комплексов.** Метод основан на экстракции роданидных комплексов ниобия, тантала и титана из 1 *M*  $H_2SO_4$  в присутствии 1 *M*  $NH_4SCN$  и реэкстракции титана 0,5 *M* раствором  $HCl$ , а ниобия — смесью 1 *M*  $HF$  и 6 *M*  $HCl$  [1154].

Окислы ниобия и титана растворяют в смеси конц.  $H_2SO_4$  и  $(NH_4)_2SO_4$  (10-кратный избыток по отношению к окислам). Тантал переводят в раствор сплавлением навески пятиоксида с 50-кратным количеством пиросульфата калия и растворением плава в серной кислоте.

Отделение ниобия от титана. Отбирают в делительную воронку аликвотную часть  $\sim 4$  *мл* исследуемого раствора, приливают 10 *мл* 1 *M* раствора  $NH_4SCN$  10 *мл* этилацетата и встряхивают в течение 30 сек., после чего приливают из бюретки по каплям при энергичном встряхивании 0,5 *мл* конц.  $H_2SO_4$  и продолжают встряхивание в течение 2 мин., затем раствор оставляют стоять на 15 мин. Водную фазу отделяют, переносят в другую воронку, добавляют 2,5 *мл* 2 *M* раствора  $NH_4SCN$ , 10 *мл* этилацетата и повторяют экстракцию. Экстракты собирают в делительную воронку и промывают 10 *мл* 0,5 *M*  $HCl$  в течение 2 мин. (при этом небольшие количества титана, перешедшие в органическую фазу, реэкстрагируются).

Растворы, содержащие титан, собирают в мерную колбу на 25 или 50 *мл*, разбавляют  $H_2SO_4$  (1 : 9) до метки и титан определяют фотометрическим методом с хромотроповой кислотой, измеряя оптическую плотность при 470 *мкм*.

Органическую фазу, содержащую ниобий, переносят в мерную колбу, доливают этилацетатом до метки и в аликвотной части определяют ниобий фотометрическим методом при 385 *мкм* (см. стр. 66).

Отделение тантала от титана. Тантал отделяют от титана экстракцией из раствора 1 *M*  $H_2SO_4$  в присутствии 2 *M*  $NH_4SCN$ , как описано выше.

Если в исследуемом растворе соотношение  $TiO_2 : Ta_2O_5 = 1$ , то реэкстракцию титана 10 мл 0,5 М НСl повторяют дважды. Перед второй реэкстракцией добавляют 1 мл этилацетата (такое количество его растворяется в 10 мл 0,5 М НСl при реэкстракции титана).

В случае разделения смесей, в которых преобладает титан ( $TiO_2 : Ta_2O_5 = 50 : 1$ ), органическую фазу промывают дважды: первый раз — 10 мл 0,5 М НСl, прибавив 2 мл этилацетата, и второй раз — 10 мл смеси 1 М НF и 6 М НСl.

Водную и органическую фазы собирают в мерные колбы, доводят до метки соответственно серной кислотой (1 : 9) и этилацетатом; титан определяют, как указано выше, а тантал — после разложения органической фазы — при помощи пирогаллола, измеряя оптическую плотность при 400 мк [1154] (см. стр. 76).

Отделение ниобия и тантала от титана. Экстракцию проводят этилацетатом, как указано выше, при этом в органическую фазу переходят ниобий, тантал и частично титан. Титан реэкстрагирует 0,5 М НСl (две реэкстракции по 10 мл), а ниобий — смесью 1 М НF и 6 М НСl (три экстракции по 10 мл).

Описанным методом проведено разделение смесей трех элементов, содержащих  $7,5 \div 2825$  мкг  $TiO_2$ ,  $8 \div 1080$  мкг  $Nb_2O_5$  и  $10 \div 772$  мкг  $Ta_2O_5$ .

#### Хроматографические методы отделения ниобия и тантала от титана

**Ионообменная хроматография.** Отделение ниобия и тантала от титана методом ионного обмена может быть осуществлено как на анионитах, так и на катионитах. В большинстве работ разделение проводят на анионитах дауэкс-1, дауэкс-2, ЭДЭ-10, ЭДЭ-10П, АН-2Ф и др. из фторидных [681, 959, 961, 1161, 1507, 1672], оксалатных [643] и солянокислых растворов [53, 54].

Чернобров и Колонина [681] разработали метод разделения ниобия, тантала, титана и железа из растворов НF на колонке анионита ЭДЭ-10П в Cl<sup>-</sup>-форме диаметром 30 мм и с высотой слоя анионита 1300 мм (навеска смолы 300 г). Ниобий вымывают смесью 1 М НСl и 0,05 М НF, титан — 2 ÷ 3 М раствором НСl, тантал — смесью 5—6 М НСl и 0,5 М НF. Скорость протекания растворов 2 мл/см<sup>2</sup>·мин.

Кривые вымывания ниобия, тантала, титана и железа приведены на рис. 44. В очищенной данным методом пятиокиси ниобия содержится 0,002% двуокиси титана.

Фридман и Юрина [643] разделяли ниобий и титан на анионите ЭДЭ-10П в Cl<sup>-</sup>-форме в статических условиях. Исследуемые растворы содержали 7,2 г/л  $Nb_2O_5$ , 5,6 г/л  $TiO_2$ , 7,1 г/л  $Fe_2O_3$  и 90 г/л  $H_2C_2O_4$ . Величина зерен анионита 0,1—0,4 мм. При перемешивании 100 г исследуемого раствора в течение 60 мин. с четырьмя навесками анионита (10 г) ниобий и титан практически полностью сорбируются анионитом. Селективное элюирование ниобия и титана проводят в динамических условиях. Для этого анионит отделяют от исследуемого раствора, промывают водой и загружают в колонку диаметром 2,8 см с высотой слоя аниони-

та 7 см. Ниобий элюируют 2 M раствором NaCl со скоростью 2 мл/мин [при этом извлекаются 93—97% Nb и <9—18% Ti), оставшийся на колонке титан извлекают 1 M раствором HCl.

Альтшулер и др. [53, 595] исследовали возможность разделения ниобия и титана из солянокислых растворов на анионитах ЭДЭ-10 и АН-2Ф в Cl-форме. Опыты проводили на колонках анионита сечением  $0,5 \div 10 \text{ см}^2$  и высотой  $20 \div 70 \text{ см}$ . Анионит

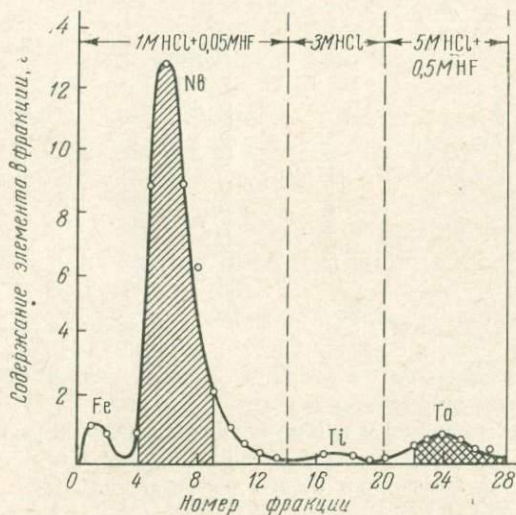


Рис. 44. Кривые вымывания железа, ниобия, тантала и титана при разделении на анионите ЭДЭ-10П [681]

Размеры колонки  $1300 \times 30 \text{ мм}$ . Скорость протекания раствора  $2 \text{ мл/см}^2 \cdot \text{мин}$ . Объем фракции  $500 \text{ мл}$

загружали в виде суспензии в конц. HCl. Концентрация каждого из разделяемых элементов составляла  $2 \text{ г/л}$ . Титан элюировали  $6-7 \text{ N}$  раствором HCl. Для вымывания ниобия использовали раствор  $2,2 \text{ N}$  HCl, содержащий  $5 \text{ г/л}$  NaF.

Отделению ниобия и тантала от титана на катионитах посвящено мало работ [16, 29, 32, 574, 577, 1422, 1607]. Разделение указанных элементов на катионитах основано на сорбции титана катионитами; ниобий и тантал катионитами не поглощаются.

Поглощение титана катионитом КУ-2 происходит из слабых и сильнокислых растворов (рис. 45, а). Максимальная сорбция на катионите происходит из  $0,4 \text{ N}$  HCl [595]. Сорбция титана на анионите начинается из  $8,5 \text{ N}$  соляной кислоты и возрастает с увеличением концентрации кислоты. Ниобий не сорбируется на катионите в широком интервале концентраций HCl (рис. 45, б). Сорбция ниобия анионитом начинается из растворов

4 N HCl и увеличивается с повышением концентрации кислоты.

Алимарин и Медведева [32] разработали метод разделения ниобия и титана на катионитах КУ-2 и СБС в  $H^+$ -форме из солянокислых растворов, содержащих перекись водорода. В этих условиях титан образует катион  $[TiO(H_2O)_2]^{2+}$  и сорбируется на

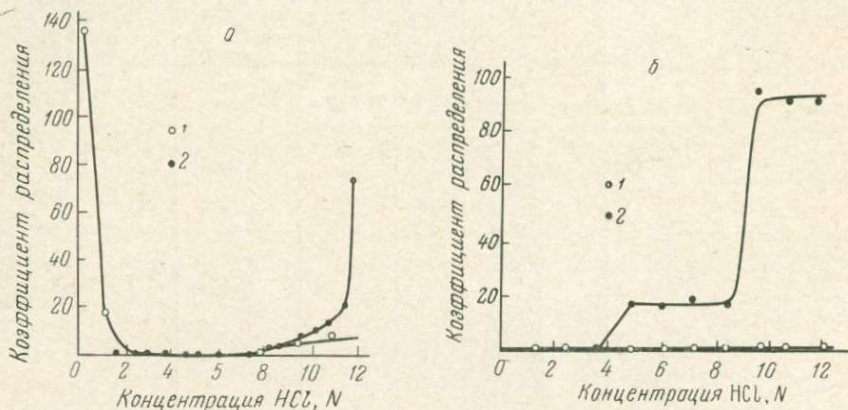


Рис. 45. Сорбция титана (а) и ниобия (б) из солянокислых растворов ионитами [595]:

1 — катионит КУ-2; 2 — анионит ЭДЭ-10

катионите, а ниобий в виде аниона  $[NbO_2(O_2)_2]^-$  проходит в фильтрат. Разделение проводили на колонке диаметром 1 см. Во всех опытах брали 10 г катионита (размер зерен 0,25—0,5 мм). Концентрация разделяемых элементов составляла 7,8—156 мг  $TiO_2$  в 100 мл и 1,2—22,2 мг  $Nb_2O_5$  в 100 мл; концентрация  $H_2O_2$  — 0,5%. В качестве промывного раствора применяли раствор 0,3 N HCl, содержащий 0,2—0,3%  $H_2O_2$ .

Алимарин, Гибало и Цинь Гуан-жун [29] исследовали сорбцию виннокислых комплексов ниобия, тантала, титана и железа на ионитах. Из тартратных растворов, содержащих 0,1—0,2 N HCl, титан и железо сорбируются анионитами и катионитами. Это положено в основу отделения их от ниобия и тантала на катионите КУ-2.

Смесь окислов сплавляют с 10-кратным количеством пиросульфата калия, плав растворяют в 2%-ном растворе винной кислоты и подкисляют соляной кислотой до концентрации 0,15 N. В верхнюю часть колонки с катионитом КУ-2 в  $H^+$ -форме, предварительно промытой смесью 2%-ного раствора винной кислоты и 0,15 N HCl, вносят исследуемый раствор. Колонку промывают 50—60 мл той же смеси со скоростью 1 мл/мин до полного извлечения ниобия и тантала. Титан и железо элюируют 50—100 мл смеси 2 N HCl и 2%-ного раствора винной кислоты.

Описанным методом достигается разделение элементов, взятых в следующих соотношениях:  $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{TiO}_2 = 2000 : 1$  и  $1 : 1000$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5 : \text{TiO}_2 = 900 : 1$  и  $1 : 1000$ .

Алимарин и Борзенкова [16] сорбировали титан из лимоннокислых растворов в присутствии серной кислоты на катионитах КУ-2 и СБС.

Соловьев [574, 577] проводил очистку ниобия от титана на катионитах эспатит-1, эспатит-А и сульфоуголь К из солянокислых растворов.

**Распределительная хроматография.** Метод распределительной хроматографии был использован Барстелом с сотр. [803, 805] для разделения ниобия и тантала, а затем применен Мерцером и Уэльсом [1179, 1180] для отделения ниобия и тантала от титана. Исследуемый фторидный раствор помещают в колонку с целлюлозой и селективно элюируют ниобий и тантал метилэтилкетонем. Вместе с ниобием и танталом в раствор переходит вольфрам, а титан, цирконий и другие элементы остаются на колонке.

Метод применим для отделения ниобия и тантала от титана при анализе искусственных смесей, руд, шлаков, пород и различных минералов. Борнеман-Старинкевич [98] и Частухина [659] показали, что данный метод позволяет отделять и определять 0,1% ниобия и тантала в рудах, содержащих 40—50%  $\text{TiO}_2$ .

Методика разделения заключается в следующем [98].

Полиэтиленовую колонку высотой 20 см наполняют на 15 см кашицей, состоящей из смеси целлюлозы и 15%-ной HF, растворенной в метилэтилкетоне. Исследуемое вещество растворяют в HF и упаривают до объема ~6 мл. Полученный раствор впитывают в тампон из целлюлозы и помещают последний в верхнюю часть колонки. Ниобий и тантал элюируют, пропуская 400 мл раствора 15%-ной HF в метилэтилкетоне. В элюат переходит также небольшое количество титана. Элюат выпаривают досуха, в остатке определяют ниобий и тантал весовым (после разделения; см. стр. 129) или фотометрическим (см. стр. 66, 76) методом.

**Бумажная хроматография.** Описан [1686] метод отделения ниобия и тантала от титана хроматографией на бумаге. В качестве сорбента была использована бумага ватман 1, а подвижным растворителем служил раствор 2,2 М HF и 2 М  $\text{HNO}_3$  в диэтилкетоне.

0,01 мл раствора, содержащего фториды ниобия, тантала и титана, наносят на расстоянии 12 см от конца полосы бумаги (50 × 16 см). Край полосы опускают в подвижный растворитель в закрытом сосуде и оставляют до тех пор, пока он не поднимется на 16 см выше места нанесения пробы. Сухую хроматограмму опрыскивают свежеприготовленным раствором 8-оксихинолина в 0,25%-ном растворе NaOH. Ниобий и тантал дают желтые полосы, титан — оранжевую.

Значения  $R_f$  для ниобия, тантала и титана равны соответственно 0,55, 1,0 и 0,05. Для количественного определения элемен-

тов вырезают соответствующие полосы, сжигают, остатки растворяют и фотометрируют. Метод позволяет отделять и определять 20 мкг ниобия и титана и  $\geq 100$  мкг тантала с ошибкой  $\leq 10\%$ .

### Отделение ниобия и тантала от элементов групп сероводорода и сульфида аммония

Ниобий и тантал отделяют от элементов сероводородной группы: Cu, Bi, Hg, Sb, Sn, а также Mo и Pt осаждением последних сероводородом из 10—15%-ных растворов винной кислоты, содержащих 0,1—0,2 N HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [56, 693, 880, 922 1335, 1487].

Анализируемый виннокислый раствор насыщают сероводородом сначала на холоду, а затем при нагревании; после непродолжительного отстаивания осадок сульфидов отфильтровывают, промывают раствором H<sub>2</sub>S, подкисленным серной кислотой, и исследуют далее обычными методами [56].

Фильтрат кипятят до удаления избытка сероводорода, охлаждают и осаждают ниобий и тантал таннином или купфероном (см. стр. 52). Вместе с ниобием и танталом осаждаются титан, цирконий, ванадий и небольшие количества вольфрама.

При малом содержании элементов сероводородной группы их осаждают в присутствии коллектора — сульфидов сурьмы или ртути. Перед насыщением сероводородом прибавляют несколько капель 1%-ного раствора HgCl<sub>2</sub>. В присутствии больших количеств сульфидов происходит адсорбция ниобия и тантала. Для очистки осадка сульфидов от последних проводят пересаживание следующим образом. Фильтр с осадком сульфидов переносят в стакан, обрабатывают при нагревании 5—10 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и по каплям приливают смесь конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub> до полного разрушения серы. Избыток HNO<sub>3</sub> удаляют выпариванием до появления паров серной кислоты. К полученному сернокислому раствору приливают 20—30 мл воды, содержащей 2—3 г винной кислоты, нагревают до растворения солей, добавляют избыток раствора NH<sub>4</sub>OH (1 : 1), нагревают и медленно вливают раствор полисульфида аммония. Через раствор пропускают в течение 1 мин. сероводород и оставляют на 1—2 часа в теплом месте для коагуляции осадка. Осадок сульфидов отфильтровывают. После подкисления фильтрата уксусной кислотой осаждают сероводородом сурьму и небольшие количества олова и меди. Осадок отфильтровывают и из фильтрата осаждают ниобий и тантал таннином (см. стр. 52).

В присутствии больших количеств ниобия, тантала и металлов сероводородной группы во избежание адсорбции ниобия и тантала сульфидами разделение указанных элементов проводят в две стадии: сначала выделяют основную массу ниобия и тантала методом виннокислого гидролиза, а затем из фильтрата отделяемые элементы осаждают сульфидом аммония.

Если в растворе присутствуют небольшие количества ниобия и тантала, то осаждение сульфидов проводят непосредственно сульфидом аммония [56, 193, 1012, 1271, 1368, 1451]. Кислый тартратный раствор объемом 100—150 мл насыщают сероводородом для восстановления Fe (III), добавляют хлористый аммоний, избыток NH<sub>4</sub>OH и снова пропускают сероводород. Осадок оставляют стоять на ночь, после чего отфильтровывают; из фильтрата ниобий и тантал осаждают таннином или купферо-

ном [56]. Марганец осаждается только из концентрированных растворов [56, 693, 1371]. Поэтому в присутствии марганца перед осаждением сульфидов раствор упаривают до небольшого объема (~25 мл). Ниобий, тантал, титан, цирконий, алюминий, уран и редкоземельные элементы остаются в растворе.

### Осаждение таннином

При помощи таннина, в зависимости от условий, можно проводить отделение ниобия и тантала от сопутствующих элементов в различных сочетаниях. Чаще всего ниобий и тантал осаждают таннином из слабокислого оксалатного раствора, солянокислых и слабоаммиачных растворов, содержащих щавелевую или винную кислоту [56, 121, 693, 760, 880, 995, 1371, 1519].

**Осаждение таннином из слабокислых оксалатных растворов.** Из слабокислых оксалатных растворов при pH 4,5 таннином количественно осаждаются Ta, Ti (IV) и Nb; не осаждаются Zr, Hf, Th, Al, Fe (III), U, Cr, V, Mn и Be.

В присутствии комплексона III тантал, ниобий и титан отделяются таннином от всех элементов, кроме олова и сурьмы. Вольфрам также остается в растворе, если его содержание не превышает 2% [56, 435, 880, 1439].

**Осаждение таннином из солянокислых растворов.** При выделении ниобия и тантала таннином из солянокислых растворов большинство сопутствующих элементов остается в растворе; вместе с ниобием и танталом в осадок выпадают W, Sn, Sb и кремневая кислота. Метод пригоден для осаждения малых количеств ниобия и тантала (0,1 мг) и для отделения их от титана.

В сернокислом растворе таннином осаждаются тантал, ниобий, вольфрам и германий [56, 693, 880, 1371].

**Осаждение таннином из аммиачных или нейтральных растворов.** Если не требуется проводить отделение ниобия и тантала от других элементов и в растворе присутствуют большие количества сульфатов и других соединений, а также винная и щавелевая кислоты, то их осаждают таннином в нейтральной или слабоаммиачной среде [56].

К горячему раствору прибавляют NH<sub>4</sub>OH и избыток его удаляют кипячением. После чего к раствору прибавляют 10—20 г хлорида аммония, ацетата аммония и 10—15-кратный избыток раствора таннина. Раствор кипятят в течение нескольких минут, прибавляют бумажную массу и выдерживают некоторое время на теплой плитке. Осадок отфильтровывают, промывают 2%-ным раствором нитрата аммония, озоляют, прокаливают и взвешивают.

### Осаждение купфероном

Ниобий, тантал и другие элементы количественно осаждают купфероном из оксалатных, тартратных и цитратных растворов в присутствии минеральных кислот [56]. Так, из растворов

содержащих 3,4—4,5 N  $H_2SO_4$  или  $HCl$ , осаждаются Nb, Ta, Ti, Zr, Mo, W, V, Fe, Pd, Ga, Sn, Sb и Bi. Частично осаждаются Cu, Th, Pa и PЗЭ.

Из раствора 10%-ной (по объему)  $H_2SO_4$  купферон осаждается Nb, Ta, Ti, Zr, Fe (III), V и Sn в растворе остаются Al, Cr, U (VI), Be, Mn, Ni, Co, Zn, В и Р. Частично осаждаются PЗЭ, Th, W, Fe (II) и ряд элементов сероводородной группы. При высоком содержании фосфатов, щелочноземельных и щелочных элементов некоторые количества их могут выпасть в осадок [56, 744, 1131, 1271].

Осаждение ниобия и тантала купфероном выполняется по следующей методике [56].

К слабокислому исследуемому раствору приливают  $H_2SO_4$  (1:1) до конечной концентрации ее в растворе 10% (по объему). Затем медленно при помешивании приливают 6%-ный водный раствор купферона до прекращения выделения осадка (10—15 мл на 0,1 г пятиокисей). Прибавляют бумажную массу, перемешивают, дают осадку отстояться в течение нескольких минут, затем его отфильтровывают и промывают 10%-ной (по объему)  $HCl$ , содержащей немного купферона (осадки, промытые соляной кислотой, обугливаются без вспенивания). Фильтрат испытывают на полноту осаждения прибавлением к нему раствора купферона. Осадок озоляют, прокаливают и взвешивают сумму пятиокисей.

При высоком содержании ниобия и тантала во избежание образования слишком объемистых осадков осаждение купфероном рекомендуют [56] проводить из горячего раствора при 50—60°С. В этом случае образуются плотные пастообразные или твердые осадки, которые легко промываются и не вспениваются при прокаливании.

Купферон может быть использован как реактив для экстракционного отделения многих элементов от ниобия. Методом экстракции можно отделить ниобий от Al, Ca, Co, U, Ni, Cr, Mn, Zn, Mg и In [1298, 1417]. Разделение проводят по следующей методике [1298].

Навеску ~0,2 г исследуемого вещества прокаливают до окисления, окислы сплавляют с 5 г бисульфата калия и плав растворяют в 50 мл смеси кислот (1 г  $H_2C_2O_4$ , 1 г  $H_2C_4H_4O_6$ , 20 мл конц.  $H_2SO_4$  растворяют в 80 мл воды). Раствор переносят в воронку на 500 мл, приливают 25 мл 6%-ного водного раствора купферона, 25 мл хлороформа и встряхивают в течение 2 мин., органическую фазу отделяют и еще раз повторяют экстракцию. После чего прибавляют 10 мл хлороформа и проводят третью экстракцию. В водной фазе определяют неэкстрагирующиеся элементы обычными методами. В органической фазе определяют ниобий.

### Осаждение фениларсоновой кислотой

При помощи фениларсоновой кислоты ниобий и тантал можно отделить от ряда элементов: Al, Fe, U, V, Mn и PЗЭ.

Алимарин и Фрид [46] рекомендуют следующую методику.

К смеси окислов, содержащих по 0,1 г  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $U_3O_8$ ,  $MnO_2$  и  $(Ce, La)_2O_3$  прибавляют 13—20 мг смеси пятиокисей ниобия и тантала (1 : 1) и сплавляют в фарфоровом тигле с пиросульфатом калия. Плав растворяют в 150 мл 1 N HCl и из раствора осаждают ниобий и тантал 3%-ным раствором фениларсоновой кислоты. Промытый и прокаленный осадок вторично сплавляют с пиросульфатом калия, плав в этом случае растворяют в 10%-ном растворе винной кислоты, добавляют HCl и вторично осаждают ниобий и тантал фениларсоновой кислотой.

При этом достигается вполне удовлетворительное отделение ниобия и тантала от указанных элементов. Осаждение фениларсоновой кислотой из виннокислых растворов позволяет отделить ниобий и тантал от всех элементов, кроме циркония, олова и частично титана [56].

### Хроматографические методы

Групповое отделение многих элементов может быть проведено ионообменным методом на анионите дауэкс-1×4 в  $NO_3^-$ -форме. Тантал сорбируется анионитом из смеси 1 M HF и 1 M  $HNO_3$ ; Be, V, Al, Ti, Fe в этих условиях не поглощаются; в небольшой степени сорбируются Bi, B, Mo, W, Nb [1672]. На дауэкс-1 проведено отделение титана от Nb, Ta, Ni, Pd, Pt [1607].

Многие элементы можно разделить на анионите деацитит FF в  $Cl^-$ -форме [1663]: из 1 M HF не сорбируются анионитом Fe (III), Co, Ni, Cu, Cr (III), Mn (II), Al и V (IV) и сорбируются Ti, Zr, Nb, Ta, Mo, W. Последние разделяют путем последовательной десорбции: Ti, Zr, V (V) вымывают смесью 0,01 M HF и 9 N HCl; W десорбируют смесью 3 M HF и 10 M HCl; Nb — смесью 0,2 M HF и 7 M HCl; Mo — смесью 3 M HF и 3 M HCl; Ta элюируют смесью 1 M  $NH_4F$  и 4 M  $NH_4Cl$ .

Разделение Ti, Zr, Th, Sc, Nb и V методом тонкослойной хроматографии описано в работе [1634].

### Отделение ниобия и тантала от редкоземельных элементов

При отделении ниобия и тантала от редкоземельных элементов последние обычно осаждают в виде труднорастворимых фторидов или оксалатов [56].

### Фторидный метод

Навеску (0,5 г) анализируемого материала разлагают фтористоводородной кислотой. После полного разложения разбавляют водой, выпавший осадок фторидов отфильтровывают и промывают раствором HF (1 : 20). Осадок фторидов редкоземельных элементов трудно отмывается от примесей, поэтому при фильтровании и промывке его используют декантацию. После разложения вещества и разбавления раствора водой его выдерживают и затем прозрачный раствор осторожно сливают с осадка на мокрый фильтр, к осадку приливают немного фтористоводородной кислоты и воды (не взмучивая осадок) и также сливают на фильтр, который затем промывают 1—2 раза разбавленной HF. Фильтрат и промывные воды собирают в платиновую чашку.

К осадку фторидов в платиновой чашке прибавляют 3—4 мл фтористоводородной кислоты, нагревают, разбавляют водой и после отстаивания продолжают фильтрование. Осадок на фильтре хорошо промывают разбавленной HF (1 : 20).

Вместе с фторидами редкоземельных элементов осаждаются фториды тория, скандия, свинца, урана (IV), щелочноземельных элементов, а также в значительных количествах фториды железа, алюминия, марганца, магния и небольшие количества ниобия и тантала (2—3 мг). В фильтрате содержится Nb, Ta, Ti (IV), Zr, W, U (VI), большая часть Fe (III), Al, Mn (II), Mg, небольшие количества Ca (2—3 мг), Sr, U (IV), а также щелочные элементы.

Ниобий и тантал после удаления фтор-ионов выделяют методом виннокислого гидролиза [56].

### Оксалатный метод

Навеску анализируемой пробы разлагают серной кислотой, к образовавшейся пастообразной массе приливают 30—40 мл 2—3%-ного раствора перекиси водорода. Проба при этом растворяется почти полностью; в нерастворившемся осадке может содержаться кремневая кислота, сульфаты свинца, бария, стронция, а также, возможно, небольшое количество неразложившейся пробы. После отстаивания прозрачный раствор сливают через фильтр, к осадку приливают 4—5 мл воды и снова осторожно фильтруют, не перенося осадок на фильтр. Если в осадке заметны частицы неразложившегося минерала, то его обрабатывают 1—2 мл  $H_2SO_4$  (1 : 1) и нагревают до удаления большей ее части, а остаток растворяют в 5—10 мл раствора перекиси водорода. Нерастворившийся осадок отфильтровывают, промывают 1%-ным раствором  $H_2SO_4$  с добавлением перекиси водорода. Осадок обрабатывают раствором ацетата аммония; перешедший в раствор свинец осаждают сероводородом. В остатке определяют кремневую кислоту и примеси. Фильтрат после отделения кремневой кислоты частично нейтрализуют раствором  $NH_4OH$ , приливают 40—50 мл насыщенного раствора шавелевой кислоты и нагревают в течение 2—3 час. Выпавший осадок оксалаты редкоземельных элементов и тория оставляют стоять на несколько часов (лучше на ночь). Затем осадок отфильтровывают, промывают 1%-ным раствором шавелевой кислоты и прокаливают. С оксалатами редкоземельных элементов частично (~1 мг) соосаждаются ниобий, тантал и титан. Для очистки от этих элементов прокаленный осадок растворяют при нагревании в  $HNO_3$  (1 : 2) с добавлением перекиси водорода, выпаривают до влажного состояния и растворяют в воде. Нерастворившийся остаток, содержащий Nb, Ta и Ti, отфильтровывают. Из фильтрата снова осаждают оксалаты редкоземельных элементов. Ниобий и тантал осаждают добавлением избытка  $NH_4OH$ ; при этом выпадают в осадок также гидроокиси железа, алюминия, титана и циркония.

Для отделения ниобия и тантала от малых количеств РЗЭ применяют также метод виннокислого гидролиза [1086]. Кроме того, РЗЭ отделяют от ниобия и тантала осаждением последних таннином из виннокислых растворов в присутствии комплексона III или осаждением фениларсоновой кислотой (см. стр. 55).

## Отделение ниобия и тантала от кремния

Методика отделения ниобия и тантала от кремния заключается в следующем [56].

Пробу разлагают сплавлением с бисульфатом калия или растворяют в смеси серной кислоты и сульфата аммония. К разложенной пробе приливают 30—40 мл 15%-ного раствора винной кислоты при слабом нагревании или 40—50 мл 2—3%-ного раствора перекиси водорода на холоду. Спустя некоторое время выпавший осадок кремневой кислоты отфильтровывают, промывают водой, подкисленной серной кислотой, прокаливают и взвешивают. Прокаленный осадок обрабатывают смесью фтористоводородной и серной кислот, прокаливают, взвешивают и по разности определяют содержание кремневой кислоты. Остаток сплавляют с бисульфатом калия, плав растворяют и присоединяют к фильтрату, полученному при отделении кремневой кислоты и содержащему ниобий и тантал.

## Отделение ниобия и тантала от олова

Олово часто сопутствует ниобию и танталу. Оно может входить в состав минералов ниобия и тантала или находиться в виде примеси касситерита.

При разложении минералов сплавлением с бисульфатом калия, смесью серной кислоты и сульфата аммония или фтористоводородной и серной кислот в раствор переходит только олово, входящее в состав минерала, касситерит же разлагается в незначительной степени. В отсутствие других элементов сероводородной группы отделение Sn от Nb и Ta проводят по одной из следующих методик [56].

Преобладают ниобий и тантал. Навеску смеси окислов разлагают одним из указанных выше способов (см. выше), массу охлаждают, прибавляют 2—3 мл конц.  $H_2SO_4$  и нагревают в течение 20—30 мин. Затем, продолжая нагревание (не до кипения), приливают 30—40 мл 15%-ного раствора винной кислоты, раствор разбавляют водой до 50—60 мл, прибавляют несколько капель 1%-ного раствора хлорида ртути и осаждают сероводородом растворившуюся часть олова. Осадок отфильтровывают, промывают сероводородной водой, подкисленной серной кислотой, прокаливают до двуокси олова и взвешивают.

Преобладает олово. В этом случае отделяют основную массу олова путем восстановления смеси окислов в токе водорода. Полученное металлическое олово растворяют в соляной кислоте. Осадок гидроокисей ниобия и тантала отфильтровывают, промывают, прокаливают и очищают от остатков олова.

Для этого осадок сплавляют с бисульфатом калия или растворяют в смеси сульфата аммония и серной кислоты, приливают раствор винной кислоты и пропускают сероводород. Выпавший сульфид олова отфильтровывают; фильтрат присоединяют к основному раствору; ниобий и тантал осаждают танином.

В ходе полного анализа олово выделяют совместно с кремневой кислотой. Если кроме олова присутствуют другие элементы сероводородной группы, то осаждение сероводородом проводят после отделения осадка кремневой кислоты и касситерита.

Ниобий от олова отделяют также осаждением его из тартратных растворов при pH 6 добавлением спиртового раствора 8-оксихинолина [754]. Вместе с оловом в растворе остаются сурьма и тантал.

### Отделение ниобия и тантала от циркония

#### Осаждение неорганическими и органическими реагентами

Отделение ниобия и тантала от циркония связано со значительными трудностями. Однако в настоящее время проблема разделения указанных элементов в значительной степени потеряла свою остроту, так как существуют фотометрические методы определения ниобия и тантала в присутствии циркония.

**Осаждение таннином.** Удовлетворительное разделение этих элементов достигается при помощи таннина. В зависимости от соотношения Nb(Ta) : Zr применяют два варианта таннинового метода: фторидно-танниновый — при отделении относительно больших количеств ниобия (тантала) и хлоридно-танниновый — для отделения малых количеств ниобия (тантала) от больших количеств циркония [56, 1554]. Фторидно-танниновый метод обеспечивает количественное отделение циркония при однократном осаждении; хлоридно-танниновый метод требует повторного осаждения, так как цирконий в значительной степени соосаждается с ниобием и танталом.

Из оксалатных растворов в присутствии комплексона III таннин не осаждает цирконий и большинство других элементов.

**Фторидно-танниновый метод.** Метод основан на сплавлении анализируемой пробы с бифторидом калия ( $\text{KHF}_2$ ), последующем растворении плава в оксалате аммония и осаждении ниобия и тантала таннином.

Навеску 0,25—0,5 г оксидов сплавляют в закрытом платиновом тигле с 5—10-кратным количеством бифторида калия. Сплавление начинают при низкой температуре и заканчивают при температуре красного каления. Прозрачный плав охлаждают, растворяют при нагревании в 150—250 мл 3%-ного раствора оксалата аммония, прибавляют 5—10 г хлорида аммония и разбавляют до 200—300 мл водой. Раствор нагревают до кипения, медленно при помешивании приливают 20—30 мл 5%-ного раствора таннина, кипятят в течение 30—40 мин. и оставляют на теплом месте до просветления жидкости над осадком. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 2%-ным раствором хлорида аммония, прокалывают и взвешивают сумму пентоксидов ниобия и тантала. Осадок загрязнен окисью циркония.

Очистку осадка от окиси циркония проводят осаждением таннином в присутствии комплексона III, фторидно-танниновым или хлоридно-танниновым методом [56].

**Хлоридно-танниновый метод.** Метод основан на сплавлении анализируемой пробы с карбонатом калия и последующем осаждении ниобия и тантала таннином.

Смесь окислов сплавляют при 1100—1200° С с 3—6 г карбоната калия в платиновом тигле, охлаждают и выщелачивают горячим 2%-ным раствором КОН. Раствор фильтруют через плотный фильтр с бумажной массой в конусе. Фильтрат должен быть прозрачным, в противном случае повторяют фильтрование через тот же фильтр. Осадок, содержащий весь цирконий и небольшие примеси ниобия и тантала (главным образом тантала), промывают 1%-ным раствором карбоната калия, переносят вместе с фильтром в стакан, фильтр размельчают, прибавляют HCl до кислой реакции, а затем — избыток NH<sub>4</sub>OH. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают раствором хлорида аммония и прокачивают в кварцевом тигле.

Прокаленные окислы сплавляют с бисульфатом калия, плав растворяют в растворе оксалата аммония и осаждают ниобий и тантал таннином.

Фильтрат разбавляют водой, нагревают до кипения, подкисляют соляной или азотной кислотой до кислой реакции и осаждают ниобий и тантал избытком NH<sub>4</sub>OH. Хлопьевидный осадок отфильтровывают, промывают, присоединяют к нему танниновый осадок, прокачивают и взвешивают сумму пятиокисей.

Цирконий можно отделить от ниобия и тантала путем сплавления смеси окислов с карбонатом калия и выщелачивания плава раствором КОН или горячей водой. Цирконий осаждается и полностью отделяется от ниобия, но не от тантала. Метод пригоден для выделения циркония из бинарных цирконий-ниобиевых сплавов [662, 693, 880, 935, 1012].

**Осаждение селенистой кислотой.** Алимариным и Степанюк разработан метод отделения ниобия и тантала от циркония, основанный на осаждении их селенистой кислотой из тартратных растворов [42, 923, 1385, 1554]. Методика отделения заключается в следующем [42].

Навеску пятиокисей сплавляют с 3 г бисульфата калия и выщелачивают плав при нагревании 20 мл 20%-ного раствора винной кислоты. К полученному раствору прибавляют нитрат циркония, 83 мл конц. HCl и такое количество воды, чтобы после прибавления 20 мл 10%-ного раствора селенистой кислоты общий объем составлял 200 мл, а концентрация винной кислоты 2%. Раствор нагревают почти до кипения, при этом выпадает белый хлопьевидный осадок соединения ниобия и тантала с селенистой кислотой. Раствор с осадком нагревают на водяной бане в течение 20—30 мин., прибавляют бумажную массу и фильтруют. Промывают осадок 1 N раствором HCl, прокачивают, снова сплавляют с пиросульфатом калия и проводят переосаждение.

При большом содержании циркония наблюдается небольшая потеря ниобия. Тантал количественно отделяется только в присутствии ниобия. В выделенной смеси пятиокисей было найдено ~0,05% циркония.

**Осаждение салицилгидроксамовой кислотой.** Метод основан на осаждении циркония салицилгидроксамовой кислотой в присутствии серной кислоты и перекиси водорода [1137].

К исследуемому раствору прибавляют 5% (по объему) конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5—10% (по объему) конц. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, избыток 1%-ного раствора салицилгидроксамовой кислоты и разбавленный раствор NH<sub>4</sub>OH до pH 2,5. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают горячим раствором, содержащим 1% нитрата аммония и 0,1% реактива, прокачивают и взвешивают двуокись циркония.

Тантал частично (1—3 мг) соосаждается вместе с цирконием. От ниобия цирконий можно отделить осаждением фенол-ацетилгидроксамовой кислотой [1129].

Кроме описанных методов отделения ниобия и тантала от циркония заслуживает внимание пирогалловый метод Алимари-на и Фрид [46], фторидно-цирконатный метод [1193], фосфатно-оксихинолиновый [142, 143] а также методы осаждения аммиаком в присутствии перекиси водорода [175, 662] и N-бензоилфенилгидроксиламинном (см. стр. 134, 161).

### Хроматографические методы отделения ниобия и тантала от циркония

Ниобий и тантал отделяют от циркония анионообменным методом из растворов, содержащих смесь соляной и фтористоводородной кислот [318, 1091].

Анионит дауэкс-1×10 был применен [959] для отделения ниобия и тантала от циркония и титана при анализе стали.

Сначала разделяемые элементы выделяют купферомом из солянокислых растворов и осадок прокаливают до окислов. Смесь окислов сплавляют с пиросульфатом натрия, плав растворяют в смеси 50%-ной (по объему) HCl и 10%-ной (по объему) HF и пропускают через колонку, заполненную анионитом в Cl<sup>-</sup>-форме. При промывании колонки этой же смесью кислот в раствор переходят титан и цирконий. После отделения титана и циркония через колонку пропускают смесь 12,5%-ной HCl, 20%-ной (по объему) HF и 7,2%-ного раствора NH<sub>4</sub>Cl; при этом в элюат переходят молибден, олово, железо.

Для элюирования ниобия применяют смесь, состоящую из 600 мл раствора NH<sub>4</sub>Cl (240 г/л), 40 мл конц. HF и 360 мл воды. Тантал десорбируют раствором того же состава, но нейтрализованным аммиаком до pH 5—6.

Сильноосновный анионит дауэкс-2 был использован для отделения ниобия и тантала от циркония и титана из солянокислых растворов [1027, 1028]. Тантал сорбируется анионитом из 9 N HCl, ниобий — из 6—7 N HCl. При промывании колонки соляной кислотой цирконий переходит в раствор. Тантал элюируют 2 N раствором HCl, ниобий — 1,5—4 N раствором HCl.

### Экстракционные методы отделения ниобия и тантала от циркония

Ниобий и тантал отделяют от циркония экстракцией метил-изобутилкетонном из смеси 10 M HF 6 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 2,2 M NH<sub>4</sub>F. Очистку циркония, остающегося в водной фазе, от небольших количеств ниобия и тантала проводят осаждением гидроокиси циркония аммиаком в присутствии перекиси водорода. Коэф-

фициенты экстракции ниобия, тантала и циркония составляют соответственно 67, 250 и 0,01 [1195, 1196, 1419]. Метод применен к анализу бинарных сплавов циркония с ниобием и танталом.

Описано отделение 1 мг тантала от 2—3 мг циркония экстракцией гексоном (4-метил-2-пентаном) из смешанного раствора 6 M  $H_2SO_4$  и 0,4 M HF [1485, 1486]. Для отделения ниобия и тантала от циркония может быть использована экстракция ниобия и тантала диизопропилкетонем из концентрированных растворов HF; в водной фазе кроме циркония остаются олово, кремневая кислота, титан и магний [1419].

Гибало и др. [164, 166] разработали экстракционный метод отделения ниобия от циркония при помощи пирролидиндитиокарбамината аммония. Экстракцию проводят из растворов 9 N HCl.

Смесь окислов переводят в раствор сплавлением с 10-кратным количеством пиросульфата калия, плав растворяют в 2%-ном растворе винной кислоты и приливают конц. HCl, доводя ее концентрацию до 9 N. Затем прибавляют 20-кратный избыток сухого реагента (или водный раствор), хорошо перемешивают и спустя 20—30 мин. встряхивают в течение 20—30 мин. с равным объемом хлороформа. Для количественного отделения ниобия экстракцию необходимо повторить 3 раза.

В литературе описан метод отделения ниобия от циркония и урана экстракцией диэтилдитиокарбаминатов ниобия и урана четыреххлористым углеродом при pH 4—5 в присутствии салициловой кислоты [654].

### Отделение радиоизотопов ниобия и тантала от циркония и гафния

**Осаждение в виде фтороцирконата бария.** Описано [1554] отделение  $Zr^{95}$  от  $Nb^{95}$  осаждением его в виде фтороцирконата бария на коллекторе (фтороалюминат бария).

К раствору, содержащему разделяемые элементы, приливают 2 мл конц. HCl, 4 мл 5%-ного раствора хлорида бария, 8 мл 5 N HF и 10 мг алюминия (в виде растворимой соли). Цирконий соосаждается вместе с фтороалюминатом бария. Осадок отделяют центрифугированием, растворяют в 1 мл насыщенного раствора борной кислоты и 2 мл конц. HCl и проводят повторное осаждение. Выпавший осадок растворяют в смеси соляной и борной кислот; полученный раствор  $Zr^{95}$  не содержит  $Nb^{95}$ .

**Соосаждение с двуокисью марганца.** К раствору  $Zr^{95}$  и  $Nb^{95}$  в 10 N  $HNO_3$  прибавляют двуокись марганца и энергично встряхивают 5 мин. Ниобий сорбируется на  $MnO_2$ , осадок отделяют центрифугированием и сорбцию повторяют несколько раз со свежими порциями двуокиси марганца [446, 929].

**Адсорбция на стекле.** Ратнер [589] предложил метод очистки  $Zr^{95}$  от  $Nb^{95}$  путем адсорбции ниобия на стекле. При этом анализируемый раствор, содержащий 10 N  $HNO_3$ , пропускают последовательно через несколько пористых стеклянных фильтров.

Nb<sup>95</sup> полностью адсорбируется на поверхности стекла, а цирконий остается в растворе.

Вдовенко с сотр. [137] предложили метод непрерывной очистки Zr<sup>95</sup> от Nb<sup>95</sup>. В раствор Zr<sup>95</sup> в 10 N HNO<sub>3</sub>, содержащий Nb<sup>95</sup>, вносят стеклянную вату. Через двое суток примесь Nb<sup>95</sup> в растворе составила 0,05% (определено по  $\gamma$ -активности).

**Ионообменная хроматография.** В качестве сорбента использован катионит дауэкс-50  $\times$  8 в H<sup>+</sup>-форме. Ниобий и цирконий сорбируют из раствора 0,1 N HCl. Ниобий десорбируют смесью 3%-ной перекиси водорода и 0,1 N HCl, цирконий — 0,5%-ным раствором щавелевой кислоты [772, 1334, 1337, 1384, 1523].

Описан простой метод разделения ниобия, циркония и тория [1207, 1208] из сернокислых растворов на анионите мукион PA. Разделение ниобия и циркония осуществляют двумя способами: сначала вымывают цирконий 1,2 M раствором HCl, а затем ниобий 4 M раствором HCl или после удаления тория колонку промывают 0,2 M раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, при этом сначала вымывается цирконий, а затем ниобий.

В радиоактивном тантале-182, который применяется как индикатор, возможно присутствие радиоактивного изотопа Hf<sup>181</sup>. Руденко и Калинкина [535] разработали хроматографический метод разделения этих изотопов на анионите 2H-2Ф в Cl<sup>-</sup>-форме. Хроматографическую колонку заполняли анионитом (высота слоя 100 см), промывали смесью 9 M HCl и 0,5 M HF. В колонку вносили анионит, на котором предварительно были сорбированы Ta<sup>182</sup> и Hf<sup>181</sup> из растворов вышеуказанной смеси кислот. Десорбцию проводили тем же раствором кислот. Скорость вытекания раствора 0,06 мл/мин. Сначала десорбируется гафний, а затем тантал.

Описанным методом можно разделить смесь, состоящую из 150 мкг Hf<sup>181</sup> и 20 мкг Ta<sup>182</sup>, за 40—45 час.

**Распределительная хроматография.** Описано отделение циркония от ниобия методом распределительной хроматографии с обращенными фазами [563]. В качестве неподвижной фазы использован три-н. бутилфосфат, нанесенный на гидрофобизированный силикагель.

Перед пропуском анализируемого раствора в колонку диаметром 0,5 см вводят 0,5 г силикагеля и 0,3 мл раствора трибутилфосфата, насыщенного азотной кислотой. Заполненную колонку промывают азотной кислотой, насыщенной трибутилфосфатом, до удаления воздуха, а затем вводят 0,05—0,1 мл анализируемого раствора. Колонку промывают 4,6 M раствором HNO<sub>3</sub>, насыщенным трибутилфосфатом. Сначала вымывается ниобий, а затем цирконий. Радиохимическая чистота составляет 98%. Четкость разделения повышается при промывании колонки 4,6 M раствором HNO<sub>3</sub>, содержащим 0,1—0,3% перекиси водорода.

**Экстракционные методы.** Удовлетворительное разделение  $Zr^{95}$  и  $Nb^{95}$  достигается экстракцией циркония теноилтрифтор-ацетоном (ТТА) [977, 979, 1210, 1281, 1353, 1605]. Метод основан на образовании устойчивого внутрикомплексного соединения циркония (IV) с ТТА, которое экстрагируется ксилолом из сильнокислых растворов. Количественно цирконий экстрагируется 0,5 М раствором ТТА в ксилоле из 1,3—12,5 N  $HNO_3$  или 1,7—6,9 N  $HCl$ . При экстракции циркония из 2 N  $HNO_3$  или 2 N  $HCl$  в органическую фазу переходит 2% ниобия. Экстракция ниобия практически не наблюдается в присутствии 0,9% перекиси водорода или 1,25 М солянокислого гидроксиламина.

Микроколичества ниобия и циркония разделяют экстракцией циркония из растворов, содержащих 1 М  $HNO_3$  и 0,004 М щавелевую кислоты, равным объемом смеси растворов 0,05 М ди-н.бутилфосфорной кислоты и 0,0003 М моно-н.бутилфосфорной кислоты в ди-н.бутиловом эфире. При встряхивании в течение 5 мин. экстрагируется 99% циркония и 1% ниобия; с повышением концентрации реактивов экстракция ниобия возрастает до 98% и резко уменьшается при прибавлении к водной фазе перекиси водорода [216, 1341, 1354, 1506]. Ниобий реэкстрагируют 4 М раствором  $HF$ .

Ниобий в значительной степени (около 60%) экстрагируется этилацетатом, содержащим 0,01 М  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола, из 1—8 N  $HCl$ ; цирконий при этом остается в водной фазе [186, 1340, 1506].

Разделение индикаторных количеств  $Zr^{95}$  и  $Nb^{95}$  достигают экстракцией 0,005 М раствором три-н.бутилфосфиноксидом в четыреххлористом углероде [1467]. Цирконий экстрагируется равным объемом раствора реагента из 2 М  $HNO_3$ ; таким путем отделяется 95% циркония от ниобия.

Для определения  $Zr^{95}$  и  $Nb^{95}$  при совместном присутствии применяют  $\gamma$ -спектрометр с жидким сцинтиллятором [1119].

Радиоактивные изотопы ниобия выделяют путем осаждения ниобиевой кислоты из щавелевокислых растворов с последующей радиохимической очисткой экстракцией трибутилфосфатом и сорбцией на анионитах [113, 353, 560, 772, 1218, 1498].

Тантал отделяют от циркония экстракцией циклогексаном из 2—4 М  $H_2SO_4$ , содержащей 1—1,5 мл конц.  $HF$  на 100 мл раствора. Количественное извлечение тантала происходит при 3-кратной экстракции равным объемом растворителя.

Малые количества тантала успешно отделяются от циркония экстракцией соединения тантала с хлоридом тетрафениларсония дихлорэтаном или хлороформом [31].

## Отделение ниобия и тантала от вольфрама

### Осаждение неорганическими и органическими реагентами

Небольшие количества вольфрама (до 2%) отделяют от ниобия и тантала осаждением последних таннином из оксалатного раствора при pH 4,5 в присутствии комплексона III [56, 857] или обработкой свежесажженной вольфрамовой, ниобиевой и танталовой кислот небольшим избытком раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  в присутствии железа (III) при нагревании [665, 669, 815]. При больших содержаниях вольфрама основную массу его отделяют осаждением раствором едкого натра при pH 12 с последующим промыванием осадка гидроокисей ниобия и тантала раствором хлорида аммония [56, 1226].

Отделение больших количеств вольфрама достигается также сплавлением со щелочами. Метод сплавления с едким натром основывается на образовании труднорастворимых ниобата и танталата натрия в концентрированном растворе едкого натра; вольфрамат натрия — хорошо растворимое соединение [647, 1086].

**Магнезиальный метод.** Чаще всего для отделения вольфрама от ниобия и тантала применяют магнезиальный метод [56, 126, 175, 693, 1086, 1373]. В зависимости от содержания вольфрама применяют два варианта магнезиального метода, предложенного Шеллером [693], или несколько видоизмененный вариант Голубцовой [см. 56, 180, 181].

Преобладают ниобий и тантал [56, 693]. Смесь окислов (0,2—0,5 г) переводят в раствор сплавлением с 4—6 г карбоната калия в платиновом тигле. Плав растворяют в 100—200 мл горячей воды, раствор нагревают до кипения и Nb и Ta осаждают, приливая по каплям 25—40 мл раствора, содержащего 4 г сульфата магния ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), 8 г хлорида аммония и несколько капель конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$  в 100 мл воды.

Выпавший осадок ниобата и танталата магния выдерживают на водяной бане в течение 10—15 мин., после чего отфильтровывают и промывают 2%-ным раствором хлорида аммония. Осадок с фильтра смывают в стакан и обрабатывают разбавленной соляной кислотой; после кипячения добавляют 5 г хлорида аммония, 5 г ацетата аммония и раствор таннина (0,5—1 г таннина). К осадку прибавляют немного бумажной массы, отфильтровывают и промывают его 2%-ным раствором нитрата аммония, содержащим немного таннина, озоляют и прокаливают.

Если в анализируемой смеси содержится 0,02 г  $\text{WO}_3$ , то разделение необходимо повторить. Вольфрам осаждают из фильтра смесь таннина и цинхонина или  $\beta$ -нафтохинолина. Осадок окиси вольфрама может содержать небольшие количества ниобия, если последнего содержится в анализируемой пробе больше, чем тантала.

Очистка окиси вольфрама может быть проведена по методике, описанной ниже.

Преобладает вольфрам. Смесь окислов сплавляют с 0,2—0,5 г едкого натра в никелевом тигле до образования прозрачного плава. Плав растворяют в небольшом количестве теплого полунасыщенного раствора хлорида натрия, раствор переносят в стакан и оставляют на холоду на 2 часа, при этом выпадает хлопьевидный осадок ниобата (танталата) магния. Осадок отфильтровывают через фильтр с бумажной массой, промывают полунасыщенным раствором хлорида натрия порциями по 2—3 мл, переносят фильтр с осадком в стакан, обрабатывают разбавленной соляной кислотой, а затем небольшим количеством  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Осадок отфильтровывают, промывают 2%-ным раствором хлорида аммония, прокаливают и взвешивают. Вольфрам выделяют из фильтрата, как описано выше.

Метод Голубцовой [180, 181] заключается в следующем.

Смесь окислов сплавляют с 5 г карбоната калия и натрия, плав растворяют в воде при нагревании, прибавляют 1 г сульфата магния, 2 г хлорида аммония, 2 мл конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 25 мл воды и нагревают на водяной бане в течение часа. Осадок ниобата магния отфильтровывают, промывают несколько раз насыщенным раствором хлорида аммония, переносят вместе с фильтром обратно в стакан. Приливают 30 мл насыщенного раствора хлорида аммония и нейтрализуют соляной кислотой до pH 5,2—5,6, прибавляют ацетат аммония и ниобий осаждают таннином или пирогаллолом. Вольфрам выделяют из фильтрата при pH 5,5—6  $\beta$ -нафтохинолином, пирамидоном или 6-толуинальдином.

Быковская [126] проверила полноту осаждения ниобия магnezиальным методом и установила, что в растворе остается 7—17% ниобия.

**Осаждение аммиаком в присутствии комплексона III.** Метод заключается в следующем [1641].

Смесь окислов сплавляют с 6 г пиросульфата калия при  $800^\circ\text{C}$ , плав растворяют при нагревании в 10—15 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), прибавляют 100 мл 1%-ного раствора комплексона III, нейтрализуют конц. раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ , прибавляют еще 2 мл и кипятят 2 мин. Спустя 30 мин. осадок отфильтровывают и промывают раствором (содержащим 0,5 г комплексона III, 10 г нитрата аммония в 1 л), нейтрализованным по фенолфталеину. Фильтр с осадком обугливают, прокаливают и проводят переосаждение ниобия и тантала.

При отделении ниобия и тантала от вольфрама происходит также отделение от титана.

Малые количества ниобия и тантала могут быть выделены на двуокиси марганца [207, 209] и таким путем отделены от W, Mo, Zr, Cr и Fe.

При анализе объектов, содержащих небольшие количества Nb, Ta, Fe, Mo, Cr, Sn, можно отделить вольфрам при помощи три-н.бутиламина [1191].

Из слабоаммиачных растворов, содержащих Nb, Ta, Ti, W, в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  при нагревании до  $70^\circ\text{C}$  в течение нескольких часов происходит медленное осаждение Nb, Ta и Ti (гомогенное осаждение); вольфрам остается в растворе [1531, 1661]. Большие количества вольфрама могут быть отделены от ниобия купфероном. Метод основан на осаждении ниобия купфероном

в солянокислой среде в присутствии щавелевой или винной кислот [512].

Смесь окислов сплавляют с 1—2 г пиросульфата калия, плав растворяют в 10—20 мл 4%-ного раствора щавелевой кислоты или в 10%-ном растворе винной кислоты, раствор разбавляют водой до 100—150 мл, подкисляют 5 каплями конц. HCl и приливают по каплям при непрерывном перемешивании 10—20 мл 3%-ного водного раствора купферона. К выпавшему осадку купфероната ниобия прибавляют немного бумажной массы и перемешивают до полной коагуляции. Осадок отфильтровывают, промывают 5—6 раз холодной водой, содержащей 20 мл 3%-ного раствора купферона и 1 мл конц. HCl в 1 л, озоляют, прокаливают до пятиокиси и взвешивают.

При помощи радиоактивного изотопа  $W^{185}$  установлено [512], что соосаждение вольфрама зависит от количества осадка купфероната ниобия. При осаждении 5—10 мг ниобия в присутствии 100 мг вольфрама соосаждение последнего не происходит. Захват вольфрама осадком начинается при содержании ниобия в смеси  $> 30\%$ . В этом случае проводят повторное разделение.

Осаждение ниобия купфероном в сернокислой среде в присутствии фторида натрия не происходит количественно [116, 512].

#### Экстракционные методы отделения ниобия и тантала от вольфрама

Разработан метод отделения ниобия от вольфрама, основанный на экстракции 8-оксихинолината ниобия хлороформом из виннокислых растворов при pH 8,5—9 [20]. Вольфрам при этом остается в водной фазе.

Смесь окислов сплавляют с 8—10-кратным количеством пиросульфата калия, плав растворяют в 2,5%-ном растворе винной кислоты или виннокислого аммония, прибавляют по каплям раствор  $NH_4OH$  (1:10) до щелочной реакции (pH 8,5—9), приливают равный объем 4%-ного раствора 8-оксихинолина в хлороформе и встряхивают в течение 3—5 мин. Для количественного отделения ниобия необходимо провести две экстракции.

В слабокислой среде при pH 4,5—5 ниобий можно отделить экстракцией хлороформом пирролидиндитиокарбамината ниобия, вольфрам при этом остается в растворе.

Отделение тантала от вольфрама проводят экстракцией диизопропилкетонем или метилизобутилкетонем из растворов, содержащих 0,4 M HCl и 6 M  $H_2SO_4$  [725]. Оба элемента могут быть отделены от вольфрама экстракцией изобутилкетонем из кислых растворов [1195].

В работах [1086, 1470] описан метод отделения ниобия и тантала от вольфрама, основанный на экстракции роданидных комплексов элементов этилацетатом с последующей реэкстракцией вольфрама из органической фазы щелочным раствором этилацетата. Небольшие количества тантала (1 мг) отделяются от 2—3 мг вольфрама экстракцией гексоном из смешанных растворов 6 M  $H_2SO_4$  и 0,4 M HF [1485].

Томичек и Спурни [1456] и Шефер с сотр. [1351] отделили и определили вольфрам в смеси окислов ниобия и тантала нагреванием их с четыреххлористым углеродом. При 350°С все три элемента образуют хлориды. Красное соединение  $WOCl_4$ , экстрагируется четыреххлористым углеродом и таким путем отделяется от ниобия и тантала. Вольфрам определяют по интенсивности фиолетового окрашивания органической фазы.

### Хроматографические методы отделения ниобия и тантала от вольфрама

Анионообменный метод основан на сорбции смеси ниобия, тантала, вольфрама и других элементов анионитом дауэкс-1  $\times$  8 и последовательном элюировании разделяемых элементов раствором, содержащим  $HCl$  и различные комплексообразующие вещества [739, 1163] (см. стр. 187).

Ниобий отделяют от вольфрама, используя свойство гекса-ниобатов щелочных металлов сорбироваться на окиси алюминия из щелочных растворов. Вольфрам при этом не сорбируется и проходит в фильтрат [647]. Извлечение ниобия из колонки проводят растворами щавелевой кислоты, перекиси водорода и других комплексообразующих веществ.

### Отделение ниобия и тантала от молибдена

#### Осаждение неорганическими и органическими реагентами

Ниобий и тантал отделяют от молибдена (VI) двойным переосаждением гидроокисей ниобия и тантала аммиаком [118, 1086, 1194, 1419] или осаждением сульфида молибдена сероводородом из виннокислого или лимоннокислого раствора [1086, 1183].

Хорошие результаты получаются при однократном осаждении ниобия и тантала аммиаком с последующим переосаждением гидроокисей ниобия и тантала сернистой кислотой [798, 1086].

Навеску 50 мг окислов растворяют в 40 мл  $HCl$  (пл. 1,18); если навеска не растворяется, то приливают необходимое количество  $HNO_3$  (пл. 1,42). Раствор разбавляют до 100 мл, нейтрализуют конц.  $NH_4OH$  и прибавляют еще 10 мл, вносят немного бумажной массы, нагревают в течение часа на плитке и фильтруют через фильтр, содержащий бумажную массу. Осадок промывают смесью 5%-ного раствора хлорида аммония и 1%-ного раствора  $NH_4OH$  (пл. 0,88).

Для отделения  $Mo$  фильтр вместе с осадком переносят в стакан, прибавляют 100 мл  $HCl$  (пл. 1,19) и 25 мл насыщенного раствора сернистой кислоты, кипятят 2—3 мин., выдерживают в теплом месте 10—15 мин., затем жидкость фильтруют и осадок промывают раствором  $HCl$  (1:49). Фильтр с осадком озонуют и прокаливают при 1000°С.

К охлажденному осадку приливают смесь  $H_2SO_4$  и  $HF$ , выпаривают до суха, прокаливают и взвешивают сумму пятиокисей ниобия и тантала.

При осаждении молибдена (VI) сероводородом поступают следующим образом.

Навеску окислов сплавляют с бисульфатом калия, плав растворяют в 30 мл 10%-ного раствора винной кислоты и разбавляют водой до 300 мл. Затем прибавляют  $\text{NH}_4\text{OH}$  до щелочной реакции, нагревают почти до кипения и пропускают сероводород в течение 15 мин., затем подкисляют серной кислотой и пропускают еще 5 мин. сероводород при  $80^\circ\text{C}$ . Выпавший осадок сульфида молибдена (VI) промывают сероводородной водой, подкисленной  $\text{HCl}$ .

Молибден определяют в виде молибдата свинца, а ниобий и тантал осаждают из раствора таннином, купфероном или другим подходящим реактивом.

Пентаоксифлаванон (дигидрокверцетин) был использован для отделения ниобия и тантала от молибдена методом возникающих реактивов. В кислой среде этот реактив не взаимодействует с ниобием и танталом, но при кипячении раствора на воздухе окисляется до 3,3',4',5,7-пентаоксифлавона, который осаждают только ниобий и тантал; молибден остается в растворе [823].

Малые количества ниобия и тантала отделяют от молибдена соосаждением на двуокиси марганца [207].

Предложен метод отделения ниобия от молибдена, основанный на осаждении ниобия купфероном из виннокислых растворов при  $\text{pH}$  4,6 [696].

К раствору, содержащему смесь ниобия и молибдена (4—17 мг Nb и 107 мг Mo), приливают 20 мл 10%-ного раствора винной кислоты и разбавляют водой до 100—125 мл. Затем приливают 3—5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (пл. 1,84), нейтрализуют аммиаком в присутствии 5—6 капель индикатора бромфенолового синего до перехода желтой окраски в синюю ( $\text{pH}$  4,6), приливают 10 мл свежеприготовленного 6%-ного водного раствора купферона, после чего вносят немного бумажной массы и перемешивают до полной коагуляции осадка. Осадок отфильтровывают, промывают 5—6 раз холодной водой и прокалывают при  $1000^\circ\text{C}$  до образования пентаоксида ниобия.

Метод применялся для определения ниобия в сплавах  $\text{Si} - \text{Nb} - \text{Mo}$  и  $\text{Nb} - \text{Mo}$ .

#### Экстракционные методы отделения ниобия и тантала от молибдена

Тантал отделяют от молибдена и других элементов экстракцией гексоном из смеси 6 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,4 M  $\text{HF}$  [1485], а также экстракцией изобутилкетонем [1195].

#### Хроматографические методы отделения ниобия и тантала от молибдена

В литературе [739, 961, 1607] описаны методы разделения на анионитах сложных смесей, включающих также ниобий, тантал и молибден.

Ионообменный метод использован при анализе жаропрочного сплава, содержащего Ni, Cr, Co, Fe, Ti, W, Zr, Mo, Nb и Ta [1514, 1663].

Разделение смеси Zr, Ti, Nb, Ta, W, Mo и V проводили на анионите дауэкс-1×8 (200—400 меш) [739]. Высота колонки 15 см, диаметр 1,8 см.

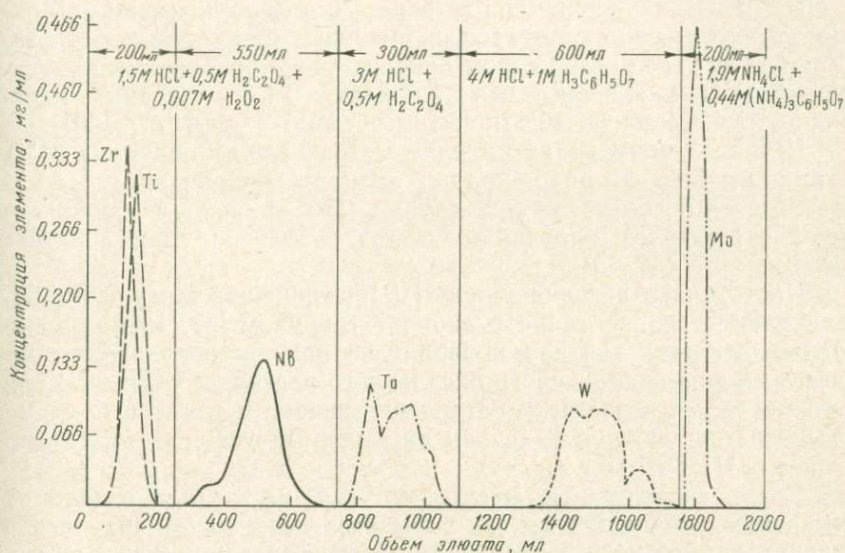


Рис. 46. Хроматографическое разделение Zr, Ti, Nb, Ta, W, Mo на анионите дауэкс-1×8 (200—400 меш) [739]

Исследуемый раствор содержал 20 мг каждого элемента в 30—100 мл 0,25 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Размеры колонки 15×1,8 см

Навески 0,3349 г  $\text{TiO}_2$ , 0,2522 г  $\text{WO}_3$ , 0,3016 г  $\text{MoO}_3$ , 0,2702 г  $\text{ZrO}_2$ , 0,02000 г Nb и Ta (металл переводили предварительно в пентоксики прокаливанием) и  $\text{V}_2\text{O}_5$  сплавлили с 8 г бисульфата калия, растворяли в 100 мл 0,5 М раствора щавелевой кислоты и разбавляли водой до 200 мл. Далее 30—100 мл раствора, содержащего указанные выше элементы (1 мг/мл), пропускали через хроматографическую колонку и промывали 200 мл смеси 1,5 М  $\text{HCl}$ , 0,5 М щавелевой кислоты и 0,007 М перекиси водорода. В элюат переходят титан, цирконий и ванадий. При дальнейшем элюировании тем же раствором (550 мл) вымывается ниобий.

Тантал элюировали 300 мл смешанного раствора 3 М  $\text{HCl}$  и 0,5 М щавелевой кислоты, вольфрам — 600 мл смеси 4 М  $\text{HCl}$  и 0,1 М лимонной кислоты и последним вымывали молибден 200 мл смеси 1,9 М раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 0,44 М раствора цитрата аммония.

На рис. 46 приведены хроматограммы, полученные при содержании 20 мг каждого элемента в смеси.

## Отделение ниобия и тантала от урана

### Осаждение неорганическими и органическими реагентами

Многие методы отделения урана основаны на различии свойств этого элемента в разных валентных состояниях. Так, например, уран (VI) в отличие от урана (IV) не осаждается купфероном из сильнокислых растворов, что дает возможность отделять его от ряда элементов, в том числе от ниобия и тантала. Уран (IV) перед осаждением окисляют перманганатом калия до урана (VI), ниобий и тантал осаждают 6%-ным водным раствором купферона из 10%-ной (по объему)  $H_2SO_4$  [57, 1201].

Широкое применение находит метод осаждения урана (IV) в виде двойных фторидов урана и аммония или щелочных металлов. Метод позволяет отделять уран (IV) от больших количеств ниобия (тантала) и других элементов, образующих растворимые фториды [57, 452, 651].

Часто для отделения урана (VI) от ниобия, тантала и других элементов последние осаждают таннином [57, 1379]. Осаждение ниобия и тантала проводят из полунасыщенного хлоридом аммония слабокислого оксалатного раствора; уран (VI) при этом остается в растворе. Отделение ниобия и тантала от урана достигается также осаждением их таннином в присутствии комплекса III [857].

Четырехвалентный уран количественно может быть отделен от умеренных количеств других элементов осаждением щавелевой кислотой. Ниобий в зависимости от его содержания также может частично осаждаться с оксалатом урана (IV).

Удовлетворительное отделение ниобия и тантала от урана достигается при помощи фениларсоновой кислоты [46].

### Экстракционные методы отделения ниобия и тантала от урана

**Экстракция в виде внутрикомплексных соединений.** Мильнер и Вуд [1201, см. также 1086] при анализе бинарных сплавов U—Nb отделяли ниобий экстракцией его в виде купфероната хлороформом, тантал при этом не отделялся количественно. Однако в присутствии небольших количеств фтористоводородной кислоты (на 110—115 мл раствора добавляли 2 мл конц. HF, 4 мл конц.  $H_2SO_4$ , 4 г  $(NH_4)_2CO_3$  и 0,6—0,9 г купферона) купферонаты обоих элементов экстрагируются количественно.

Разработан [167, 197] метод разделения ниобия и урана, основанный на экстракции хлороформом пирролидиндитиокарбамината ниобия из 9 N HCl. Уран также образует с этим реагентом внутрикомплексное соединение, растворимое в хлороформе, но только в слабокислой среде при pH 3—6,5.

Смесь окислов 10—20 мг сплавляют с 10—12-кратным количеством пиросульфата калия, плав растворяют в винной кислоте, раствор разбавляют с таким расчетом, чтобы концентрация винной кислоты составляла 2%, а концентрация окислов 1 мг/мл. Затем приливают конц. HCl до 9*N*, прибавляют 20-кратный избыток сухого реактива, равный объем хлороформа и встряхивают в течение 2—3 мин. Для количественного отделения ниобия экстракцию необходимо повторить 3 раза. Из органической фазы ниобий экстрагируют смесью равных объемов HNO<sub>3</sub> (1:1) и 3%-ной перекиси водорода.

**Экстракция фторидных комплексов.** Ниобий и тантал, как уже отмечалось, количественно экстрагируются метилэтилкетонном, изобутилметилкетонном и диизобутилкетонном смешанных растворов HF и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; уран указанными растворителями не экстрагируется.

### Хроматографические методы отделения ниобия и тантала от урана

В литературе [390, 804] описан метод отделения урана от большого числа элементов, в том числе от ниобия и тантала, методом распределительной хроматографии на целлюлозе и силикагеле из раствора, содержащего 25% (по объему) HNO<sub>3</sub>. В качестве подвижного растворителя используют диэтиловый эфир, насыщенный азотной кислотой. Анализируемым раствором пропитывают сухую специально приготовленную бумажную массу, которую затем переносят в стеклянную колонку диаметром 20 мм. Через колонку пропускают порциями по 10 мл диэтиловый эфир, содержащий 5% HNO<sub>3</sub>, со скоростью 1,5 мл/см<sup>2</sup>мин. Уранилнитрат переходит в фильтрат, все остальные элементы остаются на колонке.

Ниобий отделяют от урана при помощи жидкой ионообменной смолы [4%-ный (по объему) раствор амберлита LA1 в хлороформе] [1667]. При экстракции из 1—8%-ного раствора H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> извлекается 93% ниобия.

### Отделение ниобия и тантала от тория

#### Осаждение неорганическими и органическими реагентами

Наиболее простым методом является осаждение тория в виде труднорастворимого оксалата Th(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Вместе с оксалатом тория в осадок выпадают оксалаты редкоземельных элементов.

Метод основан на сплавлении смеси окислов ниобия, тантала и тория с пиросульфатом натрия и выщелачивании плава 2—5%-ным раствором щавелевой кислоты [543, 1271, 1376]. Этим методом удовлетворительно отделяются малые количества (сотые доли грамма) ниобия и тантала [1376]. Осаждение тория

щавелевой кислотой из виннокислых растворов приводит к осаждению ниобия и тантала [543].

Большие количества тория отделяют от больших количеств ниобия и тантала осаждением его в виде фторида, трудно растворимого в разбавленных минеральных кислотах [1376, 1399].

Торий может быть отделен от ниобия и тантала из сернокислого раствора осаждением перекисью водорода и аммиаком [543, 1385].

При анализе минералов (эвксенита, полнкраза, самарскита и др.) часто отделяют ниобий и тантал от тория методом гидролиза. Для этого анализируемую пробу сплавляют с пиросульфатом натрия и плав выщелачивают водой. Гидролиз ниобиевой кислоты в отсутствие тантала происходит не полностью. Осадок гидроокисей ниобия и тантала промывают смесью серной и сернистой кислот.

Небольшие количества тория от больших количеств ниобия и тантала отделяют методом виннокислого гидролиза.

#### Хроматографические методы отделения ниобия и тантала от тория

Мольнар и Тот [1207, 1208] разработали хроматографический метод разделения ниобия, тория и циркония на сильноосновном анионите мукион РА из сернокислых растворов.

Анализируемый раствор (0,1—0,2 мл), содержащий 1 М сульфата натрия и 0,03 М  $H_2SO_4$ , вводят в колонку высотой 7,6 см и диаметром 0,8 см, наполненную анионитом, и промывают раствором того же состава со скоростью 0,22 мл/см<sup>2</sup>·мин. Торий количественно извлекается 120 мл элюента. Разделения ниобия и циркония осуществляют двумя путями: сначала вымывают цирконий 1,2 М раствором HCl, а затем 4 М раствором HCl — ниобий. Во втором случае смесь циркония, ниобия и тория вводят в колонку высотой 18 см и после удаления тория проводят элюирование 0,2 М раствором  $H_2SO_4$ . Первым вымывается цирконий, а затем ниобий.

#### Отделение ниобия и тантала от ванадия

Шеллер и Вебб [1381] разработали метод отделения ниобия и тантала от ванадия осаждением таннином из тартратных слабых кислотных растворов в присутствии ацетата аммония.

Смесь окислов сплавляют с бисульфатом калия, плав растворяют в винной кислоте. Основную массу ниобия и тантала выделяют гидролизом. Оставшееся небольшое количество ниобия и тантала в растворе осаждают вместе с ванадием из щелочного раствора таннином в присутствии ацетата аммония. Осадок промывают, прокаливают и сплавляют с бисульфатом калия. Плав обрабатывают теплым 1%-ным раствором таннина в 2,5%-ной  $H_2SO_4$ . Смесь нагревают на водяной бане в течение часа, прибавив 1—2 капли раст-

вора цинхонина, охлаждают и спустя час фильтруют. Осадок промывают насыщенным раствором хлорида аммония, присоединяют к основной массе гидроокисей ниобия и тантала, выделенных гидролизом, и прокалывают до пятоокисей.

Фильтрат нейтрализуют аммиаком, прибавляют ацетат аммония, нагревают до кипения и осаждают ванадий таннином.

Ванадий удовлетворительно отделяют от ниобия и тантала осаждением из щелочных растворов в виде ванадата аммония, трудно растворимого в концентрированном растворе хлорида аммония [1294].

Небольшие количества ниобия при анализе ванадиевых руд отделяют соосаждением ниобия с гидроокисью железа. Заслуживает внимания метод отделения ванадия от ниобия и тантала осаждением последних фениларсоновой кислотой, предложенный Алимариным и Фрид [46] (см. стр. 55).

В работах [413, 739, 1672] описано хроматографическое разделение ниобия, тантала и ванадия методом бумажной хроматографии и ионообменным методом (см. рис. 42 и 46).

### Отделение ниобия и тантала от протактиния

**Экстракционные методы.** Исследования, проведенные Муром [1209], а затем Касеем и Маддоком [816], по экстракции ниобия и протактиния различными органическими растворителями из солянокислых, фтористоводороднокислых и сернокислых растворов показали, что ниобий экстрагируется на 98% из смешанных растворов 6 M  $H_2SO_4$  и 6 M HF диизобутилкарбинолом за одну экстракцию в течение 1 мин.; протактиний остается в водной фазе.

**Хроматографические методы.** Краус и Мур [1091] и Келлер [1676] предложили два варианта разделения указанных элементов при помощи анионита дауэкс-1 в  $Cl^-$ -форме. Первый метод заключается в следующем [1091].

Через колонку анионита длиной 12,5 см и диаметром 0,0226 см пропускают раствор ниобия, тантала и протактиния в 9N HCl со скоростью 0,3 мл/мин·см<sup>2</sup> и промывают смесью 9M HCl и 0,5M HF. Вымывание элементов происходит в следующей последовательности: протактиний, ниобий, тантал.

Разделение по методу Келлера проводят следующим образом.

Через колонку анионита длиной 6 см и диаметром 0,3 см анализируемый раствор пропускают со скоростью 0,3 мл/мин·см<sup>2</sup>. Протактиний и цирконий вымывают смесью 9M HCl и 0,5M HF, ниобий элюируют смесью 9M HCl и 0,18M HF, тантал — смесью 4M раствора фторида аммония и 1M HF.

Объем элюента и форма выходных кривых приведены на рис. 47, а и б.

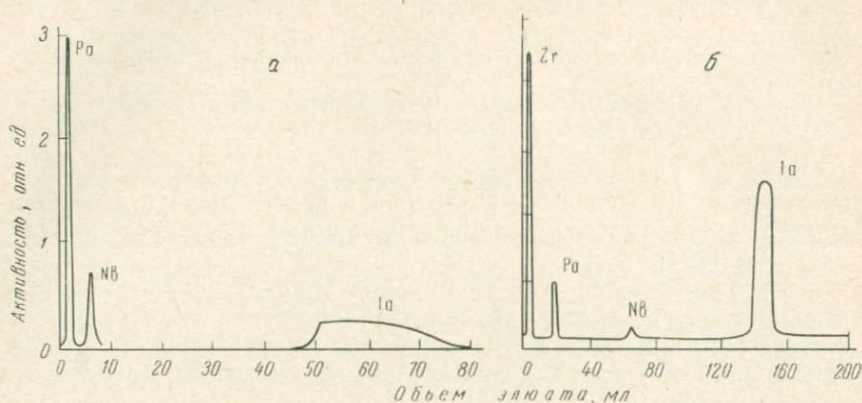


Рис. 47. Хроматографическое разделение Pa, Nb и Ta (а) и Zr, Pa, Nb, Ta (б) на анионите дауэкс-1 из 9 N HCl [1091]

а — размеры колонки 12,5×0,026 см. Элюент — раствор 9 N HCl и 0,5 M HF. б — размеры колонки 6×0,3 см. Элюент — раствор 9 N HCl и 0,5 M HF для Pa и Zr; раствор 9 M HCl и 0,18 M HF для Nb; раствор 4 M HF и 1 M NH<sub>4</sub>F для Ta

Тантал и протактиний разделяют на амберлите IR-4В (колонка длиной 30 см и диаметром 0,65 см) из растворов лимонной кислоты [1524]. Протактиний элюируют 6,5 M раствором HF, нейтрализованным аммиаком до рН 3.

### Отделение ниобия и тантала от железа

#### Осаждение неорганическими и органическими реагентами.

Кроме описанных выше методов отделения ниобия и тантала от железа гидролитическим осаждением, а также осаждением сернистым аммонием, танином в слабокислой оксалатной или солянокислой среде и фениларсоновой кислотой (см. стр. 171—173), заслуживают внимания методы отделения небольших количеств ниобия купфероном [849] после восстановления железа (III) до железа (II) и метод выделения железа на ртутном катоде [193].

Хиски и Бетик [1012] изучили возможность отделения железа и марганца от ниобия и тантала в присутствии смеси комплексообразующих веществ — комплексона III и двух производных иминодиуксусной кислоты (хель-242 и хель-153) из растворов, содержащих карбонат гуанидиния при рН ~ 12. Эффективное разделение достигается независимо от количества ниобия и тантала и от содержания железа и марганца (в пределах 0—100%) при применении смеси 35 мл 5%-ного раствора комплексона III, 20 мл 5%-ного раствора хель-153 и 1 мл 43%-ного раствора хель-242 на 250 мл анализируемого раствора.

**Экстракционные методы.** Пирролидиндитиокарбаминаты ниобия и железа экстрагируются хлороформом в кислой среде

[167]. Однако в щелочной среде при pH 9 экстрагируется только соединение железа. На этом основан метод разделения ниобия и железа; тантал не реагирует с пирролидиндитиокарбаминатом аммония и может быть отделен от железа как в кислой, так и в щелочной среде.

Смесь окислов сплавляют с пиросульфатом калия, плав растворяют в 2%-ном растворе винной кислоты, подщелачивают раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1:2) до pH 8,8—9, прибавляют 20-кратный избыток сухого реагента (или раствор) и спустя 20—30 мин. встряхивают в течение 3 мин. с равным объемом хлороформа; отделив органическую фазу, экстракцию повторяют.

Ниобий от железа отделяют экстракцией 0,5 M раствором ТТА в ксилоле из азотнокислого раствора в присутствии перекиси водорода [1214].

**Хроматографические методы.** Разработан ионнообменный метод отделения ниобия и тантала на катионите КУ-2 из тартратных растворов, содержащих  $\text{HCl}$  [29].

Смесь окислов сплавляют с 10-кратным количеством пиросульфата калия при 700—800° С, плав растворяют в 2%-ном растворе винной кислоты. Хроматографическую колонку заполняют катионитом в  $\text{H}^+$ -форме (высота колонки 25 см, диаметр 7,3 мм) и промывают смесью 0,15 M  $\text{HCl}$  и 2%-ного раствора винной кислоты. Анализируемый раствор подкисляют соляной кислотой до 0,15 N и пропускают через колонку со скоростью 1 мл/мин, колонку промывают смесью 0,15 M  $\text{HCl}$  и 2%-ного раствора винной кислоты до полного извлечения ниобия и тантала (50—60 мл). Железо элюируют смесью 2 M  $\text{HCl}$  и 2%-ного раствора винной кислоты.

Удовлетворительное отделение железа от ниобия и тантала происходит при соотношениях  $\text{Me}_2\text{O}_5 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1000 : 1$  и  $1 : 100$ . В этих же условиях количественно отделяется титан от ниобия и тантала.

В работе [961] описан метод разделения ряда элементов, в том числе железа и ниобия, на анионите дауэкс-1 с использованием смесей фтористоводородной и соляной кислот.

Ватеркамп [1488] предложил метод отделения ниобия и тантала от железа, основанный на хлорировании смеси окислов при 300° С в запаянных трубках четыреххлористым углеродом. Выделившиеся пентахлориды ниобия и тантала на стенках трубки содержат лишь следы железа.

### Отделение ниобия и тантала от висмута

Висмут отделяют от ниобия и тантала осаждением сероводородом. В литературе [1513] описан метод отделения висмута от ниобия, основанный на дистилляции висмута в виде летучего бромида.

### Отделение ниобия от нептуния

Предложен ионообменный метод отделения ниобия от нептуния [1669]. Оба элемента сорбируются на анионите дауэкс-1  $\times 10$  в  $\text{Cl}^-$ -форме из растворов, содержащих фтористоводородную и

соляную кислоты, а затем последовательно вымываются растворами кислот, содержащими комплексообразующие реагенты.

Анализируемую пробу переводят обычным способом в раствор, выпаривают почти досуха, остаток растворяют в 1 мл смеси 6 М HCl и 1 М HF, содержащей Cl<sub>2</sub>, нагревают и пропускают Cl<sub>2</sub> для окисления нептуния до Np (VI). Полученный раствор вводят в колонку с сечением 0,67 см<sup>2</sup> и высотой 3 см, наполненную анионитом (400 меш) и предварительно обработанную в течение 3 мин. Cl<sub>2</sub> и 4 мл раствора 6 М HCl и 1 М HF, насыщенного Cl<sub>2</sub>. Колонку промывают 0,75 мл, а затем 4 мл того же раствора. В фильтрат переходит более 99% циркония. Для вымывания нептуния пропускают 6 мл смешанного раствора 0,5 М HCl и 1 М HF (в фильтрат переходит более 98% нептуния). Последним десорбируют ниобий 6 мл смеси 4 М HNO<sub>3</sub>, 1 М HCl и 0,2 М HF. Колонку регенерируют, пропуская 6 мл смеси 6 М HCl и 1 М HF.

### Отделение ниобия и тантала от плутония

Описан [852] метод отделения плутония (VI), плутония (IV) и урана (VI) от ниобия и циркония, основанный на сорбции указанных элементов силикагелем и последующем элюировании плутония и урана метилизобутилкетонам, насыщенным азотной кислотой.

Разделение проводят по следующей методике.

В колонку размером 8,7×0,54 см вносят смесь силикагеля, азотной кислоты и метилизобутилкетона (на 1 г силикагеля берут 0,5—1 мл 1 N HNO<sub>3</sub> и 10 мл метилизобутилкетона), затем вводят 100 мкг разделяемых радиоактивных элементов (в 1 N HNO<sub>3</sub> или в 1—10 мл метилизобутилкетона, насыщенного 2 N HNO<sub>3</sub>). В качестве подвижного растворителя для извлечения U (VI), Pu (VI) и Pu (IV) применяют HNO<sub>3</sub> или метилизобутилкетон, насыщенный 2 N HNO<sub>3</sub>.

В качестве элюента для плутония (IV) и урана (VI) при отделении от ниобия и циркония помимо метилизобутилкетона можно использовать 20%-ный раствор трибутилфосфата в керосине.

### Отделение ниобия и тантала от палладия

Разработан метод отделения палладия от ниобия, основанный на экстракции комплексного иодида палладия изобутилметилкетонам [868]. Метод применен для анализа бинарного сплава Nb — Pd.

### Отделение ниобия и тантала от алюминия

Отделение ниобия и тантала от алюминия не вызывает затруднения. Алюминий количественно отделяется гидролитическими методами [193], а также осаждением ниобия и тантала фениларсоновой кислотой [46] и таннином из слабокислой оксалатной среды в присутствии комплексона III [880, 1489] и другими реактивами.

## Отделение ниобия и тантала от хрома

Ниобий и тантал отделяют от хрома методами, описанными для отделения алюминия и железа (стр. 192). При анализе сплавов, содержащих хром, ниобий и тантал осаждают при помощи хлорной кислоты или отделяют хроматографическими методами [1514].

## Отделение ниобия и тантала от фосфора

Для отделения ниобия и тантала от небольших количеств фосфора может быть рекомендован метод Шеллера [1381].

Смесь окислов сплавляют с едким натром в никелевом тигле, плав выщелачивают полунасыщенным раствором хлорида натрия. Раствор фильтруют через фильтр, содержащий бумажную массу, осадок промывают полунасыщенным раствором хлорида натрия. К фильтрату прибавляют 0,5 г лимонной кислоты, подкисляют соляной кислотой и прибавляют избыток магnezияльной смеси, нейтрализуют аммиаком до слабощелочной реакции, затем прибавляют 10% (по объему) конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$  и оставляют стоять на ночь. Осадок отфильтровывают, промывают разбавленным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  и растворяют в  $\text{HCl}$ . К раствору прибавляют 0,2 г лимонной кислоты и повторяют осаждение, как описано выше.

Кавахата с сотр. [266] при определении фосфора в стали отделял ниобий и тантал соосаждением с вольфрамовой кислотой.

Федоров [1628, 1629] рекомендует отделить фосфор от титана, циркония и ниобия, предварительно связанных во фторидные комплексы, на коллекторе  $(\text{MnO}_2)_x(\text{Fe}_2\text{O}_3)_y(\text{H}_2)_z$  (подробнее см. на стр. 289).

## Выделение радиоизотопов ниобия из смеси продуктов деления облученного урана

Радиоактивный изотоп  $\text{Nb}^{95}$  обычно получают либо из смеси осколков деления урана, плутония и других тяжелых ядер, либо путем облучения циркония нейтронами в ядерном реакторе, или по реакциям  $dp$ ,  $dn$  и  $n\gamma$  на циклотроне. В первом случае образуется около 6% каждого изотопа с массовыми числами 95 и 97. Независимо от того, какой элемент был выбран в качестве мишени (уран, торий, плутоний, висмут), продукты деления имеют сложный и примерно одинаковый состав (около 30 элементов). Выделение ниобия из продуктов деления представляет довольно трудную задачу, которая и может быть решена несколькими методами (осаждение, экстракция, хроматография и др.).

**Осаждение на двуокиси марганца.** Ниобий без носителя выделяют из продуктов деления, содержащих также  $\text{Zr}^{95}$ , соосаждением на двуокиси марганца по следующей методике [1605].

К смеси продуктов деления добавляют в качестве носителя теллуровую кислоту  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  и дважды упаривают до минимального объема с конц.  $\text{HCl}$ . Затем приливают 3  $N$   $\text{HCl}$  и насыщенный раствор шавелевой кислоты, нагревают до кипения и пропускают сернистый газ до полной коагуляции теллура;

осадок отфильтровывают и отбрасывают. Раствор упаривают до минимального объема, добавляют 10 N HNO<sub>3</sub>, раствор соли двухвалентного марганца, небольшими порциями хлорат калия, осторожно нагревают и кипятят в течение 2—3 мин. до коагуляции двуокиси марганца. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр и растворяют в азотной кислоте, содержащей 2—3 капли 30%-ной перекиси водорода; раствор кипятят несколько минут до разложения избытка перекиси водорода. Вновь осаждают двуокись марганца добавлением хлората калия; переосаждение повторяют еще раз. Полученный осадок двуокиси марганца после двухкратного переосаждения растворяют в небольшом количестве 5 N HNO<sub>3</sub> и перекиси водорода, к раствору прибавляют соль трехвалентного железа, 2 капли бромной воды, нейтрализуют аммиаком и осаждают основной ацетат железа. Осадок растворяют и повторяют осаждение основного ацетата железа. Затем основной ацетат железа растворяют в 8 N HCl. Железо отделяют экстракцией изопропиловым эфиром. После 3—4-кратной экстракции в водной фазе остается Nb<sup>95</sup>.

Описано выделение Nb<sup>95</sup> и Zr<sup>95</sup> без носителя из облученного урана экстракцией купферонатов из растворов 6 M HCl, содержащих 0,05 N H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> [1605].

Выделение ниобия с носителем из облученного урана проводится по следующей методике [1605].

К раствору облученного урана в конц. HCl прибавляют в качестве носителя раствор ниобия в щавелевой кислоте, 1 каплю конц. HF и несколько капель конц. HNO<sub>3</sub>. Вначале отделяют мешающие элементы экстракцией диизопропилкетонем из 6 M HCl, а затем добавляют HF до 9 M и экстрагируют 3 раза ниобий диизопропилкетонем. Органическую фазу промывают смесью 6 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 9 M HF. Из органической фазы ниобий реэкстрагируют 3 раза половинным объемом воды. К водной фазе прибавляют борную кислоту и осаждают ниобиевую кислоту добавлением NH<sub>4</sub>OH. Осадок растворяют в смеси 6 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 9 M HF и повторяют экстракцию и очистку.

Ниобий и цирконий от урана и продуктов его деления можно отделить следующим способом [1605].

Основную массу урана отделяют двухкратной экстракцией этиловым эфиром. Изотопы ниобия и циркония и других элементов соосажают с гидроксидом железа; осадок промывают, растворяют и переосаждают. Промытый осадок растворяют в HCl и железо экстрагируют эфиром. Кислотность раствора, содержащего ниобий и цирконий, доводят до 0,1 N по HCl и пропускают его через колонку катионита. Десорбцию ниобия и циркония проводят 0,5%-ным раствором щавелевой кислоты.

Разделение радиоизотопов ниобия, нептуния, плутония, урана, циркония и молибдена хроматографическим методом описано в работах [1107, 1520].

---

## Глава VI

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТАХ

#### АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ, РУД И ГОРНЫХ ПОРОД

Анализ минералов и руд, содержащих ниобий и тантал, относится к наиболее сложным и трудным разделам аналитической химии. Трудности объясняются прежде всего сложностью химического состава ниобиевых и танталовых минералов. Анализ такого типа минералов требует большого числа операций разделения, что может привести к ошибкам, обусловленным механическими потерями, не говоря уже об ошибках, обусловленных близостью химических свойств ниобия, тантала и других сопутствующих элементов (особенно переходных элементов IV и VI групп таблицы Менделеева).

В отличие от большинства металлов ниобий и тантал, как уже отмечалось, в водных растворах не образуют простых растворимых соединений. В нейтральных и даже в слабокислых растворах их соединения гидролизуются с образованием полимерных коллоидных систем, обладающих большой адсорбционной способностью, что приводит к соосаждению многих сопутствующих элементов.

Особенно большие трудности встречаются при анализе ниоботанталовых минералов, содержащих Ti, Zr, W, Mo и V, которые влияют в процессе анализа на свойства ниобия и тантала.

В настоящее время существует несколько методов анализа руд, содержащих ниобий и тантал, однако часто бывает так, что даже в руках опытного химика-аналитика эти методы не дают сходящихся результатов. Сказанное можно подтвердить данными табл. 17, в которой приведены результаты анализа двух образцов концентратов тантала и ниобия, выполненных различными исследователями [726]. Обращает на себя внимание большое расхождение в результатах определения ниобия и тантала, полученных не только разными методами, но и одним и тем же

методом (четыре анализа методом Шеллера). Для образца 1 данные по пятиокиси тантала колеблются от 55,53 до 76,87%, а по пятиокиси ниобия — от 9,15 до 22,73%; значительные расхождения сохраняются и для образца 2.

Таблица 17

Результаты анализов ниоботанталовых концентратов [726]

Оксид	Содержание, %							
	Метод Шеллера				Модифицированный метод Шеллера	Метод Мариньяка	Фотометрический метод	Метод Купингема
	1-й анализ	2-й анализ	3-й анализ	4-й анализ				
Образец 1								
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	73,2	71,87	76,87	71,6	55,53	70,53	69,05	69,78
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9,48	11,2	16,26	9,4	22,73	10,41	9,15	12,62
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	82,68	83,07	83,02	—	78,06	80,94	78,20	82,40
TiO <sub>2</sub>	2,10	1,80	1,26	1,4	—	1,56	2,10	1,83
FeO	12,6	13,45	12,93	—	—	—	12,10	13,04
MnO	1,26	1,77	15,61	—	—	—	1,65	1,60
SnO <sub>2</sub>	1,38	1,31	0,94	1,2	—	—	1,46	0,94
ZrO <sub>2</sub>	—	0,40	—	—	—	—	0,19	—
WO <sub>3</sub>	—	Her	0,36	—	—	—	—	—
SiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	0,16
Образец 2								
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	52,0	50,62	37,62	52,9	42,60	54,46	52,76	52,18
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	23,0	25,53	40,82	22,2	34,84	22,73	20,90	25,66
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	78,0	76,15	78,10	—	77,44	77,19	73,66	77,84
TiO <sub>2</sub>	3,16	3,36	1,97	2,4	—	2,34	2,94	3,26
FeO	12,5	12,68	11,89	—	—	—	10,95	12,21
MnO	4,38	4,57	4,20	2,4	—	—	4,00	4,52
SnO <sub>2</sub>	2,20	1,89	1,90	—	—	—	2,16	1,76
ZrO <sub>2</sub>	—	0,42	—	2,2	—	—	0,10	—
WO <sub>3</sub>	—	Her	0,36	—	—	—	—	—
SiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	0,44

Большие расхождения наблюдаются также в определениях титана, циркония и вольфрама.

Приведенные факты говорят о несовершенстве существующих методов и необходимости разработки новых, более совершенных методов анализа этих элементов.

Наиболее перспективными методами отделения ниобия и тантала являются такие методы, как экстракционные, хроматографические, методы хлорирования, не связанные с разделением в

водных растворах, а также методы с применением реактивов, образующих с ниобием и танталом труднорастворимые кристаллические соединения стехиометрического состава.

### **Разложение ниоботанталовых минералов, руд и концентратов**

Метод разложения ниоботанталовых минералов, руд и концентратов выбирают в зависимости от природы минерала — носителя ниобия и тантала и от способа конечного определения этих элементов.

В качестве реактивов для разложения применяют фтористоводородную кислоту, смесь серной или азотной и фтористоводородной кислот, смесь сульфата аммония и серной кислоты, щелочи, карбонаты, пиросульфаты, кислые фториды щелочных металлов и перекиси. Применяют для разложения также метод хлорирования.

**Разложение фтористоводородной кислотой.** Многие минералы сравнительно легко растворяются в фтористоводородной кислоте при нагревании; колумбит и танталит трудно поддаются действию фтористоводородной кислоты. Фтористоводородная кислота чаще всего используется при разложении ниобатов и танталатов редкоземельных элементов. Этот способ разложения позволяет легко и почти полностью отделять редкоземельные элементы, обнаружить и отделить уран (IV) и уран (VI).

Все минералы и руды ниобия и тантала легко разлагаются сплавлением с бифторидом калия [921].

**Разложение сплавлением со щелочами, карбонатами щелочных металлов и перекисями.** Сплавление с КОН проводят при температуре красного каления в железных, никелевых или серебряных тиглях; сплавление с карбонатом калия — при температуре 1000—1100°С в платиновых тиглях.

Полное разложение минералов достигается в течение часа. При обработке плава водой в раствор вместе с ниобием и танталом переходят кремний, алюминий, вольфрам и другие элементы.

В случае сплавления минералов с едким натром и последующей обработки плава водой основная часть ниобия и тантала оказывается в нерастворимом остатке в виде ниобата и тантала натрия.

Для определения сульфидной серы и кремния разложение ниоботанталовых минералов целесообразно проводить сплавлением с перекисью натрия [1133].

**Разложение сплавлением с пиросульфатом калия или натрия.** Сплавлением с пиросульфатами щелочных металлов достигается разложение всех минералов, руд и концентратов ниобия и тантала, однако при этом вводятся значительные количества

щелочных металлов, которые осложняют дальнейший ход анализа. Этим недостатком отличаются и другие методы разложения сплавлением [633, 637, 638, 851]. Сплавление рекомендуют проводить с 10—15-кратным количеством пиросульфата щелочного металла при возможно низкой температуре. При сильном повышении температуры пиросульфаты, особенно пиросульфат натрия, быстро теряют  $\text{SO}_3$ , превращаются в сульфаты, расплав затвердевает и реакция разложения прекращается. В этом случае расплав охлаждают, прибавляют несколько капель концентрированной серной кислоты и повторяют сплавление.

#### **Разложение смесью сульфата аммония и серной кислоты.**

Метод очень прост по выполнению; при его помощи могут быть разложены все танталониобиевые минералы, а также переведены в раствор труднорастворимые окислы ниобия, тантала, титана, тория и других элементов. Разложение можно вести в любой посуде при невысокой температуре (нагревание на песчаной бане) смесью 5—10-кратного количества сульфата аммония и 10—15-кратного количества серной кислоты [56]. Как и при сплавлении с пиросульфатами, в этом случае образуются легко-растворимые соединения, в осадке остается кремневая кислота и труднорастворимые сульфаты свинца и бария. В отсутствие тантала сульфат аммония может быть удален полностью выпариванием досуха с серной кислотой; сухой остаток растворяется в разбавленных минеральных кислотах. Преимущество метода заключается в том, что в исследуемый объект не вводятся соли щелочных металлов.

#### **Разложение смесью фтористоводородной и других кислот.**

Этот способ разложения применяется главным образом при анализе силикатных руд. Одновременно с разложением руды происходит удаление кремневой кислоты. Фтористоводородная кислота может быть заменена фторидом аммония (0,5 г на 1 г навески); в этом случае разложение можно проводить в стеклянной или фарфоровой посуде [1509].

При анализе руд, которые плохо разлагаются смесью фтористоводородной и серной кислот, разложение заканчивают сплавлением неразложившегося остатка с пиросульфатом калия или натрия.

Уранониобиевые и уранотанталовые руды разлагают смесью фтористоводородной и азотной кислот [1200, 1425] или смесью 48%-ной  $\text{HF}$  (~ 15 мл), конц.  $\text{HCl}$  (~ 10 мл) и конц.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1—2 мл).

После полного разложения пробы раствор выдерживают на горячем месте до образования сиропообразной массы. Затем раствор охлаждают, переносят в мерную колбу, используя 1 М раствор винной кислоты, при наличии большого нерастворимого остатка фильтруют, разбавляют до метки 1 М раствором винной кислоты и для анализа отбирают аликвотные части раствора.

Этот способ разложения быстр, прост, позволяет использовать для анализа большие навески (до 5 г) и исключает возможность загрязнения раствора. Некоторые минералы, например пирит и молибденит, не разлагаются указанной смесью [889].

**Разложение смесью двуххлористой серы и хлора.** Ниобаты, танталаты, рутил и большинство вольфрамовых минералов разлагаются при нагревании в токе паров двуххлористой серы и хлора или в токе хлористого водорода и четыреххлористого углерода; при этом тантал, ниобий, титан, вольфрам, олово, молибден, сурьма, мышьяк и частично железо возгоняются в виде хлоридов и оксихлоридов [1465]. В нелетучем остатке могут присутствовать кремневая кислота, РЗЭ, Мп, Fe, Al, Ca, В, Mg, щелочные металлы и металлы группы сероводорода.

Навеску высушенной пробы переносят в фарфоровую лодочку, помещают в кварцевую трубку и пропускают струю сухого хлора и двуххлористой серы при 150—240°С в течение 40—60 мин., затем при 240—280°С продолжают разложение в течение того же времени. Летучие хлориды и отходящие газы поглощают водой. По окончании разложения лодочку и прилегающие к ней части нагревают до 280—550°С, пропуская ток хлора.

Дистиллят и промывные воды выпаривают с серной кислотой, остаток нагревают, а затем поступают, как и при разложении минерала смесью серной кислоты и сульфата аммония или смесью фтористоводородной и серной кислот.

**Растворение разложенной пробы.** При любом способе, за исключением способа сплавления со щелочами, разложение минерала заканчивают выпариванием с серной кислотой и остаток растворяют в растворе реактива, образующего с ниобием и танталом растворимые комплексные соединения. Выбор растворителя зависит от дальнейшего хода анализа. Чаще всего применяют винную и щавелевую кислоты, оксалат и тартрат аммония, смесь перекиси водорода с серной или соляной кислотой.

При растворении в винной кислоте и тартрате аммония все составные части ниоботанталовых минералов переходят в раствор, за исключением кремневой кислоты, сульфатов свинца и бария. Тяжелые металлы (Sn, Sb, Cu, Bi), перешедшие в раствор, осаждают сероводородом в присутствии серной кислоты; ниобий и тантал выделяют таннином, купфероном, фениларсоновой кислотой или гидролитическим осаждением.

Оксалат аммония (насыщенный раствор) применяют при выделении ниобия и тантала таннином.

Растворы ниоботанталовых минералов, содержащих перекись водорода и минеральную кислоту, легко разлагаются при кипячении или при нейтрализации раствором аммиака с выделением труднорастворимого осадка ниобиевой и танталовой кислот.

## Методы полного анализа ниоботанталовых минералов и руд

Характерной особенностью минералов ниобия и тантала, как уже отмечалось, является разнообразие и сложность состава. В зависимости от состава минерала выбирают ту или иную схему анализа. Чаще всего применяют *тартратную, фторидную или оксалатную* схему анализа [56, 175, 693].

**Тартратная схема анализа [56].** Для анализа минералов с высоким содержанием ниобия и тантала и небольшим содержанием редкоземельных элементов, титана и циркония (колумбит, танталит и др.) рекомендуется следующая схема анализа.

Тонкоизмельченную пробу анализируемого минерала (0,2—0,3 г) сплавляют с бисульфатом калия или разлагают смесью серной кислоты и сульфата аммония и растворяют при слабом нагревании в 40—50 мл 5%-ного раствора винной кислоты. Нерастворимый остаток (касситерит, циркон, кремневая кислота, сульфат свинца и др.) отфильтровывают и анализируют обычными методами.

Фильтрат нагревают приблизительно до 50°С (если нужно, прибавляют несколько капель 1%-ного раствора  $\text{HgCl}_2$ ), насыщают сероводородом. Выпавшие сульфиды (возможно, сульфиды меди и сурьмы) отфильтровывают, промывают сероводородной водой и анализируют.

Из фильтрата ниобий и тантал выделяют виннокислым гидролизом, для чего разбавляют его водой до объема 200—300 мл (в зависимости от содержания ниобия и тантала), нагревают до кипения, приливают на каждые 100 мл раствора 10—15 мл конц.  $\text{HCl}$  или  $\text{HNO}_3$  и осторожно кипятят в течение 30—40 мин. Вместе с основной массой ниобия и тантала в осадок выпадает вольфрам; во избежание соосаждения железа (III) его предварительно восстанавливают.

Фильтрат после виннокислого гидролиза выпаривают до сиропообразной массы, разбавляют водой до 25—50 мл, насыщают сероводородом, прибавляют 5 мл насыщенного раствора хлорида аммония, избыток  $\text{NH}_4\text{OH}$  и снова насыщают сероводородом или прибавляют несколько миллилитров раствора сульфида аммония. Раствор оставляют на теплом месте до полной коагуляции осадка; спустя некоторое время осадок отфильтровывают, промывают водой, содержащей сульфид аммония, и определяют в нем железо, марганец и другие элементы группы сульфида аммония.

Из фильтрата выделяют остальную часть ниобия и тантала совместно с титаном и цирконием осаждением купфероном или таннином из слабокислого оксалатного раствора в присутствии комплексона III. Осаждение купфероном проводят из небольшого объема, так как после виннокислого гидролиза в растворе остается несколько миллиграммов ниобия и тантала, а количества титана и циркония в этой группе минералов обычно невелики.

Осадок купферонатов отфильтровывают, промывают, переносят в платиновый тигель, озоляют, присоединяют основную массу ниобия и тантала, прокалывают и взвешивают сумму окислов четырех элементов — ниобия, тантала, титана и циркония.

Прокаленные окислы растворяют в небольшом количестве фтористоводородной кислоты (1—2 мл), удаляют избыток ее осторожным выпариванием до влажных солей, затем приливают 10—15 мл  $\text{HCl}$  (1:1), нагревают в течение 10—15 мин., переносят в стакан и осаждают ниобий и тантал таннином.

В фильтрате после отделения ниобия и тантала осаждают титан и цирконий. Для этого к раствору приливают  $\text{NH}_4\text{OH}$  до слабого запаха, немного упаривают, прибавляют 2—3 г ацетата аммония и 10—15 мл 2%-ного раствора таннина и оставляют на некоторое время на теплой плитке. Осадок

отфильтровывают, промывают 2%-ным раствором нитрата аммония, озоляют, прокаливают и взвешивают сумму двуокисей титана и циркония.

Разделение титана и циркония проводят осаждением фосфатом или ферриларсоновой кислотой. В случае преобладания циркония разделение проводят таннином в присутствии комплексона III.

В фильтрате от осадка купферонатов титана и циркония остаются уран, алюминий и избыток органических соединений. Для определения урана и алюминия фильтрат переносят в кварцевую колбу или колбу из кислотоупорного стекла, упаривают до объема 40—50 мл, осторожно прибавляют 5—10 мл конц.  $\text{HNO}_3$ , несколько капель перекиси водорода и нагревают до полного разрушения органических веществ. Если в процессе нагревания раствор темнеет, то его охлаждают, прибавляют еще азотной кислоты и перекиси водорода и продолжают нагревание. По окончании разложения органических веществ раствор упаривают до паров серной кислоты, переносят в платиновую чашку и выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в небольшом количестве (3—5 мл)  $\text{HCl}$  (1:1) и разбавляют водой; уран и алюминий осаждают аммиаком. В фильтрате определяют кальций, магний и небольшие количества марганца.

Алюминий и уран можно осадить таннином без предварительного разрушения органических веществ. Для этого к раствору приливают  $\text{NH}_4\text{OH}$  до слабого запаха, упаривают до 100—150 мл, прибавляют 20—30 мл 2%-ного раствора таннина и оставляют стоять на теплой плитке до коагуляции осадка. Осадок отфильтровывают, промывают 2%-ным раствором нитрата аммония, содержащего небольшое количество таннина, озоляют, прокаливают и взвешивают окислы урана и алюминия.

Звенигородская и Чернихов [246] рекомендуют осаждать алюминий в присутствии органических веществ 8-оксихинолином в уксуснокислой среде или купфероном в нейтральной среде.

Дополнительную фракцию ниобия и тантала можно выделить вместе с титаном осаждением таннином в присутствии комплексона III; все остальные элементы, в том числе и цирконий, остаются в растворе.

Для этого фильтрат после осаждения сульфидов группы сульфида аммония подкисляют соляной кислотой до слабокислой реакции, кипятят до полного удаления сероводорода, прибавляют оксалат аммония, комплексон III и раствор таннина; в осадок переходят ниобий, тантал и титан.

В отсутствие в анализируемом минерале циркония и при малых количествах титана анализ упрощается: титан определяют фотометрически пероксидным методом в присутствии ниобия и тантала.

Навеску минерала (~0,1 г) сплавляют с 10—20-кратным количеством бисульфата калия, плав растворяют в 30 мл насыщенного раствора оксалата аммония, разбавляют водой до 50—70 мл, приливают равный объем насыщенного раствора хлорида аммония и осаждают ниобий (тантал) и титан таннином в присутствии комплексона III. Осадок прокаливают, сплавляют с бисульфатом калия, плав растворяют в оксалате аммония, прибавляют 2—3 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), несколько капель перекиси водорода и определяют титан фотометрическим методом.

**Фторидная схема анализа [56].** Навеску минерала (0,5 г) переносят в платиновую чашку, смачивают водой (5—6 мл), приливают 6—8 мл конц.  $\text{HF}$ , перемешивают и оставляют стоять на некоторое время; после прекращения реакции жидкость выпаривают на водяной бане до объема 2—3 мл. Если

проба разложилась неполностью, то приливают еще 3—4 мл. HF, выпаривают до объема 2 мл, приливают горячую воду, перемешивают и дают раствору отстояться.

Осадок фторидов трудно промывается, поэтому фильтровать его нужно декантацией, приливая к нему немного воды и фтористоводородной кислоты. Прежде чем перенести осадок на фильтр, к нему приливают 3—4 мл конц. HF, нагревают, разбавляют водой, дают отстояться и снова фильтруют через тот же фильтр, промытый предварительно разбавленной HF. На фильтре осадок промывают раствором HF (1:20).

В осадке содержатся фториды редкоземельных элементов, тория, свинца и щелочноземельных элементов. Уран (IV) в зависимости от состава минерала частично может перейти в раствор, однако в присутствии больших количеств тория и редкоземельных элементов он будет находиться в осадке.

В раствор переходят ниобий, тантал, титан, вольфрам, уран (VI), часть олова и большая часть железа, алюминия, марганца, магния и щелочных металлов, а также небольшие количества (2—3 мг) стронция и бария.

Если содержание щелочных металлов в минерале велико, то часть некоторых элементов, в том числе титана и циркония, может остаться в нерастворимом остатке вследствие образования труднорастворимых комплексных фторидов.

Для определения ниобия и тантала и других элементов к раствору приливают 5—6 мл серной кислоты и выпаривают до минимального объема или досуха (если преобладает титан). Дальнейший ход анализа зависит от состава минерала. При больших количествах ниобия и тантала и малых количества титана применяют тартратную схему анализа.

При большом содержании титана или циркония к остатку после выпаривания серной кислоты приливают 5—10 мл конц. HCl, нагревают, разбавляют водой и приливают избыток  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; в осадок выпадают ниобий, тантал, титан, цирконий, алюминий, железо, уран (VI). Осадок промывают 1%-ным раствором нитрата аммония, смывают в стакан, где проводилось осаждение, и осаждают ниобий и тантал таннином в солянокислой среде. В фильтрате определяют марганец, магний, щелочные металлы и небольшие количества щелочноземельных металлов.

Небольшие количества титана и циркония, которые переходят в танниновые осадки ниобия и тантала, отделяют фторидно-танниновым методом (см. стр. 160, 176).

В фильтрах (в каждом отдельно) после отделения и очистки ниобия (тантала) осаждают железо, титан, цирконий, алюминий и уран (VI). Осаждение проводят таннином из аммиачного раствора или, после разрушения органических соединений, аммиаком в виде гидроокисей.

Осадок прокаливают, переводят в виннокислый раствор и далее анализируют по тартратной схеме (см. стр. 202).

Для анализа раствора, полученного после разложения минерала фтористоводородной кислотой, можно применять другие схемы. Например: а) ниобий и тантал осаждают по хлоридно-танниновому методу и очищают от примесей по фторидно-танниновому методу. В фильтрах осаждают купферомом железо, титан и цирконий (таннин не мешает), затем разрушают органические вещества и осаждают аммиаком алюминий и уран (VI) (в последнем фильтрате определяют остальные элементы); б) остаток после выпаривания с серной кислотой растворяют в соляной кислоте, осаждают аммиаком ниобий, тантал, титан, цирконий, железо, алюминий и уран (VI); осадок прокаливают до окислов. В фильтрате определяют марганец, магний и ще-

лочные металлы. Окислы переводят в виннокислый раствор, осаждают сульфиды элементов группы сульфида аммония, из фильтрата купфером выделяют ниобий, тантал и титан; остальные элементы определяют по «а».

**Оксалатная схема анализа [56].** Навеску 0,5 г минерала (лопарит, танталонобаты) переносят в кварцевую, фарфоровую или платиновую чашку, прибавляют 10—15 мл  $H_2SO_4$  (1:2) и нагревают на песчаной бане в течение 1—2 час., периодически перемешивая. После разложения пробы серную кислоту выпаривают до сиропообразной массы, приливают 40—50 мл 2—3%-ного раствора перекиси водорода и перемешивают для ускорения растворения сульфатов. В нерастворимом остатке находится кремневая кислота сульфаты свинца, бария и стронция. Осадок отфильтровывают декантацией, переносят на фильтр и промывают 2—3 раза водой. Если в осадке заметны нерастворившиеся частицы минерала, то разложение повторяют.

В осадке после извлечения сульфата свинца ацетатом аммония определяют кремневую кислоту и другие примеси. Фильтрат частично нейтрализуют аммиаком, приливают 40—50 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты и нагревают в течение 2—3 час. на водяной бане, выпавший осадок оксалатов редкоземельных элементов, тория и, возможно, кальция отфильтровывают и анализируют обычными методами.

Из фильтрата выделяют оксалат кальция, прибавляя аммиак до перехода окраски пероксидного комплекса титана из оранжево-красной в желтую.

После отделения оксалата кальция в фильтрате избытком аммиака осаждают ниобий, тантал, титан, цирконий, железо, алюминий и другие элементы, осадок прокаливают и взвешивают и далее анализируют по любой из описанных выше методик.

Щелочные металлы рекомендуется определять из отдельной навески.

### Определение общего содержания ниобия и тантала осаднением неорганическими и органическими реагентами

**Осаждение таннином в присутствии комплексона III.** Ниобий и тантал осаждают таннином из слабокислой оксалатной среды в присутствии комплексона III. Совместно с ниобием и танталом осаждаются титан, сурьма и олово. Все остальные элементы остаются в растворе [56].

Навеску 0,25 г руды сплавляют с 8—10 г бисульфата калия, плав растворяют при нагревании в смеси, содержащей 30 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты, 10 мл конц.  $HCl$  и 100 мл воды. Нерастворимый остаток (касситерит) промывают водой, подкисленной соляной кислотой, и отфильтровывают. К фильтрату приливают 60—70 мл насыщенного раствора хлорида аммония, 0,5 г винной кислоты, 25 мл 10%-ного раствора комплексона III, разбавляют водой до 400 мл, устанавливают рН 5—6 (по бромтимоловому зеленому или пурпуровому) и нагревают раствор до кипения.

К кипящему раствору приливают 50 мл 10%-ного раствора таннина (рН раствора понижается до 4,5) и кипятят в течение 2 мин., после чего оставляют раствор на 30 мин. в теплом месте. Осадок отфильтровывают, смывают в стакан и размешивают с промывным раствором (содержащим 5 г таннина, 100 мл насыщенного раствора хлорида аммония и 10 г комплексона III в 1 л). Осадок снова отфильтровывают через тот же фильтр, 2 раза промывают промывным раствором и окончательно промывают насыщенным раствором хлорида аммония, содержащим 5 г таннина. Осадок прокаливают и взвешивают сумму окислов ниобия, тантала и титана

Окислы переводят в раствор и определяют каждый элемент после разделения соответствующим методом.

Описанный метод использован для анализа колумбита, тантала, ильменита, самарскита и рутила.

**Осаждение таннином из солянокислого раствора.** Метод выделения ниобия и тантала таннином из солянокислых растворов применим для анализа руд как с малым, так и с большим содержанием ниобия и тантала [111, 124, 952, 1094, 1195, 1197, 1586].

Бедные ниобием и танталом руды разлагают сплавлением с едким натром или содой. Полнота выделения ниобия и тантала и отделения от титана достигается длительным кипячением солянокислого раствора с бумажной массой. Для полноты выделения осадка применяется желатинна; кремневая кислота, находящаяся в анализируемой пробе, также способствует выделению ниобия и тантала [56]. Показано [429], что для выделения 0,001—0,1% ниобия из руд достаточно однократного осаждения таннином; при выделении 0,001—0,02% тантала необходимо проводить двухкратное осаждение.

Навеску 1 г руды сплавляют с 5—6 г едкого натра (в никелевом или серебряном тигле) или соды [56]. Охлажденный плав растворяют в воде при нагревании, раствор переносят в стакан, оставшиеся на стенках тигля частицы смывают раствором HCl (1:9), а затем ополаскивают тигель водой. Содержимое стакана растворяют в 50—60 мл конц. HCl при нагревании до полного растворения. После разбавления водой до 200 мл приливают 100 мл 3%-ного водного раствора таннина, добавляют бумажную массу и кипятят 1 час. К горячему раствору приливают 100—150 мл HCl (1:1), охлаждают до комнатной температуры и прибавляют при помешивании 40—50 мл 2%-ного раствора желатинны. Спустя 2—3 часа раствор энергично перемешивают и фильтруют. Осадок, содержащий ниобий, тантал, кремневую кислоту и небольшие количества титана, промывают на фильтре 2%-ным раствором HCl и прокалывают до окислов.

Прокаленные окислы растворяют в смеси 1—2 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) и 2—3 мл конц. HF и выпаривают до объема 2—3 капель; к остатку приливают 5—6 мл HCl (1:1) и нагревают в течение 15—20 мин., раствор переносят в стакан и очищают от примесей переосаждением таннином. При высоком содержании титана очистку повторяют дважды.

Однако небольшие количества титана (0,1 мг) остаются в осадке пятиокисей, вольфрам также осаждается таннином. Пятиокиси ниобия и тантала переводят в оксалатный раствор и определяют фотометрическим методом с пирогаллолом. На содержание титана и вольфрама вводят поправку.

Пономарев и Шескольская [511] при анализе перовскита отделяли ниобий от больших количеств титана осаждением таннином в присутствии аскорбиновой кислоты из 5%-ной HCl.

При определении ниобия и тантала в касситеритовых рудах необходимо обращать внимание на полноту разложения анализируемой пробы. Касситерит разлагают сплавлением со щелочами с добавлением металлического цинка. Олово осаждается совместно с ниобием и танталом таннином и мешает весовому

определению последних. Определению ниобия и тантала фотометрическим методом с пирогаллолом олово не мешает, так как в оксалатном растворе оно находится в виде труднорастворимой оловянной кислоты, которая после непродолжительного стояния осаждается, и раствор становится прозрачным. Кроме того, касситеритовые руды разлагают сплавлением с бифторидом калия.

Навеску анализируемой пробы смешивают в платиновом тигле с 5—6 г бифторида калия, закрывают крышкой и постепенно нагревают до красного каления, разложение продолжают до получения прозрачной массы. Плав охлаждают, растворяют в серной кислоте и выпаривают до выделения  $\text{SO}_3$ . Остаток растворяют в воде и приливают избыток  $\text{NH}_4\text{OH}$  (на каждые 100 мл раствора 5 мл конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Осадок гидроокисей ниобия, тантала и других металлов отфильтровывают, промывают 150—200 мл солянокислого раствора танина, вносят 1 г борной кислоты, бумажную массу и кипятят около 1 часа. Спустя 2—3 часа осадок отфильтровывают, промывают, а далее поступают, как при анализе бедных руд [56].

Определение ниобия и тантала при высоком содержании в рудах может быть выполнено следующим образом [56].

Навеску руды (не более 0,5 г) разлагают в платиновой чашке смесью фтористоводородной и серной кислот, выпаривают до паров серной кислоты, приливают немного воды и снова выпаривают досуха. Сухой остаток сплавляют с 2—3 г пиросульфата калия, плав обрабатывают 40—50 мл  $\text{HCl}$  (1:4) и 3—4 мл 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Отставший ото дна чашки плав переносят в стакан, чашку ополаскивают 40—50 мл  $\text{HCl}$  (1:5), приливают еще 2—3 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$  и слегка нагревают при непрерывном перемешивании. Нерастворимый остаток (кварц, касситерит, циркон) промывают водой и, в случае необходимости, проверяют на содержание ниобия и тантала.

Фильтрат нагревают до ослабления окраски надтитановой кислоты, затем разбавляют водой приблизительно до 200 мл, прибавляют 1 г сульфата натрия, 100 мл водного раствора танина и кипятят в течение 30 мин. К горячему раствору приливают 50 мл  $\text{HCl}$  (1:1) и смесь оставляют стоять на 2—3 часа.

Раствор фильтруют, осадок на фильтре промывают 2%-ным раствором  $\text{HCl}$ , смывают его обратно в стакан, прибавляют 20—30 мл раствора танина, 40—50 мл конц.  $\text{HCl}$ , разбавляют водой до 200 мл и кипятят в течение 30 мин. Затем раствор с осадком фильтруют через тот же фильтр, осадок промывают 2%-ным раствором  $\text{HCl}$  и прокаливают в платиновой чашке до окислов. Окислы переводят в раствор и проводят переосаждение танином.

При больших количествах титана и циркония окончательная очистка пятиокисей достигается фторидно-таниновым методом. Очищенные пятиокиси сплавляют с пиросульфатом калия и переводят в оксалатный раствор для определения тантала и ниобия фотометрическим пирогалловым методом (см. стр. 76) или в тартратный раствор для определения ниобия роданидным методом (см. стр. 66).

**Метод дифференциального гидролиза.** Метод позволяет быстро определять сумму ниобия и тантала в рудах с высоким содержанием титана [56].

Навеску 0,2—2 г руды разлагают смесью фтористоводородной и серной кислот. Нерастворимый остаток сплавляют с пиросульфатом калия, плав растворяют в 10 мл  $\text{HCl}$  (1:3), содержащей 0,5 мл 30%-ной перекиси водорода. Раствор присоединяют к основному раствору и пропускают через кадмиевый редуктор или через редуктор Солейя с амальгамой цинка, разбавляют го-

рячей водой и кипятят в течение 20 мин.; выделившийся осадок гидроокисей ниобия и тантала отфильтровывают, промывают горячей  $\text{HCl}$  (1:25), прокаливают и взвешивают сумму пятиокисей.

На титан и цирконий, которые сосаждаются в небольших количествах, вносят поправку. При выделении ниобия и тантала из бедных руд гидролиз проводят из меньшего объема (200—250 мл, кислотность 3%  $\text{HCl}$ ).

**Осаждение пирогаллолом.** Алимарин и Фрид [46, 47] разработали метод определения ниобия и тантала в рудах, основанный на выделении суммы пятиокисей пирогаллолом.

Навеску тонкоизмельченного минерала сплавляют с 10-кратным количеством пиросульфата калия при 650—700° С. Если исследуемый минерал содержит много титана и мало железа, то перед сплавлением к навеске добавляют такое количество чистой  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , чтобы содержание железа в навеске превышало содержание титана.

Плав обрабатывают при нагревании 100—150 мл 5%-ного водного раствора пирогалловой кислоты; ниобий и тантал при этом остаются в осадке, в раствор переходит титан, железо и другие элементы. К раствору прибавляют небольшой избыток аммиака и нагревают до кипения, при этом осадок пирогаллатов ниобия и тантала растворяется. Щелочной раствор нейтрализуют соляной кислотой, после чего прибавляют избыток ее до концентрации 1 *N*.

Кислый раствор кипятят 30—40 мин. и прибавляют бумажную массу. Выделившийся коричневый осадок пирогаллатов ниобия и тантала промывают 1%-ным раствором пирогалловой кислоты, подкисленным соляной кислотой, и прокаливают до пятиокисей.

Выделенные пятиокиси содержат небольшое количество двуокиси кремния, окисей титана и железа. Кремневую кислоту удаляют выпариванием со смесью фтористоводородной и серной кислот. После удаления тяжелых металлов осаждением сероводородом ниобий и тантал осаждают из 1 *N*  $\text{HCl}$  раствором фенилларсоновой кислоты (см. стр. 55). Примесь титана определяют по реакции с перекисью водорода и из веса суммы пятиокисей ниобия и тантала вычитают вес двуокиси титана.

**Соосаждение на коллекторах.** Для выделения малых количеств ниобия и тантала из руд сложного состава в качестве коллектора использована двуокись марганца [5, 207, 209].

Навеску 0,1—2 г руды сплавляют в никелевом или железном тигле с 5—10 г едкого натра, плав выщелачивают водой, раствор с осадком кипятят 2—3 мин., осадок отфильтровывают через плотный фильтр и промывают 3—5 раз раствором  $\text{NaOH}$ .

В осадке находятся ниобий, тантал, титан, железо; в растворе — хром, вольфрам, молибден, олово, кремний, алюминий. При высоком содержании вольфрама и хрома проводят пересаживание гидроокисей раствором едкого натра. Осадок с фильтра переносят в стакан при помощи небольшого количества воды, промывают несколько раз серной кислотой с добавлением нескольких капель перекиси водорода и отбрасывают.

В стакан приливают 6—8 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:2) и кипятят. К охлажденному раствору добавляют 1 мл 1 *N* раствора сульфата марганца, 2 г персульфата аммония (общий объем раствора 200 мл), кипятят 7—10 мин. После отстаивания раствор фильтруют через небольшой плотный фильтр и промывают серной кислотой (1:125). Ниобий выделяется на двуокиси марганца; в растворе остаются титан, цирконий, железо, хром, молибден.

Для более полного отделения мешающих элементов проводят переосаждение. Ниобий определяют роданидным методом (см. стр. 66).

Для выделения малых количеств ниобия (0,0022 и 0,00096%) из горных пород (гранит, диабаз) и отделения вольфрама, молибдена и ванадия Гримальди [944] предложил метод анализа, основанный на щелочном сплавлении анализируемой пробы и выделении ниобия на гидроокисях железа и марганца.

Выделение малых количеств ниобия и тантала из горных пород может быть достигнуто селенистой [945] и фениларсоновой кислотами [45, 47, 48], пирогаллолом [638], сплавлением с перекисью натрия и последующим выделением на двуокиси кремния [1197]. При анализе вольфрамитов и редкоземельных титанониобатов для выделения ниобия и тантала рекомендуют использовать осаждение купфером [397, 638, 827]. Анализ вольфрамитов описан в работах [669, 677, 685, 1373, 1673].

### Применение хроматографических методов для анализа руд и минералов

**Распределительная хроматография.** Определение ниобия и тантала в минералах, рудах и концентратах сложного состава, содержащих 0,1 ÷ 70% пятиокисей ниобия и тантала, может быть осуществлено с применением метода распределительной хроматографии на целлюлозе [1179]. Метод основан на элюировании фторидных комплексов ниобия и тантала смесью метилэтилкетона и фтористоводородной кислоты [56, 98, 659, 803, 863, 1179, 1180, 1421, 1517]; все остальные элементы остаются на колонке; в раствор вместе с ниобием и танталом переходят фосфат-ионы и частично вольфрам.

Навеску тонкоизмельченного образца (1 г при высоком содержании Ti и несколько граммов при отсутствии или малом содержании Ti) осторожно сплавляют с 10–15-кратным избытком  $\text{KHSO}_4$ , прозрачный плав обрабатывают 200 мл 5%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нагревают до кипения, к кипящему раствору добавляют избыток  $\text{NH}_4\text{OH}$  (пл. 0,880), осадок отфильтровывают и промывают раствором 5 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и 2 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  в 100 мл. Осадок высушивают, прокалывают при 500–600°С, растворяют прокаленные окислы в смеси  $\text{HNO}_3$  (пл. 1,42) и 40%-ной  $\text{HF}$ , удаляют  $\text{HNO}_3$  повторным выпариванием с конц.  $\text{HF}$ , раствор выпаривают досуха, добавляют 1 г  $\text{NH}_4\text{F}$ , 4,5 мл воды, 1,5 мл 40%-ной  $\text{HF}$ , осторожно нагревают несколько минут (до растворения). К охлажденной смеси добавляют 5 г порошкообразной целлюлозы, перемешивают и полученную смесь переносят в колонку целлюлозы (30 × 1,88 см). Колонку заполняют на 22,5 см растворителем — метилэтилкетон, содержащим 15% (по объему) конц.  $\text{HF}$ , затем добавляют порошкообразную целлюлозу в количестве, достаточном для заполнения колонки на 7,5 см, уплотняют набивку, дают стечь растворителю до достаточного уровня над целлюлозой (7,5 см). Колонку промывают 400 мл растворителя. Вытекающий раствор упаривают на паровой бане, переводят в тарированную платиновую чашку и выпаривают почти досуха под ИК-лампой, добавляют 5 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , несколько капель  $\text{HNO}_3$ , выпаривают до паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , переносят остаток в ста-

кан на 400 мл и разбавляют водой до 250 мл, кипятят, нейтрализуют конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$  и добавляют избыток его 10 мл; через 0,5 часа отделяют осадок, промывают смешанным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ , высушивают и прокаливают в тарированной чашке до  $\text{Me}_2\text{O}_5$ ; в случае высокого содержания фосфатов смесь окислов снова растворяют в HF, нагревают с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до появления паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и ниобий и тантал пересаждают  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Тантал и ниобий в смеси окислов определяют фотометрическим методом.

Фосфат-ионы отделяют осаждением ниобия и тантала аммиаком; на содержание вольфрама необходимо вводить поправку.

**Бумажная хроматография.** Простым и быстрым методом определения ниобия и тантала в бедных рудах является метод восходящей хроматографии на бумаге (см. стр. 153). В качестве подвижного растворителя используют смесь 13 мл воды, 2 мл 40%-ной HF, 1 мл конц. HCl и 90 мл ацетона. Хроматограмму проявляют 2%-ным раствором таннина в ацетоне [715].

Подвижным растворителем при определении ниобия служит смесь метилэтилкетона, воды и фтористоводородной кислоты. Ниобий обнаруживают в верхней зоне около фронта растворителя в виде оранжево-желтой полосы после обработки хроматограммы аммиаком и 2%-ным раствором галловой кислоты [1030]. Интенсивность окраски полосы сравнивают с эталонами.

Ошибка определения в рудах, содержащих 0,01—0,1% ниобия, составляет соответственно  $\pm 20$  и  $\pm 10\%$ .

**Ионообменная хроматография.** Кальман с сотр. [1056] для определения ниобия и тантала в минералах, рудах и концентратах использовали анионит дауэкс-1 $\times$ 8 в Cl<sup>-</sup>-форме. Определяемые элементы сорбируются на анионите из растворов смеси HCl и HF (отношение HCl : HF : H<sub>2</sub>O = 5 : 4 : 11).

Анализируемую пробу разлагают смесью кислот или сплавлением с бисульфатом натрия или перекисью натрия. Щелочь нейтрализуют 18 N раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , прибавляют HCl и HF до соотношения HCl : HF : H<sub>2</sub>O = 5 : 4 : 11.

Колонку (40  $\times$  2,6 см), заполненную анионитом (100—200 меш), сначала промывают 300 мл смеси кислот со скоростью 125 мл/час, а затем пропускают анализируемый раствор. Ниобий десорбируют 350 мл раствора, содержащего 140 г хлорида аммония и 40 мл конц. HF в 1 л, с той же скоростью. В элюате содержится весь ниобий и следы сурьмы и олова. Тантал десорбируют тем же раствором, нейтрализованным аммиаком до pH 6; в элюат частично переходит висмут. Ниобий и тантал осаждают купферомом (см. стр. 53) в присутствии борной кислоты, отделив сначала сурьму, висмут и олово осаждением сероводородом.

Описанный метод применим для определения 1—500 мг ниобия и тантала в смесях с титаном, цирконием и вольфрамом.

### Спектрофотометрические методы определения ниобия и тантала

За последнее время в практике химических лабораторий для определения ниобия и тантала в природных объектах нашли широкое распространение спектрофотометрические методы анализа, позволяющие определять  $\geq 0,001\%$  этих элементов [1695].

Фотометрические методы находят все большее распространение не только при анализе руд, но и при анализе различных технических объектов, содержащих большие количества ниобия и тантала [400, 668, 864, 1031, 1269, 1571, 1594, 1673, 1692, 1694, 1701].

Эти методы позволяют в ряде случаев определять ниобий и тантал без предварительного выделения их в чистом виде, как это требуется, например, при весовых определениях.

Для определения малых количеств ниобия ( $\sim 10^{-4}\%$ ) в горных породах лучшим и, пожалуй, единственным является роданидный метод. Для определения тантала существует несколько высокочувствительных и достаточно специфичных методов (диметилфлуороновый, определение с родаминовыми красителями).

**Фотометрический метод Марциса.** Метод применим для определения ниобия и тантала в различных рудах из одной навески. Определению не мешают обычные компоненты горных пород. Отделение сопутствующих элементов требуется при анализе руд сложного состава [56, 123, 124, 205, 206, 634, 693, 694, 707, 1162, 1226, 1421].

Определять ниобий и тантал можно в присутствии больших (1000-кратных) количеств титана [693, 1226]. Метод основан на фотометрировании растворов роданидного комплекса ниобия при 400—405 мкм и пирогаллового комплекса тантала при 350—360 мкм. Соответствующие комплексы титана в этих условиях имеют более слабое светопоглощение.

Анализируемую пробу переводят в раствор сплавлением с пиросульфатом или с бисульфатом щелочного металла и растворением плава в винной кислоте. Ниобий определяют в водно-ацетоновой среде; при анализе бедных руд и в присутствии мешающих элементов (U, V и Mo) роданидный комплекс ниобия экстрагируют эфиром (см. стр. 69).

Фотометрический метод Марциса и другие методы опробованы Быковой и Скрижинской [124] на различных минералах: лопарите, танталите, колумбите, симпсоните, пирохлоре, сфене, шарломите, перовските, касситерите. Метод дает удовлетворительные результаты при определении больших количеств ниобия и тантала. Определить сотые доли процента указанных элементов в горных породах любого состава можно только после отделения от основной массы сопутствующих элементов таннином. Метод позволяет определять сотые и тысячные доли процента ниобия и 0,02—0,03% (и выше) тантала.

При определении тантала могут быть получены завышенные результаты, что обусловлено гидролизом стандартного виннокислого раствора тантала. Устойчивость этих растворов повышается добавлением перед сплавлением пятиоксида тантала с пиросульфатом натрия двухкратного количества двуоксида циркония.

**Определение ниобия с роданидом и тантала с роданидом 6Ж в рудах, содержащих олово, молибден, вольфрам.** При больших содержаниях ( $> 0,1\%$ ) тантал рекомендуют определять фотометрическим методом с роданидом 6Ж [480], ниобий — по реакции с роданидом без отделения сопутствующих элементов [91, 482]. Метод позволяет определять ниобий и тантал в присутствии различных элементов при следующих соотношениях:  $Mo : Nb = 0,5 : 1$ ;  $W : Nb = 1 : 1$ ;  $Re : Nb = 0,2 : 1$ ;  $V : Nb = 30 : 1$ ;  $B : Ta = 2 : 1$ .

Навеску минерала (20—50 мг) сплавляют с перекисью натрия в никелевом тигле [480]. Плав растворяют в 200 мл 15%-ного раствора винной кислоты и доводят до метки водой в колбе на 250 мл.

Для определения тантала отбирают аликвотные части, содержащие 15—30 мкг пятиоксида тантала (см. стр. 90).

Ниобий определяют в аликвотной части, содержащей 5—20 мкг пятиоксида ниобия. Роданидный комплекс экстрагируют смесью бутилацетата с эфиром (8 : 1).

Влияние титана и ванадия устраняют промывкой экстракта 10 мл раствора, содержащего 50 мл 7,5%-ного раствора винной кислоты, 30 мл 30%-ного раствора  $SnCl_2$  в 4,5 M HCl, 30 мл 20%-ного раствора  $NH_4SCN$  и 60 мл HCl (1 : 1) в 1 л, в течение 30 сек. Однократная промывка экстракта практически полностью устраняет влияние титана и уменьшает влияние ванадия в 2 раза. Оптическую плотность промытого экстракта измеряют через 40—50 мин. на ФЭКН-57 со светофильтром № 1.

При определении малых количеств ниобия и тантала ( $< 0,1\%$ ) навеску пробы  $\leq 0,5$  г сплавляют с 3—4 г перекиси натрия, плав выщелачивают 100 мл воды, приливают 10—5 мл  $H_2SO_4$  (1 : 1) и нагревают до просветления раствора. Избыток перекиси разрушают 5%-ным раствором  $KMnO_4$  и осаждают гидроксидами аммиаком; молибден и рений при этом остаются в растворе. Кремневую кислоту удаляют обработкой осадка смесью HF и  $H_2SO_4$ . Затем раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в 25 мл 15%-ного раствора винной кислоты и разбавляют водой до метки в колбе на 50 мл.

Если в пробе содержится вольфрам и ванадий при соотношениях  $W : Nb > 1 : 1$  и  $V : Nb > 30 : 1$ , то их отделяют щелочью.

Осадок гидроокисей, осажженных аммиаком, смывают горячей водой в стакан, фильтр обмывают 5 мл HCl (1 : 1) и снова водой (общий объем раствора 50 мл), кипятят до полного удаления аммиака, добавляют несколько капель фенолфталеина и нейтрализуют 20%-ным раствором NaOH. Затем прибавляют избыток (10 мл) 0,1 N NaOH, после коагуляции осадка раствор фильтруют, осадок промывают теплым 2%-ным раствором хлорида натрия и далее растворяют гидроокиси, как описано выше.

При соотношении  $W : Nb > 10 \div 15 : 1$  проводят повторное переосаждение едким натром.

Предложен флуоресцентный вариант определения тантала в рудах [536] с применением роданина 6Ж. Экстракцию соединения фторотанталата с роданином 6Ж проводят бензолом в пробирках с притертыми пробками и, не отделяя органическую фазу, визуальным образом определяют интенсивность флуоресценции в ультрафиолетовом свете.

Подготовку пробы к анализу рекомендуют проводить по схеме, описанной при определении тантала, с кристаллическим фиолетовым (см. стр. 214).

**Пирогаллово-танниновый метод определения ниобия и тантала.** Метод основан на отделении ниобия и тантала от сопутствующих элементов таннином в серноокислой среде (см. стр. 206) и последующем фотометрическом определении указанных элементов при помощи пирогаллола [56, 234, 287, 1490].

Ниобий определяют из аликвотной части оксалатного раствора в щелочной среде, тантал — в кислой среде. Вольфрам отделяют едким натром (см. стр. 206) или вводят соответствующую поправку на его содержание.

Пирогаллово-танниновый метод применим к анализу руд сложного состава, с высоким содержанием титана (титанистые руды), с любым содержанием ниобия и тантала. По данным Быковой [124], из навески 2 г можно определять  $\geq 0,004$ — $0,005\%$  ниобия и тантала с точностью 10—20 отн. % [287]. Определение выполняют методом фотометрического титрования.

Разложение анализируемых проб проводят кислотами или сплавлением со щелочами. Выделенные пятиокиси сплавляют с пиросульфатом калия, плав растворяют в 10 мл 10%-ного раствора оксалата аммония, переносят в колбу на 25 мл и разбавляют водой до метки. (Прежде чем приступить к определению ниобия и тантала, определяют примесь титана по реакции с перекисью водорода и найденные количества его вводят в стандартные растворы ниобия и тантала.)

Для определения тантала в колориметрическую пробирку (высота 20 см, диаметр 1,2—1,5 см) отбирают 5 мл анализируемого раствора (0,1—0,2 мг Та), в другую такую же пробирку приливают около 5 мл раствора для разбавления (4 г  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  и 2,5 г  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  в 100 мл воды) и соответствующее количество стандартного раствора титана. В обе пробирки приливают по 1 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 10) по 3 мл 10%-ного свежеприготовленного водного раствора пирогаллола и перемешивают. Во вторую пробирку приливают из микробюретки небольшими порциями при перемешивании стандартный раствор тантала до уравнивания окрасок в обеих пробирках. Объемы в пробирках уравнивают раствором для разбавления.

Ниобий определяют в другой аликвотной части раствора (5 мл), вводя в обе пробирки по 2 мл раствора пирогаллола и по 5 мл насыщенного водного раствора сульфита натрия. Содержание ниобия и тантала вычисляют по объему стандартных растворов, пошедших на титрование. Определение можно проводить фотометрическим методом, измеряя оптическую плотность пирогалловых комплексов на ФЭКН-57 с синим светофильтром.

Следует иметь в виду, что при определении тантала пирогаллово-танниновым методом в присутствии больших количеств ниобия могут быть получены завышенные результаты (150—200 мкг Nb эквивалентны 1 мкг Та) [494].

По данным Гуркиной и Пашевкиной [195], танниновым методом нельзя количественно отделить тысячные доли процента ниобия от ванадия при анализе ванадиевых руд. После отделения ниобия таннином необходимо проводить дополнительное отделение ванадия.

Танниновый осадок прокаливают, сплавляют с пиросульфатом калия, плав выщелачивают водой, прибавляют 4 мл  $\text{HCl}$  (1 : 1), 1 мл 10%-ного раствора  $\text{FeCl}_3$  (коллектор) и 10 мл 6 N раствора  $\text{NaOH}$ . Раствор с осадком кипятят 1—2 мин. и осадок отфильтровывают. Ниобий определяют роданидным методом.

**Экстракционно-фотометрический метод определения тантала с кристаллическим фиолетовым и ниобия с роданидом.** Метод требует отделения ниобия и тантала от сопутствующих элементов [102, 103]. Микрограммовые количества ниобия и тантала выделяют на коллекторах [бумажная масса, 1%-ный раствор желатины, олово (IV)].

Определение тантала основано на образовании окрашенного соединения фторотанталата с кристаллическим фиолетовым, экстрагирующегося бензолом. Сопутствующие элементы не мешают определению тантала. Ниобий определяют методом стандартных серий в эфирном экстракте по реакции с роданидом калия. Метод позволяет определять  $5 \cdot 10^{-4}\%$  пятиокиси ниобия и  $1 \cdot 10^{-3}\%$  пятиокиси тантала из навески 1 г.

Навеску 0,5—1 г руды разлагают смесью кислот, содержащей 10—20 мл конц. HF, и 8—10 мл  $H_2SO_4$  (1:1). Перед осаждением таннином молибден и вольфрам отделяют едким натром (см. стр. 206). Пятиокиси, полученные прокаливанием таннинового осадка, сплавляют с 2 г пиросульфата калия, плав выщелачивают 25 мл смеси кислот (8%-ная винная кислота, содержащая 40 мл 5%-ной  $H_2SO_4$  в 1 л), переносят в мерную колбу на 50 мл и разбавляют водой до метки.

Тантал определяют из аликвотной части 2—10 мл (в зависимости от содержания тантала), которую переносят в делительную воронку на 50—100 мл и доводят до 10 мл раствором, содержащим 40 г винной кислоты, 40 г пиросульфата калия и 20 мл 5%-ной  $H_2SO_4$  в 1 л. Прибавляют 1 мл 0,25%-ного раствора кристаллического фиолетового, 6 мл бензола (из бюретки), 0,5 мл 20%-ного раствора KF и встряхивают около 1 мин. Органическую фазу отделяют и спустя 30—40 мин. фотометрируют в кювете с толщиной слоя 10 мм на ФЭКН-57 с жидкостным светофильтром с  $\lambda_{\max} = 580$  мкм (30%-ный раствор  $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$  в 5%-ной  $H_2SO_4$ , кювета с толщиной слоя 5 мм; 40%-ный раствор  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  в 5%-ной  $HNO_3$ , кювета с толщиной слоя 5 мм). В качестве раствора сравнения применяют бензол. Содержание тантала рассчитывают по калибровочному графику, построенному для концентраций 0, 4, 8, 12, 15, 20 и 25 мкг  $Ta_2O_5$  [103].

По данным Скрижинской [569], недостатком метода является неустойчивость окраски бензольных экстрактов. Стабилизации окраски достигают добавлением ацетона.

**Роданидный метод определения ниобия.** В настоящее время известно значительное число спектрофотометрических методов определения ниобия (см. табл. 11, стр. 95), однако для определения этого элемента в рудах применяется главным образом роданидный метод. Метод позволяет определять ниобий при любом содержании в разнообразных объектах.

Существуют два варианта метода: экстракционно-фотометрический, в котором желтый роданидный комплекс ниобия экстрагируется эфиром или этилацетатом, и метод, основанный на определении ниобия в водно-ацетоновой среде.

Метод отличается высокой чувствительностью (0,4 мкг Nb/мл) и избирательностью. В экстракционно-фотометрическом варианте избирательность выше (например, ниобий можно оп-

ределять в присутствии 100-кратных количеств титана). При определении ниобия в водно-ацетоновой среде допускается присутствие 0,2 мг титана в аликвотной части раствора.

К недостаткам роданидного метода следует отнести необходимость строго поддерживать определенную кислотность раствора, соотношение органической и водной фаз, концентрацию реактивов, соблюдать порядок их добавления и т. д.

Полуэктов [507, см. также 56, 287] разработал экспрессный колориметрический роданидный метод определения ниобия в рудах, который основан на сравнении интенсивности эфирного слоя с серией стандартных растворов. Влияние титана устраняется снижением концентрации роданида до 3% вместо 7—10%; допускается 100-кратный избыток титана. Экспрессный вариант роданидного метода дает удовлетворительные результаты при анализе сравнительно богатых ниобием колумбитовых руд с небольшим содержанием титана, а также при анализе бедных титанистых руд с предварительным отделением титана. Методика анализа заключается в следующем [56].

Навеску 0,2—0,5 г анализируемой пробы разлагают смесью  $H_2SO_4$  (1:1) и конц.  $HF$  и выпаривают досуха. Сухой остаток сплавляют с 2—3 г пиросульфата калия, плав растворяют в 10 мл 15%-ного раствора винной кислоты, раствор переносят в мерную колбу на 50 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают в колориметрические пробирки две аликвотные части раствора, в одной из них определяют содержание титана по реакции с перекисью водорода. Если содержание титана не превышает 0,5 мг, то определяют ниобий. Для этого испытуемый раствор во второй пробирке разбавляют водой до 4 мл, прибавляют при перемешивании 3 мл 20%-ного раствора роданида калия, 3 мл 15%-ного раствора  $SnCl_2$  (15 г  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  растворяют в 38 мл конц.  $HCl$  и разбавляют до 100 мл водой), 6 мл  $HCl$  (1:1) и экстрагируют 5 мл эфира в течение 30 сек. Окраску органической фазы сравнивают со шкалой стандартных растворов, пользуясь ртутной лампой, экранированной молочным стеклом.

Стандартная серия растворов содержит 0,03; 0,05; 0,1; 0,15; 0,20; 0,30; 0,35; 0,40 мл стандартного раствора (0,05 мг  $Nb_2O_5/мл$ ).

Фотометрический вариант этого метода описан на стр. 69. При содержании титана  $> 0,5$  мг его отделяют однократным осаждением таннином (см. стр. 159).

**Пероксидный метод определения ниобия.** Пероксидный метод применим главным образом для анализа колумбита, пирохлора и других минералов с высоким содержанием ниобия.

Метод основан на образовании пероксидного соединения ниобия с перекисью водорода в среде 50%-ной  $H_2SO_4$  и 10%-ной  $H_3PO_4$  [827] или 80%-ной  $H_2SO_4$  и 20%-ной  $H_3PO_4$  (1269) и фотометрировании раствора при 340 мкм. Ниобий, тантал и титан отделяют от сопутствующих элементов одним из описанных ранее методов.

Прокаленные окислы сплавляют с пиросульфатом калия (3 г на 200 мг окислов), плав растворяют в 10 мл 10%-ного раствора винной кислоты и

разбавляют до 250 мл. Отбирают 10 мл полученного раствора (0,01—0,1 мг  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{мл}$ ), прибавляют 25 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , по охлаждению приливают 2 мл 5%-ной перекиси водорода, 5 мл 85%-ной фосфорной кислоты, разбавляют до 50 мл и водой фотометрируют при 340 мкм.

При использовании смеси 80%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 20%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,1—24 мг пятиокиси ниобия можно определять в присутствии 100 мг двуокиси титана. Мешают определению большие количества W, Mo, Pt и Ta; за 1 мг  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  могут быть приняты 17,5 мг  $\text{WO}_3$ , 3,6 мг  $\text{MoO}_3$ , 100 мг  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . При анализе материалов, содержащих 50—75% пятиокиси ниобия, погрешность определения составляет  $\pm 0,5\%$ .

**Определение ниобия с кислотным хром фиолетовым К.** Грамм и Певзнер [621, 1624, см. также 1541] разработали фотометрический метод определения ниобия в рудах при помощи кислотного хром фиолетового К. Определение можно проводить непосредственно после разложения пробы без отделения сопутствующих элементов.

Навеску руды 0,5—1,0 г (при содержании 0,3—0,5% и 0,01—0,1%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  соответственно) смачивают в платиновой чашке 2—5 мл воды, растворяют в 10—20 мл конц. HF при нагревании на песчаной бане, раствор упаривают до 5 мл, добавляют  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и упаривают до паров  $\text{SO}_3$ . Остаток сплавляют с пиросульфатом калия. Плав выщелачивают 15—20 мл 15%-ного раствора винной кислоты, добавляют 5—7 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1:1), переводят в мерную колбу на 50—100 мл, добавляют 2 мл 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты, 15 мл HCl (1:1) и 15 мл 0,03%-ного водного раствора кислотного хром фиолетового К. Раствор перемешивают, доводят водой до метки и через 40 мин. (через 10 мин. при нагревании) измеряют оптическую плотность. Содержание ниобия вычисляют по калибровочному графику.

Средняя квадратичная ошибка анализа 50 проб руды при содержании ниобия 0,1—0,2% составляет 6% и при содержании 0,3—0,5% ниобия — 3%.

**Экстракционно-фотометрический метод определения тантала с диметилфлуороном.** Метод основан на образовании в слабокислой оксалатной среде розово-красного осадка соединения тантала с диметилфлуороном (см. стр. 83), который при малом содержании тантала находится в растворе в коллоидном состоянии.

Ниобий, титан, вольфрам и другие элементы маскируются щавелевой кислотой и не мешают определению [287, 439]. Для полного устранения влияния титана прибавляют перекись водорода. Олово, сурьма остаются в водной фазе при экстракционном извлечении фторотантала смесью ацетона и изобутанола. Этот метод является наиболее чувствительным и специфичным из всех известных методов, он пригоден для определения сотых и тысячных долей процента тантала в горных породах в присутствии ниобия и титана [124, 287, 433, 438, 507].

Навеску руды 0,5—1 г (или 2 г при содержании 0,001% тантала) растворяют в 15 мл конц. HF, выпаривают до небольшого объема, приливают 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и продолжают нагревание на песчаной бане до прекра-

щения выделения паров серной кислоты, затем остаток прокалывают в муфельной печи и сплавляют с 5—7 г пиросульфата калия (с 10 г при высоком содержании титана) до получения прозрачной массы. Охлажденный плав растворяют в 50 мл 6%-ной  $H_2SO_4$  и 5 мл 3%-ной перекиси водорода и доводят водой до 100 мл, раствор нагревают и разрушают перекись водорода, прибавляя бисульфит калия до исчезновения желтой окраски. Ниобий и тантал выделяют из кипящего раствора (не отфильтровывая нерастворившегося осадка) добавлением 20 мл 2%-ного раствора таннина. Танниновый осадок прокалывают, растворяют в 2 мл конц. HF и выпаривают на водяной бане досуха. Остаток растворяют в 2 мл смеси серной и фтористоводородной кислот (16 мл 40%-ной HF, 200 мл воды и 100 мл  $H_2SO_4$ , пл. 1,84), переносят в делительную воронку (платиновую чашку обмывают 5 мл ацетона), прибавляют 5 мл изобутанола, 2 мл насыщенного раствора сульфата аммония, смесь взбалтывают в течение 1 мин. и дают отстояться в течение 5 мин. Водную фазу сливают в другую воронку и повторяют экстракцию, прибавив половинные количества ацетона, изобутанола и сульфата аммония. Органические фазы соединяют вместе в первой воронке, вторую делительную воронку промывают 1 мл раствора промывной жидкости для экстрагирования (5 мл смеси HF,  $H_2SO_4$ , 5 мл раствора  $(NH_4)_2SO_4$ , 5 мл ацетона и 5 мл изобутанола), взбалтывают 30 сек. (водную фазу отделяют и используют как промывную жидкость), переносят в первую воронку и взбалтывают с органической фазой в течение 1 мин.; промывание органической фазы повторяют еще раз, взбалтывая с 1 мл промывной жидкости для экстрагирования.

К промывному экстракту приливают 5 мл 5%-ного раствора борной кислоты и все вместе переносят в платиновую чашку, воронку еще промывают трижды 5 мл раствора борной кислоты, сливая ее также в чашку.

Раствор выпаривают досуха на водяной бане, сухой остаток переносят на песчаную баню и нагревают до удаления паров  $H_2SO_4$  и обезвоживания борной кислоты. Осадок прокалывают в муфельной печи, сплавляют с 0,5 г пиросульфата калия, плав растворяют в 2,5 мл 4%-ного раствора шавелевой кислоты при нагревании, переносят в стакан, разбавляют водой до объема ~40 мл, прибавляют 2 капли 0,2%-ного раствора  $\alpha$ -динитрофенола и по каплям из бюретки 1 N раствора КОН до слабого пожелтения. Затем прибавляют 2,5 мл 2 N HCl, раствор переносят в колбу на 50 мл и доводят водой до метки.

В колориметрические пробирки отбирают от 2 до 10 мл полученного раствора (в зависимости от содержания тантала), добавляют до объема 10 мл «раствора для разбавления» (2%  $H_3BO_3$  + 1%  $K_2S_2O_7$  + 0,2%  $K_2C_2O_4$ ), 1 мл 1%-ного раствора желатины, 0,4 мл 0,05%-ного спиртового раствора *p*-диметиламинофенилфлуорона и перемешивают. Погружают закрытую пробирку в кипящую воду на 3 мин. и оставляют на 2 часа в горячей воде до остывания. Приливают 0,5 мл 3%-ной перекиси водорода, взбалтывают и через 15 мин. измеряют оптическую плотность при 530 мкм. Калибровочный график строят по точкам: 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 мкг Та [439].

При анализе руд, содержащих до 20% Nb и большие количества титана, поступают следующим образом.

Сухой остаток сплавляют с 10 г пиросульфата калия и плав растворяют в 100 мл 6%-ной  $H_2SO_4$ . Если при растворении получается мутный раствор, прибавляют 3%-ную перекись водорода. Экстракцию фторотантала проводят 3 раза, промывание органической фазы также проводят 3 раза по 1 мл промывной жидкости с отстаиванием в течение 3—4 мин.

**Экстракционно-фотометрический метод определения тантала метиловым фиолетовым.** Метод позволяет определять 0,1—1% тантала в присутствии титана, ниобия и большинства других элементов непосредственно после разложения руды [508].

Навеску тонкоизмельченной пробы (0,05 г) обрабатывают 5 мл конц. HF с добавкой 5—6 капель конц.  $H_2SO_4$ . Раствор выпаривают на песчаной бане досуха, остаток сплавляют с 2 г пиросульфата натрия до прекращения выделения паров серной кислоты. Плав растворяют в 25 мл 4%-ного раствора оксалата аммония, переносят в мерную колбу на 50 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают 10—20 мл раствора и центрифугируют 10 мин. (для отделения взвеси оксалата кальция). Для определения тантала берут 4 мл центрифугата. Если же его было взято меньше, то раствор разбавляют до 4 мл «холостым» раствором (плав 4 г  $Na_2S_2O_7$ , 50 мл 4%-ного раствора  $(NH_4)_2C_2O_4$  разбавляют 100 мл воды), добавляют 2 мл воды, 2 мл 1,5 N HF, 5 мл бензола, 2 мл 0,1%-ного водного раствора метилового фиолетового и встряхивают в течение 1,5 мин. Органическую фазу отделяют в центрифужную пробирку, центрифугируют 20—30 сек. и фотометрируют в кювете с толщиной слоя 3 мм на ФЭК-М при 580 мкм. Калибровочный график строят для 10, 25, 50 и 75 мкг тантала.

**Определение тантала с пирогаллолом.** Метод основан на экстракции фторидного комплекса тантала циклогексаноном из кислого раствора с последующей реэкстракцией оксалатом аммония и фотоколориметрическим определением тантала по реакции с пирогаллолом [56, 124, 287, 672, 674]. Преимущество метода заключается в быстром отделении титана, недостаток — в невысокой чувствительности реакции (0,01% тантала), в применении токсичных реактивов (циклогексанон), трудоемкости операций.

Методика определения состоит в следующем [86].

Навеску анализируемой пробы 1—2 г разлагают смесью серной и фтористоводородной кислот, выпаривают почти досуха, остаток сплавляют с 3 г пиросульфата калия, к охлажденному плаву прибавляют несколько капель конц.  $H_2SO_4$  и растворяют при нагревании в 25 мл раствора 1,2 M HF и 2 N  $H_2SO_4$ . Раствор вместе с остатком переносят в стеклянную делительную воронку на 50 мл, добавляют 8 мл циклогексана, 2 г сульфата аммония и экстрагируют тантал в течение 1 мин.; экстракцию проводят 3 раза. Органические фазы соединяют и промывают 3 раза, встряхивая в течение 1 мин. с 4—5 мл 0,1 N HF. Для ускорения расслаивания фаз прибавляют 0,3 г сульфата аммония.

Промывной раствор собирают в делительную воронку, прибавляют 3—5 мл циклогексана и встряхивают 1 мин. для извлечения тантала. Органическую фазу присоединяют к основной массе циклогексана; водную фазу отбрасывают. Тантал реэкстрагируют 3 раза по 1 мин., прибавляя каждый раз 7 мл 4%-ного раствора оксалата аммония, содержащего борную кислоту (4 г на 100 мл раствора); для расслоения фаз прибавляют 2—3 мл 35%-ного раствора нитрата аммония. В реэкстракте органические вещества разрушают выпариванием с серной кислотой и перекисью водорода или осаждают тантал избытком аммиака в присутствии бумажной массы, осадок прокачивают и переводят в щавелевокислый раствор (далее см. стр. 76).

Определение тантала при помощи пирогаллола может быть выполнено методом колориметрического титрования или фотометрическим методом; в обоих случаях необходимо вводить поправку на содержание титана.

**Экстракционно-фотометрический метод определения ниобия и тантала с пирокатехином.** Ниобий и тантал в оксалатном растворе в зависимости от pH среды образуют с пирокатехином (о-диоксибензолом) комплексные соединения [234, 287]. Пирока-

техинатные комплексы ниобия, тантала и титана экстрагируются при различном рН, н. бутанолом; железо, цирконий, вольфрам, алюминий и т. д. при этих условиях не экстрагируются (подробнее см. на стр. 81).

Метод дает удовлетворительные результаты при содержании ниобия и тантала в рудах  $\sim 0,01\%$ . При анализе руд с более высоким содержанием ниобия и тантала получаются неудовлетворительные результаты; метод требует дальнейшего усовершенствования [287].

### Спектральные методы определения ниобия и тантала

#### Прямые методы

Спектральные методы обеспечивают возможность непосредственного определения до тысячных долей процента ниобия и сотых долей процента тантала. Наиболее чувствительными аналитическими линиями тантала являются  $Ta\ 2685,11\ \text{Å}$  ( $0,01-0,03\%$   $Ta$ ) и  $Ta\ 2400,68\ \text{Å}$  ( $0,05-0,1\%$   $Ta$ ). Определению тантала по линии  $Ta\ 2685,11\ \text{Å}$  мешает титан ( $\sim 1\%$ ) [101, 272, 538, 1558].

При спектральном количественном определении ниобия и тантала руды условно разделяют на две группы [239, 538].

1. Руды, содержащие простые минералы ниобия и тантала (танталит, колумбит). Они характеризуются высоким соотношением ниобия и тантала ( $0,5 \div 6$ ).

2. Руды, содержащие титан, а также уран от десятых долей процента до нескольких процентов. К этой группе относятся сложные минералы ниобия и тантала (лопарит, пирохлор, ильменорутит и др.) с низким соотношением ниобия и тантала (от  $0,1$  до  $0,003\%$  и меньше). В эту группу включаются минералы титана, олова, циркония (ильменит, сфен, рутит, мурманит, касситерит, циркон и др.).

Ниобий в этих рудах находится в широком интервале концентраций (от сотых долей процента до  $2-3\%$ , а иногда и больше). О возможных изменениях химического состава наиболее распространенных руд ниобия и тантала дает представление диаграмма, приведенная на рис. 48.

Эталоны, применяемые для прямого определения ниобия и тантала, готовят на основе смеси пустой породы, которая по составу приближается к анализируемой руде, но не содержит ниобий и тантал и «вспомогательной смеси» (угольный порошок, рассчитанные количества пятиокисей ниобия и тантала и  $0,75\%$  трехокси молибдена в качестве внутреннего стандарта). Пустая порода проверяется на присутствие титана по контрольной линии  $2684,8\ \text{Å}$ . Соотношение пятиокиси ниобия и пятиокиси тантала во вспомогательных смесях должно примерно соответствовать их соотношению в анализируемых рудах.

Прямое определение ниобия и тантала можно проводить в рудах первой группы в дуге постоянного и переменного тока, а также в искровом источнике возбуждения. В последнем случае используют брикеты из анализируемой пробы с добавлением проводящих материалов: графита, губчатого серебра [101, 196, 468, 1588a]. Для повышения чувствительности определения труднелетучих элементов пробу смешивают с сульфатом аммония или прибавляют 50% нитрата аммония и 5% хлорида серебра [226, 1450].

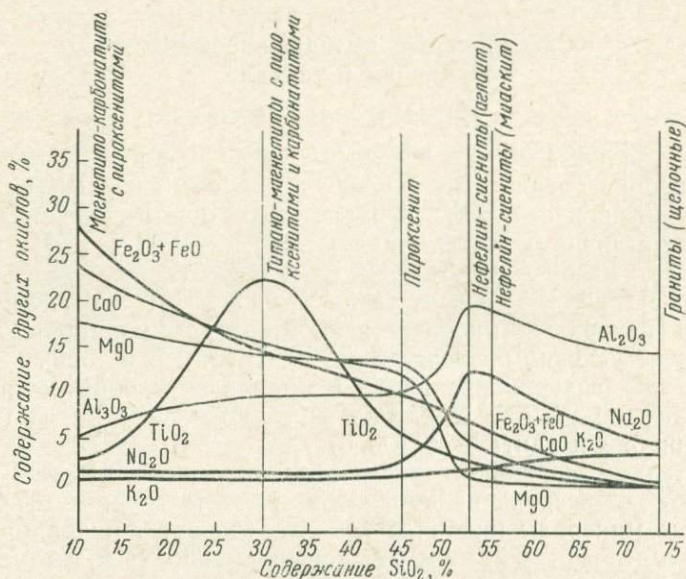


Рис. 48. Диаграмма химических составов главных типов пород, вмещающих минералы ниобия и тантала [538]

Определение ниобия и тантала в дуге постоянного тока описано в ряде работ [101, 109, 277, 293, 294, 537, 656, 983, 1118, 1450].

Бородин [109, см. также 101] разработал методику определения больших количеств (0,1—4%) ниобия в минералах титана и циркония (эвдиалит, сфен, лампрофилит, астрофилит и ринколит) на кварцевом спектрографе со средней дисперсией.

Навеску 10—15 мг руды помещают в угольный анод и испаряют в течение 4—5 мин. (сила тока 10 а). В качестве эталонов применяют смесь нескольких природных минералов и чистых солей, которые по составу соответствуют анализируемым минералам.

Определение ниобия проводили по линиям Nb 2671,931 Å и Nb 2716,624 Å. Внутренним стандартом служил фон вблизи ана-

литических линий. Средняя квадратичная ошибка анализа не превышает  $\pm 10\%$ .

Торн и Чайлдс [1450] определяли в рудах от 0,05 до 0,5% пятиокси ниобия на автоколлимационном спектрографе со стеклянной оптикой (сила тока 10 а, электроды — медные). Навеску руды смешивали с 10-весовыми частями флюса — смеси  $TiO_2$  и  $(NH_4)_2SO_4$  (1 : 1); из полученной смеси готовили таблетки весом 8—12 мг, толщиной 1 мм, диаметром 3 мм. В качестве аналитических линий были выбраны линии Nb 4058,938 Å; Ti I 4052,937 Å (в отсутствие Mn) и Nb I 4100,923 Å; Ti I 4145,052 Å (при наличии Mn). Калибровочный график строили по эталонам, содержащим 0,0025—0,25% пятиокси ниобия в смеси с флюсом. Воспроизводимость результатов  $\pm 10\%$ .

Колокольникова и Райхбаум [293, 294] описали методику определения ниобия и тантала (до 2%) в продуктах обогащения руд. Анализируемую пробу разбавляют в 2 раза смесью, состоящей из равных количеств угольного порошка и нитрата бария и содержащей 0,3 Мо. При больших содержаниях определяемых элементов степень разбавления увеличивают.

Градуировочные графики строят с учетом фона в координатах  $\lg I_1/I_2 - \lg C$  (для ниобия),  $\Delta S - \lg C$  (для тантала). Аналитические линии (в Å): Nb 2950,87 — Мо 2871,5 (0,01—3%); Nb 2846,28 — Мо 2871,5 (1—35%); Та 2685,11 — Мо 2683,23. Ошибка определения составляет  $\pm 10\%$ .

Лопес де Аскона [1118] при определении ниобия и тантала в минералах смешивал анализируемую пробу с воспламеняющейся смесью состава C : Zn :  $KClO_3 = 1 : 1 : 1$ ; электроды — угольные, сила тока 15 а. В качестве аналитических линий были выбраны линии Nb 3116, 365 Å — Та 3115,859 Å.

Описана [656] спектральная методика определения тантала в минералах. Спектры фотографировали на спектрографе ИСП-22. Градуировочные графики для концентраций 0,07—1% Та строили по линиям Та 2685,11 Å — Th 2703,96 Å.

Корж и Перерва [307, 308] определяли ниобий и цирконий в рудах, концентратах и хвостах; спектры возбуждали в дуге переменного тока при 9 а и фотографировали на спектрографе ИСП-22 в течение 2,5 мин.

Анализируемую пробу смешивали с трехокисью молибдена и графитовым порошком в отношении 5 : 1 : 7, смесь помещали в канал угольного электрода глубиной 3 мм, диаметром 2 мм и толщиной стенок 0,25 мм. Аналитическими линиями служили линии (в Å): Nb 3130,79 — Мо 3122,76 и Мо 3135,89 (0,01—0,6% Nb); Nb 2927,8 — Мо 2903,1 и Мо 2930,5 (0,5—10% Nb). Средняя квадратичная ошибка определения ниобия при концентрации от 0,1 до 0,6% составляет 6%.

Описана [774] методика определения ниобия (5—65%  $Nb_2O_5$ ) и тантала (20—60%  $Ta_2O_5$ ) при анализе ниоботанталатов в дуге

переменного тока; сила тока 4 а, продолжительность экспозиции 15 сек.

Эталоны готовили смешением окислов кобальта и ниобия в соотношениях 85 : 15; 75 : 25; 60 : 40 и 40 : 60. В качестве аналитических линий были выбраны линии (в Å): Nb 2595,90 — Co 2582,24; Co 2582,24; Ta 2603,57. Градуировочные графики строили в координатах  $\lg I_{Co}/I_{Nb} - \lg C_{Co}/C_{Nb}$  и  $\lg I_{Co}/I_{Ta} - \lg C_{Co}/C_{Ta}$ .

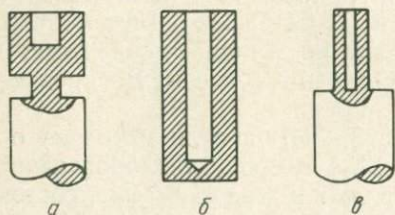


Рис. 49. Формы угольных электродов, применяющихся в спектральном анализе [101]:

а — нижний, формы «рюмка»; б — верхний пористый, для анализа растворов; в — тонкостенный нижний

Ошибка определения ниобия составляла 6%, тантала — 10%.

Метод непосредственного определения ниобия и тантала при содержании от сотых долей до 1% в природных соединениях в дуге переменного тока разработали Морощкина и Прокофьев [411]. Использовались аналитические линии (в Å): Nb I 2927,81 — Fe I 2929,01; Nb I 2950,88 — Fe I 2929,01; Ta 2951,92 — Fe I 2929,01; Ta I 2933,55 — Fe I 2921,01.

Работа выполнена на спектрографе фирмы «Хильгер». Анализируемые пробы спекались в королек [412], при этом получалась стабильная дуга. Точность определения ниобия и тантала составляет  $\pm 12\%$ . Титан не влияет на точность определения. Характер испарения примесей зависит от валового состава пробы.

В дуге переменного тока можно определять свыше 0,05% тантала по линии 2400,63 Å, а при небольших содержаниях титана ( $< 1\%$ ) — по линии 2685,11 [578]. Ниобий определяют с чувствительностью 0,02% в ильмените и других титановых минералах по линиям Nb 2950,88 Å — Mo 2930,50 Å. Эталоны готовят на основе двуокиси титана или двуокиси титана и трехокси железа в отношении 2 : 1 (при анализе ильменита). Анализируемые пробы и эталоны смешивают с угольным порошком (1 : 1), в качестве внутреннего стандарта применяют молибден. Испарение происходит из отверстия сточенного угольного электрода (рис. 49).

Спектральному определению ниобия и тантала посвящены работы [652, 719, 783, 873, 983, 1002, 1215, 1484], но описанные в них методы являются полуколичественными.

Крагинская [315] определяла тантал в рудах на спектрографе ДФС-13 с чувствительностью 0,003% по линиям 2635,58 и 2714,67 Å. Спектральные линии 2656,6 и 2653,6 Å появляются при концентрации тантала  $\geq 0,001\%$ .

## Спектрохимические методы

В минералах и рудах второй группы ниобий и тантал определяют спектральными методами после предварительного химического концентрирования (обогащения) ниобия и тантала. Спектрохимические методы позволяют определять  $5 \cdot 10^{-4}$  —  $5 \cdot 10^{-3}\%$  ниобия и тантала с ошибкой  $\pm 10\%$  в дуге и  $\pm 5\%$  в искре [538].

В процессе обогащения не только повышается чувствительность определения, а достигается отделение мешающих элементов и переводение анализируемой пробы в общую химическую форму. Концентрирование проводят соосаждением ниобия и тантала на различных соосадителях (коллекторах). Ниобий и тантал соосаждают таннином на окиси алюминия; гидратным методом [101, 241, 538, 687] на кремневой кислоте в присутствии пирогаллола и желатины [607] или таннина и цинхонина [1197]; на фосфорномолибдате аммония [1625]; при помощи фениларсоновой кислоты [101, 253, 668, 1637]; на двуокиси марганца в присутствии таннина и других реагентов [4, 80, 444]. Можно также применять для этого хроматографические методы.

Захария разработал спектрохимические методы определения ниобия и тантала в рудах в широком интервале концентраций [238—241, 1558, см. также 101, 538, 687]. Спектральному определению предшествует химическое обогащение руды осаждением таннином на окиси алюминия (20-кратное обогащение) или гидратным методом (обогащение в 5—6 раз).

Танниновый метод химического обогащения состоит в следующем [538].

Навеску 1 г руды обрабатывают в платиновой чашке смесью 20 мл конц. HF и 4 мл  $H_2SO_4$  (1:1) и раствор упаривают до появления паров серной кислоты. Стенки чашки обмывают минимальным количеством воды, и раствор выпаривают досуха. Сухой остаток обрабатывают 20—40 мл HCl (1:1) при нагревании, раствор переносят в стакан, разбавляют водой до 300 мл и нагревают до растворения сульфатов. К горячему раствору прибавляют  $NH_4OH$  до запаха и нейтрализуют соляной кислотой. Затем прибавляют 100 мл 3%-ного водного раствора таннина, 15—20 мл конц. HCl и 2 мл 1%-ного раствора желатины, кипятят 40—50 мин. и оставляют на несколько часов на водяной бане. Перед фильтрованием добавляют 40 мг порошка окиси алюминия, осадок отфильтровывают, промывают 2%-ной HCl и прокаливают до постоянного веса.

Полученный концентрат смешивают с угольным порошком, содержащим 0,75%  $MoO_3$  или 0,25%  $NiO_2$  в отношении 1:1. Эталоны готовят на основе смеси, содержащей 85%  $Al_2O_3$ , 12%  $SiO_2$ , 1%  $Fe_2O_3$ , 1%  $SnO_2$  и 10%  $ZrO_2$ . Основа смешивается в соотношении 1:1 с вспомогательной угольной смесью, которая содержит 0,75%  $MoO_3$  и известные количества  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$ .

Анализируемую смесь помещают в отверстия угольных электродов, испаряют в дуге переменного тока при силе тока 9—12 а; спектры фотографируют на спектрографах ИСП-22 или ИСП-28; время экспозиции — 2,5 мин.

Градуировочные графики строят в координатах: разность почернений — логарифм концентраций. Аналитические линии и интервалы определяемых концентраций приведены в табл. 18.

Аналитические линии, используемые при определении ниобия и тантала при дуговом методе анализа [538]

Линии определяемого элемента и элемента сравнения, Å	Интервал определяемых концентраций, %	Вспомогательная смесь
Nb 2350,88 — Mo II 2871,51	0,01—0,25	Угольный порошок, содержащий 0,75% MoO <sub>3</sub>
Nb 2350,88 — Mo 2330,50		
Nb 2908,2 — Mo 2871,51	0,1—1	
Nb 2908,2 — Mo 2330,50		
Nb 2950,88 — Mo 2334,30	0,01—0,25	
Nb 2908,2 — Mo 2334,30	0,1—1	
Nb 3130,79 — Hf 3134,72	0,01—0,5	Угольный порошок, содержащий 0,25% HfO <sub>2</sub>
Ta 2685,11 — Mo 2683,23	0,02—0,5	Угольный порошок, содержащий 0,75% MoO <sub>3</sub>
Ta 2400,63 — Mo 2683,23	0,1—1	

Гидратный метод концентрирования состоит в осаждении ниобия и тантала аммиаком совместно с гидроокисями других металлов после разложения навески кислотами [538].

Эталоны готовят на основе смеси 81,4% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10% SiO<sub>2</sub>, 8% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,1% SnO<sub>2</sub> и 0,5% MgO.

Искровой способ возбуждения спектра применяется для определения высоких концентраций ниобия и тантала в рудах разнообразного состава после предварительного выделения суммы пятиокисей.

Навеску пятиокисей (15 мг) брикетируют с 75 мг графита, очищенного от примесей кремния, железа, алюминия, магния и др. При содержании тантала ≤ 1% смесь разбавляют графитом 1—3. Спектры возбуждают искровым генератором ИГ-2, работающим по сложной схеме (0,005 мкф, 0,05 мгн). Эталоны готовят на основе суммы пятиокисей ниобия и тантала. Градуировочные графики строят в координатах: разность почернений линии ниобия и тантала — логарифм отношения концентраций.

В качестве аналитических линий используются следующие пары линий (в Å) [538]:

Ta 2400,63 — Nb 2391,91	} 0,25—10% Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Ta 2685,11 — Nb 2686,39	
Ta 2331,98 — Nb 2313,32	

Ta 2403,68 — Nb 2376,4 или Nb 2412,46	} 5—10% Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Ta 2312,60 — Nb 2376,4 или Nb 2412,46	
Ta 2341,61 — Nb 2376,4 или Nb 2412,46	

Тарасевич и Семененко [608] при определении ниобия в горных породах для его концентрирования использовали двуокись кремния, которая оказалась весьма эффективным коллектором (30-кратное обогащение) и хорошим носителем при спектральном определении ниобия после химического обогащения. Метод позволяет определять ниобий в обогащенной навеске в интервале концентраций  $1 \cdot 10^{-3}$  —  $1 \cdot 10^{-1}\%$ . Точность определения ниобия в гнейсах и гранитах при содержании  $1 \cdot 10^{-5}\%$  составляет  $\pm 20\%$ .

Спектры возбуждали в дуге постоянного тока, фотографировали на спектрографе ИСП-22 или КС-55 (в присутствии значительных количеств титана, железа, алюминия); экспозиция составляла 90—100 сек. Ниобий определяли по величине абсолютного почернения линии NbII 3094,18 Å.

Недлер [444] производил обогащение руд и продуктов их переработки при помощи хлорного олова.

Навеску 3—5 г анализируемой пробы разлагают смесью 40—50 мл конц. HF и 1—2 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ниобий осаждают 1%-ным раствором таннина и добавляют 5—6 мл раствора хлорного олова. Осадок отфильтровывают, прокаливают, смешивают с 0,5 г измельченного кварца, содержащего 1% ThO<sub>2</sub> (внутренний стандарт), и половину его сжигают в дуге переменного тока.

Спектры фотографируют на автоколлимационном спектрографе фирмы «Хильгер», сила тока 16 а, генератор ДГ-1. Аналитическими парами линий служили линии (в Å): Nb II 3163,402 — Th 3454,730 (0,02—0,4% Nb); Nb 2927,810 — Th 2942,862 (0,08 — 1% Nb). Квадратичная ошибка определения  $\pm 13,4\%$ .

Кринберг и Цыхановский [322, 1637] для химического обогащения ниобия и тантала при анализе горных пород использовали феноларсоновую кислоту. Разработанная ими методика обеспечивает 100—200-кратное обогащение. В качестве носителя применяли двуокись титана.

Навеску 10 г пробы разлагают в платиновой чашке смесью 70%-ной HClO<sub>4</sub> и конц. HF, удаляют фтор-ионы 4-кратным выпариванием, остаток растворяют в 50 мл 20%-ного раствора винной кислоты и объем доводят до 500 мл при помощи 1N HCl. Ниобий, тантал и титан осаждают феноларсоновой кислотой (см. стр. 55). Для получения постоянного веса осадка к образцам, содержащим меньшие количества титана, перед осаждением феноларсоновой кислотой прибавляют сульфат титанила. Раствор с осадком оставляют на трое суток, после чего фильтруют, промывают осадок 4%-ным раствором нитрата аммония и прокаливают при 1000°С до постоянного веса. Железо отделяют повторным переосаждением феноларсоновой кислотой.

Концентрат разбавляют угольным порошком в отношении 1:4, смесь (140 мг) помещают в кратер угольного электрода и испаряют в дуге (сила тока 30 а, время испарения 5 мин.). Спектры фотографируют на спектрографе КС-55.

Тантал определяют по одной из наиболее чувствительных линий Ta 2714,674 Å, которая находится между двумя линиями железа Fe 2714,868 Å и Fe 2714,412 Å, поэтому железо необходимо отделять.

Ниобий определяют по линии Nb 2950,878 Å. Эталоны изготовляют механическим смешением пятиокисей ниобия и тантала и двуокиси титана.

Описанным методом можно определять  $5 \cdot 10^{-5}\%$  ниобия и тантала с ошибкой соответственно 7 и 9% в интервале концентраций 0,01—0,1%. Чувствительность определения ниобия и тантала составляет 0,002%.

Предложены методы спектрального определения ниобия и тантала после переведения анализируемой пробы в раствор [101, 217, 250, 607, 892]. Несколько капель анализируемого раствора наносят на торец угольного электрода, предварительно пропитанного раствором полистирола в бензоле. При искровом возбуждении спектра чувствительность определения ниобия достигается равной от  $10^{-4}$  до  $10^{-3}\%$  [892].

Райхбаум и Лужнова [531] предложили сцинтилляционный метод спектрального анализа ниобия и тантала в рудах, обеспечивающий чувствительность определения  $10^{-4}$  —  $10^{-5}\%$ .

### Рентгеноспектральный метод определения ниобия и тантала

Рентгеноспектральный метод часто применяется для анализа минералов и руд, содержащих ниобий и тантал [87—89, 105—107, 128—130, 161, 384, 441, 442, 610, 722, 764, 811, 969, 1160, 1202, 1203, 1230, 1252, 1418, 1543, 1570, 1680]. Этот метод позволяет определять ниобий в рудах, минералах и концентратах в концентрациях от 0,3 до 50%; предел чувствительности составляет 0,01—0,1%, точность равна  $\pm 5\%$  от определяемой величины [129, 384, 441, 442, 722, 764]. Тантал определяют в рудах и концентратах в количествах от 0,1 до 50% с точностью  $\pm 5\%$ ; предел чувствительности 0,01÷0,05% [441, 442, 722, 764, 811, 1418]. Анализ может быть проведен по эмиссионным (первичным) спектрам и по спектрам флуоресценции (вторичным).

Определение ниобия и тантала методом эмиссионной рентгеновской спектроскопии описано в ряде работ [88, 130, 161, 442, 462, 1203, 1322, 1462].

Турне [1462] определял эти элементы в касситеритовом шлаке. В качестве внутреннего стандарта при определении пятиокиси ниобия применяли трехокись молибдена, при определении пятиокиси тантала — окись никеля.

Аналитическими линиями служили линии Nb  $K_{\alpha}$ , 744 Å, Mo  $K_{\alpha}$ , 707 Å; Ta  $L_{\alpha}$ , 1518 Å и Ni  $K_{\beta}$ , 1497 Å.

Большое расстояние между линиями ниобия и тантала допускает одновременное определение этих элементов.

Для построения калибровочных графиков используют смеси, имитирующие состав анализируемого минерала. Определение выполняют следующим образом.

Навеску пробы 0,1 г тщательно растирают с 0,02 г окиси никеля и 0,02 г трехокси молибдена. Полученную смесь анализируют. Интенсивность аналитических линий определяют при помощи микрофотометра и находят по калибровочному графику отношения  $n_{Mo}/n_{Nb}$  и  $n_{Ni}/n_{Ta}$  ( $n$  — атомная концентрация элемента), по этим отношениям вычисляют содержание (вес. %) пятиокисей ниобия и тантала в смеси.

Относительная погрешность определения малых количеств пятиокисей составляет 5—10%, при содержании окислов > 10% погрешность равна 1—5%.

Рентгенофлуоресцентный метод применялся к анализу танталита, пирохлора, редкоземельных минералов, содержащих ниобий и тантал и т. д. [462, 811, 1160, 1220, 1266, 1418, 1481, 1570]. Анализ проводили методом внешнего и внутреннего стандартов [462].

Навеску 0,5 г танталита смешивали с 0,35 г внутреннего стандарта, состоящего из смеси двуокиси гафния, трехокси молибдена и окиси кальция (6:1:1) и сплавляли с 8,5 г бисульфата калия; полученный плав анализировали.

При содержании пятиокисей ниобия и тантала и окиси марганца соответственно 60—75, 5—15, 10—20% средняя квадратичная ошибка определения ниобия и тантала равна соответственно 0,33 и 0,03% [462].

Определение ниобия и тантала в редкоземельных минералах производили также по методу внутреннего стандарта [1220]. Анализ основан на сравнении интенсивностей линий Nb  $K_{\alpha}$  и Zr  $K_{\alpha}$  и линий Ta  $L_{\alpha II}$  и Hf  $L_{\alpha II}$ . В качестве внутреннего стандарта была выбрана смесь двуокисей циркония и гафния (1:1).

В раствор вводили стандарты в соотношении 1:1 и проводили затем совместное осаждение гидроокисей, ниобия, тантала, циркония, гафния. Осадок прессовали в таблетки с добавлением 0,5% крахмала. Чувствительность метода составляет 0,05% для ниобия и 0,2% для тантала. Погрешность равна  $\leq 5\%$ . Примеси не влияют на результаты анализа.

### Полярографические методы определения ниобия

Полярографический метод анализа использован для определения ниобия в ниобатах и танталатах [1476], пирохлоре [731] и в титановых рудах и пигментах [732], в карбонатитных рудах и продуктах их обогащения [1616а]. Ниобий определяют в присутствии тантала и других элементов после выделения суммы окислов методом осаждения или экстракции.

Виварелли и Коцци [1476] предложили метод определения ниобия в ниобатах и танталатах, основанный на восстановлении ниобия (V) в солянокислой среде на внутреннем или внешнем аноде.

Полярнографическая волна при  $-0,395$  в пропорциональна концентрации ниобия (V). В качестве стабилизатора диффузионного тока прибавляют этиленгликоль.

Навеску выделенных окислов ( $0,05-0,1$  г) сплавляют с 6-кратным количеством карбоната натрия, плав выщелачивают при помощи конц. HCl, прибавляют 10 мл этиленгликоля, прибавляют конц. HCl до 50 мл и полярографируют. Ошибка определения ниобия в присутствии других элементов, встречающихся в колумбитах и танталитах, составляет  $-0,74 \div +0,50\%$ . Тантал определяют по разности с ошибкой  $1-3\%$ .

Белчин и Вильямс [732] при полярографическом определении ниобия в титановых рудах и пигментах отделяли ниобий от других элементов экстракцией изобутилметилкетонем из смеси фтористоводородной и серной кислот и последующей реэкстракцией раствором перекиси водорода.

Восстановление ниобия (V) в растворе конц. HCl на ртутном капельном электроде характеризуется наличием двух максимумов: при  $-0,26$  и  $0,40$  в (относительно Hg-анода), соответствующих восстановлению Nb (V)  $\rightarrow$  Nb (IV) и Nb (IV)  $\rightarrow$  Nb (III). Определению ниобия не мешают Ti, Mo, Fe, Ta, As и небольшие количества Sb; мешает V.

Полярнографическое определение титана в танталониобиевых концентратах описано в работах [740, 1266].

### Радиохимические методы определения ниобия и тантала

Определение тантала радиоактивным методом. Радиоактивационный метод анализа применялся для определения малых концентраций тантала в горных породах [837, 838, 1083, 1217, 1449, 1642, 1677, 1699, 1703], сталях и метеоритах [725, 875]. Метод требует химического выделения тантала до или после облучения.

Анализируемую пробу  $0,5$  г и эталон облучают в реакторе в течение недели, выдерживают несколько дней, затем переводят в раствор сплавлением с 4 г карбоната калия с примесью  $0,1$  г нитрата калия при  $850-900^\circ\text{C}$ . Плав обрабатывают 20 мл воды, подкисляют фтористоводородной кислотой, прибавляют 2 мл раствора носителя ( $10$  мг Ta/мл), осадок отфильтровывают. К фильтрату прибавляют 1 г сухого нитрата аммония и нейтрализуют конц. раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 2 раза по 10 мл конц.  $\text{HNO}_3$ , растворяют в 10 мл смеси, состоящей из 10 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 12 мл конц. HF. Тантал экстрагируют трибутилфосфатом, переводят в осадок, промывают и прокалывают при  $900^\circ\text{C}$ . К прокаленному осадку пятиоксида тантала приливают 1 мл этанола, взвесь переносят на алюминиевую тарелочку, сушат под инфракрасной лампой, взвешивают и рассчитывают химический выход. Перед измерением радиоактивности осадок фиксируют раствором коллодия.

Для проверки радиохимической чистоты снимают  $\gamma$ -спектр. Метод применялся для определения тантала в диабазах, гранитах и других горных породах [1216].

Ниобий определяют радиоактивным методом в горных породах, графитах и сталях по короткоживущему изотопу  $Nb-^{94m}$  ( $T_{1/2} = 6,6$  мин.) [1677, 1689] (см. стр. 116).

Определение ниобия и тантала методом изотопного разбавления. Савостин и Алимарин [547] определяли ниобий и тантал в гранитах методом изотопного разбавления с предварительным их выделением.

К навеске анализируемой пробы (3—4 г) прибавляют определенное количество оксалатного раствора радиоактивного  $Ta^{182}$  с известной активностью и разлагают смесью фтористоводородной и серной кислот. Отделение тантала от титана и других элементов проводят фторидно-пирогалловым методом [38, 39]. Выделенные окислы сплавляют с пиросульфатом калия, плав выщелачивают 10 мл 0,7 *N* раствором шавелевой кислоты. Определяют тантал в одной аликвотной части по реакции с родамином Б, в другой — радиометрически по  $\gamma$ -излучению и вычисляют количество тантала в пробе.

Для определения ниобия берут вторую навеску пробы, разлагают сплавлением с содой, плав обрабатывают раствором пирогаллола, а далее поступают, как при определении тантала, используя роданидный метод (см. стр. 65).

Большинство описанных выше методов прошло всестороннюю проверку в химико-аналитических лабораториях при анализах руд, минералов и горных пород.

Краткая сравнительная характеристика методов определения ниобия и тантала в природных соединениях приведена в табл. 19.

### АНАЛИЗ СПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ НИОБИЙ И ТАНТАЛ

Ниобий и тантал широко используются в качестве легирующих добавок в сверхпрочных, коррозионноустойчивых, жаропрочных специальных сталях и сплавах.

Большое значение имеют жаростойкие сплавы на основе ниобия и тантала, а также неметаллические сплавы, содержащие бориды, силициды, карбиды и нитриды этих элементов [296, 453, 455, 515, 523, 557, 558, 1391, 1436]. Многие специальные стали и сплавы, содержащие ниобий и тантал, являются многокомпонентными, имеют сложный состав (табл. 20), и химический анализ их представляет значительные трудности.

**Переведение сплавов в раствор.** Способ разложения сплавов, содержащих ниобий и тантал, выбирают в зависимости от состава сплава. Большинство сплавов растворяется в минеральных кислотах или в смеси кислот: соляной и азотной, фтористоводородной и серной, фтористоводородной и азотной; в отдельных случаях для этого применяют сплавление с пиросульфатом калия, едким натром или перекисью натрия.

При определении в сплаве неметаллических включений и карбидной фазы применяют метод анодного растворения.

Характеристика методов определения ниобия и тантала в рудах, минералах и концентратах

Метод	Способ подготовки пробы к анализу	Чувствительность	Мешающие элементы	Объекты, к которым применим метод	Литература
<b>Н и о б и й</b>					
Роданидный	а) Выделение ниобия таннином б) Отделение мешающих элементов	0,4 мкг Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /мл	Mo, W, Re, Pt; при экстракции эфиром 100-кратные количества Ti не мешают	Минералы и руды любого состава	[56, 287, 507]
Пероксидный	Выделение Nb и Ta таннином	2 мкг Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /мл	Mo, W, Pt, Ta. 100 мг Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 17,5 мг WO <sub>3</sub> и 3,6 мг MoO <sub>3</sub> эквивалентны 1 мг Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Определению 0,1—24 мг Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> не мешают 100 мг TiO <sub>2</sub>	Минералы, руды и концентраты с высоким содержанием (до 70%) Nb	[827]
Фотометрический с применением кислотного хром фиолетового К	Прямое определение после вскрытия навески	—	Mo, W, V, Fe (III); >0,5 мг Ta/100 мл	Минералы и руды, содержащие ≥0,1% Nb	[619, 621, 622]
Спектральный	Непосредственное сжигание пробы	0,001% Nb	—	Руды, содержащие ≥0,01% Nb	[101, 196, 307, 308, 315, 468, 538]
Спектрохимический	Обогащение путем соосаждения на коллекторах	0,0005—0,001% Nb	—	Бедные руды	[101, 238—241, 538, 687]
Рентгеноспектральный	Непосредственное определение в пробе	0,01—0,05% Nb	—	Руды, содержащие ≥0,01% Nb	[462, 811, 1160, 1220, 1266]

Таблица 19 (продолжение)

Метод	Способ подготовки пробы к анализу	Чувствительность	Мешающие элементы	Объекты, к которым применим метод	Литература
Полярографический	Выделение путем осаждения или экстракции	—	W, Ti, Mo	Руды, содержащие 0,74—50% Nb	[731, 732, 1476, 1116a]
Радиоактивационный	Выделение на носителях или экстракцией	$1 \cdot 10^{-5}\%$ Nb	—	Объекты с малым содержанием ниобия	[1677, 1693]
Т а н т а л					
Пирогалловый	а) Выделение ниобия и тантала таннином б) Экстракция фторидного комплекса тантала циклогексаном	2,5 мкг Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /мл	W, Mo, Sn, Cu, Hg; 160 мкг Nb и 10 мкг Ti эквивалентны 1 мкг Ta	Руды, содержащие $\geq 0,02$ —0,03% Ta	[494]
Экстракционно-фотометрический с родамином 6Ж	После вскрытия навески экстракция соединения фторотантала с родамином 6Ж бензолом (в присутствии больших количеств W сплавление с Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	0,05 мкг Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /мл	$> 1$ —2% W; 200 мкг Nb, 250 мкг B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и 50 мкг Pt эквивалентны 1 мкг Ta	Руды, содержащие $\geq 0,001\%$ Ta	[434]
Диметилфлуороновый (экстракционно-фотометрический)	а) Осаждение ниобия и тантала таннином б) Экстракция соединения тантала с диметилфлуороном смесью ацетона и изобутанола	— 0,5 мкг Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /мл	— 150 мкг W; 100 мкг Mo; 5 мкг Sn; 100 мкг Fe; 100 мкг Ti; 500 мкг Zr; 400 мкг Nb	— Руды и минералы любого состава, содержащие $\geq 0,001\%$ Ta	[4 4] [494]
Экстракционно-фотометрический с метиловым флюетовым	После вскрытия навески экстракция соединения бензолом из раствора HF + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (при высоких содержаниях Nb необходима промывка экстракта)	0,2—0,3 мкг Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /мл	W, Mo, Ca, PЗЭ; 100 мкг Nb эквивалентны 1 мкг Ta	Руды, содержащие 0,1—4% Ta	[494]

Метод	Способ подготовки пробы к анализу	Чувствительность	Мешающие элементы	Объекты, к которым применим метод	Литература
Экстракционно-фотометрический с кристаллическим фиолетовым	а) Выделение Nb и Ta таннином б) Отделение Mo и W при помощи NaOH в) Малые количества Nb и Ta выделяют на коллекторах г) Экстракция соединения бензолом	0,2 мкг Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /мл	W, Mo, Ca, PЗЭ; 100 мкг Nb эквивалентны 1 мкг Ta	Из навески 0,1 г определяют 0,001% Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	[404]
Спектральный	Прямой анализ порошковых проб	0,01—0,03% Ta	По аналитической линии Ta = 2685,11 Å мешает ~ 1% Ti	Минералы и руды, содержащие от >0,01% Ta	[101, 106, 307, 308, 315, 468, 538]
Спектрохимический	Выделение Ta соосаждением с коллекторами	0,0005—0,001% Ta	То же	Бедные руды	[101, 106, 307, 308, 315, 468, 536]
Рентгеноспектральный	Прямой анализ проб	0,05% Ta		Руды, концентраты и шлаки с содержанием 0,05—50% Ta	[462, 811, 1160, 122], 1266]
Радиоактивационный	Выделение Ta на носителях или экстракцией	2·10 <sup>-5</sup> % Ta		Объекты с малым содержанием Ta	[725, 1083, 1216, 1642, 1703]

Состав некоторых типов сплавов, содержащих ниобий

Сплав	Состав, %	Содержание Nb, %
Нержавеющая сталь	C — 0,15; Mn — 0,5—2,5; Si — 0,3—3,75; Cr — 17,23; Ni — 21—25; Mo — 1,5—5	0,15—2,5
Специальная сталь	Co — 43; C — 0,3; Mn — 0,8; Si — 0,3; Fe — 15; Ni — 15; Cr — 1; V — 2,8; Mo — 2.	1,2
	Ni — 46,5; Cr — 20,5; Mo — 2,73; Co — 3,33; W — 3,52; Ti — 1,1	2,32
Жаропрочная сталь	Cr — 20; Ni — 20; Co — 20; W — 3; Mo — 2; N — 0,15; C — 0,35	1
	C — 0,25—0,35; Cr — 16—20; Ni — 12—36; Mo — 1,75—2,25; W — 0,8—1,2; Si — 0,4—0,6; Mn — 1—1,75; Be — 0,45—1,20	0,7—1,1
Сплавы на основе ниобия и тантала (бинарные, тройные и т. д.)	Различные количества U, Zr, V, Mo, W, Co, Si, Pt	

Широкое применение при анализе сплавов нашла хлорная кислота. Концентрированная хлорная кислота (пл. 1,63—1,70) при температуре, близкой температуре кипения (203° С), вытесняет из раствора солей летучие кислоты (HCl, HF, HNO<sub>3</sub>), образуя хорошо растворимые, за редкими исключениями, в воде, спирте и ацетоне перхлораты.

Хлорная кислота в горячем состоянии является сильным окислителем; при выпаривании с ней хром окисляется в хромовую кислоту, вольфрам — в вольфрамовую кислоту, разрушаются карбиды, особенно карбид хрома; в осадок выпадают гидратированные окислы ниобия, тантала, сурьмы, олова и кремния [212]. Для экономии анализируемую пробу растворяют вначале в соляной или азотной кислоте и лишь затем прибавляют хлорную кислоту для последующего выпаривания с ней.

Иногда металлическую пробу окисляют (сжигают), а потом уже окислы переводят в раствор известными методами.

При анализе сталей, содержащих титан, особенно при высоком его содержании, ниобий и тантал при осаждении с помощью HClO<sub>4</sub> частично переходят в хлорнокислый раствор; для их количественного выделения применяют гидролитическое осаждение в присутствии сернистой кислоты [776, 850].

В ряде случаев при анализе чугунов, сплавов и сталей ниобий и тантал выделяют из растворов фениларсоновой кислотой [212], купфероном [116, 850, 1468], таннином [513], гидролитическим осаждением [127, 180, 317].

## Весовые методы определения ниобия и тантала

### Определение ниобия и тантала в чугунах и сталях

**Гидролитическое осаждение ниобия и тантала с применением хлорной кислоты.** При гидролитическом осаждении ниобия и тантала с применением хлорной кислоты [212, 471, 552, 847, 850, 937, 1010, 1407, 1444, 1468, 1494, 1496] поступают следующим образом [1444].

Навеску 2 г легирующей стали 8—18 (хромоникелевая сталь, содержащая 0,8% Nb, 18% Cr, 9% Ni) растворяют в 25 мл смеси соляной и азотной кислот (750 мл конц. HCl, 250 мл конц. HNO<sub>3</sub> и 1000 мл воды). После растворения навески приливают 20—25 мл конц. HClO<sub>4</sub>, раствор нагревают до полного окисления хрома. Содержимое стакана охлаждают и разбавляют водой до 100 мл. Кипячением удаляют хлор и осадок отфильтровывают. Фильтр с осадком промывают 6 раз раствором HCl (1:10), затем еще водой до удаления HCl и прокаливают в платиновом тигле. К прокаленному осадку (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + SiO<sub>2</sub>) приливают 5 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:5), 3—5 мл конц. HF и нагревают при 150—200°С до полного удаления кислот. Осадок прокаливают при 900°С и взвешивают пятиокись ниобия.

В присутствии больших количеств титана выделение ниобия и тантала проводят по следующей методике [850].

Навеску 2—5 г анализируемой пробы растворяют при 90°С в смеси 20—25 мл HCl (пл. 1,19) и 10 мл HNO<sub>3</sub> (пл. 1,42); по окончании растворения приливают 30—60 мл 60%-ной HClO<sub>4</sub>, раствор выпаривают до выделения паров хлорной кислоты и затем еще 5 мин. для полного окисления Cr (III) до Cr (VI). После этого приливают 200 мл горячей воды, 50—100 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 10 мл HCl (пл. 1,19) и раствор кипятят в течение 5 мин. Затем прибавляют бумажную массу, выдерживают при 60—70°С до просветления жидкости и фильтруют через плотный фильтр, который содержит немного бумажной массы. Осадок промывают 12—15 раз горячей 2%-ной HCl и прокаливают в платиновом тигле.

К прокаленному осадку приливают 5 мл 48%-ной HF, 10 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1), выпаривают до объема 2,5 мл, приливают 2 мл конц. HClO<sub>4</sub> и выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в нескольких миллилитрах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (пл. 1,84), нагревают, переносят в стакан на 400 мл, в котором содержится 200 мл горячей 2%-ной HCl, прибавляют избыток (50 мл) раствора сернистой кислоты, кипятят 5 мин. и далее поступают, как описано выше. Осадок прокаливают при 1000—1050°С до постоянного веса и взвешивают сумму пятиокси-сей ниобия и тантала.

Следовые количества ниобия и тантала могут быть выделены на коллекторе — селените титана [548].

**Осаждение ниобия и тантала фениларсоновой кислотой.** Метод [212, 1024, 1708] основан на выделении ниобия и тантала ги-

дрозом и на осаждении оставшихся в растворе небольших количеств указанных элементов фениларсоновой кислотой [212].

К навеске 1—5 г стали (5; 2—3; 2 и 1 г соответственно при содержании  $\leq 1,5$ ;  $1,5 \div 3$ ;  $3 \div 5$  и  $> 5\%$ ) приливают 50—100 мл HCl (пл. 1,19), 50 мл воды и нагревают; к горячему раствору приливают по каплям 10—15 мл HNO<sub>3</sub> (пл. 1,33) (сплавы, содержащие 30% Ni, растворяют только в азотной кислоте).

Раствор выпаривают досуха, приливают 50 мл HCl (1:1), осадок фильтруют через плотный фильтр, промывают горячей соляной кислотой (1:5), а затем водой. Фильтр с осадком сжигают в платиновом тигле, а затем прокаливают.

Фильтрат разбавляют водой до 300 мл, приливают 30 мл раствора фениларсоновой кислоты (20 г/л), нагревают до кипения и оставляют на теплом месте (95°С) в течение 3 час. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают соляной кислотой (1:5), фильтр сжигают и остаток присоединяют к осадку, выделенному гидролизом. После удаления кремневой кислоты осадок сплавляют с 5 г бисульфата калия, плав растворяют в 5 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:5), переносят в стакан емк. 500 мл, обмывая тигель небольшим количеством раствора перекиси водорода (5 мл 3%-ного раствора).

Раствор разбавляют до 350 мл, кипятят в течение часа до полного выделения ниобиевой кислоты, а затем выдерживают на холоде 2 часа. Выпавший осадок фильтруют, промывают 10 раз разбавленной серной кислотой (1:10), 3 раза водой и прокалывают. К фильтрату прибавляют 20 мл раствора фениларсоновой кислоты, выпавший осадок обрабатывают, как описано выше.

Оба осадка соединяют вместе, прокалывают при 1100°С и взвешивают сумму пятиоксидов ниобия и тантала. Небольшие количества титана в осадке пятиоксидов определяют по реакции с перекисью водорода фотометрическим методом.

### Осаждение ниобия и тантала купфером [850, 1085, 1444].

Навеску 2 г (5 г при содержании  $< 0,5\%$  Nb) анализируемого материала растворяют при нагревании в 75 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:4), раствор разбавляют водой до 100 мл, охлаждают до 10°С, прибавляют немного бумажной массы и приливают 6%-ный водный раствор купферона. Выпавший осадок фильтруют через фильтр с бумажной массой, промывают сначала разбавленной серной кислотой (5:95), содержащей 60 г/л купферона, а затем, если в сплаве присутствуют молибден, ванадий, медь, промывают осадок 5 раз разбавленным NH<sub>4</sub>OH. Осадок прокалывают при 650°С, охлаждают, приливают 2 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:4) и 5 мл конц. HF и выпаривают досуха. Сухой остаток сплавляют с 2 г пиросульфата калия, плав обрабатывают 150 мл HCl (2:98), выпавший осадок отфильтровывают, промывают и прокалывают до пятиоксидов ниобия и тантала. Прокаленные пятиоксиды очищают от титана, циркония и вольфрама.

Если в сталях присутствует вольфрам, то при осаждении ниобия и тантала купфером его удерживают в растворе в виде фторидного комплекса [116].

**Осаждение ниобия и тантала таннином.** Пономарев и Шескольская [513] предложили метод определения ниобия в чугунах без отделения титана и железа, основанный на осаждении определяемого элемента таннином в присутствии аскорбиновой кислоты.

Навеску 1—1,5 г чугуна растворяют при нагревании в 5 мл HNO<sub>3</sub> (пл. 1,40), выпаривают почти досуха, приливают 30 мл HCl (1:2) и кипятят до полного растворения чугуна (поддерживают постоянный объем раствора, прибавляя воду).

Раствор разбавляют водой до 180—190 мл (возможно образование черного осадка углерода), прибавляют 0,1—0,2 г аскорбиновой кислоты [для связывания титана и восстановления Fe (III)], нагревают до 70—80° С, медленно при помешивании приливают 1%-ный водный раствор танина и оставляют при указанной температуре на 2—3 часа. По охлаждению и полной коагуляции осадка раствор фильтруют с бумажной массой и промывают 6—8 раз 4%-ной соляной кислотой. Фильтр с осадком сжигают, прокаливают, смачивают водой, прибавляют 10—20 капель  $H_2SO_4$  (1:1) и 2—3 мл конц. HF, выпаривают до паров серной кислоты и проводят повторное осаждение ниобия. Осадок пятиоксида ниобия взвешивают. В осадке небольшие количества титана определяют фотометрическим методом по реакции с перекисью водорода.

**Гидролитическое осаждение ниобия и тантала в присутствии сернистой кислоты.** Красильщиков и Попова [317] разработали метод определения ниобия в сталях, основанный на гидролитическом выделении ниобия из солянокислых растворов в присутствии сернистой кислоты.

Навеску 2—5 г стали растворяют в 25—50 мл HCl(1:1) и прибавляют несколько капель  $HNO_3$  (1:4) для окисления Fe (II) до Fe (III) и разрушения карбидов хрома и железа. После удаления окислов азота кипячением разбавляют водой до 300 мл, прибавляют 2 г сульфита натрия, кипятят 5 мин. и дают постоять при 60—80° С около 20 мин. Осадок отфильтровывают, промывают теплой 2%-ной соляной кислотой и прокаливают.

Прокаленный осадок смачивают 3 мл  $H_2SO_4$  (пл. 1,84), прибавляют конц. HF и выпаривают дважды до объема 1—2 мл. Остаток переносят в стакан, добавляют 250 мл горячей 2%-ной HCl, прибавляют немного бумажной массы и кипятят 5 мин., затем оставляют на теплом месте. Спустя 20 мин. осадок отфильтровывают, промывают теплой 2%-ной HCl и прокаливают до пятиокисей.

Один из элементов в осадке определяют фотометрическим методом, а другой определяют по разности. При наличии в стали молибдена его определяют в осадке пятиокисей фотометрическим методом. Метод дает удовлетворительные результаты при анализе нержавеющей (сталь 8-18; сталь 8-18, содержащая 3% Mo), углеродистых и марганцевых сталей.

Голубцова [180] выделяла ниобий гидролизом из высоколегированных сплавов, не содержащих вольфрама. Сплавы на основе железа, кобальта и хрома растворяют в 60 мл HCl (1:1) при кипячении и затем прибавляют 3—5 мл  $HNO_3$  (1:1). Сплав на никелевой основе растворяют в смеси 60 мл HCl (1:1) и 5 мл  $HNO_3$  (1:1). При наличии больших количеств ванадия в сплавах (1,5%) его отделяют повторным гидролизом.

Вавилова и Халаджи [127] определяли ниобий (0,2—7,7%) в различных сплавах методом гидролиза без применения сернистой кислоты.

**Осаждение ниобия и тантала N-бензоилфенилгидроксиламин.** N-Бензоилфенилгидроксиламин (БФГА) применяют для определения ниобия и тантала в нержавеющей сталях [1142]. Определение основано на осаждении ниобия и тантала при по-

мощи БФГА из 10%-ного раствора  $H_2SO_4$ . Мешают определению Ti, Zr, Mo, W и V.

Навеску 1—2 г стали (содержащей ~0,7% Nb) растворяют в 60 мл  $H_2SO_4$  (1:3) и упаривают до выделения  $SO_3$ . Раствор охлаждают, добавляют 300 мл 3,3%-ного раствора винной кислоты и снова нагревают до растворения, после чего приливают необходимое количество конц.  $H_2SO_4$ , 5 мл 10%-ного раствора реактива в этаноле и выдерживают 30—60 мин. Осадок тщательно промывают горячей водой и прокаливают. Прокаленные пентокиси ниобия и тантала очищают от примесей повторным осаждением.

## Анализ феррониобия и ферротантала

Анализ феррониобия включает в себя кроме определения основных компонентов определение Ta, Ti, As, P, Sn, Si, Al, Cu, Cr и Mn [193, 212, 214, 932, 1036, 1319, 1539].

Навеску анализируемой пробы обычно растворяют во фтористоводородной и азотной кислотах, затем выпаривают с конц.  $H_2SO_4$  до полного удаления фтор-ионов. Ниобий и тантал выделяют гидролизом из солянокислого раствора. Осадок содержит небольшое количество титана, который определяют фотометрическим методом.

В фильтрате осаждают сульфид железа в присутствии винной кислоты, а затем титан и небольшие количества ниобия (тантала) выделяют купфером. Осадок прокаливают до окислов, сплавляют с бисульфатом калия и выщелачивают раствором танина для отделения большей части титана (см. стр. 159). Суммируя количество ниобия (тантала) и титана, найденные на соответствующих стадиях анализа, вычисляют их содержание.

Алюминий определяют в фильтрате после осаждения титана и ниобия купфером.

Олово выделяют сероводородом из лимоннокислых растворов соосаждения на сульфиде ртути.

Определение кремния проводят следующим образом [193].

Навеску 0,5—1,0 г феррониобия растворяют в 5 мл  $HNO_3$  (пл. 1,40), затем приливают 20—25 мл  $H_2SO_4$  (пл. 1,84) и выпаривают до обильных паров  $H_2SO_4$ . Раствор охлаждают, прибавляют 200—250 мл насыщенного раствора оксалата аммония и нагревают до растворения сульфатов. Выделившийся осадок кремневой кислоты фильтруют через фильтр, содержащий немного бумажной массы, тщательно промывают горячей серной кислотой (1:99), содержащей 5 г/л щавелевой кислоты, а затем несколько раз горячей водой и прокаливают. Содержание кремния определяют по разности после обработки осадка смесью фтористоводородной и серной кислот.

Ласнер и Шерф [1103] при анализе ферротанталониобия рекомендуют отделять ниобий, тантал и титан от железа осаждением аммиаком в присутствии комплексона III и глицерина.

Навеску 0,1 г сплава растворяют при нагревании в смеси 5 мл конц.  $HNO_3$  и 5 мл конц. HF, раствор разбавляют водой до 20 мл, прибавляют 15 мл глицерина и 50 мл 4%-ного раствора борной кислоты (для связывания F<sup>-</sup>-ионов). Полученный раствор вливают в смесь, содержащую 150 мл 25%-ного  $NH_4OH$ , 150 мл воды и 2 г комплексона III, и кипятят в течение

2—3 мин. После отстаивания осадок отфильтровывают и промывают горячим разбавленным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Осадок прокалывают и взвешивают сумму пятиоксида ниобия, тантала и двуокиси титана.

Содержащиеся в феррониобии примеси Al, Zr, Ti, Sn, Cu, Cr и Mn могут быть определены спектральным методом [686].

### Определение ниобия в высоколегированных сплавах, содержащих вольфрам

Для определения ниобия и вольфрама в сложных высоколегированных сплавах на основе железа, кобальта или никеля, содержащих 5% Mo, 3% Ti и 1,5% V, рекомендуют [181, 182] следующую методику.

Навеску  $\sim 2$  г сплава на железной и кобальтовой основе растворяют в 60 мл  $\text{HCl}$  (1:1) и окисляют 5 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1). Сплавы на основе никеля растворяют в смеси указанных кислот. Раствор упаривают до пастообразного состояния и осторожно высушивают. К сухому остатку приливают 30—40 мл  $\text{HCl}$  (1:4) и в течение часа нагревают, затем приливают 30 мл горячей воды и вновь нагревают в течение часа. Выпавший осадок ниобиевой, вольфрамовой и кремневой кислот отфильтровывают через плотный фильтр с бумажной массой, промывают 10%-ной  $\text{HCl}$  до исчезновения реакции на Fe (III), а затем 3—4 раза 2%-ным раствором нитрата аммония, прокалывают и удаляют кремневую кислоту выпариванием с фтористоводородной и серной кислотами.

Сумму пятиоксида ниобия и трехоксида вольфрама сплавляют с 5 г смеси карбонатов калия и натрия, выщелачивают водой, ниобий и вольфрам разделяют магниальным методом [1183]. Определение ниобия проводят таннином, определение вольфрама —  $\beta$ -нафтохинолином или 6-толуинальдином.

### Спектрофотометрические методы определения ниобия и тантала

#### Определение ниобия роданидным методом

В нержавеющей и жаропрочных сплавах и сталях сложного состава ниобий определяют роданидным методом после выделения купфером [728, 1655], таннином [1198], хлорной кислотой [1168, 1407] или сорбцией на  $\text{MnO}_2$  [1553].

Осадок, полученный после осаждения купфером (см. стр. 235), прокалывают, сплавляют с 2 г бисульфата калия, плав растворяют в 50 мл 0,5 M раствора винной кислоты и разбавляют в мерной колбе до 500 мл. Аликвотную часть полученного раствора (5 мл) переносят в колбу на 50 мл, прибавляют 34 мл смеси ацетона и  $\text{HCl}$  (148 мл  $\text{HCl}$ , пл. 1,118 и 58,8 мл  $\text{H}_2\text{O}$  разбавляют ацетоном до 500 мл), 0,5 мл 2 M раствора  $\text{SnCl}_2$  в конц.  $\text{HCl}$ , 9 мл 6 M раствора  $\text{KSCN}$ , разбавляют до метки водой и оставляют на 5—10 мин. в термостате (23°С). Оптическую плотность измеряют при 385 мкм. Содержание ниобия вычисляют по калибровочному графику. Необходимо вносить поправку на титан.

Определению ниобия мешают W, Mo и U.

## Определение ниобия в присутствии вольфрама

Одновременное определение ниобия и вольфрама в сложных по составу нержавеющей сталей основано на измерении суммарного светопоглощения роданидных комплексов ниобия (V) и вольфрама (V) при 400 мкм в водно-ацетоновом растворе (20% ацетона), содержащего 0,3 моль/л KSCN. Введением оксалата аммония полностью разрушают окраску роданидного комплекса ниобия и измеряют светопоглощение комплекса вольфрама (V). Содержание ниобия находят по разности [1169].

Оптимальная кислотность анализируемого раствора составляет 4,8 N HCl. Закон Бера соблюдается до концентрации  $< 1$  мкг W и 1,1 мкг Nb в 50 мл раствора. Максимальная окраска роданидного комплекса ниобия достигается через 35 мин., комплекса вольфрама — через 15—20 мин. Метод проверен на различных образцах нержавеющей сталей и сплавов, содержащих 0,3—3,15% Nb и 0,072—4,5% W. Относительная ошибка определения ниобия и вольфрама составляет соответственно 2,4 и 3%.

Определению ниобия и вольфрама в анализируемых сплавах не мешают Ti (0,3%), Mo (4%) и Ta (1%), так как роданидные комплексы этих элементов имеют слабое светопоглощение при 400 мкм.

В сплавах на основе W, U, Mo и Zr ниобий и тантал определяют фотометрическим методом с применением 1- (2-пиридилазо)резорцина в оксалатной или тартратной среде [1555, 1556].

## Определение ниобия и тантала при помощи многоатомных фенолов

Многоатомные фенолы (пирогаллол, гидрохинон, пирокатехин) используются для определения ниобия и тантала в сложных сплавах [268, 269, 354, 709, 872, 947, 948, 1004, 1034, 1223].

Выделение ниобия и тантала и очистка их от Ti, Mo, W и других мешающих элементов проводят методами, описанными выше (см. стр. 159, 182, 185).

Определение ниобия и тантала проводят из одной навески. В ряде случаев ниобий определяют пероксидным или роданидным методом [470, 947, 1198, 1321], а тантал — пирогалловым методом.

Одновременно с ниобием и танталом в нержавеющей сталей определяют вольфрам при помощи пирогаллола и гидрохинона [1034].

Сумму окислов трех элементов, выделенных хлорной и сернистой кислотами, сплавляют с ~5 г пиросульфата калия, растворяют в 20 мл 4%-ного раствора оксалата аммония и разбавляют этим же раствором в мерной колбе до 100 мл.

Отбирают аликвотную часть 50 мл полученного раствора, приливают 10 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1:3) и 10 мл 4%-ного раствора оксалата аммония. Раствор перемешивают, приливают 20 мл 3%-ного водного раствора пиригаллола, разбавляют раствором оксалата аммония до 100 мл и через 10 мин. фотометрируют при 430 мкм и температуре  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ . Раствор сравнения готовят описанным выше способом без добавления тантала.

Ниобий и вольфрам, как видно из рис. 50, определению тантала практически не мешают; титан мешает определению.

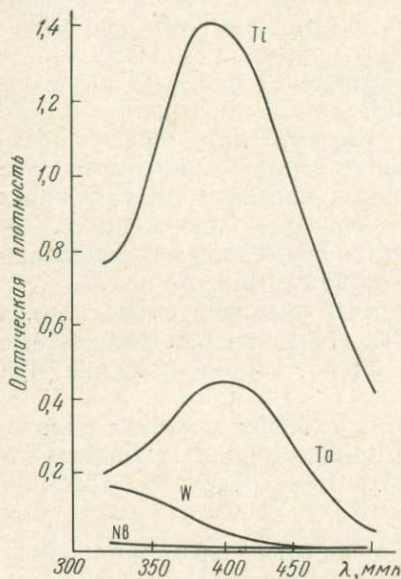


Рис 50. Спектры светопоглощения пиригалловых комплексов ниобия, тантала, титана и вольфрама [1034]

Состав раствора: 0,0025 г элемента, 70 мл 4%-ного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 10 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1:3), 20 мл 30%-ного водного раствора пиригаллола.

Спектры сняты по отношению к раствору реактивов

В другой аликвотной части раствора определяют ниобий и вольфрам.

К 5 мл анализируемого раствора прибавляют 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), 1 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1:3), 10 мл конц.  $\text{HNO}_3$ , нагревают до появления паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и выпаривают в течение 5 мин. После охлаждения добавляют 1 каплю раствора  $\text{SnCl}_2$ , содержащего 30 г  $\text{SnCl}_2$  в 100 мл  $\text{HCl}$  (1:1), перемешивают, приливают 50 мл 6%-ного раствора гидрохинона в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , перемешивают и разбавляют раствором гидрохинона до 100 мл. Спустя 10 мин. фотометрируют при 460 и 525 мкм и температуре  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ . Калибровочные кривые строят, пользуясь стандартными растворами ниобия и вольфрама.

Содержание ниобия и вольфрама рассчитывают, основываясь на аддитивности оптических свойств (рис. 51) комплексов ниобия и вольфрама с гидрохиноном [1034].

Сходимость результатов анализа на ниобий составляет  $\sim 0,014\%$ , на вольфрам —  $0,016\%$  и на тантал —  $0,02\%$ . Титан мешает определению ниобия и вольфрама.

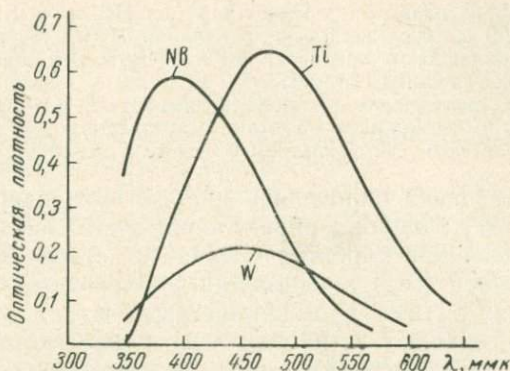


Рис. 51. Спектры светопоглощения комплексов ниобия, вольфрама и титана с гидрохиноном [1034]

Состав раствора: 0,5 мг элемента, 10 мл  $H_2SO_4$  (1:1), 1 мл  $H_3PO_4$  (1:3), 1 капля раствора  $SnCl_2$  (30 г  $SnCl_2$  на 100 мл раствора), 5 мл 4%-ного оксалатного раствора, содержащего Nb, Ta и W, 84 мл 6%-ного раствора гидрохинона.

Раствор сравнения — раствор всех реактивов

## Определение ниобия и тантала в титановых сплавах

**Определение ниобия с молибденовой синью.** Метод основан на фотометрировании синей формы фосфорномолибденониобиевой гетерополикислоты при 715 мкм [133, 198, 1239]. Методика определения заключается в следующем [1239].

Навеску сплава, содержащую ~2,5 мг Nb, растворяют в 5 мл 48%-ной HF и 5 мл конц.  $HNO_3$ , приливают 10 мл 12,6 N  $H_2SO_4$ , упаривают до паров  $H_2SO_4$ , охлаждают, приливают 10 мл воды и 5 мл HF (1:50). Спустя 2 часа раствор разбавляют до 100 мл, отбирают аликвотную часть 10 мл в мерную колбу на 50 мл, приливают 10 мл воды, 2 мл 0,06%-ного раствора  $Na_2HPO_4$  и 5 мл 2%-ного раствора  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ , выдерживают 15 мин. и приливают 10 мл 12,6 N  $H_2SO_4$ . Через 30 сек. прибавляют 3 мл 0,5%-ного раствора  $SnCl_2$  (125 г  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  растворяют в 125 мл конц. HCl, 125 мл воды и разбавляют до 500 мл; отбирают 10 мл полученного раствора, прибавляют 10 мл конц. HCl и разбавляют водой до 500 мл), перемешивают, разбавляют до 50 мл водой и не позже чем через 5 мин. фотометрируют при 715 мкм. Содержание ниобия вычисляют по калибровочному графику.

**Определение ниобия с антрацен хром фиолетовым.** Фотометрический метод определения ниобия в титановых, железных и никелевых сплавах, предложенный Барской [74, 75, см. также 880], основан на образовании в солянокислой среде в присутствии винной кислоты комплексного соединения ниобия с антрацен хром фиолетовым, окрашенного в красно-фиолетовый цвет. Определение выполняется в присутствии тантала и титана [74].

Навеску 0,5 г сплава растворяют в 80 мл HCl (пл. 1,12), подкисляют до просветления раствора несколькими каплями HNO<sub>3</sub>, кипячением удаляют окислы азота, охлаждают, приливают 15 мл 20%-ного раствора винной кислоты и разбавляют водой до 250 мл.

К 2,5—5 мл полученного раствора приливают 20 мл раствора реактива, 10 мл HCl (1:1), выдерживают 35 мин., разбавляют водой до 100 мл и фотометрируют с зеленым светофильтром в кювете с толщиной слоя 50 мм.

Метод позволяет определять ниобий при содержании его в сплавах 0,3—5%; ошибка определения составляет  $\pm 0,02\%$ .

Для определения ниобия в сплавах на основе Ti, Zr, Al и Ni Трам и Певзнер [622] предложили аналогичный реактив под названием «кислотный хром фиолетовый К».

Влияние циркония устраняют введением комплексона III, железа (III) и ванадия (V), влияние аскорбиновой кислоты и фторид-ионов — добавлением хлорида алюминия.

**Определение ниобия с арсеназо I.** Арсеназо образует с ниобием (V) в кислой тартратной среде комплексное соединение, окрашенное в фиолетовый цвет. Аналогичное соединение титана разрушается в солянокислой среде, что позволяет использовать этот реактив для определения ниобия в титановых сплавах [422, 447]. Небольшие количества Fe, Ni, Cr, Al, Mo и Cu не мешают определению ниобия.

Навеску 0,2 г сплава растворяют при нагревании в 15 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1), приливают 25 мл воды, 5 мл 20%-ного раствора персульфата аммония и выпаривают до паров H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Раствор охлаждают и приливают 2 мл 10%-ного раствора винной кислоты и разбавляют водой в мерной колбе до 100 мл. Аликвотную часть раствора (10 мл — при содержании ниобия 0,4 ÷ 5% и 1—2 мл при больших содержаниях) переносят в мерную колбу на 100 мл, приливают 10 мл 0,05%-ного раствора арсеназо I, 25 мл HCl (1:1) и нагревают до кипения. Одновременно в другую мерную колбу вносят 10 мл раствора реактива, 25 мл HCl (1:1) и тоже нагревают до кипения. По охлаждении растворы разбавляют водой до метки и оставляют на сутки, после чего фотометрируют с оранжевым светофильтром. Из показаний оптической плотности исследуемого раствора вычитают оптическую плотность раствора реактива. Содержание ниобия вычисляют по калибровочному графику.

Ниобий (0,05—10%) в титановых сплавах определяли также с роданидом калия, после отделения его фторидно-танниновым методом [1241]. Оптическую плотность измеряли при 425 мкм.

Небольшие количества тантала (<1%) и вольфрама ( $\leq 1\%$ ) не мешают определению ниобия.

**Определение тантала с пирогаллолом.** При определении тантала по реакции с пирогаллолом в титановых сплавах основную массу титана отделяют фторидно-танниновым методом в присутствии 3,5 N HCl [1240]. Светопоглощение пирогаллового комплекса измеряют в ультрафиолетовой области при 325 мкм [204]. В этих условиях значительно уменьшается влияние титана [864, 1162]. При однократном разделении в анализе сплавов, содержащих 0,4—1% Ta, соосаждается  $\sim 1\%$  Ti, а при содержании

2—10% Ta соосаждается 1,5—3% Ti. Эти количества титана практически не оказывают влияния на определение тантала.

Описан пирогалловый метод определения тантала (0,05—5%) в титановых сплавах, основанный на измерении светопоглощения пирогаллового комплекса при 420 мкм [1240]. Титан отделяют двухкратным осаждением таннином.

**Определение ниобия с 8-оксихинолином.** Ниобий выделяют из стали гидролитическим осаждением с применением хлорной и сернистой кислот, переводят в лимоннокислый раствор ( $10 \pm \pm 0,2$  г кислоты на 250 мл раствора) и экстрагируют раствором 8-оксихинолина в хлороформе при pH 9,4 [1060]. Оптическую плотность органической фазы измеряют при 385 мкм. Не мешают определению ниобия В, Р и Si, которые не реагируют с 8-оксихинолином. 8-Оксихинолинаты сурьмы, молибдена, тантала, олова, вольфрама и ванадия не экстрагируются хлороформом при pH 9,4. Ошибка определения ниобия составляет 1,3%.

**Определение ниобия по светопоглощению гекса Niобата.** Харламов с сотр. [646, см. также 1685] разработали метод определения ниобия в сложных сплавах на основе Fe, Co и Ni, содержащих 0,64—1% Si, 0,09—1,5% Ti, 2,5—5% W, 3% Mo и 0,9—1,12% Nb. Метод основан на фотометрировании раствора гекса Niобата в ультрафиолетовой области спектра при 234,5 мкм.

Ниобий выделяют из раствора сплава гидролитическим осаждением. Прокаленный осадок сплавляют с 2 г смеси карбонатов натрия и калия при 850—900° С. Плав выщелачивают 80—100 мл воды, раствор фильтруют в мерную колбу на 250 мл и разбавляют водой до метки. Одновременно ведут холостой опыт. Измерение оптической плотности проводят на спектрофотометре СФ-4 с водородной лампой. Содержание ниобия вычисляют по калибровочному графику.

#### Определение ниобия и тантала в бинарных сплавах

**Сплавы цирконий—ниобий и цирконий—тантал.** В бинарных циркониевых сплавах 2—7% Nb (Ta) определяют прямым пирогалловым методом. Оптическую плотность пирогалловых комплексов ниобия измеряют в щелочных растворах при 400 мкм, а комплексов тантала — в кислых растворах при 450 мкм [1522].

При определении больших количеств ниобия и тантала (7—20%) следует применять метод дифференциальной спектрофотометрии. В результаты определения ниобия необходимо вносить поправки на присутствие посторонних элементов, исходя из того, что в растворе 1 мг каждого из указанных ниже элементов эквивалентен следующим количествам ниобия: Cu—0,001 мг; Sn—0,001 мг; Fe (III)—1,34 мг; Mo—1,20 мг; W—0,02 мг; Ti—2,97 мг; Ta—0,003 мг и Zr—0,001 мг.

При определении тантала необходимо вводить поправку на железо; Cu, Al и Ni (до 5%) влияют незначительно. Молибден необходимо предварительно отделять.

В бинарных сплавах Zr — Nb ниобий определяют также по реакции с 1-(2-пиридилазо)резорцином (см. ниже).

Описан достаточно точный метод определения ниобия в сплавах на основе циркония при помощи сульфохлорфенола С [1608].

**Сплавы титан — ниобий.** Прямой фотометрический метод определения ниобия (0,1—1%) в сплавах на основе Ti и Zr, основанный на реакции с 1-(2-пиридилазо)резорцином в присутствии комплексона III и перекиси водорода в ацетатно-буферном растворе при pH 5, предложен Елинсоном и Побединой [218].

Навеску 0,1—0,2 г сплава растворяют в 1—2 мл конц.  $H_2SO_4$  и 1—2 г  $K_2SO_4$  при нагревании. Раствор упаривают почти досуха, к остатку прибавляют 0,5—1 мл 30%-ной  $H_2O_2$ , 20 мл 1 N  $H_2SO_4$  и воды до получения прозрачного раствора. Раствор переносят в колбу емк. 50—100 мл и доводят водой до метки. В мерные колбы отбирают аликвотные части, содержащие 5 мг Ti, 10 мг Zr и 5—25 мкг Nb. К растворам прибавляют 2%-ный раствор пиросульфата калия до общего содержания соли 100 мг, рассчитанное количество комплексона III, необходимое для связывания Ti и Zr (для связывания 5 мг Ti необходимо 4,18 мл 0,025 M раствора комплексона III), а затем по 0,25 мл 3%-ного раствора перекиси водорода и разбавляют ацетатным буферным раствором с pH 5 до объема 45—48 мл, приливают 0,5 мл 0,1%-ного раствора 1-(2-пиридилазо)резорцина и доводят буферным раствором до метки. Спустя 30 мин. измеряют оптическую плотность при 536 мкм. Содержание ниобия находят по калибровочному графику.

Чувствительность метода составляет 50 мкг Nb в 50 мл. Точность определения < 1% Nb характеризуется средней квадратичной ошибкой 2—4%.

**Сплавы уран — ниобий.** Уран и ниобий в бинарных сплавах (до 90% U) определяют методом дифференциальной спектрофотометрии [765], который основан на фотометрировании раствора урана (VI) в 50%-ной  $H_2SO_4$  при 420 мкм и раствора надниобиевой кислоты в конц.  $H_2SO_4$  при 360 мкм.

Навеску сплава растворяют в смеси HF и  $HNO_3$ , приливают 25 мл конц.  $H_2SO_4$  и упаривают до появления паров  $H_2SO_4$  (выпаривание повторяют дважды), охлаждают и разбавляют серной кислотой до 250 мл так, чтобы конечная концентрация ее составляла 50% (по объему). Отбирают аликвотную часть полученного раствора и фотометрируют при 420 мкм по отношению к раствору урана, содержащему 12,83 г U в 2 л 50%-ной (по объему)  $H_2SO_4$ .

Ниобий определяют в аликвотной части того же раствора (25 мл), которую выпаривают до паров  $H_2SO_4$ , охлаждают, прибавляют 0,5 мл 3%-ного раствора  $H_2O_2$ , разбавляют конц.  $H_2SO_4$  и фотометрируют при 360 мкм. Раствором сравнения служит раствор, содержащий 16,5 мг Nb и 0,5 мл 30%-ной  $H_2O_2$  в 100 мл конц.  $H_2SO_4$ . В результаты определения ниобия необходимо вводить поправку на уран.

Описан экстракционно-фотометрический метод определения ниобия в урано-ниобиевых сплавах, основанный на экстракции 8-оксихинолинате ниобия хлороформом при pH 4,9—5,1 [648].

Уран связывают в комплекс при помощи фторида натрия. Органическую фазу промывают раствором HCl и KCl с рН 1,9—2,6 и измеряют оптическую плотность при 385 мк.

Аналогичным методом определяют ниобий в урано-ниобиевых сплавах, содержащих молибден [1222]. Органическую фазу промывают карбонатно-цианидным раствором, при этом V, Ni и Cu переходят в водную фазу. Не мешают определению ниобия Al, Cr, Mg, Tl, W и Zr. Мешают определению ниобия Fe (III) и Ti. Для устранения влияния железа (III) оптическую плотность органической фазы измеряют при двух длинах волн—385 и 470 мк и содержание ниобия вычисляют по формуле

$$C_{\text{Nb}} = \frac{D_{385} - D_{470} \cdot a'_{385} / a'_{470}}{a''_{385}},$$

где  $C_{\text{Nb}}$  — количество ниобия, мкг;  $D_{385}$  и  $D_{470}$  — оптическая плотность при соответствующих длинах волн;  $a'_{385}$  и  $a'_{470}$  — светопоглощение 1 мкг Fe;  $a''_{385}$  — светопоглощение 1 мкг Nb. Величины  $a'_{385}$ ,  $a'_{470}$  определяют по калибровочному графику; они равны соответственно 0,0110; 0,0088 и 0,0110.

**Сплавы висмут—ниобий.** Висмут отделяют от ниобия методом дистилляции в виде бромида [1513]. Ниобий переводят в раствор и экстрагируют диэтиловым эфиром его роданидный комплекс. Органическую фазу промывают 3 раза по 2 мл охлажденным раствором  $\text{SnCl}_2$  (10 г  $\text{SnCl}_2$  в 100 мл 25%-ной HCl), разбавляют ацетоном до 10 мл и измеряют оптическую плотность при 385 мк.

**Сплавы уран—молибден—ниобий и уран—вольфрам—ниобий.** В сплавах на основе U, Mo или W ниобий рекомендуют определять по реакции с ксеноловым оранжевым [219, 260, 261].

Навеску 100, мг сплава растворяют в 4—5 мл конц. HCl с добавлением 3—4 капель конц.  $\text{HNO}_3$ . К раствору прибавляют 1 г сульфата аммония, 1—2 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагревают до образования прозрачной влажной пасты.

К остатку прибавляют 100 мг оксалата аммония, растворяют в воде и разбавляют водой до 100 мл. Аликвотную часть раствора, содержащую 50—80 мкг Nb, переносят в мерную колбу на 50 мл, прибавляют 1 мг оксалата аммония и (в присутствии железа) 1—2 мг аскорбиновой кислоты, разбавляют ацетатным буферным раствором с рН 3 до 40—45 мл, добавляют 1 мл 0,1%-ного раствора реактива, доводят буферным раствором до метки, нагревают 15 мин. на кипящей водяной бане и по охлаждении фотометрируют при 536 мк.

При анализе сплавов, содержащих 10% Nb, средняя квадратичная ошибка составляет  $\pm 0,21\%$ .

### Определение ниобия в карбидных смесях

Фотометрический метод, основанный на образовании синей формы фосфорномолибденониобиевой гетерополикислоты, позволяет проводить определение ниобия в сложных карбидных сме-

сях в присутствии всех компонентов карбида (Ti, Ta, W и др.) [133].

Навеску 0,1 г пробы растворяют при нагревании в смеси 20 мл  $H_2SO_4$  (1 : 1), 15 мл 30%-ной  $H_2O_2$  и 7,5 мл 10%-ного раствора  $(NH_4)_2HPO_4$ . Нагревание прекращают после полного обесцвечивания жидкости и начала выделения паров  $H_2SO_4$ . Затем прибавляют 1 г борной кислоты, 10 мл 4%-ного раствора комплексона III, 10 мл 10%-ного раствора молибдата аммония, 130 мл воды и доводят объем в мерной колбе водой до 200 мл. Часть раствора отфильтровывают через сухую воронку в сухую колбу, отбирают 20 мл фильтрата (при содержании Nb > 3% берут 5 мл и разбавляют водой до 20 мл), переносят в другую мерную колбу на 100 мл, приливают 20 мл  $H_3PO_4$  (1 : 1), 30 мл  $H_2SO_4$  (1 : 4). Раствор перемешивают в течение 1 мин., затем приливают 1 мл 0,1%-ного раствора  $SnCl_2$  и доливают до метки серной кислотой (1 : 4). Раствор фотометрируют с красным светофильтром.

Кроме того, в карбидных смесях определяют ниобий оксидиметрическим методом [314]. Восстановление ниобия (V) до ниобия (III) достигается в смеси  $H_2SO_4$  и HCl металлическим алюминием. Описан также комплексонометрический метод определения ниобия в железе и стали [1480].

### Спектральные методы определения ниобия и тантала

Спектральному определению ниобия и тантала в сталях посвящен ряд работ [255, 302, 598, 618, 756, 858, 917, 936, 1096, 1278, 1288, 1525, 1591, 1630]. В специальных сталях, в которых содержание ниобия и тантала невелико (например, сталь 8-18 содержит 0,3÷1,25% Nb и 0,1÷0,4% Ta), указанные элементы выделяют в виде окислов, а затем определяют по аналитическим линиям Nb 2715,5 Å; Nb 2950,88 Å и Ta 2714,67 Å [936].

Точность определения ниобия и тантала составляет  $\pm 6,7\%$  и  $\pm 7,6\%$  соответственно.

При анализе сталей при помощи дуговых спектров использовались аналитические линии ниобия 3697,85; 3713,06 и 3726,25 Å [273, 793, 1288].

Описан быстрый метод определения ниобия и кремния в сталях с применением спектрографа Q-24 [756]. Анализируемый образец отливают в виде кружка, конец которого шлифуют; в качестве противоэлектрода используют угольный электрод в виде усеченного конуса с диаметром нижней площадки 2 мм. Расстояние между электродами 2 мм. Определение проводили по аналитическим линиям Nb 3130,7 Å; Fe 3038,74 Å и Si 2516,12 Å; Fe 2518,60 Å. Градуировочные графики строят по эталонам, содержащим 0,40—1,35% Nb и 0,20—1,11% Si. Графики проходят через точку  $\Delta S = 0$  при концентрациях 0,83% Nb и 0,45 Si.

Определение ниобия в различных сталях проводили также при помощи стилоскопа [85, 561, 635, 1020, 1357]. В качестве аналитических линий были выбраны Nb 4675,38 Å, на которую на-

кладывается линия  $Ti$  4675,12 Å (при концентрации 0,2%), и  $Nb$  4672,10 Å, на которую накладывается линия марганца  $Mn$  4671,69 Å (при концентрации  $>1\%$ ).

**Определение тантала в твердых сплавах.** Спектральное определение тантала в твердых сплавах проводят в дуговом и искровом разряде [976].

Верхним электродом служит медный прутик. Эталоны сплавов содержат 1; 1,25 и 10%  $Ta$ . Градуировочные графики строили в координатах  $\lg I_1/I_2 - \lg C$  по аналитическим линиям  $Ta$  2685,11 Å и  $W$  2681,4 Å с учетом фона. Лучшая воспроизводимость и точность анализов наблюдается при возбуждении спектров в разряде конденсированной искры.

### **Рентгенофлуоресцентный метод определения ниобия и тантала**

Рентгенофлуоресцентный метод применен для определения ниобия и тантала в ферросплавах, высоколегированных жаропрочных сталях и в бинарных сплавах  $Ta - W$ ,  $Nb - Sn$ ,  $Ta - Th$  и  $Ta - Y$  [969, 1121, 1458, 1654, 1658]. Анализируемую пробу переводят в раствор, ниобий и тантал выделяют одним из известных методов [1121], осадки прокаливают до окисей. Окиси сплавляют с бурой и  $BaO$ . Плав охлаждают в форме диска и анализируют.

Определение ниобия и тантала проводят также в растворах фтористоводородной или винной кислоты [969, 1458]; в последнем случае в качестве аналитических линий используют линии  $Nb K_{\alpha}$  и  $Ta L_{\alpha}$ . Метод применим к сплавам, содержащим  $< 15\%$  железа. Результаты определения отличаются от данных химического анализа на  $\leq 2\%$ .

### **Полярографический метод анализа сплавов ниобия и тантала**

Ниобий определяют полярографическим методом на фоне  $HCl$  [265, 421, 424, 555, 879, 1235, 1475, 1603],  $H_3PO_4$  и других фосфорных кислот [350],  $H_2SO_4$  [1566], лимонной кислоты [1675], комплексона III при  $pH$  1,9 [786], а также методом осциллографической полярографии [191]. Основную массу сопутствующих элементов отделяют сплавлением выделенных окислов с карбонатом калия с последующей обработкой плава водой.

Мухина и Тихонова [421, 424] разработали полярографический метод определения ниобия и вольфрама в стали в 10  $N$   $HCl$  в присутствии цитрата калия. Отчетливая волна, соответствующая восстановлению ниобия (V) до ниобия (III), появляется при  $E_{1/2} = -0,288$  в (отн. нас. к. э.); в указанных условиях волна вольфрама имеет  $E_{1/2} = -0,42$  в.

Навеску 1 г стали растворяют в 40 мл HCl (1:1), приливают конц. HNO<sub>3</sub> и выпаривают досуха. Ниобий совместно с другими элементами выделяют методом кислого гидролиза. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают и прокалывают до окисей и сплавляют с карбонатом калия (отделение железа, хрома, титана и др.). Плав выщелачивают водой, разбавляют до 100 мл и фильтруют. Отбирают 10 мл фильтрата, упаривают до 5 мл, прибавляют 0,2 мл 50%-ного раствора цитрата калия или натрия, 30 мл конц. HCl, 5 капель 0,5%-ного раствора столярного клея и доводят до 50 мл конц. HCl. В раствор пропускают в течение 15—20 мин. азот и затем полярографируют.

Описанным методом можно определять  $\geq 0,25\%$  Nb в присутствии 5-кратного количества W в сплавах на основе Cr, Fe, Ni, Co и других металлов.

В бинарных сплавах Nb—Ta ниобий определяют методом осциллографической полярографии непосредственно после переведения пробы в раствор (см. стр. 114) [191]. При полярографировании в 23 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> образуется две волны ниобия — при  $-0,579$  в и  $-0,770$  в (отн. нас. к. э.). Ток восстановления ниобия пропорционален его концентрации в интервале 5—800 мкг/мл. Ток первой катодной волны пропорционален концентрации ниобия в присутствии 20-кратного избытка тантала; вторая катодная волна искажается в присутствии 10-кратного количества тантала. Определению ниобия не мешают 40-кратные количества Ti и Fe. Относительная ошибка определения ниобия составляет  $\sim 5\%$  (при содержании  $\leq 30\%$  Nb); абсолютная ошибка равна  $\sim 2\%$  (при содержании  $\leq 80\%$  Nb).

### Применение хроматографических методов к анализу сплавов ниобия и тантала

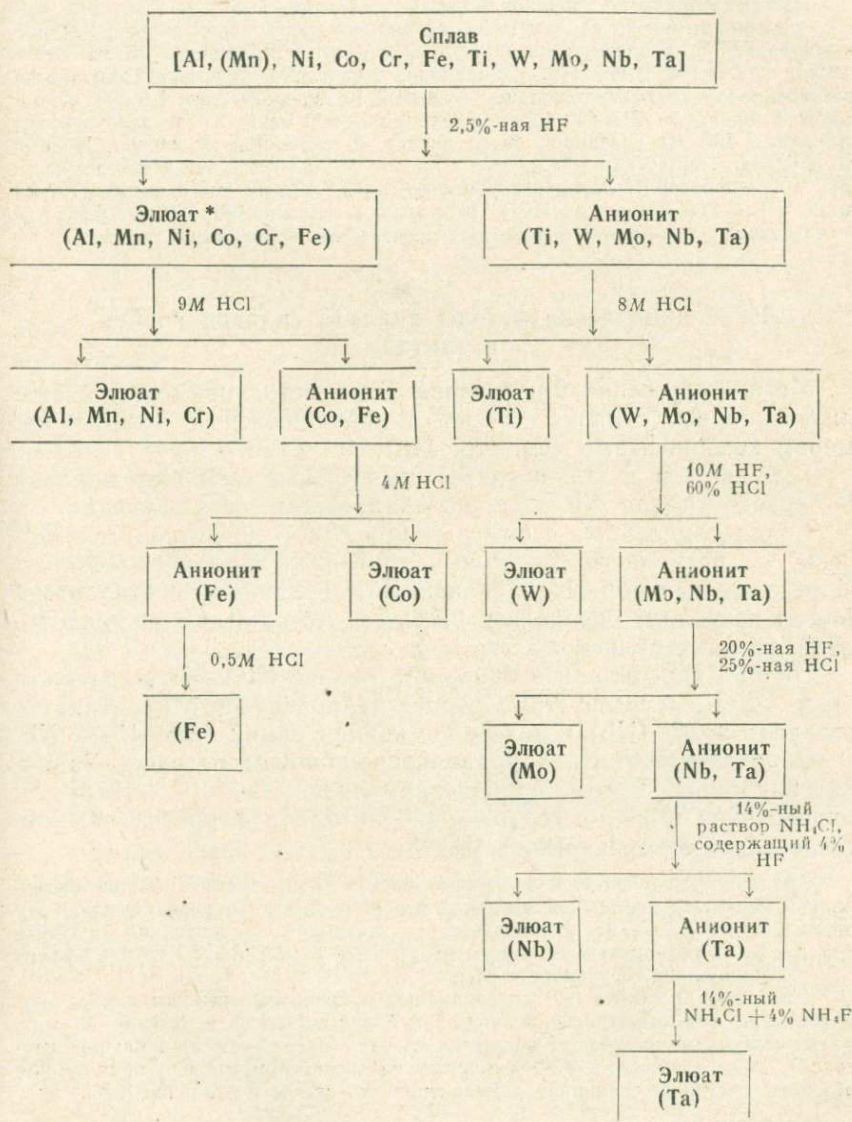
Применение хроматографических методов к анализу сложных сплавов, содержащих ниобий и тантал, основывается на сорбции ниобия, тантала и других компонентов сплава из фторидных растворов анионитами и последовательного вымывания их смесями HF и HCl [959, 998, 1507, 1514, 1607, 1663].

Вилкинс [1514] при анализе жаропрочных сплавов, содержащих Ni, Cr, Co, Fe, Ti, W, Mo, Nb и Ta, использовал сильноосновной анионит.

Навеску анализируемого сплава растворяют в смеси HCl и HNO<sub>3</sub>, раствор упаривают на водяной бане досуха, к сухому остатку приливают 5 мл конц. HF и 25 мл воды, нагревают 10 мин. и добавляют еще 75 мл воды.

Смесь вносят в полиэтиленовую колонку (высота 40 см, диаметр 2,5 см), заполненную 80 г сильноосновного анионита с размером зерен 200—400 меш.

Разделение компонентов сплава происходит по следующей схеме:



\* К элюату приливают немного HCl, выпаривают досуха, приливают 9M HCl, переносят на колонку и ведут разделение по левой части схемы.

**Бинарные и тройные сплавы ниобия, тантала, титана.** Разделение элементов при анализе бинарных и тройных сплавов проводили ионообменным методом на амберлите IRA-400 [960, 1507].

Навеску сплава растворяют в смеси 2 мл конц.  $H_2SO_4$  и 2 мл 40%-ной HF при добавлении по каплям  $HNO_3$  до полного растворения сплава. Раствор выпаривают до появления паров  $H_2SO_4$ , к остатку приливают 15 мл смеси кислот (200 мл 40%-ной HF, 400 мл конц. HCl и 400 мл воды). Полученный раствор пропускают через колонку (высотой 10 см, диаметром 1,1 см), заполненную амберлитом IRA-400 (размер зерен 100—200 меш). Титан десорбируют, пропуская 100 мл указанной смеси кислот со скоростью 2 мл/мин. Ниобий десорбируют, пропуская 100 мл смеси кислот (50 мл конц. HF + 250 мл конц. HCl в 1 л раствора). Затем десорбируют тантал 400 мл смеси кислот (750 мл конц. HF + 250 мл конц. HCl), отбрасывая первые 100 мл раствора.

В элюатах элементы определяют спектрофотометрическим методом.

### Радиохимические методы анализа сплавов ниобия и тантала

**Метод отражения  $\beta$ -излучения.** Этот метод применим к анализу бинарных сплавов с резко отличающимися по атомным номерам компонентами (см. стр. 118).

Гайдадымов и Ильина [154] предложили методику анализа бинарного сплава Nb — Ta, которая состоит в следующем.

Сплав измельчают и сжигают при  $800^\circ C$  до пятиокисей. Навеску 1 г пятиокисей спрессовывают в плексигласовых кюветах. Спрессованные образцы анализируют, сравнивая с эталонами. Метод позволяет определять 0,5% Ta. Абсолютная ошибка определения составляет  $<0,5\%$ .

Ниобий определяли в бинарном сплаве Nb — Cr с содержанием 3% Nb и выше [93]. Среднее квадратичное отклонение составляет  $\pm 2\%$  (Nb) в интервале концентраций 8,89—100% Nb.

**Определение тантала радиоактивационным методом.** Радиоактивационный метод анализа применялся [920, 1084, 1275] для определения высоких содержаний тантала в ферросплавах, нержавеющей стали и графите [1677].

Анализируемую пробу и эталонный образец растворяют в фтористоводородной кислоте с небольшой добавкой азотной кислоты и разбавляют до содержания 15 мг Ta/мл. Если растворы указанной концентрации получить трудно, то их разбавляют до концентрации 2 мг Ta/мл (в этом случае эффект самозкранирования составляет  $<1\%$ ).

Отбирают пробы по 0,2 мл, запаивают в кварцевые ампулы и облучают в реакторе с потоком нейтронов  $10^{12}$  нейтрон/см<sup>2</sup>·сек<sup>-1</sup> в течение 30 мин. Затем ампулы «охлаждают» в течение 24 час. (распад короткоживущих изотопов). Радиоактивность  $Ta^{182}$  измеряют на  $\gamma$ -спектрометре или при помощи обычного счетчика, сравнивая радиоактивность пробы и эталонов [920].

## Определение других компонентов в сплавах, содержащих ниобий и тантал<sup>1</sup>

**Титан.** В чугунах, сталях и никелевых сплавах содержащих ниобий и тантал, титан определяют [829] фотометрическим методом после экстракции в виде купфероната при pH 5,5—5,7 в присутствии комплексона III 4-метил-2-пентанол. Оптическую плотность органической фазы измеряют при 350, 400 или 425 мкм.

Определению титана не мешают: Nb, Ta, Sn, Be, Al, Fe, Zr и Ni.

Описаны фотометрические методы определения титана в присутствии ниобия с применением других органических реагентов [1101, 1662, 1665].

Оксидиметрический метод определения титана использован [312, 313] для анализа сплава карбида титана и ниобия. Титан (IV) восстанавливают до титана (III) металлическим алюминием в сернокислой среде в присутствии фторида калия и лимонной кислоты, а затем титруют раствором  $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ . В качестве индикатора применяют роданид калия. В этих условиях ниобий не восстанавливается и не мешает определению титана.

Предложен титриметрический метод определения титана в присутствии ниобия и тантала [1102]. Титан титруют 1,2-диаминоциклогексан-N-N'-N'-тетрауксусной кислотой в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**Цирконий.** В ниобиевых сплавах цирконий (0—5—5%) определяют весовым фосфатным методом [882].

Навеску 0,2 г сплава растворяют в смеси 5 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 5 г сульфата калия, после окисления азотной кислотой осаждают аммиаком гидроокиси ниобия и циркония. Осадок прокаливают при 700°С, сплавляют с бисульфатом калия, плав растворяют в 100 мл 1%-ного раствора КОН, прибавляют немного бумажной массы, фильтруют, промывают 2%-ным раствором карбоната калия и прокаливают при 700°С. Осадок сплавляют с бисульфатом натрия, растворяют в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:9), приливают 2 мл конц.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 25 мл 25%-ного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  и нагревают до 40°С. Спустя 3 часа осадок отфильтровывают, промывают и прокаливают до пирофосфата циркония при 1000°С.

В работе [907] описан комплексонометрический метод определения циркония, основанный на обратном титровании избытка комплексона III раствором соли висмута с тиомочевинной в качестве индикатора. Метод позволяет с достаточной точностью определять 25 мг Zr в присутствии 20 мг Nb. Большие количества ниобия мешают определению. Основная масса ниобия может быть отделена от циркония экстракцией последнего метилизобутилкетонем [1196] или осаждением циркония в виде фтороциркonnата бария [1193].

Чернихов и Владимирова [662, 663] разработали амперометрический метод определения циркония, основанный на обратном

<sup>1</sup> См. обзор [1653].

титровании избытка комплексона III раствором соли висмута при рН 2. Метод применим к анализу сплавов Zr — Nb — V и Zr — Nb — Mo.

Навеску 0,3 г сплава растворяют в 20 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1) с добавлением нескольких миллилитров конц. HF при нагревании. Раствор выпаривают с 15 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) до получения влажных сульфатов. Остаток сплавления с 2 г бисульфата калия, плав растворяют в 20%-ном растворе винной кислоты, переводят в мерную колбу на 50 мл и доводят этим же раствором до метки.

Отбирают аликвотную часть раствора (5—10 мл) в мерную колбу на 100 мл, приливают 10 мл  $\text{HCl}$  (1:1), раствор нагревают до кипения и кипятят 1—2 мин. Затем раствор охлаждают, разбавляют водой ~ до 40 мл, прибавляют 1 г ацетата аммония, избыток 0,01 М раствора комплексона III, 2—3 капли индикатора тропеолина 00 и нейтрализуют аммиаком до розово-желтой окраски (рН 2). Далее проводят амперометрическое титрование избытка комплексона III раствором соли висмута при напряжении 0,3 в. Индикаторным электродом служит капельный ртутный электрод, электродом сравнения — насыщенный каломельный электрод.

Фотометрический метод определения циркония с арсеназо III при рН 1,5—1,8 применяют после отделения ниобия путем сплавления с КОН или осаждением циркония селенистой кислотой [1615].

**Молибден.** Молибден в ниобиевых и танталовых сплавах определяют прямым фотометрическим методом по реакции с 3,4-димеркаптололуолом (дитиол) [657] или с роданидом [245, 882]. Мешающее влияние ниобия и тантала устраняют введением фторида натрия или лимонной кислоты. В качестве восстановителей применяют тиомочевину [245] или хлористое олово [882]. При определении молибдена в виде роданидного комплекса поступают следующим образом [882].

Навеску ~ 0,25 г сплава растворяют в смеси 5 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 5 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при нагревании. После растворения сплава приливают несколько миллилитров конц.  $\text{HNO}_3$  и выпаривают до паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу на 50 мл, приливают 25 мл 60%-ного раствора лимонной кислоты и разбавляют водой до метки. Для определения молибдена аликвотную часть полученного раствора ( $\geq 10$  мл) переносят в мерную колбу на 100 мл, приливают серной кислоты до концентрации 5% по объему, добавляют для стабилизации раствора 15 мл бутилового эфира диэтиленгликоля (Butyl digol), 5 мл 35%-ного солянокислого раствора  $\text{SnCl}_2$ , 1 мл 1%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ , перемешивают и разбавляют до метки. Оптическую плотность окрашенного раствора роданидного комплекса молибдена измеряют при 470 мкм по отношению к раствору, содержащему соответствующие количества ниобия и всех указанных реактивов.

Метод пригоден для определения 0,02—30% Мо. Описано [1670] полярографическое определение молибдена в сплавах на основе ниобия в растворе 0,5 М HF и 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $E_{1/2} = 0,06$  в.

**Вольфрам.** В тройных сплавах U—Ta—W определение вольфрама проводят фотометрическим методом по реакции с гидрохиноном в серноуксусной среде [785]. Оптическую плотность изме-

ряют при 478 мк. Тантал при соотношении  $Ta : W = 1 : 1$  не мешает определению вольфрама. Мо, Fe, Cr, Ti, V и Re необходимо отделять.

Прямое определение вольфрама в ниобиевых сплавах по реакции с роданидом проводят следующим образом.

Навеску пробы 0,5 г (0,2% W) сплавляют с 10 г бисульфата калия, плав растворяют в 30 мл 60%-ного раствора лимонной кислоты и переносят в мерную колбу на 100 мл, приливают 25 мл конц. HCl, 1 мл 1%-ного раствора  $TiCl_3$ , 5 мл 15%-ного раствора  $NH_4SCN$  и доводят до метки водой. Спустя 5 мин. измеряют оптическую плотность раствора при 436 мк.

В сплавах Cr—Ta—W, содержащих 10—90% W, рекомендуют определять вольфрам оксидиметрическим методом [1627]. Вольфрам восстанавливают амальгамированным цинком в растворе, содержащем 7% (по объему)  $H_2SO_4$  и 13,5% (по объему)  $H_3PO_4$ , и титруют раствором  $KMnO_4$ .

**Уран.** В сплавах U—Nb уран определяют методом кулонометрического титрования [1394]. При соотношении в сплаве  $Nb : U < 3$  определение урана проводят прямым титрованием; в присутствии железа или при соотношении  $Nb : U > 3$  уран необходимо предварительно выделять.

К аликвотной части раствора, содержащей  $\sim 5$  мг U,  $\leq 15$  мг Nb,  $\sim 5$  M  $HNO_3$  и  $< 0,5$  г-ион  $F^-$ , прибавляют 1 мл конц.  $H_2SO_4$ , выпаривают до появления паров  $H_2SO_4$ . Раствор охлаждают, приливают 2 мл 1 M раствора  $H_2C_2O_4$ , переносят при помощи 0,5 M  $H_2SO_4$  в электролитическую ячейку, разбавляют до 10 мл и проводят предварительное восстановление при 0,075 в (отн. нас. к. э.) и затем восстанавливают U (VI) при 0,325 в. В качестве рабочего электрода используют ртутный катод.

При анализе сплавов, в которых соотношение  $Nb : U > 3$ , к аликвотной части раствора, содержащей  $\approx 5$  мг U, прибавляют 2 мл конц. молочной кислоты, 5 мл 0,1 M раствора  $Al(NO_3)_3$  в 1 M  $HNO_3$ , перемешивают, приливают 5 мл 0,1 M раствора три-н. октилфосфина в циклогексаноне и встряхивают в течение 10 мин. Органическую фазу промывают смесью 5 мл 1 M  $HNO_3$  и 1 мл молочной кислоты в течение 3 мин. Уран реэкстрагируют при pH 2 двумя порциями по 5 мл 3,5 M  $(NH_4)_2SO_4$  в течение 5 мин. Реэкстракт выпаривают, к остатку приливают 2 мл конц.  $H_2SO_4$  и проводят определение урана, как описано выше. Ошибка определения урана составляет  $\pm 0,2\%$ .

**Марганец.** Марганец определяют фотометрическим методом в виде  $KMnO_4$  после окисления его персульфатом аммония [667]. Для удержания ниобия в растворе прибавляют фтористый натрий.

**Алюминий.** Алюминий при содержании его  $\geq 0,5\%$  определяют комплексонометрическим методом, который заключается в прибавлении избытка комплексона III и обратном титровании его сульфатом меди в присутствии индикатора хромазуrola [245]. Ниобий предварительно отделяют гидролизом.

Малые количества алюминия определяют фотометрическим методом с алюминоном, арсеназо или стильбазо [245].

**Медь.** В зависимости от содержания меди в ниобиевых сплавах или металлическом ниобии определение ее проводят одним из перечисленных ниже методов [245]: экстракционно-фотометрическим методом, основанным на фотометрировании раствора диэтилдитиокарбамината меди в хлороформе, весовым методом после электролитического выделения (с предварительным осаждением сульфида меди сероводородом или сульфидом натрия), комплексонометрическим ( $\geq 0,5\%$ ) или полярографическим ( $\geq 0,05\%$ ) методом.

**Никель.** Определение никеля проводят после осаждения диметилглиоксимом в цитратно-аммиачном растворе комплексонометрическим, весовым ( $0,5\% \text{ Ni}$ ), фотометрическим или полярографическим методом [245, 882].

Навеску сплава растворяют в смеси серной кислоты и сульфата калия при нагревании; после выпаривания до паров серной кислоты прибавляют лимонную кислоту, нейтрализуют аммиаком, а затем прибавляют его избыток и никель осаждают добавлением раствора диметилглиоксима. Осадок растворяют в горячей  $\text{HNO}_3$ , раствор выпаривают до 1 мл, разбавляют водой до 150 мл, прибавляют немного лимонной кислоты, нейтрализуют аммиаком до слабощелочной реакции и титруют раствором комплексона III с индикатором мурексидом.

Малые количества никеля определяют фотометрическим методом, измеряя оптическую плотность раствора диметилглиоксимата никеля в щелочной среде в присутствии окислителей (бромной воды или персульфата аммония).

**Бериллий.** В сплавах на ниобиевой основе бериллий ( $0,07\text{—}0,5\%$ ) рекомендуют определять фотометрическим методом по реакции с алюминоном [657, 658]. Для удержания ниобия в растворе и маскировки других элементов вводят лимонную кислоту и комплексон III. Определению  $2\text{—}50 \text{ мкг Be}$  не мешают:  $\leq 10 \text{ мг Nb}$ ,  $\leq 1 \text{ мг Cu, Ni, Co, V, W}$ ,  $50 \text{ мг Pb}$ ,  $0,5 \text{ мг Mo, Mn}$ ,  $\leq 0,2 \text{ мг Cd, Cr (III)}$ ,  $\leq 1 \text{ мг Bi}$ ,  $\leq 50 \text{ мкг Al, Fe (III), Ti, Zr и Sb}$ .

**Хром.** После отделения [882] ниобия осаждением из кислых растворов, Cr (III) окисляют до Cr (VI), титруют бихромат-ионы солью Мора.

**Железо.** Небольшие количества железа в сплавах на ниобиевой основе определяют фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой [245].

**Кобальт.** Малые количества кобальта ( $\geq 0,05\%$ ) определяют непосредственно после растворения навески полярографическим методом при потенциале восстановления 1,4 в.

Фотометрический метод определения кобальта в ниобиевых сплавах основан на реакции образования окрашенного в красный цвет соединения с нитрозо-Р-солью (1,2-нитронафтол-3,6-дисульфонатом натрия); предварительно ниобий отделяют гидролитиче-

ским осаждением [245]. Мешающее влияние  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  устраняют кипячением образовавшихся соединений с азотной кислотой.

**Кремний.** Кремний в ниобиевых сплавах определяют весовым и фотометрическим методами [245, 671].

Весовое определение проводят следующим образом.

Навеску 0,5 г сплава сплавляют в железном тигле с 6 г перекиси натрия, плав охлаждают, переносят в фарфоровую чашку, тигель ополаскивают 15—20 мл воды, добавляют 5 г янтарной кислоты и слабо нагревают до растворения солей. Затем добавляют 50 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и выпаривают до паров. К охлажденному раствору приливают 150 мл горячей воды, нагревают до растворения сульфатов железа, отфильтровывают осадок через фильтр с бумажной массой и промывают разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:50). Осадок прокалывают и обрабатывают смесью  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Содержание кремния определяют по разности.

Фотометрический метод основан на реакции образования синей формы кремнемолибденовой гетерополикислоты [671].

**Фосфор.** Определение фосфора в сталях, содержащих ниобий и тантал, проводят одним из указанных ниже методов [266, 948]. Анализируемую пробу переводят в раствор, ниобий и тантал выделяют соосаждением на коллекторе  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , осадок отделяют, в фильтрате определяют фосфор экстракционно-фотометрическим методом. Хорошие результаты получаются при содержании  $< 2\%$  Nb и  $< 1\%$  Ta.

Экстракционно-фотометрическое определение фосфора в виде фосфорномолибденовой гетерополикислоты можно проводить после частичного соосаждения фосфора с гидроокисями ниобия и тантала. Осадок обрабатывают растворами  $\text{NaOH}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , в полученном растворе определяют фосфор и суммируют его с количеством, найденным в фильтрате. Предложено [1629] фотометрическое определение фосфора проводить после осаждения его с коллектором  $(\text{MnO}_2)_x(\text{Fe}_2\text{O}_3)_y(\text{H}_2\text{O})_z$ .

**Углерод.** Углерод в ниобиевых сплавах определяют сжиганием металла при 1200—1300° С [1233, 1243, 1309]. В качестве плавня, ускоряющего процесс сжигания, применяют железные опилки, металлическую медь или свинец. В зависимости от содержания углерода определение заканчивают титриметрическим или кондуктометрическим методом.

**Бор.** В сплавах Nb — Zr и в металлическом цирконии бор определяют фотометрическим методом по реакции с ацетилхинализином [486].

### Анализ сплавов на основе ниобия и тантала

**Сплавы ниобий—цирконий и тантал—цирконий.** Определение ниобия и циркония в бинарных сплавах весовым методом основано на последовательном осаждении циркония и ниобия купфероном [695].

Цирконий осаждают из аммиачного раствора в присутствии винной кислоты и фторида аммония. Фильтрат подкисляют соляной кислотой, приливают раствор борной кислоты и осаждают ниобий, прибавляя по каплям 20—26 мл 6%-ного водного раствора купферона. Купферонаты сжигают, прокаливают и взвешивают пятиокись ниобия и двуокись циркония.

Для отделения ниобия и тантала от циркония при анализе бинарных сплавов часто применяют метод экстракции [216, 1195, 1196, 1419, 1687]. Фторидные комплексы ниобия и тантала экстрагируют метилизобутилкетонем из растворов, содержащих 10 М HCl, или 6 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 2,2 М NH<sub>4</sub>F. После реэкстракции ниобия и тантала из органической фазы перекисью водорода их осаждают таннином (см. стр. 52).

**Сплавы ниобий — уран и тантал — уран.** Навеску сплава растворяют в азотной кислоте и разбавляют водой уран при этом переходит в раствор, а ниобий и тантал выделяются в осадок в виде гидроокисей. Осадок отфильтровывают, промывают, прокаливают, затем сплавляют с бисульфатом калия, плав растворяют в щавелевой кислоте, ниобий и тантал осаждают таннином [1201].

При растворении бинарных сплавов Nb—U и Ta—U в хлорной кислоте и определении ниобия и тантала весовым методом получаются неудовлетворительные результаты.

Описан турбидиметрический метод определения тантала в урановых сплавах при помощи фениларсоновой кислоты [1331].

**Сплавы ниобий—молибден и тантал—молибден.** Шескольская [696] предложила метод определения ниобия в бинарных сплавах с молибденом, который состоит в следующем.

Навеску 0,1 г сплава растворяют в платиновой чашке в HF, приливают 7—10 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (пл. 1,84), нагревают до выделения паров H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и выпаривают в течение 15—20 мин. По охлаждении приливают 20 мл 10%-ного раствора винной кислоты и переносят в стакан емк. 30 мл, ополаскивая чашку холодной водой. К полученному раствору (объем 125—150 мл) прибавляют 5—6 капель раствора бромфенолового синего и нейтрализуют аммиаком до перехода желтой окраски в синюю (рН 4,6). Ниобий осаждают добавлением 10 мл 6%-ного водного раствора купферона, прибавляют бумажную массу и перемешивают до полной коагуляции осадка. Раствор фильтруют, осадок промывают 5—6 раз холодной водой, озолотят и прокаливают до пятиокиси ниобия.

При анализе бинарных сплавов Ta—Mo молибден осаждают из виннокислых растворов сероводородом [1183]. Буш и Хигс [798] рекомендуют отделять ниобий и тантал от молибдена при анализе бинарных сплавов Nb—Mo и Ta—Mo аммиаком. Осадок гидроокисей ниобия и тантала растворяют в HCl, разбавляют водой, насыщают сернистым газом и кипятят в течение 15 мин. Раствор фильтруют, осадок промывают раствором HCl (1 : 49), прокаливают и взвешивают пятиокиси ниобия и тантала.

**Сплавы тантал—торий.** Методика анализа заключается в следующем.

Навеску анализируемого сплава растворяют при кипячении в 450 мл HNO<sub>3</sub> [898]; к кипящему раствору прибавляют 8 г фторосиликата натрия

и упаривают раствор до объема 350 мл, затем охлаждают и разбавляют водой до объема 450 мл. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и прокаливают до пятиоксида тантала.

**Сплавы ниобий—палладий.** Навеску сплава (порошок) сплавляют с бисульфатом калия и растворяют в 10%-ном растворе щавелевой кислоты. Раствор подкисляют серной кислотой, прибавляют избыток 1 М раствора КJ до растворения выпавшего осадка PdJ<sub>2</sub> (конечная концентрация КJ составляет 10%). Комплексный иодид палладия экстрагируют метилизобутилкетонном. Экстракт промывают 20%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и выпаривают с HNO<sub>3</sub>. Палладий определяют весовым методом при помощи диметилглиоксима; ниобий осаждают купферомом [868].

**Сплавы ниобий — галлий.** Галлий экстрагируют из 5 N HBr диэтиловым эфиром. Система состоит из трех фаз: органической, водной и твердой [1583].

**Сплавы ниобий—молибден—уран и тантал—молибден—уран.** Метод анализа тройного сплава (2—30% Nb, 5—20% Mo, 60% U) основан на отделении ниобия экстракцией метилизобутилкетонном из раствора 10 М HCl, 6 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 2,2 М NH<sub>4</sub>F с последующей реэкстракцией раствором H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Реэкстракт подкисляют серной кислотой и выпаривают до ее паров. Ниобий отделяют от основной массы молибдена осаждением аммиаком. Выпавший осадок растворяют в HCl, доводят кислотность раствора до 2 N и осаждают ниобий таннином. Соединение ниобия с таннином прокаливают до пятиоксида. Ошибка определения составляет  $-0,3 \div +0,1\%$ . Молибден определяют из отдельной навески фотометрическим методом по реакции с роданидом калия [1194].

### Анализ твердых сплавов (нитриды, карбиды, бориды, силициды)

**Нитриды.** Нитриды ниобия и тантала не растворяются в кислотах на холоду. При нагревании нитрид ниобия растворяется в кислотах и в смеси H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В нитридах ниобия и тантала определяют содержание азота и основного металла. Азот определяют по методу Кьельдаля [1611].

Навеску 0,1—0,2 г нитрида растворяют в 10—15 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (пл. 1,84) или в смеси H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5—7 г) при нагревании в конической колбе с предохранительным клапаном. После растворения навески раствор разбавляют водой, прибавляют 50—70 мл 40%-ного раствора NaOH, добавляют 3—4 кусочка гранулированного цинка и отгоняют NH<sub>3</sub> в 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Избыток H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> титруют 0,1 N NaOH. Параллельно проводят холостой опыт и в расчет вносят поправку. Содержание азота рассчитывают по формуле

$$\% \text{ N} = \frac{[a - dc - (b - nc)] T \cdot 100}{g},$$

где  $a$  — объем 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в приемнике, мл;  $d$  — объем 0,1 N NaOH, затраченный на титрование, мл;  $b$  — объем 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в холостом опыте, мл;  $c$  — отношение между объемами серной кислоты и едкого натра;  $T$  — титр

0,1 *N* раствора  $H_2SO_4$ , выраженный в граммах азота (для 0,1 *N*  $H_2SO_4$ ,  $T=0,0014$  г); *g*—навеска, г; *n*—объем 0,1 *N* NaOH, затраченный на титрование серной кислоты в холостом опыте, мл.

Ниобий и тантал в нитридах определяют осаждением из раствора купфероном или аммиаком или прокаливанием навески до окиси [1515, 1611].

**Карбиды.** Наиболее устойчивыми соединениями ниобия и тантала являются карбиды. Карбид ниобия NbC не растворяется в смеси HCl и  $HNO_3$ . Серная и фтористоводородная кислоты растворяют его; сравнительно легко растворение происходит в присутствии окислителей. Карбид тантала в кислотах растворяется с трудом; растворение происходит в смеси концентрированных HF и  $HNO_3$  (1 : 5). Оба карбида при нагревании на воздухе сгорают [1573, 1611]. В карбидах ниобия и тантала определяют содержание металлов, общего углерода и свободного углерода. Ниобий и тантал определяют весовым методом при помощи купферона.

Общий углерод определяют путем сжигания навески (0,1 г) в токе кислорода при 1200—1250° С. Выделившуюся двуокись углерода определяют абсорбционно-газообъемным методом. Для определения свободного углерода навеску 0,3—0,5 г карбида растворяют в смеси конц.  $HNO_3$  и конц. HF (4 : 1). Раствор слегка упаривают для удаления кислоты, разбавляют водой и отфильтровывают свободный углерод через прокаленный асбест, помещенный в платиновый тигель Гуча. Количество свободного углерода определяют абсорбционно-газообъемным методом [1611].

Описан метод анализа карбидов WC—TiC—TaC(NbC)—Co, WC—TiC—Co [1104, 1545], основанный на осаждении ниобия и тантала аммиаком в присутствии комплексона III и глицерина.

Навеску анализируемой пробы растворяют в  $HNO_3$  (пл. 1,74), разбавляют водой, прибавляют 10 мл глицерина, 150 мл 2%-ного раствора  $NH_4OH$ , 150 мл воды, 1 г комплексона III и кипятят 5 мин. Осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают и прокаливают при 1000° С до пятиокисей ниобия и тантала.

Относительная ошибка определения составляет  $\pm 1\%$ .

При анализе сложных карбидных смесей (15% Ti, 6% Ta, 2% Nb, 5—8% Co, 0,1—0,5% V, 70—75% W) вольфрам отделяют аммиаком, а затем ниобий, тантал и титан разделяют  $\beta$ -нафтохинолином в присутствии перекиси водорода [703, 704].

Навеску 0,2 г карбида растворяют при нагревании в смеси 10 мл конц.  $H_2SO_4$  и 5 г сульфата аммония, к охлажденному раствору приливают 75 мл 10%-ного раствора щавелевой кислоты, 75 мл воды и нагревают. К горячему раствору приливают избыток (10 мл) конц.  $NH_4OH$ . Выпавший осадок растворяют при нагревании в 7 мл  $H_2SO_4$  (1 : 4), разбавляют водой до 200 мл, приливают 10 мл 10%-ного спиртового раствора  $\beta$ -нафтохинолина и нагревают. Спустя 3—4 мин. приливают 1 мл 15%-ной  $H_2O_2$ , хорошо перемешивают и оставляют стоять на 4 часа. Осадок отфильтровывают, промывают 8—10 раз промывным раствором (2 мл  $H_2SO_4$  и 4 мл

10%-ного раствора реактива в 1 л воды), высушивают и прокаливают до пятиокисей ниобия и тантала. Примесь титана в осадке определяют фотометрическим методом.

**Бориды.** Борид ниобия  $NbB_2$  почти не растворяется в  $HCl$ ,  $HNO_3$  и царской водке, медленно растворяется в смеси  $H_2SO_4$  и  $HF$ . Разложение этого соединения достигается сплавлением со щелочами, карбонатами щелочных металлов, бисульфатами, перекисью натрия.

Борид тантала  $TaB_2$  по химической стойкости превосходит борид ниобия, он практически не растворяется в  $HCl$ ,  $HNO_3$  и царской водке. При нагревании на него действуют  $H_2SO_4$  и  $H_3PO_4$ . Смесь серной и фтористоводородной кислот растворяют борид тантала при длительном нагревании. Разложение борида тантала происходит при сплавлении со щелочами, карбонатами и бисульфатами щелочных металлов и перекисями [1611].

В бориде ниобия и тантала определяют содержание бора и металла. Бор определяют титрованием раствором  $NaOH$  после осаждения ниобия и тантала карбонатом натрия. Навеску разлагают сплавлением с перекисью натрия. Титрование борной кислоты проводят в присутствии маннита в растворе, нейтрализованном раствором щелочи по метиловому красному [1611].

**Силициды.** В силицидах ниобия и тантала определяют содержание общего кремния, металла, а в силициде тантала — и свободный кремний. Силициды указанных металлов — довольно стойкие соединения: не разлагаются минеральными кислотами и их смесями, за исключением смеси  $HF$  и  $HNO_3$ , разлагаются расплавленными щелочами.

Кремний определяют весовым методом. Влияние ниобия и тантала устраняют растворением гидроокисей ниобия и тантала в щавелевой или винной кислоте. Содержание свободного кремния в силициде тантала определяют путем отработки навески (0,5—1 г) 1%-ным раствором  $NaOH$  при нагревании в платиновой чашке. Нерастворимый остаток  $TaSi_2$  отфильтровывают, а в фильтрате определяют кремний фотометрическим методом по реакции образования желтой кремнемолибденовой гетерополикислоты [1611].

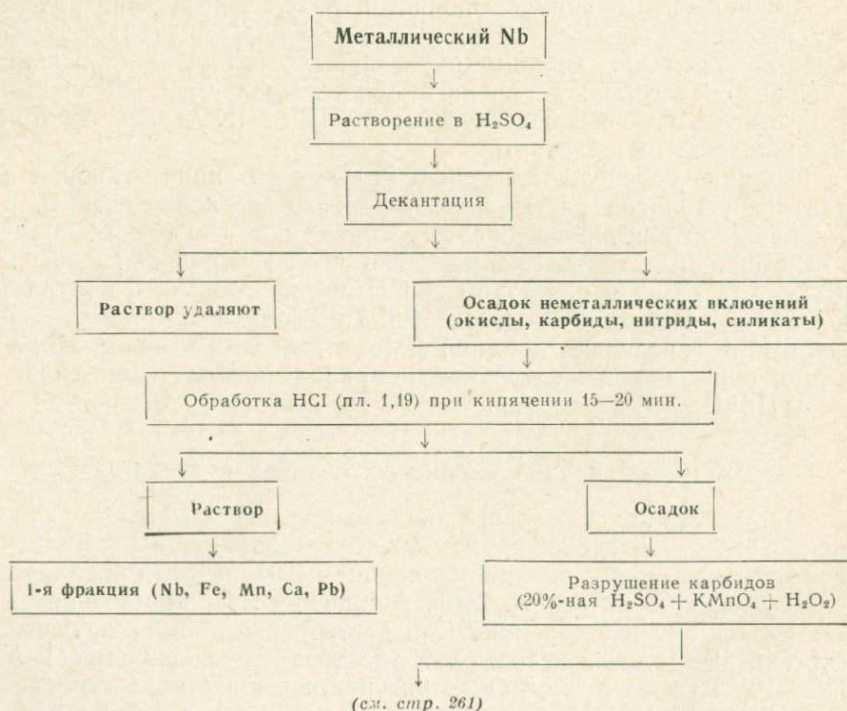
### Фазовый анализ ниобиевых сплавов и сталей

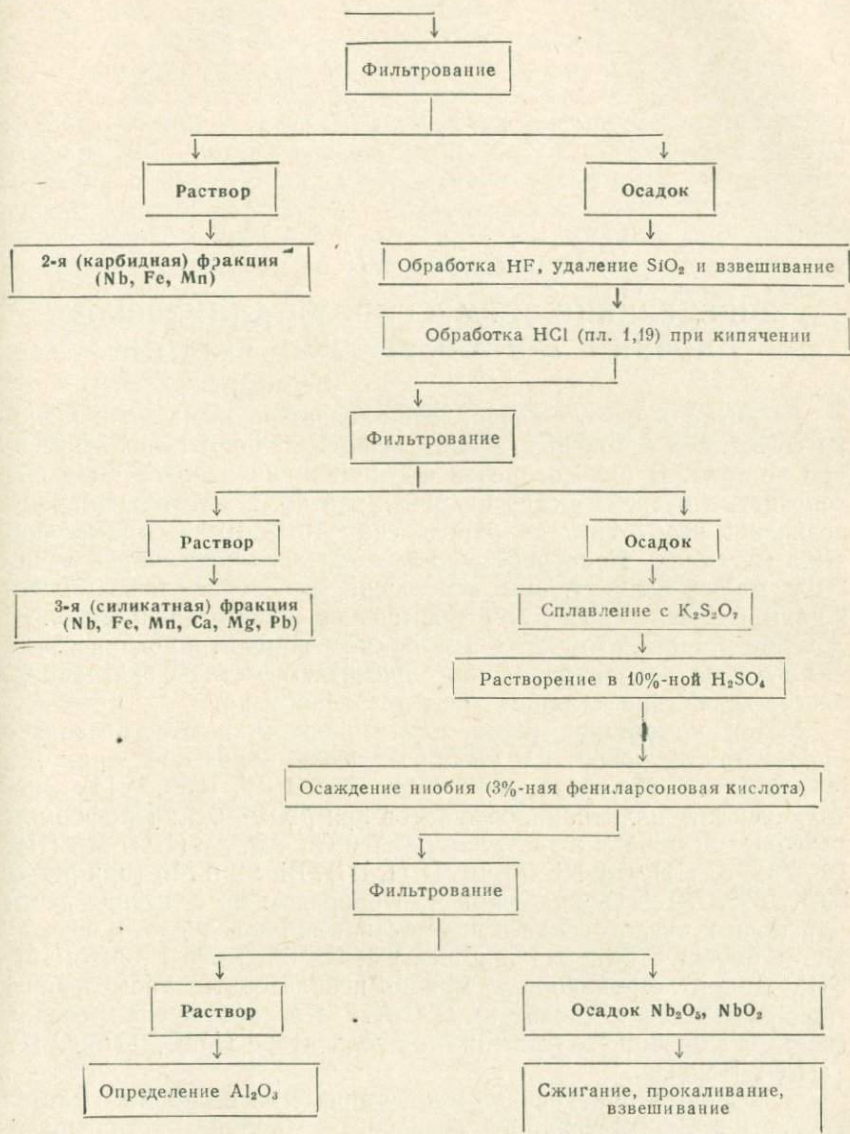
Описаны методы фазового анализа ниобиевых сплавов и сталей [516, 517, 1597, 1625], хромистых сталей, легированных молибденом, вольфрамом, ванадием, ниобием [291] и азотированных низкоуглеродистых сталей [290]. Анализируемую пробу подвергают анодному растворению. Для растворения хромо-никелевых аустенитных сталей используют электролит, содержащий 1  $N$   $HCl$ , 1  $N$   $KCl$  и 1%  $Na_2S_2O_3$ , а для растворения малолегированных сталей — 1  $N$   $HCl$ , содержащую 0,5% лимонной кислоты

[517]. При фазовом анализе азотированных низколегированных сталей применяли в качестве электролита 15%-ный раствор NaCl, содержащий 2,6% винной кислоты [290, 291], а также неводный электролит [смесь 50 мл HCl (пл. 1,19) и 1150 мл метанола]. Растворение в первом случае проводили при плотности тока 1,2 а/см<sup>2</sup>, во втором — при 0,025 а/см<sup>2</sup> (при —10° С).

Анодный осадок (карбидная фаза, металлический ниобий из твердого раствора) подвергается рентгеноструктурному и химическому анализам. Содержание ниобия и карбида ниобия в твердом растворе определяют после обработки анодного осадка фтористоводородной кислотой. При этом растворяется металлический ниобий, карбид ниобия остается без изменения. Растворением в кислотах в присутствии окислителей или сплавлением с пиросульфатом калия карбид ниобия переводят в раствор. Из кислых растворов ниобий выделяют гидролитическим осаждением и определяют весовым методом.

Самарин с сотр. [556] применил к выделению неметаллических включений (NbO, NbO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, силикатные включения, нитриды, карбиды) из порошка металлического ниобия метод растворения в серной кислоте. Анализ проводится по следующей схеме:





## Глава VII

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ НИОБИИ И ТАНТАЛЕ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

Развитие основных направлений современной науки и техники связано со все возрастающим использованием веществ высокой чистоты. В ряде отраслей новой техники используются высокочистые металлические ниобий и тантал. В настоящее время возникает необходимость определения  $10^{-5}$ — $10^{-6}$ % примесей в этих металлах. Непосредственное количественное определение столь малых концентраций в большинстве случаев невозможно. Одним из возможных путей повышения чувствительности определения примесей является химическое концентрирование. Для химического концентрирования применяют методы экстракции, коосаждения, дистилляции, хроматографии и др.

Метод экстракции макро- или микрокомпонента позволяет проводить групповое или избирательное отделение примесей [340, 616, 617, 891, 1446, 1547, 1560, 1707, 1645, 1635, 1614]. Экстракцией диэтилдитиокарбаминатов при pH 6—6,5 хлороформом отделяют от ниобия и тантала примеси Cu, Ag, Au (III), Mn (II), Pb, Zn, Fe (III), Cd, Ni, Co, In, Tl (I, III), Bi, Sb и Mo (при pH 3) [667, 1595, 1613]. Осаждением сероводородом на сульфиде ртути или меди в кислой среде в присутствии винной кислоты отделяют от ниобия и тантала примеси Cd, Bi, Sb, Sn и Pb [425, 431, 541]. Вместо сероводорода можно использовать тиомочевину, тиокарбаминаты и тиоацетамид [1647]. При определении следов фосфора в ниобии его выделяют на коллекторе  $(\text{MnO}_2)_x(\text{Fe}_2\text{O}_3)_y \cdot (\text{H}_2\text{O})_z$  [1629].

Отделение и определение многих примесей в ниобии и тантале достигается экстракцией основы. Так, ниобий экстрагируют этилацетатом из 11 N HCl [1595]; в водной фазе остаются примеси Ca, Sr, Ba, Se, Cu, Co, Zn, Cr, Al, In, Cd, Pb, Mn, P, Th, V. Раствором трибутилфосфата в бензоле 5 последовательными экстракциями из 20 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> извлекается 99,7% Nb; в водной фазе остаются примеси Mg, Ca, Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd, Pb, Bi и Sb [341]. Тантал (основа) экстрагируется циклогексано-

ном из растворов 0,4 М KF и 1,2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; в водной фазе остаются примеси Cu, Cd, Sr, Ba, Ca, Ga, In, Tl, Al, Se, Ti, Zr, Th, Pb, V, Nb, As, Sb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, W и Bi [1595].

Некоторые примеси в тантале отделяют [1592] экстракцией основы метилизобутилкетонном из растворов 0,2 М HF и 6 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (экстрагируется 94,2% Ta) или смесью метилизобутилкетона и ТБФ (экстрагируется 98,6% Ta). Коэффициенты распределения примесей при использовании указанных экстрагентов равны соответственно: Ti —  $2,4 \cdot 10^{-4}$  и  $2,8 \cdot 10^{-4}$ , Mn —  $1 \cdot 10^{-4}$  и  $1,1 \cdot 10^{-4}$ , Sn —  $1,5 \cdot 10^{-3}$  и  $5 \cdot 10^{-4}$ , Al —  $4,8 \cdot 10^{-4}$  и  $4 \cdot 10^{-4}$ .

Описан [1631] способ концентрирования примесей, основанный на различии в летучести фторидов. Легколетучие фториды NbF<sub>5</sub> и TaF<sub>5</sub> (229 и 229,5°С) отгоняются, а труднолетучие фториды примесей (K, Na, Ca, Mg, Al, Fe, Cu, Mn, Ni, Sn, Pb, Cr) остаются в концентрате.

Примеси Ti, Fe, Sn, Mn и других элементов отделяют [1702] от ниобия осаждением основы из фторидных растворов пирогаллолом в присутствии борной кислоты.

При определении тантала в ниобии его концентрировали методом хроматографии на бумаге [415].

В ряде случаев примеси в высокочистых ниобии и тантале и их пятиокисях определяют непосредственно без предварительного концентрирования. Чаще всего применяют для этого спектрофотометрический и спектральный методы анализа. Перспективными являются также люминесцентный и радиоактивационный методы.

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Спектрофотометрические методы позволяют определять тысячные и десятитысячные доли процента примесей в металлическом ниобии, тантале и их окислах. Для повышения чувствительности определения примесей применяют комбинированные экстракционно-спектрофотометрические методы.

Лучшим растворителем металлических ниобия и тантала является фтористоводородная кислота с добавлением небольшого количества азотной кислоты; для растворения ниобия используется смесь серной кислоты и перекиси водорода. Фтористоводородная кислота может быть заменена смесью фторида аммония и азотной кислоты. Мешающее влияние ионов F<sup>-</sup> устраняют выпариванием раствора с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или прибавлением борной кислоты. Определение некоторых примесей возможно в присутствии фтор-ионов, благодаря чему отпадает необходимость полностью удалять фтор-ионы.

Ниобий и тантал можно окислять до пятиокисей при 400—600°С, а затем сплавлением с бисульфатами, пиросульфатами щелочных металлов или щелочами перевести в раствор. Опреде-

ление ряда примесей проводят непосредственно, без предварительного отделения от основы, что значительно упрощает ход анализа. Если непосредственное определение провести невозможно, то примесь отделяют и одновременно концентрируют.

### Определение примесей без предварительного выделения

Непосредственно, без предварительного отделения, определяют примеси следующих элементов: Fe, Mn, Ni, Cu, Mo, W, Ti (в тантале), Nb (в тантале), Ta (в ниобии), Zr (в ниобии), V и Th.

Краткая характеристика спектрофотометрических методов определения примесей приведена в табл. 21.

**Железо.** Метод основан на реакции образования соединения железа (II) с *o*-фенантролином [259, 985] и непосредственным фотометрировании окрашенного комплекса при 508 или 500 мкм [457]. Влияние ионов F<sup>-</sup> устраняют прибавлением борной кислоты.

Навеску 0,1 г металла растворяют в 1—1,5 мл конц. HF (для полноты растворения прибавляют 10 капель конц. HNO<sub>3</sub>). По растворении осторожно приливают 10—15 мл воды, 10 мл 5%-ного раствора борной кислоты, добавляют 5 мл 15%-ного раствора виннокислого аммония и слабо нагревают до получения прозрачного раствора. Раствор переносят в мерную колбу на 50 мл, прибавляют 5 мл 20%-ного раствора гидроксилamina и оставляют стоять 10 мин., затем приливают по каплям 25%-ный раствор ацетата натрия до изменения цвета индикаторной бумаги (конго-красный) и еще избыток 2—3 мл, после чего приливают 10 мл 0,2%-ного раствора *o*-фенантролина, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют при 500 мкм относительно раствора, содержащего все реактивы, за исключением железа.

Чувствительность метода составляет  $3 \cdot 10^{-3}\%$ . Относительная ошибка равна  $\sim 50\%$ ; при более высоких содержаниях железа точность определения составляет 10—20%.

Описан [1260] экстракционно-фотометрический метод определения железа (II) с 4,7-диметил-1,10-фенантролином. Соединение экстрагируют из кислых растворов н.амиловым спиртом; оптическую плотность экстракта измеряют при 536 мкм. Определению железа не мешают Co, Cd, Ni, Mn и Zn до концентрации 10 мкг/25 мл раствора, а медь в присутствии тиомочевины — до концентрации 50 мкг/25 мл.

Примесь железа в тантале определяют роданидным методом; предложено определение железа в ниобии и тантале с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде [456, 667].

**Марганец.** Марганец определяют фотометрическим методом, измеряя оптическую плотность раствора перманганата [456, 667]. Навеску анализируемого сплава растворяют в HF, избыток ее удаляют упариванием. Марганец (II) окисляют персульфатом аммония в присутствии AgNO<sub>3</sub> (0,1 мг). Метод позволяет определять  $2 \cdot 10^{-3} \div 8 \cdot 10^{-3}\%$  Mn из навески 0,1 г.

## Спектрофотометрические методы определения примесей в металлическом ниобии, тантале и их соединениях

Примесь	Объект	Реактив	Условия определения	Чувствительность, %	Литература
Fe	Nb, Ta, Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , K <sub>2</sub> NbOF <sub>5</sub>	o-Фенантролин	Влияние ионов F <sup>-</sup> устраняют прибавлением борной кислоты. Оптическую плотность измеряют при 500—508 мкм	3·10 <sup>-3</sup>	[259, 985, 1613]
	Nb, Ta, Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,7-Дифенил-1,10-фенантролин	Комплекс Fe (II) с реактивом экстрагируют н. амилловым спиртом из кислых растворов в присутствии винной и борной кислот. Оптическую плотность измеряют при 536 мкм	—	[1260]
	Ta	Роданид калия или аммония	Определяют Fe <sup>3+</sup> методом фотометрического титрования	5·10 <sup>-3</sup>	
Mn	Nb, Ta	Персульфат аммония	Mn (II) окисляют до MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> на фоне фторидов. Оптическую плотность измеряют при 525 мкм	2·10 <sup>-3</sup>	[667]
Ni	Nb, Ta	Диметилглиоксим	Соединение экстрагируют хлороформом при pH 6 из тартратных растворов в присутствии борной кислоты. Оптическую плотность измеряют при 370 мкм	5·10 <sup>-4</sup>	[667, 1268]
Cu	Nb, Ta	β-Купроин	Соединение экстрагируют н. амилловым спиртом при pH 5,5. Оптическую плотность измеряют при 536 мкм	5·10 <sup>-4</sup>	[1261]
	Nb, Ta	Роданид + пиридин	Соединение экстрагируют хлороформом	3·10 <sup>-3</sup>	[667]

Примесь	Объект	Реактив	Условия определения	Чувствительность, %	Литература
Cu	Ta, Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Диэтилдитиокарбаминат натрия	Соединение экстрагируют хлороформом при pH 9. Оптическую плотность измеряют при 435 мкм	1,6·10 <sup>-2</sup>	[985]
Ti	Nb, Ta, Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , K <sub>2</sub> NbOF <sub>5</sub>	Диантипирилметан	В 1,5 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> или HCl образуется окрашенное соединение. Оптическую плотность измеряют при 450 мкм. Fe <sup>3+</sup> восстанавливают аскорбиновой кислотой	2·10 <sup>-3</sup>	[457, 1613]
	Nb	Гидрохинон	Реакция проходит в сернокислой среде	1 мкг Nb/мл	[267]
	Ta, Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Перекись водорода	Оптическую плотность надтитановой кислоты измеряют при 390 мкм	5·10 <sup>-3</sup>	[667, 985]
V	Nb, Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , K <sub>2</sub> NbOF <sub>5</sub>	Хромотроповая кислота	В щавелевокислой среде в присутствии аскорбиновой кислоты при pH 4—4,5 образуется окрашенное соединение. Оптическую плотность измеряют при 450 мкм	5·10 <sup>-3</sup>	[1613]
	Nb, Ta, Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Перекись водорода	Оптическую плотность надванадиевой кислоты измеряют при 470 мкм. Влияние мешающих элементов устраняют прибавлением KF		[1387]
Th	Nb, Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> и др.	Арсеназо III	Определение производят в оксалатных растворах в присутствии соляной кислоты. Оптическую плотность измеряют с красным светофильтром	1·10 <sup>-2</sup>	[145]

Таблица 21 (окончание)

Примесь	Объект	Реактив	Условия определения	Чувствительность, %	Литература
Mo	Nb, Ta, Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Роданид калия	Mo (VI) восстанавливают тиомочевинной. Соединение экстрагируют н. бутанолом	1·10 <sup>-3</sup>	[118, 667, 1613]
		Дитиол	Соединение экстрагируется четыреххлористым углеродом или амилацетатом. Оптическую плотность измеряют при 680 мкм	—	[943, 1014]
W	Ta, Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Роданид калия	Соединение экстрагируют изобутанолом	3·10 <sup>-3</sup>	[667, 1613]
		Дитиол	Соединение экстрагируют с CCl <sub>4</sub> . Оптическую плотность измеряют при 640 мкм	—	[943, 1014]
Ta	Nb, Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Метилловый фиолетовый	Соединение фторотанталата с реагентом экстрагируют бензолом. Фотометрируют при 580 мкм	8·10 <sup>-2</sup>	[373, 1613]
Nb	Ta, Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Роданид калия	Соединение экстрагируют эфиром. Оптическую плотность измеряют при 386 мкм	2,8·10 <sup>-2</sup>	[984]
Zr	Nb	Ксиленоловый оранжевый	Реакция проводится в 0,4 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> в присутствии H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Оптическую плотность измеряют при 536 мкм	5·10 <sup>-3</sup>	[215]
P	Nb, Ta	Молибдат + фосфат	Используют кислую форму гетерополикислоты	2·10 <sup>-3</sup>	} [667]
Si	K <sub>2</sub> NbOF <sub>5</sub>	Молибдат аммония	Фотометрируют желтую форму кремнемолибденовой гетерополикислоты	3·10 <sup>-2</sup>	

**Медь.** Примесь меди в высокочистых ниобии и тантале определяют экстракционно-фотометрическим методом по реакции с  $\beta$ -купроином (2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролином) [1261], диэтилдитиокарбаминатом [985] или в форме роданово-пиридинового комплекса [456, 667].

$\beta$ -Купроин образует с ионами меди в растворах, содержащих винную и аскорбиновую кислоты, при pH 5,5 комплексное соединение, экстрагирующееся н. амиловым спиртом. Оптическую плотность экстракта, окрашенного в желтый цвет, измеряют при 476 мкм. Другие примеси не мешают определению меди. Метод пригоден для определения  $1,25 \cdot 10^{-1} \div 5 \cdot 10^{-4}\%$  Cu.

Роданово-пиридиновый комплекс меди экстрагируют хлороформом. Ниобий и тантал удерживают в растворе при высоких значениях pH лимонной или винной кислотой. Интервал определяемых концентраций (из навески 0,1 г)  $2,5 \cdot 10^{-2} \div 3 \cdot 10^{-3}\%$  Cu.

Диэтилдитиокарбаминат меди экстрагируют также хлороформом при pH 9. Оптическую плотность экстракта измеряют при 435 мкм. Чувствительность метода составляет  $\leq 1,6 \cdot 10^{-2}\%$  Cu.

**Никель.** Для определения примеси никеля в интервале концентраций  $1 \cdot 10^{-1} \div 5 \cdot 10^{-4}\%$  применяют [667, 1262] экстракционно-фотометрический метод, основанный на экстракции диметилглиоксимата никеля хлороформом при pH 6 из тартратной среды в присутствии борной кислоты.

Навеску 0,5 г анализируемого металла растворяют в 2 мл HF, прибавляют по каплям небольшое количество конц.  $\text{HNO}_3$ , нагревают до растворения образца и удаления окислов азота, затем приливают 10 мл 25%-ного раствора виннокислого аммония, кипятят в течение 5—10 мин., приливают 20 мл 5%-ного раствора борной кислоты и оставляют на 20 мин. К полученному раствору приливают конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$  до pH 6, переносят в делительную воронку, разбавляют до 100 мл водой, приливают из бюретки 5 мл хлороформа, 5 мл 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима и встряхивают в течение 2 мин. Спустя 15 мин. органическую фазу отделяют и переносят в другую делительную воронку и промывают экстракт 10 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  (2:98). Оптическую плотность хлороформенного слоя измеряют при 370 мкм. Содержание никеля вычисляют по калибровочному графику.

**Титан.** Примесь титана в металлическом тантале в интервале концентраций до  $5 \cdot 10^{-3}\%$  определяют фотометрическим методом по реакции с перекисью водорода [667, 985].

Металлический тантал (0,1 г) окисляют при нагревании до 750—800°С, полученную пятиокись тантала сплавляют с 15 г бисульфата калия, плав растворяют в 150 мл насыщенного раствора оксалата аммония, разбавляют до 200 мл водой и кипятят до получения прозрачного раствора. Раствор фильтруют, приливают 8,5 мл 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 25 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , разбавляют в мерной колбе до 250 мл. Оранжевый комплекс надтитановой кислоты фотометрируют при 390 мкм.

Примесь титана в ниобии определяют также фотометрическим методом с применением в качестве реагентов диантипирилметана [457, 1613], гидрохинона в сернокислой среде [1613].

Определение примеси титана при помощи диантипирилметана проводят следующим образом.

Навеску 0,05—0,07 г металлического ниобия или 0,05—0,1 г пятиокиси ниобия сплавляют в кварцевом тигле с 2,5 г пиросульфата калия. Плав растворяют в 10 мл 15%-ного раствора винной кислоты при нагревании. Раствор переносят в мерную колбу на 25 мл, помещают в кипящую водяную баню на 5 мин., к горячему раствору приливают 6 мл свежеприготовленного 2%-ного раствора реактива в  $H_2SO_4$  (3:97) и перемешивают, затем приливают 5 мл  $HCl$  (1:1) и разбавляют водой до метки. (При наличии в пробах железа окраска раствора имеет бурый оттенок; в этом случае до прибавления  $HCl$  вводят 60—70 мг аскорбиновой кислоты.)

Оптическую плотность измеряют через 15—20 мин. на фотоколориметре ФЭК-М со светофильтром № 3 или на спектрофотометре СФ-4 при 450 мкм.

Интервал определяемых концентраций  $5 \cdot 10^{-1} \div 2 \cdot 10^{-3} \% Ti$ . Этот метод является лучшим для определения примеси титана в ниобии, тантале, пятиокисях и во фторониобате калия.

**Ванадий.** В металлических ниобии, тантале, карбидах и пятиокисях ванадий определяют спектрофотометрическим методом по светопоглощению надванадиевой кислоты. Оптическую плотность измеряют при 470 мкм [1387].

Определению ванадия не мешают:  $\leq 2\% Mo$ ,  $\leq 40\% Co$ ,  $\leq 6\% Fe$  и  $Mn$  и  $\leq 1\% Ti$ . Мешающее влияние вольфрама устраняют подкислением раствора серной кислотой, а титан связывают во фторидный комплекс при помощи  $KF$ .

**Торий.** Торий ( $>0,01\%$ ) в ниобиевых продуктах (пятиокись, гидроксид и др.) определяют фотометрическим методом с арсеназо III [145].

Навеску 0,1—0,2 г пятиокиси сплавляют с 2—3 г пиросульфата калия при 500—600° С, сплав растворяют в 4%-ном растворе щавелевой кислоты, раствор переводят в мерную колбу на 50 мл и разбавляют этим же раствором щавелевой кислоты до метки.

Отбирают аликвотную часть раствора (1—5 мл) в мерную колбу на 50 мл, приливают 19—15 мл 4%-ного раствора оксалата аммония (общее содержание его должно составлять 20 мл), 13,5 мл конц.  $HCl$ , 2 мл 0,1%-ного раствора арсеназо III, доводят водой до метки и перемешивают. Оптическую плотность измеряют на фотоэлектроколориметре ФЭК-Н с красным светофильтром. Содержание тория вычисляют по калибровочному графику.

**Молибден и вольфрам.** Примеси молибдена и вольфрама в металлических ниобии, тантале и их пятиокисях определяют фотометрическим методом с роданидом [457, 667]. Восстановителем для молибдена (VI) служит тиомочевина, для вольфрама (VI) — треххлористый титан. Влияние ниобия и тантала устраняют добавлением фторида аммония. Роданиды молибдена и вольфрама экстрагируют бутанолом или изобутанолом. Чувствительность определения молибдена составляет  $1 \cdot 10^{-3} \%$ , вольфрама —  $3 \cdot 10^{-3} \%$ .

Заслуживает внимания экстракционно-фотометрический метод определения молибдена и вольфрама в металлическом ниобии [1014] и тантале [942, 943] при помощи дитиола (толуол-3,4-дити-

ол). Соединение молибдена с дитиолом в присутствии гидроксил-аминна экстрагируют из кислых растворов четыреххлористым углеродом, оптическую плотность экстракта измеряют при 680 мк.

В водной фазе после экстракции молибдена восстанавливают вольфрам сульфатом титана (III), прибавляют раствор дитиола и образующееся соединение экстрагируют четыреххлористым углеродом. Оптическую плотность экстракта измеряют при 640 мк.

При определении молибдена и вольфрама в тантале в качестве восстановителей применяют хлористое олово и губчатый металлический титан [943]. Экстрагентом служит амилацетат.

**Ниобий (в тантале).** Определение примеси ниобия в чистом тантале проводят экстракционно-фотометрическим методом с роданидом калия [984]. Оптическую плотность эфирных экстрактов измеряют при 386 мк. Небольшие количества железа и титана ( $\leq 0,05\%$ ) определению ниобия не мешают. В присутствии молибдена оптическую плотность измеряют при 386 и 486 мк; содержание ниобия вычисляют по формуле, приведенной на стр. 245.

При определении  $2,8 \cdot 10^{-2}\%$  Nb средняя квадратичная ошибка составляет  $\pm 1 \cdot 10^{-3}\%$ .

**Тантал (в ниобии).** Чувствительным реактивом для определения тантала в ниобии, цирконии и гафнии является метиловый фиолетовый [373]. Определение основано на фотометрировании бензольного экстракта соединения фторотанталата с метиловым фиолетовым при 570 мк.

Навеску 100 мг металлического ниобия растворяют в 5 мл HF, прибавляют по каплям  $\text{HNO}_3$  до полного растворения. Полученный раствор выпаривают досуха, приливают еще 1 мл HF и повторяют выпаривание досуха на водяной бане.

Сухой остаток растворяют в 1,5 мл HF, прибавляют 5—6 мл воды, раствор переносят в мерную парафинированную колбу на 50 мл и разбавляют водой. Аликвотную часть 5 мл полученного раствора переносят в небольшую делительную воронку, приливают в нее последовательно 4 мл воды, 10 мл бензола и 1 мл 0,2%-ного раствора реактива и осторожно встряхивают 3—4 раза. Органическую фазу отделяют и промывают промытым раствором (0,2—0,3 N HF и 0,2% реактива), центрифугируют в течение 1—2 мин. и фотометрируют относительно бензола. Содержание тантала вычисляют по калибровочному графику.

Чувствительность метода составляет  $5 \cdot 10^{-2}\%$  Та.

**Цирконий (в ниобии).** Елинсон и Нежнова [215] разработали метод определения примеси циркония в ниобии при помощи кислородного оранжевого. В сернистой среде (0,4 N) в присутствии перекиси водорода окраска соединения ниобия с реактивом будет минимальна, тогда как цирконий образует интенсивно окрашенное соединение. В качестве раствора сравнения при фотометрировании применяют аликвотную часть исследуемого раствора, в которую прибавлен комплексон III для обесцвечивания соединения циркония. Оптическую плотность измеряют при

536 мкк. Чувствительность метода —  $5 \cdot 10^{-3}\%$ . Относительная ошибка определения составляет 10%.

При фотометрическом определении 0,1—0,001% Zr в ниобии и в  $Nb_2O_5$  в качестве реактива применяют фенилфлуорон [436].

**Свинец (в ниобии).** Примесь свинца в металлическом ниобии определяют полярографическим методом [1613]. Ниобий растворяют в смеси  $HNO_3$  и HF и полярографируют на фоне  $\sim 1 N$  KOH. Потенциал полуволны свинца находится около  $-0,8$  в (отн. нас. к. э.). Содержание свинца определяют по методу добавок или по калибровочному графику. Чувствительность метода —  $1 \cdot 10^{-2}\%$ , точность  $\pm 10\%$ .

### Определение примесей после предварительного выделения

Разработаны [677] методы определения в высокочистых ниобии и тантале примесей следующих элементов после их предварительного отделения: Pb, Cd, Sn, Bi, Zn, Cu, Zr (в пятиокиси ниобия), Mo (в тантале), Ta (в ниобии), Nb (в тантале и в пятиокиси тантала), Ta и P.

Для отделения примесей используют обычные методы: экстракцию, соосаждение, дистилляцию и т. д.

**Кадмий, свинец, висмут.** При определении свинца и кадмия в металлическом ниобии анализируемую пробу растворяют в HF и  $HNO_3$ . Примеси отделяют экстракцией в виде диэтилдитиокарбаминатов хлороформом из виннокислых и цианидных растворов при pH 11—12 [431]. Свинец и кадмий реэкстрагируют из органической фазы 0,2 N раствором HCl и определяют фотометрическим методом в виде дитизонатов.

Висмут определяют из отдельной навески, которую растворяют в смеси  $H_2SO_4$  и  $K_2SO_4$ . Диэтилдитиокарбаминат висмута экстрагируют из сернокислых растворов (0,5 N), реэкстрагируют 6 N раствором HCl и определяют иодатно-кетонным методом в присутствии тиомочевины.

Метод пригоден для определения  $> 0,2$  мкг Pb и Cd и  $> 1$  мкг Bi.

Предложено проводить отделение ряда примесей (Cd, Pb, Sn, Bi и Cu) сероводородом [245, 425]. Затем на коллекторе  $Al(OH)_3$  осаждают Pb, Sn, Bi, Fe. В фильтрате определяют медь полярографическим методом, кадмий (после отделения меди) — дитизонном, олово — полярографическим методом, висмут — фотометрическим методом по окраске желтого нодовисмутитового комплекса или при помощи тиомочевины.

Из навески 5—10 г металлического ниобия определяют  $1 \cdot 10^{-4}\%$  Pb, Cd и Sn и  $1 \cdot 10^{-3}\%$  Bi.

**Цирконий.** Примеси циркония (0,1—0,001%) в металлическом ниобии и пятиокиси ниобия отделяют от основного компо-

нента путем осаждения едким кали на коллекторе гидроокиси железа [436]. Определение проводят фотометрически с фенилфлуороном в присутствии 30% этанола; оптическую плотность измеряют при 535 мкм.

Навеску 0,1—0,5 г пятиокиси сплавляют с пиросульфатом калия, плав выщелачивают 10 мл 30%-ной  $H_2O_2$  и 3 мл 12 N HCl, переносят в стакан, содержащий 6 мл 6 N HCl, и нагревают до полного растворения. К охлажденному раствору приливают 1 мл раствора  $FeCl_3$  (20 мг Fe), разбавляют до 100 мл водой и приливают при помешивании 20%-ный раствор КОН до выпадения бурого осадка гидроокиси железа. Раствор кипятят до разложения избытка перекиси водорода, осадок отфильтровывают и растворяют на фильтре в 10—12 мл горячей 5 N HCl. Фильтр промывают 2 мл 5%-ной щавелевой кислоты, а затем 2 раза водой.

Раствор и промывную жидкость переносят в стакан, в котором проводили осаждение, разбавляют водой до 70 мл, прибавляют перекись водорода и повторяют осаждение едким кали. Осадок после отстаивания отфильтровывают, промывают 1%-ным раствором KCl до нейтральной реакции промывной жидкости, растворяют в 10 мл почти кипящей 5 N HCl и фильтр промывают 2 раза водой. Раствор собирают в мерную колбу на 100 мл, прибавляют 3—5 капель 5%-ного раствора  $KMnO_4$  до не исчезающей розовой окраски, а затем 2 мл 10%-ного раствора тиогликолевой кислоты и оставляют стоять до полного обесцвечивания, после чего разбавляют водой до метки. Отбирают в две мерные колбы на 50 мл равные аликвотные части полученного раствора (5—25 мл) и приливают 0,5 N HCl до 25 мл. В одну из колб приливают 1 мл 5%-ного раствора комплексона III, а затем в обе колбы добавляют при помешивании по 12 мл 96%-ного этанола, 1 мл 1%-ного раствора желатини, 4 мл раствора фенилфлуорона и разбавляют водой до метки.

Спустя 20 мин. измеряют оптическую плотность раствора при 535 мкм. В качестве раствора сравнения используют раствор, к которому прибавлен комплексон III (оптическая плотность анализируемого раствора соответствует сумме ниобия и циркония, а оптическая плотность раствора сравнения — только содержанию ниобия).

**Тантал (в ниобии).** Определение примеси тантала в металлическом ниобии проводят фотометрическим методом при помощи пирогаллола в оксалатном растворе в присутствии серной кислоты. Примесь от главной массы основного компонента отделяют экстракцией метилизобутилкетонем [1447] или циклогексаном [673, 1613].

Влияние ниобия при этом незначительно (500 мкг Nb эквивалентны 1 мкг Ta). Чувствительность метода равна  $2 \cdot 10^{-3}$  Та, точность  $\pm 10\%$ .

Назаренко и Шустова [437] разработали методику определения примеси тантала в ниобии и цирконии. Метод основан на отделении примеси тантала из фторидных растворов экстракцией смесью ацетона и изобутанола и фотометрическом определении при помощи диметилфлуорона.

Метод обеспечивает определение  $2 \cdot 10^{-3}\%$  Та в ниобии и цирконии из навески 1 г.

**Ниобий (в тантале).** Определение ниобия в тантале и пятиокиси тантала проводят [457, 1613] фотометрическим методом при помощи кислотного хром фиолетового К. Основную массу

тантала отделяют экстракцией циклогексаном из смеси HF и  $H_2SO_4$ . Оптическую плотность раствора комплекса ниобия измеряют при 584 мк.

Метод рассчитан на определение  $0,4 \div 1,5\%$  Nb.

**Цинк.** Отделение и концентрирование цинка проводят экстракцией диэтилдитиокарбамината этилацетатом из виннокислых растворов, содержащих HF, при pH 3. Цинк реэкстрагируют из органической фазы раствором  $HNO_3$  (1 : 1) [667]. Определение проводят фотометрическим методом при помощи дитизона.

**Молибден.** Метод основан на реакции образования окрашенного в красный цвет комплексного соединения молибдена с *o*-нитрофенилфлуороном. Отделение примеси молибдена проводят экстракцией его в виде диэтилдитиокарбамината хлороформом [457, 1613].

Навеску 0,5—1 г металла растворяют при нагревании в 20 мл 40%-ной HF и 2 мл конц.  $HNO_3$ . После растворения приливают 25 мл 18 N  $H_2SO_4$  и упаривают до выделения паров  $H_2SO_4$ ; появившуюся муть растворяют при нагревании в нескольких каплях HF. Полученный раствор разбавляют вдвое водой, прибавляют 4 г лимонной кислоты, разбавляют водой до 100 мл, охлаждают до  $5-10^\circ C$  и экстрагируют молибден (3 раза по 10 мл) охлажденным до  $5^\circ C$  раствором диэтилдитиокарбамината натрия в хлороформе, встряхивая каждый раз в течение 2 мин.

Органическую фазу переносят в другую воронку и промывают дважды по 20 мл промывным раствором (в 100 мл 2 N  $H_2SO_4$  содержится 2 г лимонной кислоты). Содержимое воронки переносят в платиновый тигель, осторожно выпаривают на водяной бане досуха с 0,5 мл 1%-ного раствора  $Na_2CO_3$  и 0,3 мл насыщенного раствора  $KClO_4$ .

Осадок подсушивают и быстро сплавляют в муфельной печи при  $900^\circ C$ . По охлаждению плав растворяют в 0,5 мл 15 N  $NH_4OH$  и выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток (при содержании в пробе  $2 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-4}\%$  Mo) переносят в колориметрическую пробирку при помощи 1,5 мл воды (параллельно готовят стандартные растворы). Во все пробирки приливают при перемешивании по 0,6 мл 0,5 N HCl, 0,2 мл 1%-ного раствора комплексона III и 3 капли 0,2%-ного раствора  $KMnO_4$ . Спустя 2 мин. во все пробирки прибавляют по 3 капли раствора гидроксилamina, 0,2 мл 1%-ного раствора желатинны 1 мл этанола и 0,2 мл 0,05%-ного спиртового раствора реактива. Через 15 мин. сравнивают окраску испытуемого раствора со стандартными растворами или фотометрируют при 584 мк.

**Марганец.** Гибало с сотр.<sup>1</sup> разработал метод определения примеси  $n \cdot 10^{-4}\%$  Mn в пятиокислях ниобия и тантала и в ниобатах щелочных металлов. Метод основан на экстракции диэтилдитиокарбамината марганца хлороформом и окислении его до перманганата в азотнокислой среде периодатом калия.

Навеску 0,2 г анализируемого вещества растворяют в платиновой чашке в 5 мл HF (1 : 1) и нагревают до удаления основной массы кислоты, затем приливают еще 5 мл HF и выпаривают до кристаллизации солей. Чашку охлаждают, приливают 50 мл 4%-ного раствора винной кислоты и нагревают до полного растворения осадка. Раствор охлаждают, переносят в делительную воронку, нейтрализуют аммиаком до pH 6—6,5 (по универсальному индикатору), приливают 1 мл свежеприготовленного 2%-ного водного раствора

<sup>1</sup> Работа не опубликована.

диэтилдитиокарбамината натрия, перемешивают, приливают 5 мл хлороформа и встряхивают в течение 1 мин. Экстракцию повторяют 6 раз. Экстракты объединяют, осторожно выпаривают в фарфоровом тигле и прокаливают. Прокаленный остаток обрабатывают несколькими каплями конц.  $\text{HNO}_3$ , прибавляют несколько капель 3%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  и осторожно выпаривают досуха. Затем прибавляют небольшое количество пиросульфата калия и сплавляют. Плав растворяют в 5 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1), раствор переносят в пробирку, прибавляют 0,2 г сухого периодата калия и нагревают в кипящей воде в течение 15 мин. Окраску раствора перманганата сравнивают со стандартной шкалой или фотометрируют на спектрофотометре СФ-5 при 525 мкм.

### РАДИОАКТИВАЦИОННЫЙ МЕТОД

Методом радиоактивационного анализа определяют примеси тантала и гафния в металлическом ниобии и в пятиокиси ниобия [974, 1000].

Навеску 15—45 мг пятиокиси ниобия облучают в реакторе в течение 10 дней и после 4-недельной выдержки переводят в раствор сплавлением с бисульфатом калия, плав растворяют в 4%-ном растворе оксалата аммония. К полученному раствору прибавляют определенное количество раствора ниобия (в качестве носителя). Отбирают 0,100 мл этого раствора и наносят на круг фильтровальной бумаги, находящийся в чашечке из нержавеющей стали, и измеряют его активность. Содержание тантала вычисляют путем сравнения с активностью эталона, приготовленного из чистой пятиокиси тантала.

Стандартное отклонение анализов составляет 2%.

Описано [1652] радиоактивационное определение 32 примесей в ниобии и тантале. После облучения анализируемых проб в течение недели в потоке  $3 \cdot 10^{13}$  нейтрон/см<sup>2</sup>·сек их переводят в раствор, примеси разделяют хроматографическим методом на ионитах дауэкс-1 и дауэкс-50.

### ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Примеси железа, титана и ниобия в чистом тантале [344] и примеси железа и титана в чистом ниобии [1576] определяют полярографическим методом. Элементы — примеси восстанавливаются на фоне орто- и пирофосфорных кислот на ртутном капельном катоде и дают хорошо выраженные полярографические волны с резко отличающимися потенциалами полуволн и точно обозначенной площадкой предельного тока. Тантал не влияет на величину диффузионного тока, ниобий восстанавливается при более отрицательных потенциалах.

Навеску 0,5—1 г металлического тантала растворяют в 40%-ной HF с добавлением  $\text{HNO}_3$ . По окончании растворения приливают 20—30 мл пирофосфорной кислоты и нагревают до прекращения выделения паров воды, HF и окислов азота. Раствор переносят в мерную колбу на 50 или 100 мл и доводят до метки пирофосфорной кислотой с таким расчетом, чтобы концентрация ее в растворе соответствовала разбавлению  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1$  (по объему). Отбирают аликвотную часть раствора и полярографируют с внутренним ртутным анодом.

На ртутном капельном катоде вначале восстанавливается железо (III), затем титан (IV) и после — ниобий (V) (см. рис: 27, стр. 113). Метод позволяет определять  $1 \cdot 10^{-2} \div 1 \cdot 10^{-1} \%$  примесей в тантале и его окиси с относительной ошибкой  $\pm 3 \div 5 \%$ .

### СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Спектральные методы определения примесей имеют ряд преимуществ перед химическими методами; к ним относится, прежде всего, возможность одновременного определения большого числа примесей, быстрота выполнения анализа и возможность проводить в ряде случаев определение непосредственно в анализируемой пробе или после несложной предварительной подготовки вещества к анализу.

Наряду с этим, спектральный метод имеет и существенные недостатки: малая чувствительность метода, необходимость приготовления эталонов на основе высокочистых веществ и применения спектрографов большой разрешающей способности и др.

При спектральном определении примесей в высокочистых ниобии и тантале и их соединениях возникают дополнительные трудности, связанные с тем, что эти элементы имеют сложные спектры и на их фоне трудно выделить слабые линии примесей. Для устранения этого препятствия и для повышения чувствительности определения используют различные приемы спектрального анализа, учитывающие высокую температуру плавления и кипения металлических ниобия и тантала и их соединений.

Спектральные методы определения примесей можно разделить на две группы: методы фракционной дистилляции примесей из материала основы, обеспечивающие высокую чувствительность прямого определения легко летучих примесей ( $1 \cdot 10^{-4} \%$ ), и методы испарения примесей. Особенностью метода фракционной дистилляции [239, 242, 374, 395, 410, 445, 467, 1230, 1232] является добавка в анализируемую пробу химических реактивов в качестве носителей ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  и др.).

Введение носителя, например хлорида серебра, при определении примесей алюминия и кремния в пятиокиси ниобия [410] способствует усилению эффекта фракционирования, а следовательно, и усилению интенсивности линий примесей (рис. 52, а и б).

Хлорид серебра, испаряясь при  $1550^\circ \text{C}$ , понижает температуру источника возбуждения, которая становится недостаточной для возгонки основы — пятиокиси ниобия.

Однако помехи от спектра основы можно значительно ослабить, используя спектрографы с большой разрешающей силой (ДФС-13). В этом случае метод фракционного испарения может быть использован без применения носителей [395, 445]; чувствительность при этом практически не понижается.

Метод испарения заключается в испарении из тугоплавкой основы легколетучих примесей и конденсации их на медных или графитовых электродах с последующим спектральным анализом конденсата [229, 243, 389, 445]. Особенностью метода является возможность концентрирования ряда примесей, что повышает до некоторой степени чувствительность определения по сравнению с методом фракционной дистилляции. Например, чувствительность определения Si, Cu и Mn повышается в 5 раз или на один порядок, чувствительность определения Al, V, Co, Ni

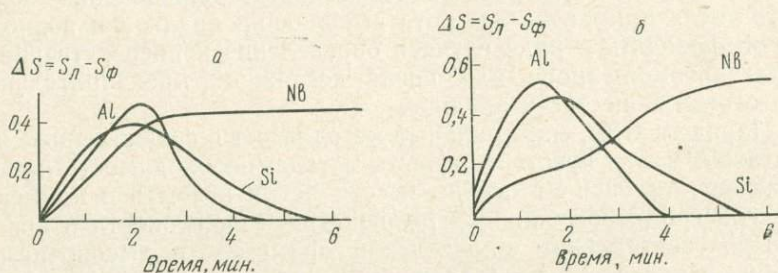


Рис. 52. Влияние добавок AgCl на интенсивность аналитических линий ниобия, кремния и алюминия

*a* — кривые испарения без добавки AgCl; *b* — кривые испарения с добавкой AgCl.  
 $\Delta S$  — интенсивность линии элемента без фона

и Zn не меняется; чувствительность определения Fe и Mg уменьшается в 5 раз или на один порядок [445]. Основной недостаток метода заключается в его громоздкости (используется вакуумный испаритель специальной конструкции); разделение процессов испарения и возбуждения спектров примесей не обеспечивает значительного повышения чувствительности. Второй недостаток тот же, что и в методе фракционирования, — невозможность определения примесей тугоплавких металлов.

Кроме описанных двух методов спектрального определения примесей применяют и другие методы, например метод брикетирования и метод нанесения тонкого слоя анализируемой пробы на плоский конец электрода [375, 855]. Эти методы рассчитаны не только на определение примесей в тугоплавких металлах, но и на повышение точности анализа.

Более высокая чувствительность определения примесей ( $1 \cdot 10^{-5}\%$ ) достигается спектрохимическим методом. Отделение и концентрирование примесей проводят известными химическими методами (экстракция, соосаждение, дистилляция, хроматография и др.). Метод — сложный, требует применения реактивов высокой чистоты и существенных преимуществ не имеет.

Значительные трудности при определении примесей в металлическом ниобии и тантале представляет приготовление надеж-

ных эталонов. Обычно эталоны готовят на основе пятиокисей ниобия и тантала; исследуемый металл также окисляют на воздухе при 600—700° С и анализируют в виде пятиокисей.

### Определение примесей в металлическом ниобии и его соединениях

**Прямые методы.** Прямой спектральный метод определения примесей в ниобии [76, 254, 395, 410, 415, 445, 604, 605, 790, 899, 1015, 1230, 1231, 1232, 1537, 1517, 1657, 1704] встречает большие трудности (кроме отмеченных выше), связанные с тем, что фракционированное испарение примесей в этом случае происходит недостаточно и в спектре оказывается много линий ниобия.

При одновременном определении легколетучих примесей (Sn, Sb, Pb, Bi, Cd) металл переводят в пятиокись ниобия и смешивают с карбонатом натрия в отношении 2:1. Спектры возбуждают в дуге постоянного тока и фотографируют при помощи спектрографа ИСП-22 или ИСП-28 [395]. Время экспозиции для определения Pb, Cd, Bi и Sb — 90 сек., Sn — тоже 90 сек., но экспонирование начинается после 60 сек. горения дуги. Градуировочные графики строят в координатах  $\lg I_h/I_\phi - \lg C$ , где  $I_h$  и  $I_\phi$  — интенсивности линий пробы и фона,  $C$  — концентрация. В качестве аналитических линий были использованы следующие: Pb I 2833,07 Å; Sn I 2863,33 Å; Bi I 3067,72 Å; Cd 2288,02 Å; Sb I 2598,06 Å и Sb I 2311,47 Å.

Чувствительность определения Cd, Pb и Bi составляет  $1 \cdot 10^{-4}\%$ , Sn —  $5 \cdot 10^{-4}\%$ , Sb —  $1 \cdot 10^{-3}\%$ .

Недлер с сотр. [445] изучил возможность определения в ниобии примесей Al, Mn, Mg, Mo, Ti, Ni, V, Fe, Si и Cu двумя методами — методом испарения из угольного электрода дуги постоянного тока и методом просыпки с использованием дуги переменного тока. Анализируемую пробу в виде окиси смешивали с угольным порошком в соотношении 1:1, спектры фотографировали на спектрографе ДФС-13. Полученные результаты (табл. 22) показывают, что оба метода обеспечивают удовлетворительную чувствительность анализа без добавления к пробе элементов, подавляющих спектр основного вещества. По методу просыпки получают более воспроизводимые результаты.

Описан [76] спектральный метод одновременного определения примесей элементов, различающихся температурами испарения: Fe, Si, Ti и Ta. Пятиокись ниобия смешивают с угольным порошком в соотношении 2:1. Для улучшения воспроизводимости результатов используют метод внутренних стандартов. При определении Fe и Si внутренним стандартом служил Co ( $8 \cdot 10^{-2}\%$ ), а при определении Ta и Ti — ниобий.

Эталоны готовят на основе чистой пятиокиси ниобия, в которую вводят примеси и внутренний стандарт. Интервал опре-

Таблица 22

Определение примесей в ниобии методом испарения  
и просыпки [445]

Элементы	Аналитиче- ские линии, Å	Чувствительность, %	
		Метод испарения	Метод просыпки
Al	3082	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Mn	2794	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Mg	2795	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Mo	3170	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Ti	3078	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Ni	3050	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
V	3184	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Fe	3020	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Si	2881	$1 \cdot 10^{-3}$	—
Cu	3274	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$

деляемых примесей составляет  $3 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-1}\%$ . Спектры возбуждают в дуге постоянного тока и фотографируют на кварцевом спектрографе «Хильгер». Графики строят в координатах  $\lg C - \Delta S$ .

Методом фракционной дистилляции с применением носителя хлорида серебра ( $Nb_2O_5 : AgCl = 2 : 1$ ) были определены [410] примеси кремния ( $1 \cdot 10^{-1} \div 5 \cdot 10^{-3}\%$ ) и алюминия ( $1 \cdot 10^{-3}\%$ ). Анализ проводили на спектрографе «Хильгер» в дуге переменного тока с угольными электродами. Аналитическими линиями служили Al 3082,16 Å; Nb 3097,12 Å; Si 2881,58 Å и Nb 2884,972 Å.

При определении  $1 \cdot 10^{-3}\%$  Al и  $5 \cdot 10^{-3}\%$  Si средняя квадратичная ошибка равна соответственно  $+10$  и  $\pm 12\%$ .

Несколько работ посвящено спектральному определению тантала и титана в ниобии [415, 604, 605, 1230—1232, 1292].

Тарасевич и Козырева [605] разработали методику определения примеси тантала в интервале концентраций  $8 \cdot 10^{-3}\% \div \div 3 \cdot 10^{-1}\%$  и титана  $6 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-1}\%$ . Спектры возбуждали в дуге переменного тока. Аналитическими линиями служили Ta 2714,6 Å и Nb 2711,36 Å; Ti 2956,1 Å и Nb 2955,46 Å. Средняя квадратичная ошибка составляет  $\pm 8$ — $20\%$ .

Примесь титана в ниобии определяли методом добавок [415]; чувствительность определения составляет  $1 \cdot 10^{-2}\%$ ; точность  $+9\%$ . В качестве аналитических линий были выбраны линии Ti 4981,74 Å и Nb 4953,13 Å.

Примесь вольфрама в ниобии определяют в концентрациях

$1 \cdot 10^{-2}\%$  на спектрографе ДФС-13 методом просыпки по линиям W 4008 Å и Nb 4008,3 Å [254].

Одновременно могут быть определены с той же чувствительностью молибден по линии 4230,6 Å и цирконий по линии 4227,7 Å.

Определение примеси бора в пятиокиси и в пентахлориде тантала проводят методом фракционной дистилляции [467]; в качестве носителя применяют хлорид серебра.

Анализируемую пробу (30 мг) пятиокиси тантала смешивают с 30 мг угольного порошка, 5 мг AgCl, 20 мг Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и помещают в отверстие нижнего угольного электрода (анода). Спектры возбуждают в дуге постоянного тока (15 а) и фотографируют на спектрографе ИСП-22 или ИСП-28. В качестве аналитических линий используют линию В I 2497,73 Å. Градуировочные графики строят в координатах  $S - \lg C$ .

Примеси титана и тантала в пятиокиси ниобия определяли рентгеноспектральным методом. Этот метод позволяет определять  $3 \cdot 10^{-2}\%$  Ti и 0,5—10% Ta, с точностью соответственно 6—7 и  $\pm 5\%$  [352, 812].

**Спектрохимические методы.** Одним из возможных путей повышения чувствительности спектрального метода определения примесей, как уже указывалось, является химическое концентрирование примесей с последующим спектральным анализом концентрата. При определении примесей Bi, Cd, Sb, Sn и Pb [541] наиболее подходящим и простым методом концентрирования оказался метод осаждения сероводородом в кислой среде на носителе сульфиде меди. Металл-основа предварительно связывается в прочный цитратный или тартратный комплекс.

Анализируемую пробу переводят в раствор двумя способами: растворяют в смеси HF и HNO<sub>3</sub> или окисляют при нагревании до пятиокисей, сплавляют с пиросульфатом калия и плав растворяют в винной или лимонной кислоте. Каждый из этих способов имеет преимущества и недостатки. При растворении в кислотах с последующим упариванием раствора с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> происходит потеря сурьмы (до 10%). Преимущество заключается в быстрой выполнении и большом коэффициенте обогащения.

Второй способ исключает возможность потери примесей, но является более длительным. Кроме того, загрязнение концентрата калием снижает чувствительность спектрального метода и делает результаты определения менее стабильные.

Рябчиков с сотр. предложил [541] два варианта хода анализа.

Первый вариант. Навеску порошка анализируемого металла переводят в окисел прокаливанием при 550—600°С. Окисел сплавляют с 25 г пиросульфата калия, плав растворяют в 60 мл 10%-ного раствора винной кислоты.

К полученному раствору приливают 0,15 мл раствора Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (100 мг/мл Cu) и пропускают сероводород в течение 15—20 мин. Спустя 30 мин. осадок отфильтровывают, промывают 50—60 мл воды, насыщенной сероводородом, прокаливают, взвешивают и анализируют.

Второй вариант. Навеску 1 г металла растворяют в 5 мл конц. HF, прибавляют небольшими порциями HNO<sub>3</sub> до полного растворения навески.

К раствору прибавляют 2—3 мл конц.  $H_2SO_4$  и упаривают до ее паров. Затем раствор охлаждают, приливают 5 мл 10%-ного раствора лимонной кислоты и вновь выпаривают до паров серной кислоты. Эту операцию повторяют еще 2 раза. После чего приливают 50 мл 10%-ного раствора лимонной кислоты и далее поступают, как описано в первом варианте.

Описанным методом достигается 20-кратное обогащение примесей, что обеспечивает возможность их определения по первому варианту с чувствительностью  $10^{-4}\%$ . Чувствительность определения сурьмы несколько ниже.

По второму варианту чувствительность определения Pb, Bi, Cd и Sn составляет  $5 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-3}\%$ ; Sb —  $3 \cdot 10^{-4} \div 3 \cdot 10^{-3}\%$ . Средняя арифметическая ошибка определения равна  $\pm 20\%$ .

Кузнецова и Крауз [341] разработали спектрохимический метод одновременного определения 15 примесей в ниобии: Mg, Ca, Ba, Al, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Cd, Pb, Bi, Sb и Mn. Чувствительность определения составляет  $2 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-3}\%$ . Концентрирование примесей проводят экстракцией ниобия раствором трибутилфосфата в бензоле из сернокислых растворов.

Анализируемую пробу растворяют в смеси HF и  $HNO_3$  или окисляют до пятиоксида ниобия, а затем растворяют в  $H_2SO_4$ . Концентрацию  $H_2SO_4$  доводят до 20 N и ниобий экстрагируют 60%-ным раствором ТБФ в бензоле (за пять экстракций извлекается 99,7% ниобия). К водной фазе прибавляют  $SrSO_4$  и выпаривают досуха. Сухой остаток содержит концентрат примесей на основе — сульфат стронция. Спектры примесей, эталонов и холостого опыта возбуждают в дуге постоянного тока (угольные электроды) и фотографируют на спектрографе ИСП-22.

Чувствительность определения приведена в табл. 23.

Примесь тантала в металлическом ниобии рекомендуют [775] определять в концентрате, полученном путем отделения ниобия методом бумажной хроматографии. Анализ проводят по линиям Ta 2865,11 Å и Mo 2684,14 Å. Ошибка определения составляет 6% при концентрации тантала  $2,5 \cdot 10^{-2}\%$ .

Примесь калия в пятиокиси ниобия определяют пламенно-фотометрическим методом. Чувствительность метода составляет  $5 \cdot 10^{-2}\%$  [1613].

В табл. 23 приведены данные по определению примесей в ниобии спектральным и спектрохимическим методами с указанием чувствительности определения и используемых аналитических линий.

#### Определение примесей в металлическом тантале и его соединениях

Спектральному определению примесей в металлическом тантале высокой чистоты и его соединениях посвящено сравнительно большое число работ [243, 3759, 376, 395, 396, 467, 522, 605, 613, 1054, 1232, 1548, 1564, 1584, 1613, 1617, 1638, 1645, 1679, 1681].

Характеристика спектральных и спектрохимических методов определения примесей в ниобии и пентаоксида ниобия высокой чистоты

Примесь	Спектральный метод			Спектрохимический метод		
	Аналитическая линия, Å	Линия сравнения, Å	Чувствительность (интервал концентраций), %	Аналитическая линия, Å	Линия сравнения, Å	Чувствительность (интервал концентраций), %
Mg	Mg II 2795,5 Mg 2795	Nb 2793,05 —	$1 \cdot 10^{-2}$ [1584] $1 \cdot 10^{-4}$ [445]	Mg 2795,5	—	$5 \cdot 10^{-4}$ [341]
Ca	Ca II 3368,5	Nb 3363,58	$1 \cdot 10^{-2}$ [1584]	Ca 4226,7	—	$2 \cdot 10^{-3}$ [341]
Ba	—	—	—	Ba 2335,3	—	$4 \cdot 10^{-3}$ [341]
Mn	Mn 2801,06 Mn 2794 Mn I 2794,82	La 3104,59 — Nb I 2821,9	$1 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-2}$ [899] $3 \cdot 10^{-4}$ [445] $1 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-1}$ [1537]	Mn 2794,8 Mn 2801,06 —	— — —	$2 \cdot 10^{-5}$ [341] $1 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-5}$ [1535] —
Zn	—	—	—	Zn I 2138,56	—	$5 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-4}$ [1595]
Fe	Fe 3024,07 Fe 2490,64 Fe 3221,07 Fe 3020 Fe I 2719,0	La 3104,59 Co 2528,97 Co 3026,37 — Nb II 2715,3	$3 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-2}$ [899] $3 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-1}$ [76] $5 \cdot 10^{-3}$ [1613] $3 \cdot 10^{-4}$ [445] $3 \cdot 10^{-3} \div 3 \cdot 10^{-1}$ [1537]	Fe I 2483,27 — Fe 2720,6 — —	— — — — —	$1 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-4}$ [1595] — $6 \cdot 10^{-4}$ [341] — —
Al	Al 3082,16 Al 3082,1 Al 3092,71 Al 3082 Al I 3092,7	Nb 3083,61 Nb 3097,1 Co 3079,40 — Nb II 3080,3	$1 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-2}$ [899] $5 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-1}$ [410] $7 \cdot 10^{-3}$ [1613] $1 \cdot 10^{-3}$ [495] $1 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-1}$ [1537]	— — — Al 3082,2 —	— — — — —	— — — $2 \cdot 10^{-3}$ [341] —

Таблица 23 (продолжение)

Примесь	Спектральный метод			Спектрохимический метод		
	Аналитическая линия, Å	Линия сравнения, Å	Чувствительность (интервал концентраций), %	Аналитическая линия, Å	Линия сравнения, Å	Чувствительность (интервал концентраций), %
Cr	Cr 2835,63	La 3104,59	$1 \cdot 10^{-2} \div 1 \cdot 10^{-1}$ [899]	—	—	—
	Cr II 2835,63	Nb 2829,75	$1 \cdot 10^{-2}$ [1584]	—	—	—
	Cr 3021,56	La 3104,59	$2,5 \cdot 10^{-3} \div 2,5 \cdot 10^{-2}$ [899]	—	—	—
	Cr I 2835,61	Nb II 2835,1	$1 \cdot 10^{-3} \div 3 \cdot 10^{-1}$ [1537]	Cr 2835,6	—	$1 \cdot 10^{-3}$ [341]
Ni	Ni 3414,77	La II 3104,59	$2,5 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-2}$ [899]	—	—	—
	Ni 3050	—	$1 \cdot 10^{-3}$ [445]	Ni 3050,82	—	$2 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-5}$ [1595]
	Ni I 3050,8	Nb II 3055,5	$1 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-1}$ [1537]	—	—	$6 \cdot 10^{-4}$ [341]
Co	Co 3405,12	La 3104,59	$5 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-2}$ [899]	Co I 3044,01	—	$2 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-5}$ [1595]
	Co I 2424,9	Nb II 2427,5	$1 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-2}$ [1537]	Co 3412,3	—	$2 \cdot 10^{-3}$ [341]
Ag	—	—	—	Ag I 3280,68	—	$1 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-5}$ [1595]
Pb	Pb I 2833,07	—	$1 \cdot 10^{-4}$ [395]	Pb 2831,1	—	$3 \cdot 10^{-4}$ [341]
	Pb 2833,07	Фон—справа от аналитической линии	$3 \cdot 10^{-3} \div 3 \cdot 10^{-2}$ [76]	Pb 2833,07	—	$2 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-5}$ [1595]
	Pb 2663,17	То же	$3 \cdot 10^{-2} \div 3 \cdot 10^{-1}$ [76]	—	—	$5 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-3}$ [541]
	Pb I 2833,0	Фон	$5 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-1}$ [1537]	—	—	—
Cu	—	—	—	Cu 3273,9	—	$4 \cdot 10^{-5}$ [341]
	Cu 3274	—	$3 \cdot 10^{-4}$ [445]	Cu 3247,54	—	$1 \cdot 10^{-5}$ [1595]
Cd	Cd 2288,02	—	$1 \cdot 10^{-4}$ [395]	Cd 2288,0	—	$6 \cdot 10^{-5}$ [341]
	—	—	$1 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-1}$ [899]	Cd 2288,02	—	$2 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-5}$ [1595]
	Cd 2288,02	Nb 2287,51	$5 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-2}$ [396]	—	—	$5 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-3}$ [541]

Таблица 23 (продолжение)

Примесь	Спектральный метод			Спектрохимический метод		
	Аналитическая линия, Å	Линия сравнения, Å	Чувствительность (интервал концентраций), %	Аналитическая линия, Å	Линия сравнения, Å	Чувствительность (интервал концентраций), %
Bi	Bi I 3067,7	Фон	$5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ [1537]*	Bi 3067,7	—	$3 \cdot 10^{-4}$ [341]
	—	—	—	Bi 3067,72	—	$2 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-5}$ [1595]
	Bi 3067,72	—	$1 \cdot 10^{-4}$ [395]	—	—	$5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ [541]
Sn	Sn 3175,02	La 3104,59	$5 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ [899]	—	—	—
	Sn 2863,33	—	$5 \cdot 10^{-4}$ [395]	—	—	—
	Sn 2863,32	Pb 2873,32	$1 \cdot 10^{-2}$ — $3,0$ [1015]	—	—	—
	Sn I 2863,3	Фон	$5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ [1537]	—	—	$5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ [541]
Sb	Sb I 2311,47	—	$1 \cdot 10^{-3}$ [395]	Sb 2598,1	—	$6 \cdot 10^{-4}$ [341]
	Sb 2598,06	—	$1 \cdot 10^{-3}$ [395]	—	—	$3 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-3}$ [541]
	Sb I 2598,06	Nb I 2597,1	$5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ [1537]	—	—	—
Ti	Ti 3251,91	La 3104,59	$5 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ [899]	—	—	—
	Ti 2956,1	Nb 2955,46	$6 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ [605]	—	—	—
	Ti 3234,52	Nb 3248,86	$3 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-1}$ [76]	—	—	—
	Ti 3078	—	$3 \cdot 10^{-3}$ [445]	Ti 3088,0	—	$2 \cdot 10^{-3}$ [341]
	Ti 3234,52	Nb 3237,49	$5 \cdot 10^{-3}$ [1613]	—	—	—
	Ti 4981,74	Nb 4953,43	$1 \cdot 10^{-2}$ [415]	—	—	—
	Ti 3361,2	Nb II 3365,58	$1 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-1}$ [1537]	—	—	—
Zr	Zr 3391,98	La 3104,59	$5 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ [899]	—	—	—
	Zr 2532,46	Nb 2546,35	$1 \cdot 10^{-1}$ — $1,5$ [899]	—	—	—
	Zr 4227,7	—	$1 \cdot 10^{-2}$ [1547]	—	—	—
	—	—	$1 \cdot 10^{-3}$ — $1,5$ [899]	—	—	—

Таблица 23 (окончание)

Примесь	Спектральный метод			Спектрохимический метод		
	Аналитическая линия, Å	Линия сравнения, Å	Чувствительность (интервал концентраций), %	Аналитическая линия, Å	Линия сравнения, Å	Чувствительность (интервал концентраций), %
Si	Si 2506,89	Co 2528,97	$3 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-1}$ [76]	—	—	—
	Si 2881,5	Nb 2884,9	$5 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-1}$ [410]	—	—	—
	Si 2506,90	Nb 2505,91	$4 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-2}$ [899]	—	—	—
	Si 2881,60	Co 2886,45	$5 \cdot 10^{-3}$ [1613]	—	—	—
	Si I 2516,12	Nb I 2540,02	$5 \cdot 10^{-3}$ [1584]	—	—	—
	Si 2881	—	$1 \cdot 10^{-3}$ [445]	—	—	—
	Si 2881,3	Nb II 2884,97	$5 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-1}$ [1537]	—	—	—
In	—	—	—	In I 3256,0)	—	$2 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-6}$ [1595]
V	V 3184	—	$3 \cdot 10^{-3}$ [445]	—	—	—
Ta	Ta 2532,11	Nb 2546,35	$1 \cdot 10^{-1} \div 1,5$ [899]	—	—	—
	Ta 2684,28	Nb 2828,94	$5 \cdot 10^{-2} \div 5 \cdot 10^{-1}$ [899]	—	—	—
	Ta 2714,67	Nb 2714,19	$1 \cdot 10^{-1} \div 3,0$ [76]	—	—	—
	Ta 2714,67	Nb 2711,36	$8 \cdot 10^{-3} \div 3 \cdot 10^{-1}$ [605]	—	—	—
	Ta 2714,67	Nb 2709,70	$8,3 \cdot 10^{-2} \div 8,2 \cdot 10^{-1}$ [1231]	—	—	—
	Ta 2400,63	Nb 2401,034	$5 \cdot 10^{-2}$ [1613]	—	—	—
	Ta 2685,11	Nb 2687,15	$1 \cdot 10^{-2}$ [1584]	—	—	—
	Ta 2685,11	Nb 2631,77	$1 \cdot 10^{-1}$ [1537]	—	—	—
Mo	Mo 3170	—	$3 \cdot 10^{-3}$ [445]	—	—	—
	Mo 3194,0	Nb 3181,0	$3 \cdot 10^{-3}$ [1613]	—	—	—
	Mo 3193,97	Nb 3189,66	$5 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-1}$ [899]	—	—	—
W	W 4008	Nb 4008,3	$1 \cdot 10^{-2}$ [254]	—	—	—
	W 2724,3	Nb 2714,2	$3 \cdot 10^{-3}$ [1613]	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$ [254]
B	B 2497,73	Nb 2497,46	$1 \cdot 10^{-4} \div 1,5 \cdot 10^{-3}$ [899]	—	—	—

Характеристика спектральных и спектрохимических методов определения примесей в тантале и пентаокиси тантала высокой чистоты

Примесь	Спектральный метод			Спектрохимический метод		
	Аналитическая линия, Å	Линия сравнения, Å	Чувствительность (интервал концентраций), %	Аналитическая линия, Å	Линия сравнения, Å	Чувствительность (интервал концентраций), %
Mg	Mg II 2795,5	Ta 2802,07	$1 \cdot 10^{-2}$ [1584]	—	—	—
	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$ [1617]	—	—	—
Ca	Ca 3968,5	Ta 3322,91	$1 \cdot 10^{-2}$ [1584]	—	—	—
	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$ [1617]	—	—	—
Mn	—	—	$1 \cdot 10^{-3}$ [1617]	—	—	—
	—	—	$1 \cdot 10^{-4} \div 8 \cdot 10^{-4}$ [1681]	Mn I 2801,06	—	$1 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-5}$ [1595]
Zn	—	—	—	Zn I 2138,56	—	$5 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-4}$ [1595]
Fe	Fe 3020,64	Ta 3019,60	$1 \cdot 10^{-2}$ [1613]	—	—	—
	Fe 3067,24	Ta 3066,75	$1 \cdot 10^{-1} \div 6 \cdot 10^{-1}$ [375]	Fe II 2483,27	—	$1 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-4}$ [1595]
	Fe 2983,57	Ni 2983,42	$5 \cdot 10^{-2}$ [1613]	—	—	—
	—	—	$1 \cdot 10^{-3} \div 2 \cdot 10^{-2}$ [1617]	—	—	—
	Fe 3059,086	Ta 3058,64	$1 \cdot 10^{-2} \div 1 \cdot 10^{-1}$ [1638]	—	—	—
	Fe 2719,025	Ta 2717,80	$1 \cdot 10^{-2} \div 1 \cdot 10^{-1}$ [1638]	—	—	—
Al	—	—	$1 \cdot 10^{-4} \div 8 \cdot 10^{-4}$ [1681]	—	—	—
	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$ [1617]	—	—	—
	Al 3092,713	Ta 3092,444	$3 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-1}$ [1638]	—	—	—
Cr	—	—	$1 \cdot 10^{-3} \div 2 \cdot 10^{-3}$ [1617, 1681]	—	—	—
	Cr II 2835,63	Ta 2833,63	$1 \cdot 10^{-2}$ [1584]	—	—	—

Т а б л и ц а 24 (продолжение)

Примесь	Спектральный метод			Спектрохимический метод		
	Аналитическая линия, Å	Линия сравнения, Å	Чувствительность (интервал концентраций), %	Аналитическая линия, Å	Линия сравнения, Å	Чувствительность (интервал концентраций), %
Ni	Ni 3080,75	Ta 3081,85	$1 \cdot 10^{-1} \div 8 \cdot 10^{-1}$ [375]	—	—	—
	— Ni 3002,491	— Ta 3001,545	$1 \cdot 10^{-3} \div 2 \cdot 10^{-3}$ [1681] $1 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-1}$ [1638]	Ni 3050,82 —	— —	$2 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-5}$ [1595] —
Co	—	—	—	Co I 3044,01	—	$2 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-5}$ [1595]
Ag	—	—	—	Ag I 3280,68	—	$1 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-5}$ [1595]
Pb	Pb I 2833,07	Tl 2918,32	$3 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$ [243]	Pb I 2833,07	—	$2 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-3}$ [1595]
	Pb 2833,07	—	$1 \cdot 10^{-4}$ [395]	—	—	—
	—	—	$1 \cdot 10^{-3} \div 2 \cdot 10^{-3}$ [1681]	—	—	$5 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-3}$ [541]
Cu	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$ [1617]	Cu I 3247,54	—	$1 \cdot 10^{-5}$ [1595]
	—	—	$1 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-4}$ [1681]	—	—	—
Cd	Cd 2288,02	Tl 2580,14	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$ [243]	Cd I 2288,02	—	$2 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-5}$ [1595]
	Cd I 2288,02	—	$1 \cdot 10^{-4}$ [395, 396]	—	—	$5 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-3}$ [541]
Bi	Bi 3067,72	Tl 2918,32	$1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-3}$ [243]	Bi 3067,72	—	$2 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-5}$ [595]
	Bi 3067,72	—	$5 \cdot 10^{-4}$ [395]	—	—	$5 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-3}$ [541]
	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$ [396]	—	—	—
Sn	Sn 3175,01	Ta 3176,29	$5 \cdot 10^{-3} \div 2 \cdot 10^{-1}$ [375]	—	—	$5 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-3}$ [541]
	Sn 2939,94	Tl 2918,32	$3,5 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-3}$ [243]	—	—	—
	Sn 2863,33	—	$5 \cdot 10^{-4}$ [395]	—	—	—

Таблица 24 (окончание)

Примесь	Спектральный метод			Спектрохимический метод		
	Аналитический метод, Å	Линия сравнения, Å	Чувствительность (интервал концентраций), %	Аналитический метод, Å	Линия сравнения, Å	Чувствительность (интервал концентраций), %
Sb	Sb 2598,06	Tl 2580,14	$1 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-3}$ [243]	—	—	—
	Sb I 2311,47	—	$1 \cdot 10^{-3}$ [395]	—	—	$3 \cdot 10^{-4}$ ÷ $3 \cdot 10^{-3}$ [541]
Ti	Ti 3186,45	Ta 3184,55	$1 \cdot 10^{-1}$ ÷ $1,5$ [375]	—	—	—
	Ti 3236,6	Ta 3237,85	$2 \cdot 10^{-2}$ [1613]	—	—	—
	—	—	$5 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ [605]	—	—	—
	—	—	$1 \cdot 10^{-3}$ ÷ $2 \cdot 10^{-3}$ [1617,1681]	—	—	—
	Ti 3186,5	Ta 3184,5	$1 \cdot 10^{-2}$ ÷ $1,0$ [1638]	—	—	—
Si	Si 2514,33	Ta 2513,88	$4 \cdot 10^{-3}$ ÷ $1 \cdot 10^{-1}$ [375]	—	—	—
	Si 2516,12	Ni 2540,02	$5 \cdot 10^{-3}$ [1613]	—	—	—
	Si 2881,086	Ta 2876,11	$1 \cdot 10^{-2}$ ÷ $5 \cdot 10^{-1}$ [1638]	—	—	—
Nb	Nb 3225,479	Ta 3226,307	$3 \cdot 10^{-2}$ ÷ $5 \cdot 10^{-1}$ [1232]	—	—	—
	Nb 3163,4	Ta 3163,82	$5 \cdot 10^{-2}$ [1613]	—	—	—
	Nb 3225,48	Ta 3221,31	$1 \cdot 10^{-1}$ ÷ $4,0$ [375]	—	—	—
	—	—	$5 \cdot 10^{-3}$ [1617]	—	—	—
	Nb 2950,87	Ta 2951,92	$1 \cdot 10^{-2}$ [1584]	—	—	—
In	—	—	—	In I 3256,03	—	$2 \cdot 10^{-5}$ ÷ $5 \cdot 10^{-5}$ [1595]
W	W 2831,38	Ta 2815,01	$3 \cdot 10^{-2}$ [1613]	—	—	—
Mo	Mo 2816,5	Ta 2815,01	$3 \cdot 10^{-3}$ [1613]	—	—	—
B	B I 2497,73	—	$1 \cdot 10^{-4}$ [467]	—	—	—

Для определения легко летучих примесей Sn, Pb, Bi и Sb используют методы фракционной дистилляции [395] и испарения [243].

Примеси испаряют в угольных тигельках и конденсируют на медных электродах. В качестве внутреннего стандарта применяют таллий, который вводят в пробы и эталоны в концентрациях  $1 \cdot 10^{-2}\%$ . Спектры возбуждают в конденсированной искре, фотографируют на спектрографе ИСП-22. Аналитические пары линий и определяемые концентрации приведены в табл. 24.

Ломоносова [375, 376] разработала методику определения в тантале тугоплавких примесей: Nb, Ti, Si, Fe, Ni и Sn.

Анализируемую пробу переводят в окись, прессуют в виде таблеток по 35—40 мг и помещают в кратер анода.

Спектры возбуждают в дуге постоянного тока между угольными электродами и фотографируют на спектрографе КС-55. Необходимо отметить, что на точность определения железа, кремния и олова влияет присутствие титана. С увеличением содержания титана относительная интенсивность линий спектра этих элементов увеличивается. Относительная ошибка анализа возрастает и достигает 15% при содержании 0,3% Ti и 40% при содержании 0,6% Ti и далее не изменяется с увеличением содержания титана до 1%. Поправку на титан вносят либо путем параллельного смещения градуировочного графика при помощи соответствующих эталонов, либо путем пересчета по экспериментальной кривой, выражающей зависимость поправки от содержания титана.

Спектрохимическим методом в металлическом тантале определяли [541, 1595, 1638] примеси Bi, Cd, Sb, Sn, Pb, Mn, Zn, Fe, Ni, Co, Ag, Cu и In. Определение проводили по методике, описанной для анализа ниобия. Сравнительные данные по определению примесей в тантале спектральным и спектрохимическим методами приведены в табл. 24.

Примеси тантала в ниобии определяют [1700] также рентгено-спектральным методом.

#### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ И ГАЗОВ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НИОБИИ И ТАНТАЛЕ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ**

##### **Сера**

В чистых металлах, в том числе и редких, серу чаще всего определяют методом сжигания с иодометрическим окончанием. Чувствительность определения не превышает  $10^{-3}\%$ . Этот метод не может быть применен для анализа металлов высокой чистоты из-за низкого содержания серы.

Более чувствительным является метод сжигания с последующим нефелометрическим определением, основанным на образовании сульфата бария [675]. Осадок сульфата бария при малых

содержаниях серы остается в растворе в виде тонкой мути, интенсивность которой пропорциональна содержанию серы.

Из фотометрических методов может быть рекомендован метод, основанный на разрушении окрашенного комплекса циркония с кислотным хром синим К под действием сульфат-иона.

**Нефелометрический метод** [675]. Навеску металла сжигают в токе кислорода при  $1200^{\circ}\text{C}$  в течение 30—40 мин.; выделяющийся сернистый ангидрид поглощают раствором щелочи. Раствор из поглотительного цилиндра переносят в колориметрическую пробирку, нейтрализуют соляной кислотой до pH 2,5, прибавляют несколько капель раствора иода для окисления сернистой кислоты в серную и разбавляют бидистиллятом до 5 мл. Одновременно готовят стандартную шкалу. К испытуемому и стандартным растворам приливают по 0,5 мл 10%-ного раствора  $\text{BaCl}_2$ , перемешивают и оставляют стоять на 30 мин. Испытуемый раствор сравнивают со стандартной шкалой, наблюдая конус Тиндала в приборе.

Чувствительность определения составляет  $1 \cdot 10^{-4}\%$ .

**Колориметрический метод** [675]. Поглотительный раствор (после сжигания металла и поглощения  $\text{SO}_2$ ) переносят в колориметрическую пробирку, нейтрализуют соляной кислотой до pH 5, прибавляют 2 мл раствора комплекса циркония с кислотным хром синим К (сине-фиолетовый раствор), 1 мл ацетона и разбавляют бидистиллятом до 6 мл. Окраску раствора сравнивают со шкалой стандартных растворов.

Чувствительность метода составляет  $1 \cdot 10^{-4}\%$ .

## Углерод

Углерод в металлических ниобии и тантале определяют газобъемным или кондуктометрическим методом [1613, 1698]. Газобъемный метод основан на сжигании навески анализируемого металла (0,5—1 г) в электрической печи с силовыми нагревателями при температуре  $1200\text{—}1300^{\circ}\text{C}$  в токе кислорода. Процентное содержание углерода определяют по объему выделившегося углекислого газа. Чувствительность метода составляет  $9 \cdot 10^{-2}\%$ ; точность метода  $30 \div 40\%$  при содержании  $3 \cdot 10^{-2}\%$  С,  $15\%$  при содержании  $5 \cdot 10^{-2}\%$  С и  $10\text{—}15\%$  при содержании  $1 \cdot 10^{-1}\%$  С. Кондуктометрический метод основан на сжигании навески мелкой стружки анализируемого металла и поглощении образующегося углекислого газа раствором КОН в двух последовательно соединенных сосудах с известными константами (рис. 53). Количество углерода определяют по уменьшению электропроводности растворов в сосудах. Чувствительность метода составляет  $10^{-3}\%$ , точность  $30 \div 40\%$  при содержании  $10^{-3}\%$  С и  $20\text{—}10\%$  при содержании  $\geq 1 \cdot 10^{-1}\%$  С.

## Фосфор

Фосфор отделяют [1629] соосаждением на коллекторе  $(\text{MnO}_2)_x(\text{Fe}_2\text{O}_3)_y(\text{H}_2\text{O})_z$  из фторидных растворов. Коллектор образуется в результате кипячения азотнокислого раствора,

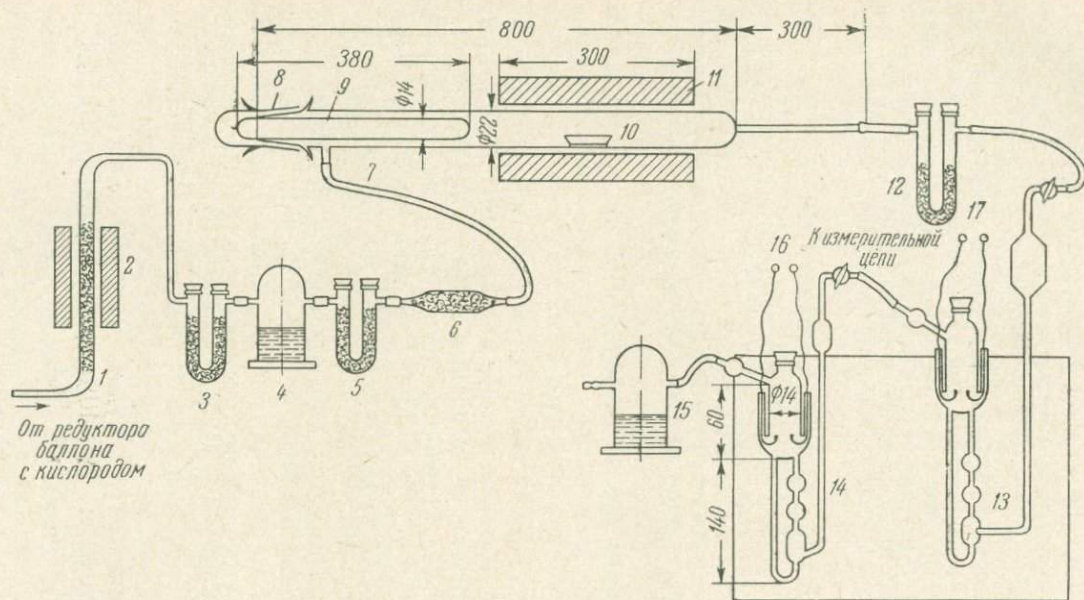


Рис. 53. Установка для кондуктометрического определения углерода [1613]

1 — трубка для сжигания органических веществ с  $\text{CuO}$ ; 2 — печь; 3, 5 — трубки с аскаритом; 4 — склянка Тищенко с щелочным раствором  $\text{KMnO}_4$ ; 6 — ловушка; 7 — хлорвиниловая трубка; 8 — пробка трубки для сжигания; 9 — кварцевый цилиндр для уменьшения вредного объема трубки; 10 — кварцевая лодочка для сжигания; 11 — трубчатая печь; 12 — U-образная трубка для очистки газов сгорания; 13, 14 — кондуктометрические сосуды в термостате Гепплера; 15 — склянка Тищенко с 15%-ным раствором  $\text{KOH}$ ; 16, 17 — клеммы для подключения к измерительной цепи

содержащего ионы  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $MnO_4^-$ ; соединения трехвалентного фосфора окисляются до фосфатов. С коллектором частично сосаждаются мышьяк и незначительные количества титана, циркония, ниобия и фтора. Определение фосфора заканчивают визуальным колориметрическим или фотометрическим методом. Фотометрический метод определения фосфора основан на реакции образования желтой фосфорномолибденовой гетерополикислоты  $H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$  и последующем восстановлении ее в солянокислой среде двухвалентным железом в присутствии солянокислого гидроксиламина. При визуальном колориметрическом определении желтую фосфорномолибденовую гетерополикислоту экстрагируют эфиром и восстанавливают хлористым оловом; интенсивность синей окраски эфирного слоя сравнивают со шкалой эталонов. Фториды в значительной мере мешают определению фосфора. Для устранения их влияния прибавляют борную кислоту; при фотометрическом окончании растворы разбавляют. Чувствительность фотометрического метода составляет  $5 \cdot 10^{-2}\%$ , а визуального колориметрического —  $2 \cdot 10^{-3}\%$ .

Существует прямой метод определения примеси фосфора в металлических ниобии и тантале [667], основанный также на реакции образования фосфорномолибденовой гетерополикислоты. Влияние ниобия и тантала устраняется связыванием их во фторидные комплексы. Желтая окраска фосфорномолибденового комплекса устойчива в органических растворителях. Чувствительность метода составляет  $2 \cdot 10^{-3}$ — $9 \cdot 10^{-3}\%$ . Не мешает определению фосфора до 5 мг Si.

### Кислород, водород, азот

**Метод вакуум-плавления.** Основными газами, которые содержатся в ниобии и тантале, являются кислород, водород и азот. Они могут находиться в различных формах: кислород — в виде окислов, водород — в твердом растворе и в виде гидрида, азот — в виде нитрида. Кроме того, газы могут заполнять поры, микропоры и пузыри твердых слитков или спеченных штабиков металлов. Нахождение анализируемых элементов в различных формах, а также неоднородность их распределения в образце усложняют их химическое определение.

Наиболее распространенным и надежным способом, который позволяет определять раздельно общее содержание газов, а также характер физического и химического состояний каждого из них, является метод вакуум-плавления [245]. Анализ проводится в вакууме или в среде инертного газа под давлением 1 атм.

Навеска анализируемого металла растворяется при высокой температуре в жидкой ванне специально подобранного металла, содержащего небольшие количества углерода. При этом происходит количественное восстановление окислов металла до окиси углерода, термический распад гидридов и нитридов.

Выделившаяся смесь газов переводится при помощи высоковакуумных насосов в аналитическую систему аппарата для определения химического состава (схема прибора представлена на рис. 54).

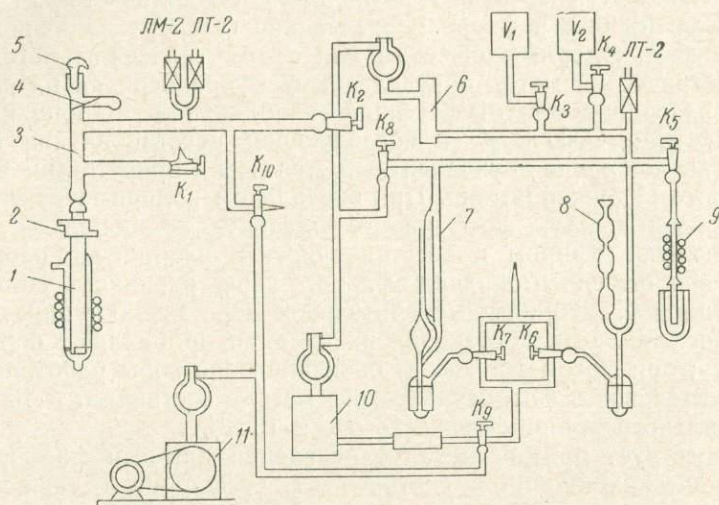


Рис. 54. Схема установки для анализа газов в металлах методом вакуум-плавления [627]

1 — кварцевая колба с тиглем; 2 — шлиф; 3 — головка; 4 — смотровое окно; 5 — оптическое стекло; 6 — парортутный насос; 7 — манометр Мак-Леода; 8 — компрессионный манометр; 9 — кварцевая печь; 10 — диффузионный парортутный насос ДРН-10; 11 — форвакуумный насос ВН-461.  $V_1$  и  $V_2$  — аналитические объемы; ЛТ-2 и ЛМ-2 — манометрические лампы;  $K_1$  —  $K_{10}$  — вакуумные краны

При определении газов в ниобии и тантале применяют различные варианты метода вакуум-плавления [289, 401, 627, 628, 650, 773, 1568, 1569, 1613, 1656]. В качестве металлической ванны при анализе ниобия применяют железную ванну [627] весом 13—15 г; вес пробы составляет 1,0—1,5 г. Рабочая температура  $1650^{\circ}\text{C}$ . Выделение кислорода и азота из тантала в этих условиях происходит не полностью. Средняя квадратичная ошибка определения водорода, кислорода и азота равна соответственно  $+14\%$ ,  $\pm 33\%$  и  $\pm 20\%$ . Чувствительность определения водорода —  $1 \cdot 10^{-4}\%$ , азота и кислорода —  $1 \cdot 10^{-3}\%$ . Хорошо воспроизводимые результаты определения газов в тантале достигаются методом вакуум-плавления с применением платиновой [627, 628, 650, 773] или никелевой ванны [289, 1696]. Концентрация анализируемых металлов в расплаве не должна превышать 30%; рабочая температура  $1750$ — $1800^{\circ}\text{C}$ . Относительная ошибка определения кислорода в ниобии составляет 2%, в тантале — 5%. Применяют [1057] также смешанную ванну из никеля и платины в атмосфере инертного газа.

**Метод вакуумной экстракции.** Этот метод применяли [627, 978, 1151, 1697] для определения кислорода в ниобии. Определение проводили в приборе, который используется в методе вакуум-плавления. Кислород экстрагируется из ниобия (навеска 0,5 г) при нагревании до температуры 2000°С и давлении  $1 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст.; время экстракции 30 мин. В процессе экстракции кислород реагирует с углеродом графитового тигля и образуется окись углерода. При содержании кислорода  $1,9 \cdot 10^{-2}\%$  отклонение от среднего значения составляет  $1 \cdot 10^{-3}\%$ .

**Метод изотопного уравнивания.** Содержание водорода в ниобии и тантале определяли [230, 231] методом изотопного уравнивания. Метод состоит в следующем.

Навеску 1 г металла нагревают в приборе (рис. 55) в атмосфере дейтерия при 800°С. Между водородом в металле и дейтерием происходит изотопный обмен и через 15 мин. наступает равновесие: концентрации водорода и

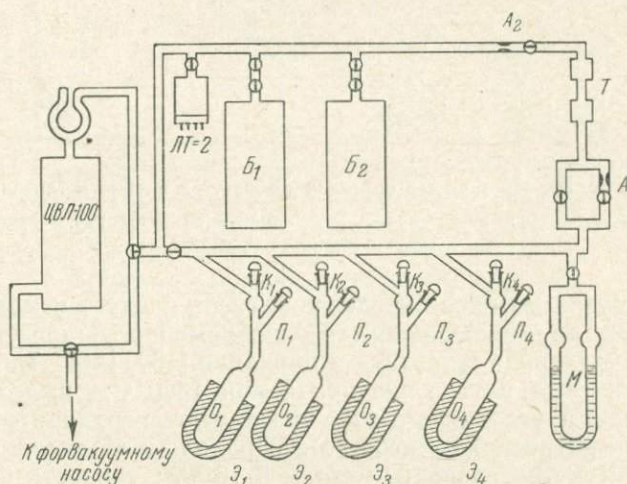


Рис. 55. Схема установки для определения водорода методом изотопного уравнивания [230]

$O_1-O_4$  — обменники;  $K_1-K_4$  — угловые краны;  $\Pi_1-\Pi_4$  — пробосбрасыватели;  $\mathcal{E}_1-\mathcal{E}_4$  — электрические печи сопротивления;  $M$  — U-образный манометр; ЦВЛ-100 — паромасляный насос;  $T$  — проточная кварцевая трубка;  $A_1, A_2$  — капилляры

дейтерия в газовой фазе и металле одинаковы. Равновесная смесь газов подвергается спектральному анализу на изотопный состав. Зная вес образца металла, количество дейтерия в «реакционном объеме» и изотопный состав смеси, можно рассчитать количество водорода в металле по формуле:

$$\alpha (\text{вес. \%}) = \frac{2\nu p_D C_H \cdot 100}{RTMC_D}, \quad (1)$$

где  $\frac{C_H}{C_D}$  — отношение концентраций водорода и дейтерия в равновесной газовой смеси;  $p_D$  — начальное давление дейтерия;  $v$  — объем сосуда, в котором происходит изотопный обмен;  $M$  — вес металла;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура. Если в исходном дейтерии содержится водород в концентрации  $C'_H$ , то формула (1) примет вид

$$a \text{ (вес. \%)} = \frac{2vp_D}{RTM} \cdot \frac{C_H - C'_H}{C_D + C'_H} \cdot 100.$$

Чувствительность определения водорода —  $1 \cdot 10^{-4}\%$ ; средняя квадратичная ошибка составляет  $\pm 8 \div \pm 10\%$ .

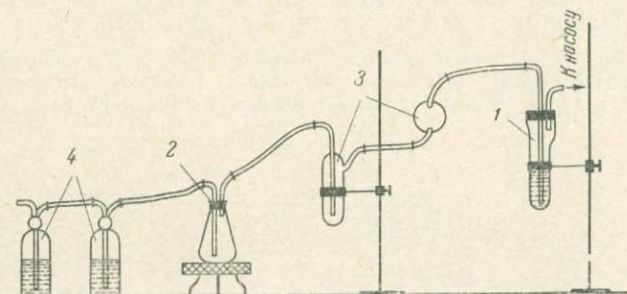


Рис. 56. Прибор для определения азота в ниобии и тантале  
1 — приемник; 2 — колба; 3 — каплеулавливатели; 4 — дрексель с серной кислотой

Из других методов определения газов следует отметить весовой метод, применявшийся для одновременного определения водорода и углерода в тантале и цирконии [469, 1460]. Навеску металла сжигают в токе кислорода при  $1300^\circ\text{C}$ ; выделяющиеся пары воды и углекислого газа поглощают перхлоратом магния и едким натром (на асбесте). Продолжительность анализа 20 мин. Чувствительность метода  $5 \cdot 10^{-3}\%$ ; точность 6%.

Азот определяют методом Кьельдаля после растворения ниобия в смеси серной кислоты и сульфата калия, а тантала — во фтористоводородной и хлорной кислотах.

Заслуживает внимание колориметрический метод определения азота, заключающийся в следующем [275].

Навеску металла обрабатывают раствором щелочи и окислителя, нитриды при этом разлагаются до аммиака.

Растворение навески и отгонку аммиака проводят в приборе, изображенном на рис. 56. В приемник 1 наливают 10 мл 0,02 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а в колбу 2 емк. 100 мл вносят 50 мл 50%-ного раствора KOH, 0,5 г KJ, предварительно высушенного с небольшим количеством карбоната натрия при температуре  $300^\circ\text{C}$  и 0,5 г бихромата калия, высушенного при температуре  $100^\circ\text{C}$ .

Раствор в колбе 2 кипятят, одновременно пропуская через него воздух (4—5 пузырьков в секунду) до полного удаления аммиака. После чего в колбу 2 помещают 0,1 г анализируемого металла и растворяют при кипячении с од-

новременным просасыванием воздуха. Растворение длится 1—1,5 часа. В отгоне определяют аммиак колориметрическим методом при помощи реактива Несслера.

Чувствительность метода  $3 \cdot 10^{-3}\%$  из навески 0,1 г; относительная ошибка определения не превышает 25%.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В ЧИСТЫХ МЕТАЛЛАХ И ИХ СОЕДИНЕНИЯХ

**Титан.** Примеси ниобия в металлическом титане определяют фотометрическим методом после экстракции роданидного комплекса ниобия изоамиловым спиртом из растворов, содержащих титан (III) [676]. Чувствительность определения составляет  $2 \cdot 10^{-4}\%$ .

При определении ниобия в хлориде титана (IV) примесь осаждают таннином после восстановления титана до Ti (III) или хлорид титана (IV) отделяют дистилляцией и ниобий определяют роданидным методом [620].

Примесь тантала в титане отделяют и определяют фотометрическим методом при помощи диметилфлуорона [440] или определяют на фоне титана с арсеназо I [447, 448, 449]. Чувствительность определения с диметилфлуороном —  $3 \cdot 10^{-4}\%$  Та.

Спектральный метод позволяет определять одновременно примеси ниобия и тантала в титане без предварительного концентрирования [393, 605, 608, 620, 639, 642]. Интервал определяемых концентраций составляет  $4 \cdot 10^{-3} \div 3 \cdot 10^{-1}\%$  Nb и  $6 \cdot 10^{-3} \div 3 \cdot 10^{-1}\%$  Та. Ошибка определения не превышает 8%.

**Цирконий.** Тантал в металлическом цирконии определяют фотометрическим методом с пирогаллолом и диметилфлуороном [216, 1080]. Отделение и концентрирование примеси проводят экстракцией циклогексаном.

Предложен также спектральный метод определения тантала [217]. Чувствительность прямого спектрального метода составляет  $1 \cdot 10^{-2}\%$  Та. Спектрохимический метод обеспечивает чувствительность на порядок выше, а именно:  $1 \cdot 10^{-3}\%$  Та.

**Бериллий.** Примеси ниобия и тантала выделяют купфером на коллекторе — купферонате циркония (IV) и определяют известными фотометрическими методами [1006].

**Уран.** Разработан [933] спектральный метод определения ниобия в металлическом уране. Спектры возбуждают конденсированной искрой. Аналитические пары линий Nb 3225,48 Å и U 3224,26 Å. Интервал определяемых концентраций  $0,5 \div 2\%$  Nb. Средняя ошибка определения составляет  $\pm 2,2\%$ .

**Вольфрам.** Тантал в металлическом вольфраме определяют радиоактивационным методом [836].

**Кремний.** Высокочувствительным методом определения тантала в двуокиси кремния и трихлорсилане является экстракци-

онно-люминесцентный метод, в основе которого лежит реакция образования соединения фторидного комплекса тантала с родамином 6Ж, дающего яркую люминесценцию при облучении светом видимой части спектра [25, 30, 168, 179]. Максимум люминесценции лежит при 570—680 мкм. Метод позволяет определять  $n \cdot 10^{-6}\%$  Та в двуокиси кремния из навески 2 г и  $n \cdot 10^{-7}\%$  Та, в трихлорсилане из навески 7—8 г.

В металлическом кремнии высокой чистоты примеси тантала определяли [1244] радиоактивационным методом без разрушения анализируемого образца с использованием  $\gamma$ -спектроскопии.

**Плутоний.** Предложен следующий метод определения тантала в плутонии [1678]. Навеску 100 мг металлического плутония растворяют в соляной кислоте, к раствору приливают 5 мл 4 М  $\text{HNO}_3$ , 5 мл 50%-ного раствора три-*n*-октиламина в кислоте и встряхивают 3 мин. Экстракцию повторяют. Водную фазу промывают ксилолом. В водной фазе остается примесь тантала, который определяют спектральным методом. Интервал определяемых концентраций —  $2 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-1}\%$  Та; ошибка определения составляет  $\pm 7\%$ .

**Бор.** В элементарном боре высокой чистоты определяют Та, Мо, W и Mn спектрохимическим методом [1622]. Основу отгоняют в виде  $\text{BF}_3$ , примеси концентрируют на хлориде серебра. Коэффициент обогащения равен 50. Чувствительность определения примесей составляет  $5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}\%$ .

**Ванадий.** В пятиокиси ванадия примеси ниобия и тантала определяли полуколичественно спектральным методом [1600]. Чувствительность определения равна  $3 \cdot 10^{-2}\%$ .

**Щелочные металлы.** Примеси ниобия и тантала в щелочных металлах определяли спектрохимическим методом [142, 1248]. Концентрирование примесей проводили экстракцией растворами 8-оксихинолина и купферона в смеси бутанола и хлороформа.

В качестве аналитических линий выбраны: Nb 2927,8 А; Со II 2580,3 А; Та 2685,1 А; Со II 2580,3 А.

Чувствительность определения составляет  $3 \cdot 10^{-2}\%$ .

Описаны методики определения ниобия и тантала в органических соединениях и в растениях [6, 753, 1081], почвах [653], воде [977].

## Радиоактивные изотопы ниобия

Массовое число	Период полураспада	Характер излучения	Энергия излучения, Мэв		Метод получения	Литература
			$\beta^-$	$\gamma$		
83 <sup>m</sup>	0,83 часа	$\beta^+$ , $\gamma$		0,586	Zr (p,n)	[861]
83	1,9 часа	$\beta^+$	2,85		Zr (p,n)	[1165]
90 <sup>m2</sup>	0,01—0,02 сек.	$\gamma$		0,250	Mo <sup>90</sup> $\beta^+$	[1164]
90 <sup>m1</sup>	24 сек.	$\gamma$		1,20	Nb <sup>90</sup> (и.п.)	[1164]
90	14,7 часа	$\beta^+$ , $\gamma$	0,55; 0,865 1,500	0,137÷2,20	Zr (p,n) Mo (d, $\alpha$ ) Zr (d,2n) Mo ( $\gamma$ ,pn)	[355] [446]
91 <sup>m</sup>	64 дня	$e^-$		0,1045;	Zr (d,n) Mo (d, $\alpha$ n)	[355]
91	(Долгоживущий)	и.п.	1,21	1,21	Zr (d,n) Nb (и.п.)	[446]
92	9,8 дней	э.з.	1,38	0,900; 0,933; 1,83	Y( $\alpha$ ,n) Nb (n,2n) Zr (p,n) Nb ( $\gamma$ ,n) Nb (d,T) Mo (n,p) Nb (p,pn) Mo (d, $\alpha$ )	[446, 1549]
92 <sup>m</sup>	13 час.	$\beta^-$ , $\gamma$	1,2	0,6	Nb (d,T) Mo (d, $\alpha$ )	[446]
93 <sup>m</sup>	3,65 года	и.п.		0,27	Zr $\beta^-$	[446]
94 <sup>m</sup>	6,6 мин.	$\beta^-$ , $\gamma$ , $e^-$ , и.п.	1,3	0,0415	Nb (n, $\gamma$ ) Nb (d,p)	[446]
94	5·10 <sup>4</sup> лет	$\beta^-$ , $\gamma$ , $e^-$	0,120 ( $e^-$ ) 0,276 ( $e^-$ ) 0,415 ( $e^-$ )	0,140; 0,293; 0,435	Nb (n, $\gamma$ )	[355]
95 <sup>m</sup>	3,75 дня	$e^-$ , и.п.	0,201; 0,217	0,2352	U (деление) Zr $\beta^-$ Mo (d, $\alpha$ ) <b>Zr (p,n)</b>	
95	38,7 дня	$\beta^-$ , $\gamma$ , $e^-$	0,148	0,016; 0,201; 0,752; 0,768	Zr (p, $\gamma$ ) Nb (и.п.) Mo (d, $\alpha$ ) Bi,U (дел.)	

Приложение I (продолжение)

Массовое число	Период полураспада	Характер излучения	Энергия излучения, Мэв		Метод получения	Литература
			$\beta^-$	$\gamma$		
96	23,35 часа	$\beta^-$ , $e^-$ , $\gamma$	0,370(8%); 0,750(92%)	0,216÷1,187	Zr ( $d, 2n$ ); U, Bi (деление) Zr ( $p, n$ ) Mo ( $d, \alpha$ )	
97 <sup>m</sup>	1,0 мин.	И. п.	0	0,747	Zr $\beta_{\rightarrow}$ Mo ( $\gamma, n$ )	
97	1,20 часа	$\beta^-$ , $\gamma$	1,267	0,665	Th $\rightarrow\beta^-$ Th (деление) Mo( $\gamma, T 2n$ ) U (дел.); Zr $\beta_{\rightarrow}$ Mo ( $\gamma, p$ ) Pu (деление)	[446]
98	30 мин.	$\beta^-$			Mo ( $d, \alpha$ )	[446]
99	2,5 мин.	$\beta^-$	3,2		Mo ( $\gamma, p$ )	[355,
100	3 мин.	$\beta^-$				1549]
101	1 мин.	$\beta^-$				

Радиоактивные изотопы тантала

Массовое число	Период полураспада	Характер излучения	Энергия излучения, Мэв		Метод получения	Литература
			$\beta^-$	$\gamma$		
172	26 мин.	э.з.				[1549]
176	8,0 час.	э.з., $\gamma$ , $e^-$	0,12 0,18 1,2	1,7	Lu ( $\alpha$ , 3n) W (э.з.), $W \xrightarrow{\beta}$ Ta ( $d$ ; $p$ , 6n)	[446]
177	2,21 дня	э.з., $\gamma$ , $e^-$	0,11	1,4	Lu ( $\alpha$ , 2n) Ta ( $d$ ; $p$ , 5n) Hf ( $d$ , 2n) W (э.з.) Hf ( $p$ , n)	
178 <sup>m</sup>	9,35 мин.	$\beta^+$ (6%); э.з.(94%)	0,08 1,06	1,5	Hf ( $p$ , n) W (э.з.)	
178	2,1 часа	$\beta$ (3%) K(97%)	0,1 1	1,3 1,5	Zn ( $\alpha$ , n) Hf ( $p$ , n) Ta ( $p$ ; $p$ , 3n)	
179	~600 дней	э.з., $\gamma$ , $e^-$	~0,1	~0,7	Lu ( $\alpha$ , n) Ta ( $p$ ; $p$ , 2n) Hf ( $p$ , n) W (э.з.)	
180	10 <sup>12</sup> лет	$\beta^-$				[1549]
180 <sup>m</sup>	8,15 часа	$\beta^-$ (21%), э.з.(79%), $\gamma$ , $e^-$	0,605(50%) 0,705(50%)	0,033 0,102	Ta ( $p$ , pn) Ta ( $\gamma$ , n) W ( $\gamma$ , pn) Ta ( $n$ , 2n)	
181 <sup>m</sup>	1,03·10 <sup>-9</sup> сек.	$\gamma$ $e^-$ и.п.	0,12	0,136 0,345 0,481	Hf $\beta \rightarrow$	[15, 18 360, 1287, 1258]
182 <sup>m</sup>	16,2 мин.	$\beta^+$ , $\gamma$ , $e^-$ ; и.п.	0,12; 0,6	0,180	Ta ( $n$ , $\gamma$ )	[446]
182	111,2 дня	$\beta^-$ , $\gamma$ , $e^-$	0,060; 0,32 0,499	0,04097+ ÷1,188	Ta ( $n$ , $\gamma$ ) Ta ( $d$ , $p$ ) W ( $d$ , $\alpha$ ) W ( $n$ , $p$ )	[4185] [1227] [446]
183	5,0 дня	$\beta^-$ , $\gamma$	0,15 0,6 0,15	0,110; 0,320 0,110		[360, 1279, 446, 806]
184	8,7 часа	$\beta^-$ , $\gamma$	1,26 0,15( $e^-$ )	1,180 1,125		[21]
185	49,5 мин.	$\beta^-$ , $e^-$ , $\gamma$	1,72	0,175 0,235		[446, 1279]
186	10,5 мин.	$\beta^-$	0,220			[1549]

## ЛИТЕРАТУРА

1. Аджент Б. Б., Милан Г. Дж. Физические свойства ниобия, тантала, молибдена, вольфрама. Сб. «Свойства и обработка тугоплавких металлов и сплавов». М., ИЛ, 1961.
2. Александрова Л. Е., Чмутов К. В. Изв. АН СССР. Серия хим., № 5, 801 (1960).
3. Алексеевская Н. В., Платонов М. С. Ж. прикл. химии, 10, 2139 (1937).
4. Алексиев Е. Изв. Геол. ин-та Болг. АН, № 6, 221 (1958).
5. Алесковский В. Б. Концентрирование и определение микроэлементов, вып. 2. М., Госхимиздат, 1958, стр. 60.
6. Алесковский В. Б., Васильев П. И. Геохимия, № 6, 550 (1959).
7. Алимарин И. П. Докторская диссертация. М., ВИМС, 1950.
8. Алимарин И. П. Зав. лаб., 13, 547 (1947).
9. Алимарин И. П., Билимович Г. Н. Ж. аналит. химии, 12, 685 (1957).
10. Алимарин И. П., Билимович Г. Н. Методы определения и анализа редких элементов. М., Изд-во АН СССР, 1961.
11. Алимарин И. П., Билимович Г. Н. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 9 (12), 219 (1958).
12. Алимарин И. П., Билимович Г. Н. Хим. наука и промышл., 1, 74 (1956).
13. Алимарин И. П., Билимович Г. Н. Intern. J. Appl. Radiation. Isotopes 7, 169 (1960).
14. Алимарин И. П., Билимович Г. Н. Collect. of Czechoslov Chem. Commun., 26, 255 (1961).
15. Алимарин И. П., Билимович Г. Н., Цуй Сянь-хан. Ж. неорг. химии, 7, 2725 (1962).
16. Алимарин И. П., Борзенкова Н. П. Вестник МГУ. Серия матем., мех., астроном., физ. и хим., № 6, 191 (1958).
17. Алимарин И. П., Борзенкова Н. П. Вестник МГУ. Серия II, хим., № 6, 65 (1963).
18. Алимарин И. П., Бурова Т. А. Ж. прикл. химии, 18, 289 (1945).
19. Алимарин И. П., Веженкова М. С. Зав. лаб., 5, 152 (1936).
20. Алимарин И. П., Гибало И. М. Вестник МГУ. Серия матем., мех., астроном., физ. и хим., № 2, 185 (1956).
21. Алимарин И. П., Гибало И. М. Докл. АН СССР, 109, 1137 (1956).
22. Алимарин И. П., Гибало И. М. Зав. лаб., 21, 1022 (1955).
23. Алимарин И. П., Гибало И. М. Зав. лаб., 22, 635 (1956).
24. Алимарин И. П., Гибало И. М. Зав. лаб., 23, 412 (1957).
25. Алимарин И. П., Гибало И. М., Головина А. П., Митцель Ю. А. Тезисы докладов на Всесоюзной конференции по получению и анализу элементов особой чистоты. (Горький, 24—28 декабря 1963 г.). Горький, Изд-во Горьк. гос. ун-та, 1963.

26. Алимарин И. П., Гибало И. М., Сиротина И. А. Intern. J. Appl. Radiat and Isotops, 2, 117 (1957).
27. Алимарин И. П., Гибало И. М., Цинь Гуан-жун. Вестник МГУ. Серия II, хим., № 4, 34 (1962).
28. Алимарин И. П., Гибало И. М., Цинь Гуан-жун. Ж. аналит. химии, 17, 60 (1962).
29. Алимарин И. П., Гибало И. М., Цинь Гуан-жун. Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология, 5, 374 (1962).
30. Алимарин И. П., Головина А. П., Гибало И. М., Митцель Ю. А. Ж. аналит. химии, 20, 339 (1965).
31. Алимарин И. П., Макарова С. В. Ж. аналит. химии, 17, 1072 (1962).
32. Алимарин И. П., Медведева А. М. Сб. «Хроматография, ее теория и применение». Труды Всесоюзного совещания по хроматографии. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 379.
33. Алимарин И. П., Петрухин О. М. Ж. неорганической химии, 7, 401 (1962).
34. Алимарин И. П., Петрухин О. М. Ж. неорганической химии, 7, 1191 (1962).
35. Алимарин И. П., Петрухин О. М., Цзэ Юнь-сян. Докл. АН СССР, 136, 1073 (1961).
36. Алимарин И. П., Подвальная Р. Л. Ж. аналит. химии, 1, 30 (1946).
37. Алимарин И. П., Саввин С. Б., Дедков Ю. М. Ж. аналит. химии, 19, 328 (1964).
38. Алимарин И. П., Савостин А. П. Вестник МГУ. Серия мат., мех., астрон., физ., хим., № 2, 211 (1958).
39. Алимарин И. П., Савостин А. П. Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология, № 4, 29 (1958).
40. Алимарин И. П., Сотников В. С. Докл. АН СССР, 113, 105 (1957).
41. Алимарин И. П., Степанюк Е. И. Зав. лаб., 22, 1149 (1956).
42. Алимарин И. П., Степанюк Е. И., Зав. лаб., 24, 1064 (1958.)
43. Алимарин И. П., Ушакова Н. Н. Труды Ин-та истории естеств. и техн. АН СССР, 30, 15 (1960).
44. Алимарин И. П., Фрид Б. И. Зав. лаб., 6, 823 (1937).
45. Алимарин И. П., Фрид Б. И. Зав. лаб., 7, 913 (1938).
46. Алимарин И. П., Фрид Б. И. Зав. лаб., 7, 1109 (1938).
47. Алимарин И. П., Фрид Б. И. Труды Конференции по аналит. химии АН СССР, 2, 233 (1943).
48. Алимарин И. П., Фрид Б. И. Mikrochemie, 23, 17 (1937).
49. Алимарин И. П., Хань Си-и. Вестник МГУ. Серия II, хим., № 1, 65 (1964).
50. Алимарин И. П. Хань Си-и. Вестник МГУ. Серия II, хим., № 2, 41 (1964).
51. Алимарин И. П., Хань Си-и. Ж. аналит. химии, 18, 82 (1963).
52. Алимарин И. П., Хань Си-и. Ж. аналит. химии, 18, 182 (1963).
53. Альтшулер О. В., Субботина Е. А. Ж. неорганической химии, 4, 28 (1959).
54. Альтшулер О. В., Субботина Е. А., Афанасьева А. Ф. Ж. неорганической химии, 3, 1192 (1958).
55. Алямовский С. И., Швейкин Г. П., Гельд П. В. Ж. неорганической химии, 3, 2437 (1958).
56. Сб. «Анализ минерального сырья». Под ред. Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского. Л., Госхимиздат, 1956.
57. Сб. «Аналитическая химия урана». М., Изд-во АН СССР, 1962.
58. Аронсон Ю. П. Новые коррозионноустойчивые металлы и сплавы в США.— Бюлл. технико-экономич. информ., 2, 74 (1957).
59. Бабко А. К., Волкова А. И. Ж. неорганической химии, 7, 2345 (1962).
60. Бабко А. К., Гридчина Г. И. Ж. неорганической химии, 8, 52 (1963).

61. Бабко А. К., Лукачина В. В. Доповіді АН УРСР, № 11, 1504 (1961).
62. Бабко А. К., Лукачина В. В. Укр. хим. ж., 27, 794 (1961).
63. Бабко А. К., Лукачина В. В. Укр. хим. ж., 28, 779 (1962).
64. Бабко А. К., Лукачина В. В., Набиванец Б. И. Ж. неорганической химии, 8, 1839 (1963).
65. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Колориметрический анализ. М.—Л., Госхимиздат, 1951.
66. Бабко А. К., Шкаравский Ю. Ф. Ж. неорганической химии, 7, 1565 (1962).
67. Бабко А. К., Штокало М. И. Доповіді АН УРСР, № 9, 1179 (1961).
68. Бабко А. К., Штокало М. И. Ж. аналитической химии, 17, 1068 (1962).
69. Бабко А. К., Штокало М. И. Укр. хим. ж., 29, 963 (1963).
70. Бабко А. К., Штокало М. И. Укр. хим. ж., 29, 1079 (1963).
71. Багдасаров К. Н., Коваленко П. Н., Алшанская З. Я. Сб. «Физико-химические методы анализа и контроля производства». Ростовский-на-Дону гос. ун-т, 1961, стр. 143.
72. Баранников Г. И. Ж. прикладной химии, 29, 1283 (1956).
73. Барсанов Г. П. Зап. Всес. минералог. об-ва, ч. 74, № 4 (1945).
74. Барская С. И. Авт. свид. СССР 123341 от 23.01.1959; Булл. изобретений, № 20, 54 (1959).
75. Барская С. И. Методы анализа металлов и сплавов (Материалы научно-технического совещания), ч. 2, М., ОНТИ, 1961.
76. Баскин А. А., Захаров Е. И., Петров К. И., Ржехина Е. И. Ж. аналитической химии, 16, 627 (1961).
77. Белозерский Н. А. Цветные металлы, 12, 76 (1938).
78. Берг Р. Применение 8-оксихинолина в аналитической химии. М., ОНТИ, 1937.
79. Беренс Г., Клей П. Микрохимический анализ. М., НХТИ, 1928.
80. Беренштейн Л. Е. Зав. лаб., 28, 940 (1962).
81. Бетехтин А. Г. Минералогия. М., Госгеолтехиздат, 1950.
82. Бетехтин А. Г., Гецева Р. В., Савельева К. Т. Руководство по определению урановых минералов. М., Госгеолтехиздат, 1956.
83. Беус А. А., Гречухин Н. А., Братаев М. Д. Разведка месторождений бериллия, тантала и ниобия. М., Госгеолтехиздат, 1957.
84. Билимович Г. Н. Кандидатская диссерт., М., ГЕОХИ АН СССР, 1960.
85. Блинов В. И. Зав. лаб., 14, 1494 (1948).
86. Блох И. М., Мелаamed Ш. Г., Ноткина М. А., Поляков С. М., Солодовник С. М. Сб. «Спектральный анализ в цветной металлургии». М., Металлургиздат, 1960.
87. Блохин М. А. Зав. лаб., 16, 681 (1950).
88. Блохин М. А. Ж. техн. физики, 7, 1924 (1937).
89. Блохин М. А. Методы рентгеноспектральных исследований. М., Физматгиз, 1959.
90. Блюм И. А., Павлова Н. Н. Зав. лаб., 19, 1407 (1963).
91. Блюм И. А., Шебалкова Т. Н. Труды Казахск. ин-та минеральной сырья, 5, 265 (1961).
92. Богданов Н. А., Рейтблат В. Л., Функе В. Ф., Жуховицкий А. А. Применение радиоактивных изотопов в металлургии. М., Металлургиздат, 1955, стр. 283.
93. Богданов Н. А., Функе В. Ф. Зав. лаб., 21, 181 (1955).
94. Божевольнов Е. А., Соловьев Е. А. Докл. АН СССР, 148, 335 (1963).
95. Большая Советская энциклопедия, 41, 605 (1956).
96. Борисенко Л. Ф., Лизунов Н. В. Геохимия, № 6, 582 (1958).
97. Борнеман-Старинкевич И. Д. Докл. АН СССР, 30, 232 (1941).
98. Борнеман-Старинкевич И. Д. Сб. «Материалы Совещания по применению ионного обмена в цветной металлургии». М., Металлургиздат, 1957, стр. 80.

99. Борнеман-Старинкевич И. Д. Труды Гос. радиевого ин-та, 1930, 113.
100. Борнеман-Старинкевич И. Д. Хибинские апатиты, вып. 8, 86 (1935).
101. Боровик-Романова Т. Ф., Беляев Ю. И., Куценко Ю. И., Павленко Л. И., Саввина Е. Н., Фарафонов М. М. Спектральное определение редких рассеянных элементов. М., Изд-во АН СССР, 1962.
102. Боровикова А. Л. Бюлл. ВИМС, № 7 (219), 10 (1961).
103. Боровикова А. Л. Труды Казахск. ин-та минеральн. сырья, вып. 6, 196 (1961).
104. Боровский И. Б. Усп. физ. наук, 68, 81 (1959).
105. Боровский И. Б., Блохин М. А. Изв. АН СССР. Серия геол., № 5, 929 (1937).
106. Боровский И. Б., Блохин М. А., Гржибовская Л. А. Зав. лаб., 9, 740 (1940).
107. Боровский И. Б., Блохин М. А., Гржибовская Л. А. Изв. АН СССР. Серия физ., № 4, 123 (1940).
108. Бородин Л. С. Докл. АН СССР, 103, 865 (1955).
109. Бородин Л. С. Труды Ин-та минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов АН СССР, вып. 1, 182 (1957).
110. Бородин Л. С., Назаренко И. И. Геохимия, № 4, 278 (1957).
111. Бочарова А. П. Методы химического анализа минерального сырья, вып. 3, 32 (1957).
112. Бочарова В. И., Зайкин Л. Н., Никольская Г. Д. Вопросы радиоэлектроники. Серия III. Радиодетали и узлы, № 1, 3 (1959).
113. Брежнева Н. Е., Левин В. И., Корпусов Г. В., Манько Н. М., Богичев Е. К., Хорешко Л. Т., Платонова Г. Л. Труды II Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.). Доклады советских ученых, т. 4. М., Атомиздат, 1959, стр. 57.
114. Бронштейн Л. А. Редкие металлы, 2, 42 (1936).
115. Бруйле Е. С., Домбровская Н. С. Ж. прикл. химии, 36, 910 (1963).
116. Буданова Л. М., Гаврилова К. Д., Зав. лаб., 15, 7 (1949).
117. Бурова Т. А. Сб. «Материалы к геохимии хибинских тундр», т. 2. Под ред. А. Е. Ферсмана. М., Изд-во АН СССР, 1936, стр. 7.
118. Бусев А. И. Аналитическая химия молибдена. М., Изд-во АН СССР, 1962.
119. Буслаев Ю. А., Николаев Н. С. Ж. неорганической химии, 4, 465 (1959).
120. Быкова В. С. Докл. АН СССР, 18, 655 (1938).
121. Быкова В. С. Зав. лаб., 9, 11 (1940).
122. Быкова В. С. Труды Кольской базы АН СССР, вып. 5, 9 (1939).
123. Быкова В. С., Лебедева Т. Н. Информ. сб. Всес. геол. ин-та, № 51, 5 (1961).
124. Быкова В. С., Скрижинская В. И. Зав. лаб., 25, 523 (1960).
125. Быковская Ю. И. Тезисы докладов на Совещании по применению изотопов в аналитической химии (2—4 декабря 1957 г.). М., Изд-во АН СССР, 1957.
126. Быковская Ю. И. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 9 (12), 323 (1958).
127. Вавилова Е. Г., Халаджи Г. Ф. Труды Ин-та черной металлургии АН УССР, 8, 86 (1954).
128. Вайнштейн Э. Е. Ж. структ. химии, 1, 360 (1960).
129. Вайнштейн Э. Е. Методы количественного рентгеноспектрального анализа. М., Изд-во АН СССР, 1956.
130. Вайнштейн Э. Е., Кахана М. М. Отчет ГЕОХИ АН СССР, 1952.
131. Вайсенберг А. И., Колчина Л. А., Гордон Г. В. Сб. научных трудов Гиредмета, 1, 676 (1959).

132. Вайцман Р. М. Зав. лаб., **25**, 408 (1959).
133. Вайцман Р. М. Зав. лаб., **25**, 552 (1959).
134. Валов Г. Г., Добжанский Н. В., Жуховицкий А. А. Труды Научно-техн. об-ва черной металлургии, Укр. респ. плавл., **4**, 22 (1956).
135. Васильева Н. Л. Автореферат кандидатской диссертации. Свердловск, Уральск. политехн. ин-т, 1956.
136. Васильева Н. Л. Изв. Сибирск. отд. АН СССР, № 4, 56 (1958).
137. Вдовенко В. М., Лазарев Л. Н., Хворостин Я. С. Радиохимия, **1**, 364 (1959).
138. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах, М., Изд-во АН СССР, 1950.
139. Виноградов А. П. Геохимия, № 1, 33 (1956).
140. Виноградов А. П. Труды Всес. конференции по аналит. химии, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1939, стр. 163.
141. Виноградов А. В., Дронова М. И., Коровин Ю. И. Ж. аналит. химии, **18**, 29 (1963).
142. Виноградов А. В., Шпинель В. С. Атомная энергия, **3**, 130 (1957).
143. Виноградов А. В., Шпинель В. С. Зав. лаб., **25**, 1067 (1959).
144. Виноградова Н. А., Гуштюк Е. И. Зав. лаб., **11**, 223 (1945).
145. Владимирова В. М., Давидович Н. К. Зав. лаб., **26**, 1210 (1960).
146. Власов К. А. Изв. АН СССР. Серия геол., **1956**, 63.
147. Власов Л. Г. Кандидатская диссертация. М., МГУ, 1963.
148. Власов Л. Г., Лапицкий А. В. Вестник МГУ. Серия II, хим., № 6, 38 (1961).
149. Власов Л. Г., Лапицкий А. В., Стрижков Б. В. Вестник МГУ. Серия II, хим., № 1, 57 (1961).
150. Власов Л. Г., Лапицкий А. В., Стрижков Б. В. Тезисы докладов на Юбилейной конференции по физико-химическому анализу (Новосибирск, 1961 г.). Новосибирск, 1961.
151. Власов Л. Г., Лапицкий А. В., Стрижков Б. В., Салимов М. А. Ж. неорганической химии, **7**, 2534 (1962).
152. Власов Л. Г., Стрижков Б. В., Лапицкий А. В., Салимов М. А. Докл. АН СССР, **145**, 1055 (1962).
153. Гайдадымов В. Б., Ильина Л. И. Зав. лаб., **24**, 431 (1958).
154. Гайдадымов В. Б., Ильина Л. И. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, **9** (12), 240 (1958).
155. Галинкер В. С. Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология, **4**, 189 (1961).
156. Гвоздева О. М., Житкова Т. Ф., Рубайлова К. М. Сб. научных трудов Гиредмета, **1**, 616 (1959).
157. Гвоздева О. М., Курбатова Л. В. Там же, стр. 590.
158. Гвоздева О. М., Мастерова А. Р., Кабышев А. С. Там же, стр. 571.
159. Гельд П. В., Кусенко Ф. Г. Изв. АН СССР. ОТН, металлургия и топливо, № 2, 79 (1960).
160. Герасимовский В. И., Кахана М. М., Родионова Л. М. Геохимия, № 5, 417 (1957).
161. Герасимовский В. И., Кахана М. М., Родионова Л. М., Венкина В. А. Геохимия, № 7, 646 (1959).
162. Герман Р. J. *pract. Chem.*, **38**, 91 (1846); *Z. anal. Chem.*, **10**, 344 (1871).
163. Гибало И. М. Кандидатская диссертация. М., МГУ, 1951.
164. Гибало И. М., Алимарин И. П., Даваадорж П. Вестник МГУ. Серия II, хим., № 4, 73 (1965).
- 164а. Гибало И. М., Алимарин И. П., Альбадри Дж. С., Еремича Г. В. Радиохимия, **8**, 118 (1967).

165. Гибало И. М., Алимарин И. П., Даваадорж П. Докл. АН СССР, 149, 1326 (1963).
166. Гибало И. М., Алимарин И. П., Даваадорж П. Ж. аналит. химии, 18, 835 (1963).
167. Гибало И. М., Алимарин И. П., Даваадорж П. Ж. аналит. химии, 19, 467 (1964).
168. Гибало И. М., Алимарин И. П., Головина А. П., Митцель Ю. А. Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., изд-во «Наука», 1965, стр. 57.
- 168а. Гибало И. М., Альбадри Дж. С. Вестник МГУ (в печати).
- 168б. Гибало И. М., Альбадри Дж. С., Еремина Г. В. Ж. аналит. химии, 22, 683 (1967).
169. Гибало И. М., Бырько В. М. Зав. лаб., 24, 281 (1958).
170. Гибало И. М., Маляров К. Л. Сб. «Анализ редких и цветных металлов». М., Изд-во МГУ, 1957.
171. Гибало И. М., Сиротина И. А., Алимарин И. П. Труды Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 178.
172. Гибало И. М., Цинь Гуан-жун. Вестник МГУ. Серия II, хим., № 4, 73 (1963).
173. Гиганов Г. П., Пономарев В. Д. Труды Ин-та металлургии и обогащения АН КазССР, 5, 119 (1962).
174. Гиганов Г. П., Пономарев В. Д., Хан О. А. Разделение близких по свойствам редких металлов. М., Металлургиздат, 1962, стр. 79.
175. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1957.
176. Гинзбург А. И. Геохимия, № 3, 74 (1956).
177. Гинзбург А. И., Горжевская С. А., Ерофеев С. А., Сидоренко Г. А. Геохимия, № 1, 11 (1960).
178. Гинзбург А. И., Горжевская С. А., Ерофеева Е. А., Сидоренко Г. А. Сб. «Геохимия месторождений редких элементов». М., Госгеолтехиздат, 1960, стр. 177.
179. Головина А. П., Гибало И. М., Левшин В. А., Митцель Ю. А. Тезисы докладов на Всесоюзной конференции по люминесценции (Харьков, 1964 г.). Харьков, 1964.
180. Голубцова Р. Б. Ж. аналит. химии, 6, 34 (1951).
181. Голубцова Р. Б. Ж. аналит. химии, 6, 357. (1951).
182. Голубцова Р. Б. Труды Ин-та металлургии АН СССР, вып. 10, 251 (1962).
- 182а. Гольдшмидт В. М. Сб. статей по геохимии редких элементов. М., Гос. научно-техн. изд-во НКТП СССР, 1938.
183. Горощенко Я. Г. Ж. неорганической химии, 1, 903 (1956).
184. Горощенко Я. Г. Физико-химические методы исследования переработки редкоземельных титанониобатов. М., Изд-во АН СССР, 1960.
185. Горощенко Я. Г., Андреева М. И., Бабкин А. Г. Ж. прикл. химии, 32, 1666 (1959).
186. Горощенко Я. Г., Андреева М. И., Бабкин А. Г. Ж. прикл. химии, 32, 1904 (1959).
187. Горощенко Я. Г., Волкова М. И., Бабкин А. Г., Пыряев Н. К. Ж. аналит. химии, 18, 739 (1963).
188. Горская Л. Г., Закгейм Л. Н., Сафонов В. Ф. Вопросы радиоэлектроники. Серия III. Радиодетали и узлы, № 1, 14 (1959).
189. Горшков А. А., Коротков В. Г. Литейное производство, № 10, 6 (1956).
190. Гохштейн Я. П. Зав. лаб., 22, 38 (1956).
191. Гохштейн Я. П., Генкина Л. А., Демкин А. М. Сб. «Теория и практика полярографического анализа». Кишинев, изд-во «Штиинца», 1962, стр. 34.

192. Гридчина Г. И. Ж. неорган. химии, 8, 634 (1963).
193. Гульдина Е. И., Успенская Т. А., Черников Ю. А. Зав. лаб., 9, 500 (1940).
194. Гуревич Е. И. Ж. неорган. химии, 3, 450, (1958).
195. Гуркина Т. В., Пашевкина О. Н. Материалы VIII Совещания работников лабораторий геологических организаций, вып. 3. М., ВИМС, 1961.
196. Гусьяцкая Е. В., Русанов А. К. Ж. аналит. химии, 10 75, (1955).
197. Даваадорж П. Кандидатская диссертация. М., МГУ, 1963.
198. Давыдов А. Л., Вайсберг З. Н., Бурскер Л. Е. Зав. лаб., 13, 1039 (1947).
199. Дана Э. С. Описательная минералогия. М., ОНТИ, 1937.
200. Диксон Дж. К., Дьюкс Дж. А. Извлечение и очистка редких металлов. М., Атомиздат, 1960.
201. Добина А. А., Платонов М. С. Ж. прикл. химии, 14, 421 (1941).
202. Добина А. А., Платонов М. С. Ж. прикл. химии, 19, 485 (1946).
203. Добкина Б. М., Малютин Т. М. Зав. лаб., 24, 1336 (1958).
204. Добкина Б. М., Петрова Е. И. Зав. лаб., 23, 421. (1957).
205. Добкина Б. М., Петрова Е. И. Зав. лаб., 25, 1065 (1959).
206. Добкина Б. М., Петрова Е. И. Научные труды Гиредмета, 3, 33 (1961).
207. Дорош В. М. Ж. аналит. химии, 16, 250 (1961).
208. Дорош В. М. Ж. аналит. химии, 18, 961 (1963).
209. Дорош В. М. Сб. научных трудов Иргиредмета, вып. 8, 9 (1959).
210. Дубинин Г. Н. Ж. техн. физики, 22, 1780 (1952).
211. Дымов А. М. Стандартные методы анализа чугунов и сталей. М., Изд-во АН СССР, 1940.
212. Дымов А. М. Технический анализ руд и металлов. М., Metallurgizdat, 1949.
213. Дымов А. М. Универсальные методы анализа чугунов и сталей. М., Изд-во АН СССР, 1940.
214. Дымов А. М., Молчанова Р. С. Сб. «Применение радиоактивных изотопов в металлургии», № 34. М., Metallurgizdat, 1955, стр. 306.
- 214а. Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берлман Г., Фродел К. Система минералогии, т. 1, полутом 2. М., ИЛ., 1951.
215. Елинсон С. В., Нежнова Т. И. Зав. лаб., 30, 396, (1964).
216. Елинсон С. В., Петров К. И. Цирконий, химические и физические методы анализа. М., Атомиздат, 1960, стр. 57.
217. Елинсон С. В., Петров К. И., Резова А. Т. Ж. аналит. химии, 13, 576 (1958).
218. Елинсон С. В., Победина Л. И. Ж. аналит. химии, 18, 189 (1963).
219. Елинсон С. В., Победина Л. И. Ж. аналит. химии, 18, 734 (1963).
220. Еськова Е. М. Геохимия, № 2, 130 (1959).
221. Ефимов А. Ф., Пчелкин В. А., Лапицкий А. В. Вестник МГУ. Серия физ.-мат. и естеств. наук, № 10, 97 (1954).
222. Ефимов А. Ф., Пчелкин В. А., Симанов Ю. П., Артамонова Е. П., Лапицкий А. В. Вестник МГУ. Серия физ.-мат. и естеств. наук, № 6, 77 (1954).
223. Жаровский Ф. Г. Укр. хим. ж., 17, 209 (1951).
224. Жаровский Ф. Г., Шпак Э. А., Пискунова Э. В. Укр. хим. ж., 29, 102 (1963).
225. Жданов А. Л., Хадеев В. А., Иманходжаев С. Д. Узб. хим. ж., № 3, 29 (1960).
226. Жигаловская Т. Н. Изв. АН СССР. Серия физ., 19, 115 (1955).
227. Забоева М. И., Барковский В. Ф. Ж., аналит. химии, 17, 955 (1962.)
228. Зайдель А. Н., Калитеевский Н. И., Липис Л. В., Чайка М. П. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. Л., Физматгиз, 1960.

229. Зайдель А. Н., Калитеевский Н. И., Липис Л. В., Чайка М. П., Беляев Ю. И. Ж. аналит. химии, 11, 21 (1956).
230. Зайдель А. Н., Петров К. И. Зав. лаб., 22, 923 (1956).
231. Зайдель А. Н., Петров К. И. Зав. лаб., 24, 1000 (1958).
232. Зайковский Ф. В. Бюлл. научно-технической информации Министерства геологии и охраны недр СССР, № 7 (12), 64 (1957).
233. Зайковский Ф. В. Ж. аналит. химии, 11, 269 (1956).
234. Зайковский Ф. В. Ж. аналит. химии, 11, 553 (1956).
235. Закгейм Л. Н. Ж. техн. физики, 27, 1794 (1957).
236. Зарубин И., Копчик А. Производство тугоплавких металлов. М., Metallurgizdat, 1941.
237. Заславский А. И., Звинчук Р. А. Докл. АН СССР, 90, 781 (1953).
238. Захария Н. Ф. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 12, 75 (1960).
239. Захария Н. Ф. Сб. научных трудов Гиредмета, 2, 351 (1959).
240. Захария Н. Ф., Лейдерман И. А. Сб. «Спектральный анализ в цветной металлургии». М., Metallurgizdat, 1960, стр. 275.
241. Захария Н. Ф., Фадеева Л. А., Измайлова Д. Н. Изв. АН СССР. Серия физ., 26, 958 (1962).
- 241а. Захария Н. Ф., Фуга Н. А. Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. 2, изд-во Львовск. гос. ун-та, 1958, стр. 355.
242. Захария Н. Ф., Фуга Н. А., Лейдерман И. А. Зав. лаб., 22, 1303, (1956).
243. Захаров Е. И., Липис Л. В., Петров К. И. Ж. аналит. химии, 14, 135 (1959).
244. Захарова Г. В., Попов И. А., Жорова Л. П., Курганов Г. В. Цветные металлы, № 1, 73 (1959).
245. Захарова Г. В., Попов И. А., Жорова Л. П., Федин Б. В. Ниобий и его сплавы. М., Metallurgizdat, 1961.
246. Звенигородская В. М., Чернихов Ю. А. Зав. лаб., 9, 10 (1940).
247. Звягинцев О. Е., Номорадзе З. Г. Ж. общ. химии, 8, 9, 82 (1938).
248. Зеликман А. Н., Самсонов Г. В., Крейн О. Е. Металлургия редких металлов. М., Гостехиздат, 1954, стр. 130.
249. Зив Е. Ф., Вайсенберг А. И. Требования промышленности к качеству минерального сырья, вып. 49. Ниобий и тантал. М., Госгеолтехиздат, 1959.
250. Зильберминц В. А. Руководство и таблицы для определения минералов. М.—Л., Госнаучтехгориздат, 1932, стр. 34.
251. Зильберштейн Х. И. Ж. техн. физики, 25, 1491 (1955).
252. Знаменский Е. Б. Геохимия, № 8, 730 (1957).
253. Знаменский Е. Б., Родионова Л. М., Кахана М. М. Геохимия, № 3, 222 (1957).
254. Иванов Н. П., Назарова М. Г., Шокина Н. Т., Пацкевич Е. П., Тронева В. В. Научные труды Гиредмета, 10, 390 (1963).
255. Иванов Н. П., Пацкевич Е. П., Назарова М. Г., Тронева В. В. Разработка спектральных методов анализа сплавов на основе титана и ниобия на легирующие элементы. М., ЦИТЭИН, 1961.
256. Изгарышев Н. А., Предэ А. Ф. Ж. общ. химии, 3, 831 (1933).
257. Индиченко Л. Н. Спектральный анализ минеральных веществ. М., Изд-во АН СССР, 1960.
258. Инструкция № 21. Количественное спектральное определение ниобия, тантала, циркония в рудах и минералах. М., ВИМС, 1959.
259. Иосида Масао, Китамура Нобору. (РЖХим, 1963, 108) Japan Analyst, 11, 744 (1962).
260. Исиватари Насуми. (РЖХим, 1964, 1Г63) Japan Analyst, 11, 1283 (1962).
261. Исиватари Насуми, Ониси Хироси. (РЖХим, 1963, 10Г102) Japan Analyst, 11, 576 (1962).

262. Искольдский И. И. Природа, № 10, 85 (1948).
263. Исмаилзаде И. Г. Кристаллография, 4, 658 (1959).
264. Исупов В. А. Изв. АН СССР. Серия физ., 21, 402 (1957).
265. Кавахата Масао, Мотидзуки Хэйити, Кадзияма Рокуро, Ирикуа Кадзума. (РЖХим, 1963, 13Г163) Japan Analyst, 11, 967 (1962).
266. Кавахата Масао, Мотидзуки Хэйити, Мисаки Такэси. (РЖХим, 1961, 9Д130) Japan Analyst, 9, 727 (1960).
267. Кавахата Масао, Мотидзуки Хэйити, Мисаки Такэси. (РЖХим, 1962, 4Д94) Japan Analyst, 10, 502 (1961).
268. Кавахата Масао, Мотидзуки Хэйити, Мисаки Такэси. (РЖХим, 1962, 11Д99) Japan Analyst, 10, 1016 (1961).
269. Кавахата Масао, Мотидзуки Хэйити, Мисаки Такэси. (РЖХим, 1962, 24Д) Japan Analyst, 11, 188 (1962).
270. Каган Б. И. Хим. наука и промышл., 1, 564 (1956).
271. Каган Б. И. Цветные металлы, № 10, 89 (1956).
272. Калинин С. К., Файн Э. Е. Спектральный анализ минерального сырья. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1962.
273. Калинин Я. М., Шаевич А. Б., Бугрина В. В., Чабаненко Н. И., Перепелкина М. А. Материалы II Уральского совещания по спектроскопии (Свердловск, 1958 г.). Свердловск, Metallurgizdat, 1959, стр. 91.
274. Калугина Н. Н., Крылов Е. И. Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология, 2, 657 (1959).
275. Каплан Б. Я., Ревякина Г. Н. Зав. лаб., 28, 1427 (1963.)
276. Карякин Ю. В., Тележникова П. М. Ж. прикл. химии, 19, 435 (1946).
277. Катченко С. М. Спектральный анализ горных пород. Л., Гостоптехиздат, 1957.
278. Киндяков П. С. Хибинские апатиты, вып. 8, 127 (1938).
279. Киндяков П. С., Вайсенберг А. И., Якоби Н. М., Антонсва П. Т. Сб. научных трудов Гиредмета, 1, 599 (1959).
280. Киндяков П. С., Рубайлова К. М. Там же, стр. 663.
281. Киффер Р., Шварцкопф П. Твердые сплавы. М., Metallurgizdat, 1957.
282. Клепиков А. К. Зав. лаб., 6, 894 (1937).
283. Клер М. М. Полуколичественный спектральный анализ минерального сырья. Л., Изд-во ЛГУ, 1960.
284. Клименко Н. Г., Сырокомский В. С. Зав. лаб., 13, 1029, 1935 (1947).
285. Климов В. В., Дидковская О. С. Зав. лаб., 28, 147 (1963).
286. Климов В. В., Дидковская О. С. Труды ИРЕА, № 25, 195 (1963).
287. Ключкин В. Я., Шейнина Г. А., Гельман Е. М. Опыт химического и спектрального анализа руд редких металлов. М., Госгеолтехиздат, 1958, стр. 45.
288. Клячко-Гурвич Л. Л., Бабаева А. В. Ж. общ. химии, 4, 2, 220 (1934.)
289. Клячко Ю. А., Изманова Т. А., Чистякова Е. М. Зав. лаб., 19, 1425 (1963).
290. Клячко Ю. А., Шапиро М. М., Яковлева Е. Ф. Зав. лаб., 26, 1219 (1960).
291. Клячко Ю. А., Шапиро М. М., Яковлева Е. Ф. Сб. трудов ЦНИИЧЕРМЕТА, вып. 24, 45 (1962).
292. Кокубу Нобухиде, Мацуда Кнеси. (РЖХим, 1963, 14Г91) Repts. Inst. Phys. chem. Res., 38, 21 (1962).
293. Колокольникова Р. П., Райхбаум Я. Д. Материалы II Уральского совещания по спектроскопии (Свердловск, 1958 г.). Свердловск, Metallurgizdat, 1959, стр. 176.

294. Колокольникова Р. П., Райхбаум Я. Д. Сб. научных трудов ИрГиредмета, вып. 8, 5 (1959).
295. Колонина Н. П. Автореферат кандидатской диссертации. Л., ЛХТИ, 1962.
296. Колчин О. П. Ниобий и тантал. Области освоенного и возможного применения. М., Изд-во АН СССР, 1959.
297. Колчин О. П. Сб. «Ниобий и тантал». Под ред. О. П. Колчина. М., ИЛ, 1960, стр. 5.
298. Колчин О. П., Сумарокова Н. В., Чувелева Н. П. Атомная энергия 3, 515. (1957).
299. Колчин О. П., Сумарокова Н. В., Берлин И. К. Сб. научных трудов Гиредмета, 1, 712 (1959).
300. Колчин О. П., Чувелева Н. П. Там же, стр. 694.
301. Колчин О. П., Чувелева Н. П. Цветные металлы, № 12, 65 (1957).
302. Комаровский А. Г. Изв. АН СССР. Серия физ., 14, 572 (1950).
303. Комаровский А. С., Шапиро М. Я. Mikrochim. acta, 3, 144 (1938).
304. Конно Т. (РЖХим, 1961, 19Д59) Japan Analyst, 10, 3, 8 (1961).
305. Конюкова М. В. Труды Всесоюзного Магаданского ин-та Министерства цветной металлургии СССР, раздел 4, вып. 19, 1 (1957).
306. Коренман И. М. Микрорентгенография. М., Госхимиздат, 1947.
307. Корж П. Д., Перерва В. Е. Зав. лаб., 27, 311 (1962).
308. Корж П. Д., Перерва В. Е. Материалы III Уральского совещания по спектроскопии (Свердловск, 1960 г.). Свердловск, Металлургиздат, 1962, стр. 123.
309. Корнилова В. И., Назарчук Т. Н. Укр. хим. ж., 29, 330, (1963).
310. Сб. «Коррозия металлов». Под ред. Скорчиллетти В. В. М., Госхимиздат, 1952, т. 1, стр. 389; т. 2, стр. 782.
311. Коршунов Б. Г., Сильвестрова Н. А. Труды Московского ин-та тонкой химической технологии, № 6, 21 (1956).
312. Котляр Е. Е., Назарчук Т. Н. Бюлл. Ин-та металлокерамических и специальных сплавов АН УССР, № 6, 93 (1961).
313. Котляр Е. Е., Назарчук Т. Н. Ж. аналит. химии, 16, 631, (1961).
314. Котляр Е. Е., Назарчук Т. Н. Ж. аналит. химии, 18, 474 (1963).
315. Крагинская Л. М. Бюлл. научно-технической информации Министерства геологии и охраны недр СССР, № 5-6, 39, 120 (1962).
316. Красильникова Л. Н. Сб. трудов Всесоюзного горнометаллургического ин-та цветных металлов, № 3, 13 (1959).
317. Красильников Б. С., Попова Н. М. Зав. лаб., 11, 512 (1945).
318. Краус К. А., Нельсон Ф. Химия ядерного горючего. М., Госхимиздат, 1956, стр. 353.
319. Кривошлыков Н. Ф. Исследования в области химии ниобия и тантала. Кандидатская диссертация. Л., ЛХТИ, 1939.
320. Кривошлыков Н. Ф. Труды Ленинградск. хим.-технологич. ин-та, вып. 7, 103 (1939).
321. Кривошлыков Н. Ф., Платонов М. С. Ж. прикл. химии, 10, 184 (1937).
322. Кринберг И. А., Цыхановский В. Д. Ж. аналит. химии, 17, 460 (1962).
323. Кристовников А., Шахов А. С. Термодинамические и физико-химические свойства редких элементов. М., Металлургиздат, 1939.
324. Крылов Е. И. Докторская диссертация. Свердловск, Уральск. политехнич. ин-т, 1959.
325. Крылов Е. И., Алексеев Ю. И. Ж. общ. химии, 24, 1921 (1954).
326. Крылов Е. И., Ананьина А. М. Ж. неорган. химии, 3, 1727 (1958).
327. Крылов Е. И., Дмитриев И. А., Стрелина М. М. Ж. неорган. химии, 7, 803 (1962).
328. Крылов Е. И., Калугина Н. Н. Ж. неорган. химии, 4, 2476 (1959).
329. Крылов Е. И., Колеватова В. С. Зав. лаб., 21, 911 (1955).
330. Крылов Е. И., Колеватова В. С. Ж. аналит. химии, 11, 144 (1956).

331. Крылов Е. И., Колеватова В. С., Самарина В. А. Докл. АН СССР, **98**, 593 (1954).
332. Крылов Е. И., Колеватова В. С., Самарина В. А. Ж. физ. химии, **29**, 818 (1955).
333. Крылов Е. И., Санатина В. Н., Штольц А. К. Ж. неорганической химии, **6**, 1135 (1961).
334. Крылов Е. И., Шорнин А. А. Ж. общ. химии, **25**, 1680 (1955).
335. Крюкова Т. А., Синякова С. И., Арефьева Т. В. Полярографический анализ. М., Госхимиздат, 1959, стр. 181.
336. Кузьменко М. В. Труды Ин-та минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов АН СССР, вып. 3, 3 (1959).
337. Кузнецов В. И. Геохимия, № 8, 65 (1956).
338. Кузнецов В. И. Ж. аналит. химии, **7**, 226 (1952).
339. Кузнецов В. И. Научн. зап. Львовск. политехнич. ин-та. Серия геологоразвед., № 1, 126 (1956).
340. Кузнецов В. И., Мясоедова Г. В. Ж. неорганической химии, **1**, 579 (1956).
341. Кузнецова Н. Н., Крауз Л. С. Ж. аналит. химии, **18**, 1090 (1963).
342. Куликов И. С. Кандидат. диссертация. М., Моск. ин-т стали, 1951.
- 342a. Курбатов Д. И. Ж. аналит. химии, **14**, 63 (1959).
343. Курбатов Д. И. Ж. аналит. химии, **14**, 743 (1959).
344. Курбатов Д. И. Ж. аналит. химии, **16**, 36 (1961).
345. Курбатов Д. И. Изв. Сибирск. отд. АН СССР, № 5, 81 (1959).
346. Курбатов Д. И. Сб. «Теория и практика полярографического анализа». Кишинев, изд-во «Штиинца», 1962, стр. 248.
347. Курбатов Д. И., Деменев Н. В. Ж. неорганической химии, **1**, 660 (1956).
348. Курбатов Д. И., Деменев Н. В. Ж. прикл. химии, **29**, 944 (1956).
349. Курбатов Д. И., Деменев Н. В. Ж. прикл. химии, **29**, 1747 (1956).
350. Курбатов Д. И., Скорынина И. С. Зав. лаб., **28**, 1061 (1963).
351. Курбатов Д. И., Скорынина И. С. Ж. аналит. химии, **17**, 711 (1962).
352. Лаврентьев Ю. Г. Зав. лаб., **30**, 168 (1964).
353. Лаврухина А. К., Малышева Т. В., Павлоцкая Ф. И. Радиохимический анализ. М., Изд-во АН СССР, 1963.
354. Лапин Н. Н., Прилуцкая Н. С. Сб. научных трудов Ждановск. металлургич. ин-та, вып. 9, 108 (1963).
355. Лапицкий А. В. Докторская диссертация. М., МГУ, 1956.
356. Лапицкий А. В. Ж. общ. химии, **16**, 917 (1946).
357. Лапицкий А. В., Артамонова Е. П. Ж. неорганической химии, **2**, 820 (1957).
358. Лапицкий А. В., Заводная Г. К. Ж. общ. химии, **25**, 1263 (1955).
359. Лапицкий А. В., Небылицын Б. Д. Вестник МГУ. Серия мат., мех., астрон., физ., хим., № 2, 199 (1957).
360. Лапицкий А. В., Несмеянов А. Н. Радиохимия (сборник задач). М., Изд-во МГУ, 1952.
361. Лапицкий А. В., Нишанов Д. Ж. неорганической химии, **2**, 1516 (1957).
362. Лапицкий А. В., Нишанов Д., Дмитриев В. М., Козорцов А. З. Ж. неорганической химии, **2**, 952 (1957).
363. Лапицкий А. В., Пашинкин А. С. Вестник МГУ. Серия физ.-мат. и естеств. наук., № 10, 91 (1955).
364. Лапицкий А. В., Поспелова Л. А., Артамонова Е. П. Ж. неорганической химии, **1**, 650 (1956).
365. Лапицкий А. В., Пчелкин В. А. Вестник МГУ. Серия физ.-мат. и естеств. наук., № 5, 69 (1956).
366. Лапицкий А. В., Пчелкин В. А., Спицын Викт. И. Докл. АН СССР, **105**, 1262 (1955).
367. Лапицкий А. В., Симанов Ю. П., Вестник МГУ. Серия физ.-мат. и естеств. наук., № 2, 69 (1954).

368. Лапицкий А. В., Симанов Ю. П., Артамонова Е. П. Ж. неорган. химии, **1**, 641 (1956).
369. Лапицкий А. В., Симанов Ю. П., Артамонова Е. И. Ж. неорган. химии, **2**, 80 (1957).
370. Лапицкий А. В., Симанов Ю. П., Ярембаш Е. И. Ж. физ. химии, **26**, 56 (1952).
371. Лапицкий А. В., Спицын Викт. И., Симанов Ю. П. Ж. неорган. химии, **1**, 1776 (1956).
372. Ласкорин Б. Н., Каплан Г. Е., Успенская Т. А., Барушкова Р. И. Сб. «Разделение близких по свойствам редких металлов». М., Металлургиздат, 1962, стр. 71.
373. Лауер Р. С., Полуэктов Н. С. Зав. лаб., **25**, 903 (1959).
374. Липис Л. В. Усп. физ. наук, **68**, 71 (1959).
375. Ломоносова Л. С. Зав. лаб., **21**, 1080 (1955).
376. Ломоносова Л. С. Изв. АН СССР. Серия физ., **14**, 693 (1950).
377. Лонцих С. В., Недлер В. В., Райхбаум Я. Д. Спектральный анализ металлометрических проб. М., Госгеолтехиздат, 1959.
378. Лукачина В. В. Укр. хим. ж., **29**, 689 (1963).
379. Лукашев К. И. Редкие металлы и их использование в промышленности. Минск, Изд-во АН БССР, 1956.
380. Лукьянов П. М. Усп. химии, **10**, 864 (1941).
381. Макинтош А. Б., Бродлей Дж. С. Сб. «Извлечение и очистка редких металлов». Под ред. О. П. Колчина. М., Атомиздат, 1960, стр. 334.
382. Малютина Т. М., Футорянская Е. Л., Винокурова Ф. А. Зав. лаб., **28**, 540 (1962).
383. Маляров К. Л., Гибало И. М. Сб. «Методы анализа редких и цветных металлов». М., Изд-во МГУ, 1956, стр. 109.
384. Мамаев В. Е. Металлург. и хим. промышленность Казахстана. Научно-техн. сб., № 4 (14), 76 (1961).
385. Мамбетов А. А. Труды Азерб. с.-х. ин-та, **4**, 269 (1957).
386. Мамбетов А. А. Уч. зап. Кировобадск. пед. ин-та, № 4, 167 (1956).
387. Мамбетов А. А., Рзаева Н. А. Труды Азерб. с.-х. ин-та, **11**, 75 (1960).
388. Мамбетов А. А., Рзаева Н. А. Там же, стр. 221.
389. Мандельштам С. Л., Семенов Н. М., Туровцева З. М. Ж. аналит. химии, **11**, 9 (1956).
390. Марков В. К., Виноградов А. В., Елинсон С. В., Клыгин А. Е., Моисеев И. В. Уран, методы его определения. М., Атомиздат, 1960.
391. Меерсон Г. А., Зверев Г. А., Зубкова Ф. М. Цветные металлы, **8**, 97 (1939).
392. Меерсон Г. А., Зеликман А. Н. Металлургия редких элементов. М., Metallurgizdat, 1955.
393. Меламед Ш. Г. Зав. лаб., **21**, 1066 (1955).
394. Меламед Ш. Г., Русанов А. К., Земскова М. Г. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, **12**, 67 (1960).
395. Меламед Ш. Г., Салтыкова А. М. Зав. лаб., **23**, 573 (1957).
396. Меламед Ш. Г., Салтыкова А. М. Физ. сб. Львовск. гос. ун-та, вып. 4 (9), 181 (1958).
397. Мелентьев Б. Н., Флексер Г. И. Труды Ин-та металлургии АН СССР, вып. 8, 225 (1961).
398. Меликов П., Ельчанов Е. ЖРФХО, **37**, 99 (1905).
399. Меликов П., Писаржевский Л. Z. anorg. Chem., **20**, 344 (1899).
400. «Методы химического анализа минерального сырья», т. 5. М., Госгеолтехиздат, 1959, стр. 54.
401. Михайлова Г. В., Туровцева З. М., Халитов Р. Ш. Ж. аналит. химии, **12**, 338 (1957).
402. Моисеев И. И. Цветные металлы, № 2, 91 (1957)

403. Моньякова Л. Н., Федоров П. Ф. Булл. отдела изобретений Госплана при СНК СССР, 1942, 41.
404. Морозов И. С. Ж. неорган. химии, 1, 791 (1956).
405. Морозов И. С. Ж. неорган. химии, 1, 2792 (1956).
406. Морозов И. С. Электричество, № 7, 54 (1957).
407. Морозов И. С., Коршунов Б. Г. Химия редких элементов, № 2, 102 (1955).
408. Морозов И. С., Стефанюк С. А. Ж. неорган. химии, 3, 2366 (1958).
409. Морозов И. С., Топтыгин Д. Я. Изв. АН СССР. ОХН, № 11, 1920 (1959).
410. Морошкина Т. М., Малинин Г. Ф. Ж. аналит химии, 16, 245 (1961).
411. Морошкина Т. М., Прокофьев В. К. Вестник ЛГУ, № 10, 143 (1959).
412. Морошкина Т. М., Прокофьев В. К., Смирнова М. Н. Зав. лаб., 23, 1324 (1957).
413. Морошкина Т. М., Юй Жу-цинъ. Уч. зап. ЛГУ. Серия хим. наук, № 297, 19, 26 (1960).
414. Морошкина Т. М., Юй Жу-цинъ. (РЖХим, 1961, ЗД33) Acta chim. Sinica, 26, 55 (1960).
415. Морошкина Т. М., Юй Жу-цинъ. (РЖХим, 1961, ЗД150) Acta chim. Sinica, 26, 73 (1960).
416. Моррисон Дж., Фрейзер Г. Экстракция в аналитической химии. Л., Госхимиздат, 1960.
417. Мурач Н. Н., Вайсенберг А. И., Летц Н. С., Колчина Л. А., Гордон Г. В. Сб. научных трудов Гиредмета, 1, 640 (1959).
418. Мусабеков Ю. С. Изв. Азерб. фил. АН СССР, № 11, 68 (1944)
419. Мустафин И. С., Молот Л. А. Уч. зап. Саратовск. гос. ун-та, вып. хим., 71, 172 (1959).
420. Мустафин И. С., Молот Л. А. Уч. зап. Саратовск. гос. ун-та, 71, 177 (1959).
421. Мухина З. С. Авт. свид. СССР 114365, 1958; Булл. изобретений, № 7, 56 (1958).
422. Мухина З. С., Никитина Е. И. Ускоренные методы анализа титана и его сплавов. М., Оборонгиз, 1961.
423. Мухина З. С., Никитина Е. И., Буданова Л. М., Володарская Р. С., Поляк Л. Я., Тихонова А. А. Методы анализа металлов и сплавов. М., Оборонгиз, 1959.
424. Мухина З. С., Тихонова А. А. Зав. лаб., 22, 1154 (1956).
425. Мухина З. С., Тихонова А. А., Жемчужная И. А. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 12, 71 (1960).
426. Набиванец Б. И. Ж. неорган. химии, 7, 2739 (1962).
427. Набиванец Б. И. Ж. неорган. химии, 8, 2302 (1963).
428. Нагасима, Фудзивара. (РЖХим, 1955, 11449) Нихон Кагаку, 74, 383 (1953).
429. Назаренко И. И. Труды Ин-та минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов АН СССР, вып. 1, 188 (1957).
430. Назаренко В. А. Хим. наука и промышл., 4, 235 (1959).
431. Назаренко В. А., Барюк Е. А. Зав. лаб., 25, 28 (1959).
432. Назаренко В. А., Лебедева Н. В. Сб. научных трудов Гиредмета, 2, 43 (1959).
433. Назаренко В. А., Лебедева Н. В., Бирюк Е. А. Материалы VIII Сессии работников лабораторий геологических организаций, вып. 3. М., ВИМС, 1961.
434. Назаренко В. А., Полуэктов Н. С. Ж. прикл. химии, 12, 2105 (1937).
435. Назаренко В. А., Полуэктов Н. С. Полумикроскопический анализ минералов и руд. М., Госхимиздат, 1950.

436. Назаренко В. А., Полуэктова Е. Н. Зав. лаб., **28**, 656 (1962).
437. Назаренко В. А., Шустова М. Б. Зав. лаб., **23**, 1283, (1957).
438. Назаренко В. А., Шустова М. Б. Сб. научных трудов Гиредмета, **2**, 49 (1959).
439. Назаренко В. А., Шустова М. Б. Сб. «Химические, физико-химические и спектральные методы исследования руд редких и рассеянных элементов». М., Госгеолтехиздат, 1961, стр. 83.
440. Назаренко В. А., Шустова М. Б., Шитарева Г. Г., Ягнятинская Г. Я., Равицкая Р. В. Зав. лаб., **28**, 645 (1962).
441. Нарбут К. И. Зав. лаб., **24**, 604 (1958).
442. Нарбут К. И., Беспалова И. Д. Зав. лаб., **24**, 6 (1958).
443. Нарити Кинти. (РЖХим, 1963, 24Г159) Сайсин-но бунсэки кагаку, N 14, 83 (1962).
444. Недлер В. В. Зав. лаб., **23**, 1336 (1957).
445. Недлер В. В., Иванов Н. П., Шокина Н. Т. Научные труды Гиредмета, **10**, 399 (1963).
446. Несмеянов А. Н., Лапицкий А. В., Руденко Н. П. Получение радиоактивных изотопов. М., Госхимиздат, 1954, стр. 38.
447. Никитина Е. И. Зав. лаб., **27**, 663 (1961).
448. Никитина Е. И. Ж. аналит. химии, **13**, 72 (1958)
449. Никитина Е. И. Труды Совещания работников вузов и заводских лабораторий Юго-Востока СССР, 1958, 128.
450. Николаев Н. С., Буслаев Ю. А. Ж. неорганической химии, **4**, 205 (1959).
451. Николаев Н. С., Буслаев Ю. А., Опаловский А. А. Ж. неорганической химии, **3**, 1731 (1958).
452. Николаева Е. Р. Вестник МГУ. Серия матем., мех., астроном., физ., хим., **4**, 193 (1958).
453. Сб. «Ниобий и тантал». Ч. 1. Под ред. О. П. Колчина. М., ИЛ, 1954.
454. Сб. «Ниобий и тантал». Ч. 2. Под ред. О. П. Колчина. М., ИЛ, 1956.
455. Сб. «Ниобий и тантал». Под ред. О. П. Колчина. М., ИЛ, 1960.
456. Ниобий металлический. Химические методы определения примесей, РЭТИ, № 198-59. М., Гиредмет, 1959.
457. Ниобий. Химические методы определения примесей. РЭТУ, № 982-62, № 981-62. М., Гиредмет, 1962.
458. Нисельсон Л. А. Авт. свид. СССР 108487 (1957).
459. Нисельсон Л. А. Ж. неорганической химии, **2**, 816 (1957).
460. Нисельсон Л. А. Ж. неорганической химии, **3**, 2603 (1958).
461. Нисельсон Л. А., Петрусевич И. В. Ж. неорганической химии, **5**, 247 (1960).
462. Нисимура Коити, Кавасаки Ю. (РЖХим, 1963, 11Г173) Japan Analyst, **11**, 1107 (1962).
463. Нишанов Д., Лапицкий А. В. Научн. докл. высшей школы. Химия и хим. технология, № 1, 51 (1958).
464. Ноес А., Брей В. Качественный анализ редких элементов. М., ОНТИ, 1936.
465. Номарадзе З. Г., Звягинцев О. Е. Ж. прикладной химии, **12**, 603 (1939).
466. Номоканова Н. А., Морозова И. Ф. Труды Всесоюзного Магданского ин-та Министерства цветной металлургии СССР, раздел **4**, вып. **19**, 14 (1957).
467. Ноткина М. А., Аксенова З. В. Сб. научных трудов Гиредмета, **3**, 161 (1959).
468. Ода Накааки, Идохора Мицуру. (РЖХим, 1963, 10Г161) J. Japan. Inst. Metals, **26**, 288 (1962).
469. Ода Накааки, Кубо Масадзи, Ямагиси Таданхико. (РЖХим, 1963, 3Г124) Japan Analyst, **11**, 214 (1962).

470. Озерская Ф. А., Морейн Н. Г., Лысенко С. А. Сб. трудов ЦНИИЧЕРМЕТ, вып. 19, 48 (1960).
471. Ойкс Г. Н., Максимов Ю. М., Дымов А. М. Докл. АН СССР, 66, 661 (1949).
472. Оленович Н. А., Мазуренко Е. А., Ермилова В. Н., Рогачко М. М. Зав. лаб., 30, 389 (1964).
473. Опыхтина М. А., Флейшер Н. А. Ж. общ. химии, 7, 2016 (1937).
474. Остроушко Ю. И., Меерсон Г. А., Силина Г. Ф., Штрапеллина Р. Б. Цветные металлы, № 12, 38 (1958).
475. Отраслевая техническая инструкция РЭТИ № 223-61. М., Гиредмет, 1961.
476. Ошман В. А. Зав. лаб., 12, 154 (1946).
477. Ошман В. А. Системы полного анализа минералов тантала и ниобия. Отчет Уральского геологического управления, 1946.
478. Павленко А. С., Вайнштейн Э. Е., Кахана М. М. Геохимия, № 6, 558 (1958).
479. Павленко А. С., Вайнштейн Э. Е., Шевалеевский И. Д. Геохимия, № 5, 351 (1957).
480. Павлова Н. Н. Бюлл. ВИМС, № 12 (236), 26 (1962).
481. Павлова Н. Н. Материалы VIII Совещания работников лабораторий геологических организаций, М., изд. ВИМС, вып. 2, 1961.
482. Павлова Н. Н. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций.— Бюлл. ВИМС, № 12 (236), 26 (1962).
483. Павлова Н. Н., Блюм И. А. Зав. лаб., 28, 1305 (1962).
484. Павлова Н. Н., Блюм И. А. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций — Бюлл. ВИМС, № 5 (229), 3 (1962).
485. Павлова Н. Н., Блюм И. А. Сб. «Методы химического анализа минерального сырья», вып. 7. М., Изд-во литературы по геологии и охране недр, 1963, стр. 58.
486. Палей П. Н., Немодрук А. А., Пыжова З. И. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 11, 223 (1960).
487. Памфилов А. В., Худяков А. С., Штандель Е. Г. Ж. общ. химии, 5, 605 (1935).
488. Памфилов А. В., Штандель Е. Г. Ж. общ. химии, 6, 300 (1936).
489. Парамонова В. И., Жарков А. В. Вестник ЛГУ, № 4, вып. 1, 116 (1961).
490. Парамонова В. И. Ж. неорганической химии, 3, 212 (1958).
491. Парамонова В. И., Бартенев С. А. Ж. неорганической химии, 3, 74 (1958).
492. Парамонова В. И., Колычев В. Б. Ж. неорганической химии, 1, 1897 (1956).
493. Патровский В. Аналитическая химия редких элементов. М., Госгеолтехиздат, 1960.
494. Пахомова К. С. Бюлл. ВИМС, № 12 (236), 11 (1962).
495. Первушин С. А. Советская геология, 5-6, 176 (1940).
496. Петрухин О. М. Кандидатская диссертация. М., ГЕОХИ АН СССР, 1962.
497. Пилипенко А. Т. Хімічний збірник КДУ, № 5, 85 (1949).
498. Пилипенко А. Т., Еременко О. М. Укр. хим. ж., вып. 5, 532 (1963).
499. Пилипенко А. Т., Оболончик В. А. Сб. «Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов». Киев, Изд-во АН УССР, вып. 8, 1960, стр. 132.
500. Писаржевский Л. В. ЖРФХО, 35, 42 (1903).
501. Писаржевский Л. В. Избранные труды. М., Изд-во АН СССР, 1936 г.
502. Писаржевский Л. В. Перекиси и надкислоты. Одесса, 1902.

503. Платонов М. С. Тезисы докладов на Всесоюзной конференции по аналит. химии. М., Изд-во АН СССР, 1939, стр. 77.
504. Платонов М. С., Кривошлыков Н. Ф. Труды Всесоюзной конференции по аналит. химии, т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1943, стр. 359.
505. Платонов М. С., Кривошлыков Н. Ф., Маркеев А. Ж. общ. химии, **6**, 1814 (1936).
506. Покровская Л. Определение тантала в шлихах.—Труды Всесоюзного ин-та минерального сырья. М., 1937.
507. Полуэктов Н. С. Сб. «Методы химического анализа минерального сырья», вып. 5, М., Госгеолтехиздат, 1958, стр. 33, 396.
508. Полуэктов Н. С., Кононенко Л. И. Сб. научных трудов Гиредмета, **2**, 31 (1959).
509. Полуэктов Н. С., Кононенко Л. И., Лауэр Р. С. Ж. аналит. химии, **13**, 396 (1958).
510. Пономарев А. И. Методы химического анализа минералов и горных пород, т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1951.
511. Пономарев А. И., Шескольская А. Я. Ж. аналит. химии, **12**, 355 (1957).
512. Пономарев А. И., Шескольская А. Я. Ж. аналит. химии, **14**, 67 (1959).
513. Пономарев А. И., Шескольская А. Я. Труды Ин-та металлургии АН СССР, вып. 4, 240 (1960).
514. Попель А. А., Максимова Л. П. Уч. зап. Казанск. гос. ун-та, **116**, 5, 89 (1956).
515. Попова О. И., Кабанник Г. Т. Ж. неорганической химии, **5**, 930 (1960).
516. Попова М. И., Платонова А. Ф. Авт. свид. СССР 152340, 1963; Булл. изобретений, № 24, 31 (1962).
517. Попова М. И., Платонова А. Ф. Зав. лаб., **16**, 1182 (1950).
518. Портнов М. А. Сб. статей к 20-летию ГИПХ. Л., 1939, стр. 100.
519. Портнов В. Н. Труды Всесоюзного совещания работников минералогопетрографических лабораторий. М., Госгеолтехиздат, 1935, стр. 71.
520. Предэ А. Ф. Зав. лаб., **11**, 880 (1945).
521. Предэ А. Ф. Редкие металлы, **6**, 6 (1934).
522. Прокофьев В. К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов, ч. 2. М., Гостехтеоретиздат, 1951.
523. Прокошкин Д. А., Васильева Е. В. Сплавы ниобия. М., изд-во «Наука», 1964.
524. Птицын Б. В., Шеронов Л. Н. Изв. Сибирск. отд. АН СССР, № 9, 44 (1961).
525. Пчелкин В. А., Ефимов А. Ф., Лапицкий А. В. Ж. общ. химии, **24**, 1284 (1954).
526. Пчелкин В. А., Ефимов А. Ф., Лапицкий А. В. Ж. общ. химии, **24**, 1495. (1954).
527. Пчелкина М. А., Лапицкий А. В. Ж. общ. химии, **24**, 1101 (1954).
528. Пчелкин В. А., Лапицкий А. В., Спицын Викт. И. Ж. неорганической химии, **1**, 841 (1956).
529. Пчелкин В. А., Лапицкий А. В., Спицын Викт. И., Симанов Ю. П. Ж. неорганической химии, **1**, 1784 (1956).
530. Райхбаум Я. Д., Костюкова Е. С. Зав. лаб., **27**, 306 (1961).
531. Райхбаум Я. Д., Малых В. Д., Лужнова М. А. Зав. лаб., **29**, 677 (1963).
532. Ратнер А. П., Симоняк З. Н. Сборник работ по радиохимии. Под ред. И. Е. Старика. Л., Изд-во ЛГУ, 1956.
533. Сб. «Реакции и реактивы для качественного анализа неорганических соединений». Под ред. А. С. Комаровского. М., Госхимиздат, 1950.
534. Романушкина А. Е., Полякова К. К. Тантал и тантало-ниобиевые сплавы — коррозионноустойчивые материалы для хлорной промышленности, **12**, № 6, 535 (1959).
535. Руденко Н. П., Калинин О. М. Ж. неорганической химии, **2**, 959 (1957).

536. Рудяк Ф. А. Бюлл. ВИМС, № 12 (236), 11 (1962).
537. Русанов А. К. Спектральный анализ руд и минералов. Л., Гостеолтехиздат, 1948.
538. Русанов А. К., Алексеева В. М., Хитров В. Г. Количественное спектральное определение редких и рассеянных элементов. М., Гостеолтехиздат, 1960.
539. Русанов А. К., Ильясова Н. В. Атлас пламенных, дуговых и искровых спектров элементов. М., Гостеолтехиздат, 1958.
540. Русанов А. К., Хитров В. Г. Зав. лаб., 23, 175 (1957).
541. Рябчиков Д. И., Вайнштейн Э. Е., Борисова Л. В., Вольнец М. П., Королев В. В., Куденко Ю. И. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 12, 82 (1960).
542. Рябчиков Д. И., Вольнец М. П. Ж. аналит. химии, 14, 700 (1959).
543. Рябчиков Д. И., Гольбрайх Е. К. Аналитическая химия тория. М., Изд-во АН СССР, 1960.
544. Савостин А. П. Кандидатская диссертация. М., МГУ, 1959.
545. Савостин А. П., Алимарин И. П. Вестник МГУ. Серия мат., мех., астрон., физ., хим., № 2, 211 (1958).
546. Савостин А. П., Алимарин И. П. Вестник МГУ, сер. мат., мех., астрон., физ., хим., № 6, 11 (1958).
547. Савостин А. П., Алимарин И. П. Вестник МГУ. Химия, № 1, 45 (1960).
548. Савостин А. П., Алимарин И. П. Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология, № 4, 29 (1958).
549. Савченко Г. С., Тананаев И. В. Ж. прикл. химии, 19, 1093 (1946).
550. Савченко Г. С., Тананаев И. В. Ж. прикл. химии, 20, 385 (1947).
551. Сажин Н. П., Меерсон Г. А. Хим. наука и промышл., 1, 482 (1956).
552. Сазонова З. И. Кандидат. диссертация. М., ГЕОХИ АН СССР, 1954.
553. Сазонов М. Л., Шварцман Л. А. Зав. лаб., 26, 68 (1960).
554. Сайто Кэн, Такэути Цугио. (РЖХим, 1962, 8Д92) Japan Analyst, 10, 1013 (1961).
555. Сайто Кэн, Такэути Цугио. (РЖХим, 1962, 18Д83) Japan Analyst, 10, 1345 (1961).
556. Самарин А. М., Лукашевич-Дуванова Ю. Т., Димант О. В. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 12, 94 (1960).
557. Самсонов Г. В., Константинов В. И. Тантал и ниобий. М., Металлургиздат, 1959.
558. Самсонов Г. В., Константинов В. И. Хим. наука и промышл., 1, 517 (1956).
559. Самсонов Г. В., Уманский Я. С. Твердые соединения тугоплавких металлов. М., Metallurgizdat, 1957.
560. Сборник радиохимических и радиометрических методик. Под ред. Гусева Н. Г., Марголиса У. Я., Морья А. Н., Тарасенко Н. Ю., Штуккенберга Ю. М. Медгиз, 1959.
561. Свентицкий Н. С. Визуальные методы эмиссионного спектрального анализа. М., Физматгиз, 1961.
562. Сейфер Г. Б., Тананаев И. В. Ж. неорганической химии, 8, 63 (1963).
563. Секерский С., Котлинская Б. Атомная энергия, 7, 160 (1959).
564. Семененко К. А., Тарасевич Н. И. Ж. аналит. химии, 18, 88 (1963).
565. Семенов Е. И. Труды Ин-та минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов АН СССР, вып. 1, 41 (1957).
566. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 2. Изд-во Томск. гос. ун-та, 1961.
567. Симанов Ю. П., Лапицкий А. В., Артамонова Е. П. Вестник МГУ. Серия физ. мат. и естеств. наук, № 9, 109 (1954).
568. Синякова С. И. Современные методы анализа редких элементов. (Материалы к I Междуведомственному совещанию по геологии, минералогии и геохимии редких элементов, 1956 г.). М., Изд-во АН СССР, 1956.

569. Скрижинская В. И. Бюлл. ВИМС, № 12 (236), 17 (1962).
570. Складенко С. И., Иоффе В. М., Буров В. М., Солинская З. М. Сб. научных трудов Гиредмета, 1, 733 (1959).
571. Слепнев Ю. С. Геохимия, № 5, 408 (1957).
572. Смирнов Л. Ниобий и тантал.— Сб. «Анализ минерального сырья». Л., ЦНИГРИ, 1936.
573. Смирнова В. И., Ормонт Б. Ф. Ж. аналит. химии, 9, 359 (1954).
574. Соловьев С. И. Автореферат кандидатской диссертации. Свердловск, Уральск. политехн. ин-т, 1958.
575. Соловьев С. И., Крылов Е. И. Ж. неорганической химии, 3, 2487 (1958).
576. Соловьев С. И., Крылов Е. И., Дегтярев В. Ф. Ж. общ. химии, 25, 639 (1955).
577. Соловьев С. И., Крылов Е. И., Кононова Л. П. Ж. неорганической химии, 1, 660 (1956).
578. Солодовник С. М., Русанов А. К., Кондрашина А. И. Ж. аналит. химии, 12, 372 (1957).
579. Сонгина О. А. Редкие металлы. М., изд-во «Металлургия», 1964.
580. Спицын Викт. И., Каштанов Л. ЖРФХО, 62, 295 (1930).
581. Спицын Викт. И., Каштанов Л. Z. anorg. Chem., 182, 207 (1929).
582. Спицын Викт. И., Лапицкий А. В. Ж. прикл. химии, 15, 194 (1942).
583. Спицын Викт. И., Лапицкий А. В. Ж. прикл. химии, 1, 117 (1956).
584. Спицын Викт. И., Лапицкий А. В. Ж. неорганической химии, 1, 1771 (1956).
585. Спицын Викт. И., Лапицкий А. В. Сборник статей по общей химии, т. 1. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 37.
586. Спицын Викт. И., Лапицкий А. В., Аистова Р. И., Нишанов Д., Пчелкин В. А. Докл. АН СССР, 118, 107 (1958).
587. Спицын Викт. И., Преображенский Н. А. Ж. общ. химии, 10, 655, 785 (1940).
588. Спицын Викт. И., Шаврова Н. Н. Ж. общ. химии, 26, 1258, 1262 (1956).
589. Старик И. Е., Ратнер А. П., Скульский И. А., Гаврилов К. А. Ж. неорганической химии, 2, 1175 (1957).
590. Старик И. Е., Скульский И. А., Радиохимия, 1, 77 (1959).
591. Степанов И. С. Редкие металлы (материалы новейшей техники). М., ЦИИИ, 1956, стр. 47.
592. Стил Б. Р., Гелдарт Д. Сб. «Извлечение и очистка редких металлов». Под ред. О. П. Колчина. М., Атомиздат, 1960, стр. 351.
593. Стромберг А. Г., Рейнус Л. М. Ж. физ. химии, 20, 693 (1946).
594. Стромберг А. Г., Рейнус Л. М. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 2 (5), 34 (1949).
595. Субботина Е. А., Чижигов Д. М., Альтшулер О. В. Разделение близких по свойствам редких металлов. М., Metallurgizdat, 1962, стр. 98.
596. Судариков Б. Н., Бусаров Ю. П. Ж. неорганической химии, 2, 702 (1957).
597. Судзуки Сигетака. (РЖХим, 1962, 10Д79) Japan Analyst, 10, 728 (1961).
598. Сухенко К. А., Богданова В. В. Зав. лаб., 12, 253 (1946).
599. Сырокомский В. С., Клименко Н. Г. Сб. «Научно-исследовательские работы химических ин-тов и лабораторий АН СССР». М., Изд-во АН СССР, 1940, стр. 176.
600. Ся Шен-лань. Хуасюн шицзе, Нуахуе Шихие, 13, 110 (1958).
601. Тада, Натасэ. (РЖХим, 1956, 51135) J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sect., 74, 787 (1953).
602. Тананаев И. В., Савченко Г. С. Сб. «Научно-исследовательские работы ин-тов и лабораторий АН СССР». М., Изд-во АН СССР, 1940, стр. 50.
603. Тананаев И. В., Сейфер Г. Б. Докл. АН СССР, 144, 1314 (1962).

604. Тарасевич Н. И., Железнова А. А., Семененко К. А. Вестник МГУ, Серия матем., мех., астрон., физ., хим., № 1, 156 (1957).
605. Тарасевич Н. И., Козырева Г. В. Вестник МГУ. Серия матем., мех., астрон., физ., хим., № 3, 185 (1959).
606. Тарасевич Н. И., Мосели Мехамед. Зав. лаб., 30, 1409 (1964).
607. Тарасевич Н. И., Семененко К. А. Ж. аналит. химии, 14, 705 (1959).
608. Тарасевич Н. И., Семененко К. А., Мелехина Н. Ф. Вестник МГУ. Серия II, хим., № 2, 64 (1960).
609. Тарасевич Н. И., Семененко К. А., Семененко К. Н. Вестник МГУ. Серия II, хим., № 3, 37 (1960).
610. Тарасевич Н. И., Семененко К. А., Семененко К. Н. Научные доклады высшей школы. Химия и хим. технология, № 4, 700 (1958).
611. Тарасевич Н. И., Тронева В. В. Вестник МГУ. Серия II, хим., № 4, 52 (1962).
612. Тарасевич Н. И., Хлыстова А. Д. Вестник МГУ. Серия матем., мех., астрон., физ., хим., № 1, 215 (1958).
613. Тарасевич Н. И., Шувалова Л. В. Сб. «Методы анализа редких и цветных металлов». М., Изд-во МГУ, 1956, стр. 63.
614. Технические требования на особо чистые вещества для полупроводниковой техники, вып. 1. М., ГНТК при Совете Министров СССР, 1959.
615. Технические требования на особо чистые вещества для полупроводниковой техники, вып. 2. М., ГНТК при Совете Министров СССР, 1960.
616. Техническая инструкция на ниобий металлургический. М., Гиредмет, 1959.
617. Техническая инструкция на определение соотношения тантала и ниобия в смеси их пентоксидов. М., Гиредмет, 1958.
618. Топалов Л. И., Шаевич А. Б., Шубина С. Б. Спектральный анализ ферросплавов. Свердловск, Металлургиздат, 1962.
619. Трам Р. С. Информация II (22). М., Гиредмет, 1962.
620. Трам Р. С., Певзнер К. С. Зав. лаб., 22, 1025 (1956).
621. Трам Р. С., Певзнер К. С. Зав. лаб., 30, 20 (1964).
622. Трам Р. С., Певзнер К. С. Научные труды Гиредмета, 10, 302 (1963).
623. Трацевидкая Б. Я., Трусова В. Г., Чижиков Д. М., Корсунская В. М. Труды Ин-та металлургии АН СССР, вып. 2, 87 (1957).
624. Тредвелл Ф. П., Голл В. Т. Качественный анализ. М., Госхимиздат, 1946, стр. 636.
625. Троицкий К. В. Ж. аналит. химии, 12, 349 (1957).
626. Троицкий К. В. Сб. «Применение меченых атомов в аналитической химии». М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 148.
627. Туровцева З. М., Кунин Л. Л. Анализ газов в металлах. М., Изд-во АН СССР, 1959.
628. Туровцева З. М., Литвинова Н. Ф. Доклад на II Женевской конференции по мирному использованию атомной энергии. М., Изд-во АН СССР, 1959.
629. Тютин Н. А., Алесковский В. Б., Миллер А. Д. Труды Ленинградск. технологич. ин-та, вып. 48, 101 (1958).
630. Уразов Г. Г., Морозов И. С., Максимкова Т. А. Ж. прикл. химии, 13, 1760 (1940).
631. Уразов Г. Г., Морозов И. С., Шманцарь М. П. Ж. прикл. химии, 10, 6 (1937).
632. Ушакова А. М. Ж. аналит. химии, 18, 79 (1963).
633. Файнберг С. Ю., Зайчикова Л. Б., Пац Р. Г. Сб. «Обогащение и металлургия цветных металлов». М., Металлургиздат, 1953, стр. 159.
634. Файнберг С. Ю., Филиппова Н. А. Анализ руд цветных металлов. М., Металлургиздат, 1963.
635. Федоров А. А. Зав. лаб., 8, 867 (1939).

- 635а. Федоров А. А. Изв. АН СССР. Серия физ., 4, 206 (1940).
636. Ферсман А. Е. Геохимия, т. 4. М., Госхимиздат, 1939.
637. Ферьянчич Ф. А. Труды ЦНИГРИ, вып. 23, 125 (1957).
638. Ферьянчич Ф. А. Труды ЦНИГРИ, вып. 39, 72 (1960).
639. Филимонов Л. Н., Эссен А. И., Захарова З. А. Зав. лаб., 23, 1313 (1957).
640. Филянд М. А., Семенова Е. И. Свойства редких элементов. Справочник. М., Металлургиздат, 1953.
641. Флетчер Дж. М. Извлечение и очистка редких металлов. М., Атомиздат, 1960, стр. 22.
642. Фраткин З. Г. Зав. лаб., 30, 170 (1964).
643. Фридман И. Д., Юрина И. Н. Ж. прикл. химии, 32, 1914 (1959).
644. Хадеев В. А., Базарбаев А. Т. Узб. хим. ж., № 5, 38 (1960)
645. Хань Си-и. Кандидатская диссертация. М., МГУ, 1963.
646. Харламов И. П., Яковлев П. Я., Лыкова М. И. Зав. лаб., 24, 928 (1958).
647. Харламов И. П., Яковлев П. Я., Лыкова М. И. Зав. лаб., 25, 786 (1960).
648. Хаситани Хироси. (РЖХим, 1963, 7Г126) J. Atomic. Energy Soc. Japan, 4, 5, 287 (1962).
649. Хевеши Г., Александер Е., Вюртслан К. Основные идеи геохимии, вып. 2. Л., 1935.
650. Хирано Сидзо, Огахара Иити. (РЖХим, 1963, 13Г133). Annual Rept. Engng. Res. Inst. Fac. Engng; Univ. Tokyo, 20, 2, 11 (1962).
651. Хлопин В. Г., Герлинг Э. К. Ж. общ. химии, 6, 1701 (1936).
652. Хохлов В. В., Протопопов В. Н., Денисенко Л. И., Смирнова Е. Я., Тимонина З. Г. Изв. АН СССР. Серия физ., 19, 115 (1955).
653. Сб. «Хроматография на бумаге». Под ред. И. М. Хайхе и К. Мацека. М., ИЛ 1962, стр. 712.
654. Церковницкая И. А., Боровая Н. С. Уч. зап. ЛГУ, вып. 19, № 297, 96 (1960).
655. Цзэ Юнь-сян. Кандидатская диссертация. М., МГУ, 1960.
656. Цзян Цу-чен, Чен Вуай-син. (РЖХим, 1960, 80787) Wihai dxue ziran kexue хуебао, № 2, 42 (1960).
657. Цывина Б. С., Огарева М. Б. Зав. лаб., 28, 917 (1962).
658. Цывина Б. С., Огарева М. Б., Плющикова С. И. Научные труды Гиредмета, 10, 286 (1963).
659. Частихина В. И. Кандидатская диссертация. М., Ин-т геол. наук АН СССР, 1956.
660. Черепнев А. Проблемы хлорирования в области редких и рассеянных элементов. М., Металлургиздат, 1940.
661. Черник Г. П. ЖРФХО, 61, 761 (1929).
662. Черников Ю. А., Владимирова В. М. Зав. лаб., 26, 1207 (1960).
663. Черников Ю. А., Владимирова В. М. Научные труды Гиредмета, 3, 69 (1961).
664. Черников Ю. А., Горюшина В. Г. Зав. лаб., 11, 875 (1945).
665. Черников Ю. А., Горюшина В. Г. Зав. лаб., 12, 517 (1946).
666. Черников Ю. А., Добкина Б. М. Зав. лаб., 15, 1143 (1949).
667. Черников Ю. А., Добкина Б. М. Научные труды Гиредмета, 3, 79 (1961).
668. Черников Ю. А., Добкина Б. М., Трам Р. С., Певзнер К. С. Сб. «Химические, физико-химические и спектральные методы исследования руд редких и рассеянных элементов». М., Госгеолтехиздат, 1961, стр. 108.
669. Черников Ю. А., Карсаевская М. П. Z. anal. Chem., 98, 97 (1934).
670. Черников Ю. А., Карсаевская М. П. Z. anal. Chem., 99, 398 (1934).

671. Чернихов Ю. А., Огарева М. Б. Научные труды Гиредмета, 10, 295 (1963).
672. Чернихов Ю. А., Трамм Р. С., Певзнер К. С. Зав. лаб., 22, 637 (1956).
673. Чернихов Ю. А., Трамм Р. С., Певзнер К. С. Зав. лаб., 25, 398 (1959).
674. Чернихов Ю. А., Трамм Р. С., Певзнер К. С. Сб. научных трудов Гиредмета, т. 2, 22 (1959).
675. Чернихов Ю. А., Трамм Р. С., Певзнер К. С. Сб. научных трудов Гиредмета, т. 3, 119 (1959).
676. Чернихов Ю. А., Трамм Р. С., Певзнер К. С. Научные труды Гиредмета, т. 3, 63 (1961).
677. Чернихов Ю. А., Трамм Р. С., Певзнер К. С. Научные труды Гиредмета, т. 3, 110 (1961).
678. Чернихов Ю. А., Успенская Т. А. Докл. АН СССР, 28, 802 (1940).
679. Чернихов Ю. А., Успенская Т. А. Зав. лаб., 6, 894 (1937).
680. Чернихов Ю. А., Успенская Т. А. Научно-технический отчет по теме № 83. М., Гиредмет, 1963.
681. Чернобров С. М., Колонина Н. П. Сб. «Хроматография, ее теория и применение». М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 214.
682. Чижиков Д. М., Гринько А. М. Докл. АН СССР, 122, 278 (1958).
683. Чижиков Д. М., Гринько А. М. Ж. неорган. химии, 4, 979 (1959).
684. Чижиков Д. М., Рабинович Б. Н. Ж. неорган. химии, 2, 2513 (1957).
685. Чуенко Л. И. Информ. сб. Всес. научно-исслед. геол. ин-та, № 51, 113 (1961).
686. Шаевич А. Б., Калинин Я. М., Чабаненко Н. И., Перепелкина М. А. Зав. лаб., 24, 1478 (1958).
687. Шалпакова И. Р., Бортник Л. С. Сб. трудов Всесоюзного горно-металлургического ин-та цветных металлов, № 5, 185 (1959).
688. Шао Пинь-си. Кандидатская диссертация. М., МГУ, 1963.
689. Шапиро М. А. Ж. прикл. химии, 11, 1028 (1938).
690. Шарова А. К., Штин А. П. Изв. Сибирск. отд. АН СССР, № 9, 40 (1959).
691. Швейкин Г. П. Труды Ин-та химии Уральск. филиала АН СССР, вып. 2, 51 (1958).
692. Шеллер В. Р., Поуэлл А. Р. Анализ минералов и руд, содержащих редкие элементы. Л., Химтеоретиздат, 1928.
693. Шеллер В. Р., Поуэлл А. Р. Анализ минералов и руд редких элементов. М., Госгеолтехиздат, 1962.
694. Шергина В. П., Ключкин В. П., Друскина Л. С. Информ. сб. ВИТР, вып. 12, 96 (1958).
695. Шескольская А. Я. Ж. аналит. химии, 17, 327 (1962).
696. Шескольская А. Я. Ж. аналит. химии, 18, 782 (1963).
697. Шкаравский Ю. Ф. Ж. аналит. химии, 18, 196 (1963).
698. Шкаравский Ю. Ф. Укр. хим. ж., 28, 1114 (1962).
699. Штин А. П. Изв. Сибирск. отд. АН СССР, № 7, 29 (1958).
700. Штин А. П., Шарова А. К. Изв. Сибирск. отд. АН СССР, № 10, 87 (1959).
701. Штин А. П., Шарова А. К. Разделение близких по свойствам редких металлов. М., Metallurgizdat, 1962.
702. Шустова М. Б. Автореферат кандидатской диссертации. Одесса, Одесск. гос. ун-т, 1958.
703. Щербаков В. Г., Стегендо З. К. Бюлл. Ин-та металлокерам. и спец. сплавов АН УССР, № 6, 88 (1961).
704. Щербаков В. Г., Стегендо З. К. Зав. лаб., 26, 139 (1960).
705. Экспресс-информация Ин-та научной информации АН СССР. Серия «Цветная металлургия», раздел «Металлургия редких металлов», вып. 12, № 45-48 (1958).

706. Сб. «Экстракция в аналитической химии и радиохимии». Под ред. Ю. А. Золотова. М., ИЛ, 1961.
707. Эйнштейн Н. Я., Гинберг Г. П. Труды Ин-та геол. Арктики, вып. 119, 84 (1960).
708. Юй Жу-цинъ. (РЖХим, 1963, 13Г41) *Huaxue tongbao*, № 6, 343 (1962).
709. Яна Мотидзуки, Кадзияма Мисаки. (РЖХим, 1956, 39840). *Japan Analyst*, 4, 499 (1955).
710. Яцимирский К. Б. Хим. наука и промышл., 4, 186 (1959).
711. Яцимирский К. Б., Дробышева О. М., Ригин В. И. Ж. аналит. химии, 14, 60 (1959).
712. Ackermann G., Koch S. *Talanta*, 9, 1015 (1962).
713. Addink N. W. H. *Spectrochim. acta*, 5, 495, (1953).
- 713а. Addink N. W. H. *Spectrochim. acta*, 7, 45 (1955).
714. Adler N., Hiskey C. F. J. *Am Chem. Soc.*, 79, 1827 (1957).
715. Agrinier H. *Bull. Soc. franc. mineral. et cristallogr.*, 80, 275 (1957).
716. Ahrens L. H., Taylor S. R. *Spectrochem. Anal.*, Second edition. Addison—Wesley Publishing Company. London, 1961.
717. Ainscought J. B., Holt R. J. W., Trowse F. W. J. *Chem. Soc.*, 1957, 1034.
718. Alexander K. H., Fairbrother F. J. *Chem. Soc.*, 1949, 2472.
719. Alvares Gonzalez F., Roca Adell M., Fernandez Colli-ni R. *An. Real. Soc. espanola fis. y quim.*, B54, 278 (1958).
720. Аmano H., Нухон Кundsакy гаккаицу. *J. Japan, Inst. Metals*, 23, 222 (1959) (цит. по РЖХим, 1960, 56 762).
721. Аmano H. *Sci. Repts. Res. Insts. Tohoku Univ.*, A11, 4, 304 (1959) (цит. по РЖХим, 1960, 42 446).
722. Anderson K., Fleschman W. S. *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1381 (1950).
723. Andrews D. H., Fowler R. D., Williams M. S. *Phys. Rev.*, 76, 154 (1949).
724. Athavale V. T., Menon Mandhava V. P., Venkateswarlu Ch. *Analyst*, 85, 208 (1960).
725. Atkins D. H. F., Smales A. A. *Analyt. chim. acta*, 22, 462 (1960).
726. Atkinson R. H., Steigman J., Hiskey C. F. *Anal. Chem.*, 24, 477 (1952).
727. Aurivielins B. *Arkiv Kemi*, 3, 15 (1951).
728. Bacon A., Milner G. W. C. *Analyt. chim. acta*, 15, N 2, 129—40 (1956).
729. Bagshawe B., Elwell W. T. J. *Soc. Chem. Ind. (London)*, 66, 398 (1947).
730. Bailey N. H. S. *African Ind. Chemist*, 5, 235 (1951).
731. Bakes J. M., Gregory G. R., Jeffery P. G. *Analyt. chim. acta*, 27, 540 (1962).
732. Balchin L. A., Williams D. I. *Analyst*, 85, 503 (1960).
733. Balke C. W. *Ind. Eng. Chem.*, 21, 1002 (1929); 27, 1166 (1935).
734. Balke C. W. *J. Am. Chem. Soc.*, 32, 1127 (1910); 27, 1154 (1905).
735. Balke C. W. *Trans. Elektrochem. Soc.*, 85, 89 (1944).
736. Balke C. W., Smith E. F. J. *Am. Chem. Soc.*, 30, 1637 (1908).
737. Balke C. W., Smith E. F. J. *Am. Chem. Soc.*, 27, 1140 (1905).
738. Ball I. G. J. *Inst. Metals*, 84, 7, 239 (1955—1956).
739. Bandi W. R., Buyok E. G., Lewis L. L., Melnick L. M. *Anal. Chem.*, 33, 1275 (1961).
740. Banerjee K. K., Budke C. C., Miller F. D. *Anal. Chem.*, 31, 1836 (1959).
741. Baroneis W., Geidel W. *Reinstoffe Wissenschaft und Technik*. Berlin, 1963, S. 183.
742. Barr W. M. J. *Am. Chem. Soc.*, 30, 1669 (1908).
743. Baudin G., Blum P., Reynier G. *Publ. groupem. methodes Spectrogr.*, 1962, 355 (цит. по РЖХим, 1964, 3Г123).
744. Baudish O. *Chem. Ztg.*, 33, 1298 (1909).
745. Bayer L., Pietruc C. Z. *anorg. allg. Chem.*, 266, 140 (1951).

746. Beck G. *Mikrochim. acta*, **2**, 287 (1937).
747. Becker G., Roth W. Z. Physik, **A167**, 16 (1933).
748. Bedford H. J. *Am. Chem. Soc.*, **27**, 1216 (1905).
749. Behrens H. Z. anal. Chem., **30**, 162 (1891).
750. Belcher R., Ramakrishna T. V., West T. S. *Chem. Ind.*, N 13, 531 (1963).
751. Belchwr R., Ramakrishna T. V., West T. S. *Talanta*, **9**, 943 (1962).
752. Belcher R., Gibbons D., Sykes A. *Mikrochim. acta*, **40**, 76 (1952).
753. Belcher R., Ramakrishna T. V., West T. S. *Talanta*, **10**, 1013 (1963).
754. Belekar G. K., Athavale V. T. *Analyst*, **82**, 630 (1957).
755. Belekar G. K., Athavale V. T. *Proc. Indian Sci. Congr.*, 73 (1957).
756. Belohlavek O. *Hutnicke Listy*, **13**, 920 (1958).
757. Bergstresser K. S. *Anal. Chem.*, **31**, 1812 (1959).
758. Beydon J., Fisher C. *Analyt. chim. acta*, **8**, 538 (1953).
759. Bhattacharya H. J. *Indian Chem. Soc.*, **29**, 891 (1952).
760. Bhattacharya H. *Sci. a. Culture*, **16**, 69 (1950).
761. Biamish F. E., McBryde W. A. *Anal. Chem.*, **24**, 97 (1952).
762. Biltz W., Godner W. *Ber.*, **40**, 4963 (1907).
763. Biltz W., Voigt A. *Z. anorg. Chem.*, **120**, 71 (1922).
764. Birks L. C., Brooks E. J. *Anal. Chem.*, **22**, 1017 (1950).
765. Blanks S. V., Burke K. E., O'Laughlin J. W., Thompson J. A. *Anal. Chem.*, **29**, 995 (1957).
766. Blasius E., Czekay A. *Z. anal. Chem.*, **156**, 81 (1957).
767. Bleyheuft L. *Ind. Chem.*, **20**, 165 (1936).
768. Blomstrand C. W. *Lieb. Ann.*, **135**, 198 (1865).
769. Bode H. *Z. anal. Chem.*, **144**, 165 (1955).
770. Bogatski G. *Z. anal. Chem.*, **114**, 170 (1938).
771. Bolton W. *Z. Elektrochem.*, **11**, 45 (1905).
772. Boni A. L. *Anal. Chem.*, **32**, 599 (1960).
773. Booth E., Bryant F. J., Parker A. *Analyst*, **82**, 50 (1957).
774. Boudergues R. *Chem.*, **42**, 421 (1960).
775. Bowsen W. C. *Anal. Chem.*, **20**, 989 (1948).
776. Boyd F. T., Galan M. *Anal. Chem.*, **25**, 1568 (1953).
777. Brady E. L., Engelkemeir D. W. *Radiochemical Studies: The Fission Products*, vol. 3. Ed. by C. Coryell, N. Sugarman. N. Y. — Toronto — London, Macgraw — Hill book company, 1951, p. 1491.
778. Brandt K. *Arkiv Kemi mineral. geol.*, **17A**, 15, 8 (1943).
779. Brandt W. W., Mehrrens D. G. *Anal. Chem.*, **27**, 309 (1955).
780. Brauer G. *Naturwiss.*, **28**, 30 (1940).
781. Brauer G. *Z. anorg. allg. Chem.*, **238**, 45 (1941).
782. Brauer G., Lesser R. *Z. Metallkunde*, **49**, 622 (1958); **50**, 9, 487 (1959).
783. Breckpot R. *Spectrochim. acta*, **1**, 137 (1939).
784. Breckpot R., Creffier J. *Anal. Soc. Scient. Bruxelles*, **57**, 290 (1937).
785. Bricker C. E., Waterbury G. R. *Anal. Chem.*, **29**, 1093 (1957).
786. Brindley D. J. *Analyst*, **85**, 877 (1960).
787. Bristrom A., Hok B., Mason B. *Arkiv Kemi mineral. geol.*, **15B**, 8 (1941).
788. Britton H. T. S., Rolinson R. A. *J. Chem. Soc.*, **1933**, 419.
789. Broda E., Schonfeld T. *Handbuch der Mikrochemischen Methoden*. Bd. II. Verwendung der Radioaktivität in der Mikrochemie. Isotopverdünnungsmethoden. Wien, 1955, S. 142.
790. Brooks L. S., Hoidal L. K., Mc Kinley T. D. *Spectrochim. acta*, **3/4**, 292 (1959).
791. Brown L. H., Cole F. K. *Patent US 2943912* (1960).
792. Brubaker C., Young R. J. *Am. Chem. Soc.*, **73**, 4179 (1951).
793. Brunning K., Meier K., Wirtz H. *Metall und Erz.*, **36**, 551 (1939).
794. Bruninx E., Eeckhout J., Cillis J. *Analyt. chim. acta*, **14**, 74 (1956).

795. Bruninx E., Eeckhout J., Cillis J. *Mikrochim. acta*, 4-6, 689 (1956).
796. Bruninx E., Irving J. M. *Angew. Chem.*, 70, 77 (1958).
797. Bruninx E., Irving J. W. *Radioisotopes in Sci Res., Proc. Inter. Cont. UNESCO. Paris, 1957*, p. 50.
798. Buch G. H., Higgs D. C. *Analyst*, 80, 542 (1955).
799. Bukhs M. N., Hunce D. N. *Anal. Chem.*, 27, 116 (1955).
800. Buncak P. *Chem. prumyst*, 11, 634 (1961).
801. Bunney L., Ballou N., Pascual J., Foti S. *Anal. Chem.*, 31, 324 (1959).
802. Burgers W. G., Basart J. C. M. *Z. anorg. allg. Chem.*, 216, 223 (1934).
803. Burstall F. H., Swain P., Williams A. F., Wood G. A. *J. Chem. Soc.*, 1952, 1497.
804. Burstall F. H., Wells R. A. *Analyst*, 76, 396 (1951).
805. Burstall F. H., Williams A. F. *Analyst*, 77, 983 (1952).
806. Butement T. D. S., Poe A. J. *Phys. Mag.*, 46, 482 (1955).
807. Cabell M. J., Milner I. *Analyt. chim. acta*, 13, 258 (1955).
808. Cabell M. J., Milner I. *J. Appl. Chem.*, 5, 482 (1955).
809. Camboulives P. *Compt. rend.*, 150, 175, 221 (1910).
810. Camboulives P. *Zbl.*, 1, 989 (1910).
811. Campbell W. J., Carl H. F. *Anal. Chem.*, 26, 800 (1954).
812. Campbell W. J., Carl H. F. *Anal. Chem.*, 28, 960 (1956).
813. Carrier E., Guiter H. *Compt. rend.*, 216, 568 (1943).
- 813a. v. Cartner H. K. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geol. u. Paleont., Abt. a*, 61 (1939).
814. Carvalho Herculanô de, Rezio Amelia Legrand Moure M. *Ciencias*, 25, 459 (1960) (цит. по РЖХим, 1961, 4/Д25).
815. Carwen H. C. *Bull. Inst. Mining Met.*, N 600, 39 (1956).
816. Casey A. T., Maddock A. G. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, 10, 289 (1959).
817. Catoggio Jose A., Rogers L. B. *Talanta*, 8, 387 (1962).
818. Catoggio Jose A., Rogers L. B. *Talanta*, 9, 377 (1962).
819. Chaigneau M. *Compt. rend.*, 242, 263 (1956).
820. Chaigneau M. *Compt. rend.*, 244, 900 (1957).
821. Chaigneau M. *Compt. rend.*, 245, 1805 (1957).
822. Chaigneau M. *Compt. rend.*, 247, 300 (1958).
823. Chan Frank L. *Talanta*, 7, 253 (1961).
824. Chapin W. J. *Am. Chem. Soc.*, 32, 232 (1910).
825. Chapin W., Smith E. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 33, 1497 (1911).
826. Charlot G. *Dosages colorimetriques des elements mineraux. Paris, Masson et Cie*, 1961, 2 edition.
827. Charlot G. *Chim. analyt.*, 35, 51 (1953).
828. Charles R. G., Friesser H., Friedel R., Hilliard L. E., Jonston W. D. *Spectrochim. acta*, 8, 1 (1956).
- 828a. *Chem. Age*, 72, 1457 (1955); 73, 29 (1955).
829. Cheng K. L. *Anal. Chem.*, 30, 1941 (1958).
830. Cheng K. L., Goedish B. L. *Talanta*, 9, 987 (1962).
831. Clark H. C., Emelens H. J. *J. Chem. Soc.*, 1958, 190.
832. Cockbill M. H. *Analyst*, 87, 611 (1962).
833. Cole F. K., Brown L. H. *Ind. Eng. Chem.*, 51, 58 (1959).
834. Colin L. L. *J. Chem. Met. Mining. Soc. S. Africa*, 50, 314 (1950).
835. Corbett J. D., Scabaugh P. X. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 6, 207 (1958).
836. Corth R. *Anal. Chem.*, 34, 1607 (1962).
837. Coryell C. D., Sugarman N. *Radiochemical Studies. The Fission Products, Book 3*, 1529 (1951).
838. Cotter M. J. *Atomic and Nuclear Energy*, N 9, 339 (1957).
839. Cottul W., Mann L. *Nucleonics*, 12, 22 (1954).
840. Cowley A., Fairbrother F., Scott N. J. *J. Chem. Soc.*, 1958, 3133.
841. Cox F. G. *Welding and Metal Fabrication*, 24, 253 (1956).
842. Cozzi D., Vivarelli S. *Z. anorg. allg. Chem.*, 279, 165 (1955).

843. Cozzi D., Vivarelli S. *Ricerca Scient.*, **23**, 2244 (1953).  
 844. Cozzi D., Vivarelli S. *Z. Elektrochem.*, **57**, 406 (1953).  
 845. Cozzi D., Vivarelli S. *Z. Elektrochem.*, **58**, 177 (1954).  
 846. Cozzi D., Vivarelli S. *Z. anorg. Chem.*, **279**, 199 (1955).  
 847. Croall G. *Metallurgia*, **42**, 99 (1950).  
 848. Crouthamel C. E., Hjelte B. E., Johnson C. E. *Anal. Chem.*, **27**, 507 (1955).  
 849. Cunningham T. R. *J. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **5**, 305 (1933).  
 850. Cunningham T. R. *J. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **10**, 233 (1938).  
 851. Curwen H. C. *Bull. Inst. Mining Met.*, N 600, 39 (1956).  
 852. Cvjetcanin D. *JENEK Rept.*, № 57 (1958) (цит. по РЖХИМ, 1959, 26999).  
 853. Danes R., Hosta J. *Talanta*, **9**, 86 (1962).  
 854. Darnell J. R., Intenma L. F. *Technology of Columbium (Niobium)*. Ed. by Gonser B., Sherwood E. N. Y., Willy and Sons, 1958, p. 1.  
 855. Darr M., Scribner B. *Spectrochim. acta*, **2**, 107 (1956).  
 856. Das Gubta A. K., Dhar S. K. *J. Sci. Ind. Res.*, **B12**, 396 (1953).  
 857. Das Sankar M., Venkateswarlu Ch., Athavale V. T. *Analyst*, **81**, 239 (1956).  
 858. Dellaney J. C., Owen L. E. *Anal. Chem.*, **23**, 577 (1951).  
 859. Deville H. S. *Compt. rend.*, **66**, 183 (1868).  
 860. Dhar S. K. *Anal. Chim. acta*, **11**, 289 (1954).  
 861. Diamond R. M. *Phys. Rev.*, **95**, 410 (1954).  
 862. Dihlstrom K. *Z. anorg. allg. Chem.*, **239**, 57 (1938).  
 863. Diller H., Rex O. *Z. anal. Chem.*, **137**, 241 (1952).  
 864. Dinnin J. J. *Anal. Chem.*, **25**, 1803 (1953).  
 865. Doan U. M., Duval C. *Anal. chim. acta*, **6**, 135 (1951).  
 866. Doan U. M., Duval C. *Anal. chim. acta*, **6**, 81 (1952).  
 867. Drossbach P., Petrick P. *Z. Elektrochem.*, **61**, 410 (1957).  
 868. Duke J. F., Stawpert W. *Analyst*, **85**, 671 (1960).  
 869. Dular M., Kosta L. *Vestn. Slov. Kem. drustva*, **6**, 59 (1959).  
 870. Dunkan I. F., Thomas F. G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 376 (1957).  
 871. Dupraw W. A. *Anal. Chem.*, **27**, 309 (1955).  
 872. Eder A. *Arch. Eisenhüttenwesen*, **26**, 431 (1955).  
 872a. Edmister F. H., Albritton G. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 438 (1932).  
 873. Eeckhout J. *Anal. chim. acta*, **3**, 377 (1949).  
 874. Eckerberg A. G. *Ann. Chim. Phys.*, **43**, 276 (1802).  
 875. Euchholz G. G. *Nucleonics*, **10**, 12, 58 (1952).  
 876. Ellenburg J. V., Leddicotte G. W., Moore F. L. *Anal. Chem.*, **26**, 1045 (1954).  
 877. Ellenburg J. V., Owen L. E., Calkins V. P. *Nucl. Sci., Abs.*, **4**, 840 (1950).  
 878. Elson R. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4193 (1953).  
 879. Elving P. J., Olson C. E. *Anal. Chem.*, **28**, 338 (1956).  
 880. Elwell W. T., Wood D. F. *Anal. chim. acta*, **26**, 1 (1962).  
 881. Elwell W. T., Wood D. F. *Metal Ind.*, **97**, 67 (1960).  
 882. Elwell W. T., Wood D. F. *Metallurgia*, **65**, 308 (1962).  
 883. Erlich P., Ploger F., Pietzka G. *Z. anorg. allg. Chem.*, **282**, 19 (1955).  
 884. Fairbrother F., Frith W. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 3051.  
 885. Fairbrother F., Robinson D., Taylor J. B. *Chem. Co-ordinate Compaud (Sympos., Rome, 15th-21st. Sept., 1957)* (цит. по РЖХИМ, 1959, 63934).  
 886. Fairbrother F., Robinson D., Taylor J. B. *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2074.  
 887. Fairbrother F., Robinson D., Taylor J. B. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **8**, 296 (1958).  
 888. Fairbrother F., Taylor J. B. *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4946.  
 889. Faye G. H. *Chem. Canada*, **10**, 90, 92, 94, 96 (1958).

890. Faye G. H., Inman W. R. *Canad. Min. Met. Bull.*, **50**, 609 (1957).
891. Featheringham G. A., Lentz C. F., Jacobs R. M. *US Atomic Energie Comm. Rep. WADD CTA (GLA)*, 631, August (1958).
892. Feldman C. *Anal. Chem.*, **21**, 1211, 1041 (1949).
893. Ferret D. J., Milner G. W. C. *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1188.
894. Ferret D. J., Milner G. W. C. *Nature*, **175**, 477 (1955).
895. Fischer C. *Anal. chim. acta*, **8**, 538 (1953).
896. Flaschka H., Lassner E. *Mikrochim. acta*, № 4—6, 778 (1956).
897. Fletcher J. M., Morris D. F. C., Wain A. G. *Bull. Inst. Mining Met.*, N 597, 487 (1956).
898. Fornefeld E. M., Banks C. V. *Analytical Chemistry of the Manhattan Project*. N. Y., 1950, p. 466.
899. Fornwalt D. E., Healy M. K. *Appl. Spectroscopy*, **13** (2), 38 (1959).
900. Fowles G. W. A., Pollard F. H. *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4938.
901. Fowles G. W. A., Pleass C. M. *J. Chem. Soc.*, **1957**, 2078.
902. Freiser H., Morrison G. *Ann. Rev. Nucl. Sci.*, **9**, 227 (1959).
903. Fresenius W., Jander G. *Handbuch der analytischen Chemie*. Teil 3, Bd. 5b, Bearb. G. J. Kolmeshate. Berlin — Cöttingen — Heidelberg, 1957.
904. Freund H., Levitt A. E. *Anal. Chem.*, **23**, 1813 (1951).
905. Friedrich V. *Hutnicke Listy*, **12**, 549 (1957).
906. Friedrich E., Sittig L. *Z. anorg. Chem.*, **143**, 307 (1925); **144**, 169 (1925).
907. Frietz J., Jonson J. *Anal. Chem.*, **27**, 1653 (1955).
908. Frommes M. *Z. anal. Chem.*, **99**, 205 (1934).
909. Fucke H., Daublander J. *Forschungsber. Krupp*, **2**, 174 (1939).
910. Funk H. *Angew. Chem.*, **49**, 542 (1936).
911. Funk H., Niederlander K. *Ber.*, **1928**, 1385.
912. Furman N. H., Masor W. B., Pekola J. S. *Anal. Chem.*, **21**, 1325 (1949).
913. Galmiche P. *Ann. Chim.*, **3**, 12, 243 (1948).
914. Cardner D. *Patent US 2516883* (1950) (цит. по С. А., **1951**, 528-h, i).
915. Gastinger E. *Z. anorg. allg. Chem.*, **275**, 331 (1954).
916. Geld I., Carroll L. *Anal. Chem.*, **21**, 1098 (1949).
917. Gerhard G. *Lab. Praxis*, **8**, 79 (1956).
918. Gerlach W. *Metallwirtschaft*, **17**, 1217 (1936).
919. Gerlach W., Riedl E. *Z. anorg. Chem.*, **221**, 103 (1935).
920. Gibbons D., Simpson H. *Pure Appl. Chem.*, **1**, 135 (1960).
921. Gibbs O. W. *Am. J. Sci.*, **37**, 357 (1864).
922. Giles W. E. *Chem. News*, **95**, 37 (1907).
923. Giles W. E. *Chem. News*, **99**, 1 (1909).
924. Gillis J. J. *Verhandel Koninkl. Vlaamsche Acad. Wetenschappen Belg.*, **6**, 11 (1944).
925. Gillis J. J., Eeckhout J. *Anal. chim. acta*, **1**, 347 (1947).
926. Gillis J. J., Eeckhout J., Poma K. *Verhandel Koninkl.*, **6**, 5, 10 (1944).
927. Gillis J. J., Hoste J., Cornand P., Speecke A. *Meded. Vlaamse chem. Verenig.*, **15**, 63 (1953).
928. Glemser O., Backmann A. *Z. anal. Chem.*, **172**, 105 (1960).
929. Glendenin L. E., Gust H. *Radiochemical Studies (NNES)*, Div IV, **B3**, 1529 (1952).
930. Gleu K., Schwab R. *Angew. Chem.*, **62A**, 320 (1950).
931. Goetzl C. G. *Treatise on powder Metallurgy*, **1950**, 242.
932. Goke G. *Lab. Praxis*, **8**, 79 (1956).
933. Goleb J. A. *Anal. Chem.*, **28**, 965 (1956).
934. Golibersuch E. W., Joung R. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2402 (1949).
935. Gonser B. M., Scherwood E. *Thn. «Technology of Columbium»*. N. Y., Wiley and Sons, 1958.

936. Gordon N. E., Ralph J. R., Jacobs R. M., Rickel M. C. *Anal. Chem.*, **25**, 1031 (1953).
937. Goren S. *Israel Atomic Energy Commis. (Repts)*, N 685, 77 (1961).
938. Goto H., Kakita V. *Sci. Repts. Res. Insts. Tohoku Univ., Ser. A*, **2**, 249 (1950).
939. Goto H., Kakita V. *Sci. Repts. Res. Insts. Tohoku Univ.*, **11A**, № 1 (1959).
940. Gonn F. K. *Phys. Rev.*, **93**, 471 (1954).
941. Gracias C. E. *Technica*, **31**, 433 (1957).
942. Granger C. O. *Analyst*, **83**, 609 (1958).
943. Greenberg P. *Anal. Chem.*, **29**, 896 (1957).
944. Grimaldi F. S. *Anal. Chem.*, **32**, 119 (1960).
945. Grimaldi F. S., Schnepfe M. M. *Anal. Chem.*, **30**, 2046 (1958).
946. Grimaldi F. S., Schnepfe M. M. *Anal. Chem.*, **31**, 1270 (1959).
947. Grossfuss E. *Neue Hütte*, **3**, 753 (1958).
948. Grossfuss E. *Neue Hütte*, **6**, 181 (1961).
949. Grube G., Grube H. Z. *Elektrochem.*, **44**, 771 (1938).
950. Grube G., Kubaschewckij O., Zwiauer K. Z. *Elektrochem.*, **45**, 885 (1939).
951. Grube G., Kubaschewckij O., Zwiauer K. Z. *Elektrochem.*, **46**, 248 (1940).
952. Guedes de Carvalho R. A. *Anal. Chem.*, **30**, 1124 (1958).
953. Gugon I. C., Wallaca G. W., Mellon M. G. *Anal. Chem.*, **34**, 640 (1962).
954. Gulbransen E. A., Andrew K. F. I. *Electrochem. Soc.*, **96**, 364 (1949).
955. Gullstrom D. L., Mellon H. G. *Anal. Chem.*, **25**, 1809 (1953).
956. Gutman V. Z. *anorg. allg. Chem.*, **254**, 151 (1931).
957. Gutmann V., Tettenbergern H. *Monatsh. Chem.*, **87**, 769 (1956).
958. Hagiwara H. J. *Chem. Soc. Japan, Pure chem. Sect.*, **69**, 129 (1948).
959. Hague J. L., Machlan L. A. J. *Res. Nat. Bur. Standards*, **62**, 11 (1959).
960. Hague J. L., Machlan L. A. J. *Res. Nat. Bur. Standards*, **62**, 53 (1959).
961. Hague J. L., Brown E. D., Bright H. A. J. *Res. Nat. Bur. Standards*, **53**, 261 (1954).
962. Hahn R. B. J. *Am. Chem. Soc.*, **73**, 5091 (1951).
963. Hahn R. B., Burros C. L. *Anal. Chem.*, **23**, 1713 (1951).
964. Hahn R., Putter K. Z. *anorg. Chem.*, **127**, 153 (1923).
965. Haider S. Z. *Anal. chim. acta*, **24**, 250 (1961).
966. Haissinsky M. *Comitee intern. thermodynam. et cinet. electrochim. Compt. rend. reunion*, **1951**, 222.
- 966a. Haissinsky H., Boky R. *Bull. Soc. Chim. France*, N 9-10, 827 (1950).
967. Haissinsky M., Vang Jeng-Tsong. *Anal. chim. acta*, **4**, 328 (1950).
968. Hakawalt I., Rinn H., Frevel L. *Ind. Eng. Chem.*, **10**, 458 (1938).
969. Hakkila E. A., Waterbury G. R. *Talanta*, **6**, 46 (1960).
970. Hall R. D. I. *Am. Chem. Soc.*, **26**, 237, 1235, 1242 (1904).
971. Hall R. D. J. *Am. Chem. Soc.*, **26**, 1247 (1904).
972. Hall R. D., Smith E. F. J. *Am. Chem. Soc.*, **27**, 1389 (1905).
973. Hall R. D., Smith E. F. *Por. Amer. Philos. Soc.*, **44**, 151, 176 (1905).
974. Halverson G., Shtasel A. *Anal. Chem.*, **33**, 1627 (1961).
975. Hampel C. A. (Editor). *Rare Metals Handbook*, Reinhold. N. Y., publishing Corp., 1954, p. 394.
976. Hampl V., Dufek V. *Hutnicke Listy*, **15**, 300 (1960).
977. Hampson B. L. *Analyst*, **88**, 529 (1963).
978. Hansen W. R., Mallet M. W. *Anal. Chem.*, **29**, 1868 (1957).
979. Hardy G. L., Scargill Q. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 322 (1959).

980. Hardy G. F., Hulm J. K. *Phys. Rev.*, **93**, 1004 (1954).
981. Hartner W. B., McDuffie B. N., Freiser H. *Anal. Chem.*, **30**, 42A (1958).
982. Hartner W. B., McDuffie B. N., Freiser H. Paper at Pittsburg Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy. March, 1958.
983. Harvey C. O., Murray K. L. H. *Analyst*, **83**, 136 (1958).
984. Hastings J., McClarity T. A. *Anal. Chem.*, **26**, 683 (1954).
985. Hastings J., McClarity T. A., Broderick E. J. *Anal. Chem.*, **26**, 379 (1954).
986. Hatchett C. *Philos. Trans.*, **92**, 49 (1802).
987. Hatchett C. *Crells. Ann.*, **1**, 197 (1802).
988. Hauser O., Finckh. *Ber.*, **43**, 2270 (1909).
989. Hauser O. *Z. anorg. Chem.*, **60**, 231 (1908).
990. Hauser O., Herzfeld H. *Z. anorg. chem.*, **72**, 323 (1911).
991. Hauser O., Lewite A. *Ber.*, **45**, 280 (1912).
992. Hauser O., Lewite A. *Z. angew. Chem.*, **25**, 100 (1912).
993. Hayashi S. *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **70**, 376 (1949).
994. Hayashi S. *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **71**, 17 (1950).
995. Hayashi S., Katsura T. *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **70**, 435 (1949).
996. Hägg G. *Z. phys. Chem.*, **B12**, 46 (1931).
997. Hayek E., Hinterauer A. *Mh. Chem.*, **82**, 205 (1951).
998. Headridge J. B., Duxon E. J. *Analyst*, **87**, 32 (1962).
999. Headridge J. B., Taylor M. S. *Analyst*, **87**, 43 (1962).
1000. Hein R. E. *Trans. Kansas Acad. Sci.*, **60**, 32 (1957) (цит. по РЖХим, 1958, 39332).
1001. Herman P. *Spectrochim. acta*, **3**, 389 (1948).
1002. Herman P., Gastellier S. *Bull. Soc. Geol. Congo Belgei et R. U.*, **2**, 73 (1946).
1003. Herrmann H. *ind. Chim., Belge*, **23**, 123 (1958).
1004. Heskler E. *Verteilungsverfahren im Laboratorium. Monographien zu Angewandte Chemie u. Chemieingenieur—technik*, N 67 (1955).
1005. Heyne G. *Z. anal. Chem.*, **44**, 237 (1931).
1006. Hibbits J. O., Obertheintl L. R., Kallmann S. *Talanta*, **8**, 209 (1961).
1007. Hicks W. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **33**, 1942 (1911).
1008. Hicks W. B., Gilbert R. S. *Anal. Chem.*, **26**, 1205 (1954).
1009. Higbie K. B. *Eng. Min. J.*, **158**, 105 (1957).
1010. Hilliard J. W. Patent US 2482850 (1949) (цит. по С. А., 1950, 490d).
1011. Hiskey C. F. *Anal. Chem.*, **21**, 1440 (1949).
1012. Hiskey C. F., Batik A. L. *Anal. Chem.*, **25**, 823 (1953).
1013. Hoard J. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1252 (1939).
1014. Hobart E. W., Hurley E. P. *Anal. chim. acta*, **27**, 144 (1962).
1015. Holdt G., Schafer H. *Z. anal. Chem.*, **146**, 4, (1955).
1016. Hollingshead R. G. W. *Oxine and its Derivatives*, vol. 2. London, 1954, p. 436.
1017. Holmguist P. J. *Bull. geol. Inst. Upsala*, **3**, 181 (1896).
1018. Holmguist P. J. *Bull. Geol. Inst. Upsala*, **3**, 205 (1896).
1019. Holmguist P. J. *Z. anorg. Chem.*, **18**, 84 (1898).
1020. Holzmuller W. *Z. anal. Chem.*, **115**, 81 (1938).
1021. Honigschmidt O., Schlee R. *Z. anorg. allg. Chem.*, **221**, 129 (1934).
1022. Honigschmidt O., Wintersberger K. W. *Z. anorg. allg. Chem.*, **219**, 161 (1934).
1023. Honigschmidt O., Wintersberger K. *Z. anorg. allg. Chem.*, **225**, 64 (1935).
1024. Hopfner L. *Lab.-Prax.*, **13**, N 7—12 (1961).
1025. Houser O. *Z. anorg. allg. Chem.*, **60**, 237, 239 (1908).

1026. Huckel W. Structural Chemistry of inorgan. Compounds. N. Y., 1950, p. 850.
1027. Huffman E. H., Iddings G. M. J. Am. Chem. Soc., 74, 4714 (1952).
1028. Huffman E. H., Iddings G. M., Lilly R. C. J. Am. Chem. Soc., 73, 4474 (1951).
1029. Humphrey C. Z. J. Am. Chem. Soc., 76, 978 (1954).
1030. Hunt E. C., Wells R. A. Analyst, 79, 357 (1954).
1031. Hunt E. C., Wells R. A. Analyst, 79, 345 (1954).
1032. Huffman E. H., Lilly R. C. J. Am. Chem. Soc., 73, 2909 (1951).
1033. Huttig G., König A. Z. anorg. Chem., 193, 93 (1932).
1034. Ikenberry L., Martin J. L., Boyer W. J. Anal. Chem., 25, 1340 (1953).
1035. Intema R., Vancey R. Trans. Electrochem. Soc., 91, 485 (1947).
1036. Jaboulay B. E. Chim. analyt., 37, 198 (1955).
1037. Jaboulay B. E. Chim. analyt., 40, 388 (1958).
1038. Jaboulay B. E. Rev. Metallurgie, 45, 343 (1948).
1039. Jaboulay B. E. Rev. Metall., 48, 50 (1951).
1040. Janauer G. E., Korkisch J. Anal. chim. acta, 24, 270 (1961).
1041. Jander G. Z. angew. Chem., 41, 201 (1928).
1042. Jander G., Ertel D. J. Inorg. Nucl. Chem., 3, 152 (1956).
1043. Jander G., Ertel D. J. Inorg. Nucl. Chem., 14, 77 (1960).
1044. Jander W., Frey H. Z. anorg. allg. Chem., 196, 321 (1931).
1045. Jander G., Schulz H. Z. anorg. allg. Chem., 144, 225 (1925).
1046. Jellinek K., Rudat A. Z. anorg. allg. Chem., 155, 73 (1926).
1047. Joffe L., Lustus K. J. Chem. Soc., 1949, 341.
1048. John W. E. Chem. News, 100, 154 (1909).
1049. Joly A. Bull. Soc. Chim. France, 121, 25, 506 (1876).
1050. Joly A. Ann. Sci. l'Ecole norm., 6, 2, 25 (1877).
1051. Joly A. Compt. rend., 81, 267 (1875).
1052. Johnson C. M. Iron Age, 157, 66 (1946).
1053. Jonstone S. J. Minerals for the chemical and applid Industrial. N. Y., 1954, p. 508.
1054. Jordan K., Picard K. Techn. Mitt. Krupp, 15, 203 (1957).
1055. Kakita Lachiyo, Goto Hidehiro. Anal. Chem., 34, 618 (1962).
1056. Kallmann S., Oberthin H., Liu R. Anal. Chem., 34, 609 (1962).
1057. Kamin G. J., O'Laughein J. W., Banks C. V. Analyt. Chem., 35, 1053 (1963).
1058. Kanzelmeyer J. H., Freund H. Anal. Chem., 25, 1807 (1953).
1059. Kanzelmeyer J. H., Rayan J., Freund H. J. Am. Chem. Soc., 78, 3020 (1956).
1060. Kassner J. L., Garsia-Porrata A., Grove E. L. Analyt. Chem., 27, 492 (1955).
1061. Kawahata M., Mochizuki H., Kajiyahata R. Japan Analyst, 8, 25 (1959).
1062. Kennedy J. H. Anal. Chem., 33, 943 (1961).
1063. Kiba T., Ikeda T. J. Chem. Soc. Japan, 60, 1911 (1939); C. A., 34, 1585 (1940).
1064. Kiehl S. J., Fox R. L., Hardt H. B. J. Am. Chem. Soc., 59, 2395 (1937).
1065. Kiehl S. J., Hart D. J. Am. Chem. Soc., 50, 1608 (1928).
1066. Kirby R. E., Freiser H. Anal. Chem., 35, 122 (1963).
1067. Kirby R. E., Freiser H. J. Phys. Chem., 65, 191 (1961).
1068. Kirk R., Othmer D. Encyclopedia of Chemical Technology, 4, 314 (1949); 13, 600 (1954).
1069. Kling H. P. Thn. «Technology of Columbium (Niobium)». N. Y., Wiley and Sons, 1958, p. 87.
1070. Klinger P., Koch W. Techn. Mitt. Krupp. Forschrengsberg, 2, 179 (1939).
1071. Klinger P., Koch W. Archiv f. Eisenhütten Wes., 13, 127 (1939).
1072. Klinger P., Stengel E., Wirtz H. Met. Erz, 38, 124 (1941).

1073. K l o p p W. D. S i m s C. T., J a f f e R. J. U. S. Atomic Energy Commission Publ. BMJ-1170, 1957.
1074. K n a p p e r I., G r a i g K., C h a n d l e e G. J. Am. Chem. Soc., **55**, 3945 (1933).
1075. K n o l l s. Atomic Power Laboratory (G. E.). Chart of the Nuclides, April, 1956.
1076. K n o p A. Ann., **159**, 56 (1871); Z. Krist., **12**, 610 (1887).
1077. K n o p A. Ber., 1347 (1887).
1078. K n o p A. Z. Krist., **1**, 284 (1887).
1079. K n o w l e s H. B., L u n d e e l G. E. F., J. Res. Nat. Bur. Standards, **42**, 405 (1949).
1080. K o c h O. G. Mikrochim. acta, N 3, 347, 402 (1958).
1081. K o c h O. G., D e d i c G. A. Chemist-Analyst, **46**, 88 (1957).
1082. K o e r n e r E. L., S m u t z M., W i l h e l m H. A. Chem. Eng. Progr., **54**, 63 (1958).
1083. K o h n A. Compt. rend., **236**, 1419 (1953).
1084. K o h n A. Chem. Ind., **71**, 69 (1954).
1085. K o l k A. J., S i b e r t M. E., S t e i n b e r g M. A. Thn. «Technology of Columbium (Niobium)». Ed. by Gonser B., Sherwood E. N. Y., Wiley and Sons, 1958.
1086. K o l m e s c h a t e v a n G. J. Handbuch der Analytischen Chemie, dritter Teil, E. V., b, 1957.
1087. K o n g r o W., J a h n R. Z. anorg. Chem., **210**, 329 (1933).
1088. K o s t a L., D u l a r M. Talanta, **8**, 265 (1961).
1089. K r a l S. Hutnicke Listy **14**, 807 (1959).
1090. K r a u s K. A., M o o r e G. E. J. Am. Chem. Soc., **71**, 3855 (1949).
1091. K r a u s K. A., M o o r e G. E. J. Am. Chem. Soc., **73**, 9, 13 (1951).
1092. K r i s h n a R a o B. S., S a r m a D. V. N., R a g h a v a R a o S. V. Z. anal. Chem., **160**, 351 (1958).
1093. K r i s h n a s w a m i K., S u r y a n a r a y a n a D. J. Ind. Inst. Sci., **18**, (A), 69, (1935); C. A., **29**, 7860 (1935).
1094. K v a l h e i m A., R u t l i n S., A a r n s a t h K. A. Tids. Kjemi. Bergvesen Met., **12**, 93 (1952).
1095. L a g e r g r e n S., M a g h e l i A. Acta chim. Scand., **6**, 444 (1952).
1096. L a n d i s F. P., P e p k o w i t z L. P. Anal. Chem., **27**, 141 (1955).
1097. L a n g m u i r D. B., M a l t e r L. Phys. Rev., **55**, 748 (1939).
1098. L a n g m u h r F. J. Tids. Kjemi. Bergvesen Met., **13**, 164 (1953).
1099. L a n g m u h r F. J., H o n g s l o T. Anal. chim. acta, **22**, 301 (1960).
1100. L a r s s o n A. Z. anorg. Chem., **12**, 188 (1896).
1101. L a s s n e r E., P u s c h e l R., S c h a r f R. Z. anal. Chem., **179**, 345 (1961).
1102. L a s s n e r E., S c h a r f R. Talanta, **7**, 12 (1960).
1103. L a s s n e r E., S c h a r f R. Z. anal. Chem., **160**, 21 (1958).
1104. L a s s n e r E., W e i s s e r H. Z. anal. Chem., **157**, 343 (1957).
1105. L a t i m e r W. The oxidation States of the Elements and their potentials in aqueous Solution. Prentice — Hall, N. Y., 1952, p. 265.
1106. L a u w - Z e c h a A. B. H., L o r d S. S., H u m e D. N. Anal. Chem., **24**, 1169 (1952).
1107. L e a f A. C. Talanta, **6**, 265 (1960).
1108. L e d d i c o t t e G. W., M o o r e P. L. J. Am. Chem. Soc., **74**, 1618 (1952).
1109. L e e K. S., P r o c e E. O., L a n d J. E. J. Am. Chem. Soc., **78**, 1325 (1956); Chem. Eng., **55**, 152 (1948).
1110. L e h e r V. J. Am. Chem. Soc., **43**, 29 (1921).
1111. L e v y A. Analyst, **26**, 64 (1901).
1112. L e v y A. Analyst, **40**, 204 (1915).
1113. L e v y A. Compt. rend., **103**, 1074 (1886).
1114. L i e b n a f s k y H. A. J. Am. Chem. Soc., **59**, 452 (1937).
1115. L i n d n e r K. Z. anorg. allg. Chem., **162**, 203 (1927).
1116. L i n d n e r K., F e i t H. Z. anorg. Chem., **132**, 10 (1924); **137**, 66 (1924).
1117. L o n g J. V. P. Analyst, **76**, 644 (1951).

1118. Lopez de Azcona J. M. 20-e Congr. GAMS 1957. Paris, Méru (Oise), 1958, p. 205 (цит. по РЖХИМ, 1960, 61060).
1119. Ludwick J. D. Anal. Chem., **32**, 607 (1960).
1120. Luke C. L. Anal. Chem., **31**, 904 (1959).
1121. Luke C. L. Anal. Chem., **35**, 56 (1963).
1122. Lundell E. F., Hoffman J. I. Outlinssof. Metods of Chemical Analysis. N. Y., 1938.
1123. Lyny A. L. An. Rom. Soc. Ser. Chim., **13**, 113 (1958).
1124. Majumdar A. K. J. Indian Chem. Soc., **21**, 119, 187 (1944).
1125. Majumdar A. K. J. Indian Chem. Soc., **22**, 313 (1945).
1126. Majumdar A. K. J. Indian Chem. Soc., **26**, 477 (1949).
1127. Majumdar A. K., Bijoli K. Pal. Anal. chim. acta, **24**, 497 (1961).
1128. Majumdar A. K., Bijoli K. Pal. Anal. chim. acta, **27**, 356 (1962).
1129. Majumdar A. K., Bijoli K. Pal. Anal. chim. acta, **29**, 168 (1963).
1130. Majumdar A. K., Bijoli K. Pal. Z. anal. Chem., **184**, 115 (1961).
1131. Majumdar A. K., Chowdgury J. B. Ray Anal. chim. acta, **15**, 105 (1956).
1132. Majumdar A. K., Chowdhury J. B. Ray. Naturwiss., **44**, 420 (1957).
1133. Majumdar A. K., Chowdhury J. B. Ray Anal. chim. acta, **19**, 18 (1958).
1134. Majumdar A. K., Mukherjee A. K. Anal. chim. acta, **19**, 23 (1958).
1135. Majumdar A. K., Mukherjee A. K. Anal. chim. acta, **21**, 245 (1959).
1136. Majumdar A. K., Mukherjee A. K. Anal. chim. acta, **21**, 330 (1959).
1137. Majumdar A. K., Mukherjee A. K. Anal. chim. acta, **22**, 25 (1960).
1138. Majumdar A. K., Mukherjee A. K. Anal. chim. acta, **22**, 514 (1960).
1139. Majumdar A. K., Mukherjee A. K. Anal. chim. acta, **23**, 246 (1960).
1140. Majumdar A. K., Mukherjee A. K. Naturwiss., **44**, 491 (1957).
1141. Majumdar A. K., Mukherjee A. K. Naturwiss., **45**, 239 (1958).
1142. Majumdar A. K., Mukherjee A. K. Z. anal. Chem., **189**, 339 (1962).
1143. Magee R. J., Martin J. Anal. chim. acta, **28**, 366 (1963).
1144. Malinek M. Z. anal. Chem., **194**, 265 (1963).
1145. Malissa H. Mikrochim. acta, **6**, 725 (1958).
1146. Malissa H., Gomičšek S. Anal. chim. acta, **27**, 402 (1962).
1147. Malissa H., Kolbe-Rohde H. Talanta, **8**, 841 (1961).
1148. Malissa H., Miller F. F. Mikrochim. acta, **40**, 63 (1952).
1149. Malissa H., Schoffmann E. Mikrochim. acta, **1**, 187 (1955).
1150. Mallard E. Compt. rend., **105**, 1261 (1887).
1151. Mallett M. W., Griffith C. B. Trans. Am. Soc. Met., **2**, 11 (1953).
1152. Marchart H., Hecht F. Mikrochim. acta, **6**, 1152 (1962).
1153. Mari E. A. Anal. chim. acta, **29**, 303 (1963).
1154. Mari E. A. Anal. chim. acta, **29**, 312 (1963).
1155. Marignac C. Anal. Chim. Phys., **8**, 60 (1866).
1156. Marignac C. Ann. Chim. Phys., **9**, 20 (1866).
1157. Marignac C. Ann. Chim. Phys., **13**, 28 (1868).
1158. Marignac C. Ann. Chim. Phys., **8**, 5 (1866).
1159. Marignac C. Ann. Chim. Phys., **9**, 276 (1866).
1160. Marill M. Rev. Univers. mines, **15**, 555 (1959).
1161. Martin I., Magee R. J. Talanta, **10**, 1119 (1963).
1162. Marzys A. E. O. Analyst, **79**, 327 (1954).
1163. Marzys A. E. O. Analyst, **80**, 194 (1955).
1164. Mathur H. R., Hyde E. K. Phys. Rev., **98**, 79, 261 (1955).
1165. Mathur H. R., Hyde E. K., Levine C. A., Koifstand P. K. Phys. Rev., **97**, 117 (1955).
1166. Matthias B. T. Phys. Rev., **92**, 874 (1953).
1167. May S. L., Henderson A. W., Johansen H. A. Ind. Eng. Chem., **45**, 2495 (1954).
1168. McCown J. J., Kudera D. E. Anal. Chem., **35**, 1545 (1963).
1169. McDuffie B., Bandi W. R., Melnick L. M. Anal. Chem., **31**, 1311 (1959).

1170. McKaveney I. P. *Anal. Chem.*, **33**, 744 (1961).
1171. McIntosh A. J. *J. Inst. Met.*, **85**, 8, 57 (1956).
1172. McNeill W. J. *Electrochem. Soc.*, **105**, 544 (1958).
1173. Meggers W. F., King A. S. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **16**, 385 (1936).
1174. Meimberg E. U. *Z. angew. Chem.*, **26**, 83, 85 (1913).
1175. Meimberg E. U., Winzer P. *Z. anorg. chem.*, **26**, 157 (1913).
1176. Mellon M. G. *Analytical Absorption Spectroscopy*. N. Y. Wiley, Chapman and Hall, 1950.
1177. Mellor J. W., Thompson H. W. *A treatise on Quantitative inorganic Analysis*. London, C. Griffin, 1938.
1178. Menon V. P., Madhava, Mahadevan N., Srinivasulu K., Venkateswarlu Ch. *J. Sci. Ind. Res.*, **B21**, 20 (1962) (цит. по РЖХИМ, **1962**, 24 Д 118).
1179. Mercer R. A., Wells R. A. *Analyst*, **79**, 339 (1954).
1180. Mercer R. A., Williams A. F. *J. Chem. Soc.*, **1952**, 3399.
1181. Merrill H. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 2378 (1921).
1182. Metzger F. D., Taylor C. E. *J. Am. Chem. Ind.*, **28**, 818 (1909); *Z. anorg. Chem.*, **62**, 383 (1909); *Chem. News*, **100**, 257, 270 (1909).
1183. Meyers R. H., Choebridge R., Guerin B. D. *Metallurgia*, **42**, 8 (1950).
1184. Meyer R. J., Hausser O. *Die Analyse der Seltene Erden und Erdsäuren*. Stuttgart, 1912, S. 185.
1185. Micheli J. W. *Bull. Am. Phys. Soc.*, **29**, 4, 38 (1954); *Phys. Rev.*, **95**, 626 (1954).
1186. Miller G. L. *Chem. Ind. Eng.*, **12**, 27 (1959).
1187. Miller G. L. *Chem. Ind. Eng.*, **12**, 21 (1959).
1188. Miller C. E. *J. Appl. Phys.*, **29**, 233 (1958).
1189. Miller G. L. *Materials a. Methods*, **45**, 131 (1957).
1190. Miller G. L. *Tantalum a. Niobium*. Butterworths Scientific Publications. London, 1959, p. 767.
1191. Miller C. C., Thow D. H. *Talanta*, **8**, 43 (1961).
1192. Miller R., Freseder R., Wachter A. *Corrosion*, **10**, 7 (1954).
1193. Milner G. W. C., Barnett G. A. *Anal. chim. acta*, **14**, 414 (1956).
1194. Milner G. W. C., Barnett G. A., Bacon A. *Repts. Atomic Energy Res. Establ., N C/R, 1805*, 21 p., ill. (1956) (цит. по РЖХИМ, **1956**, 65291).
1195. Milner G. W. C., Barnett G. A., Smales A. A. *Analyst*, **80**, 380 (1955).
1196. Milner G. W. C., Edwards J. W. *Anal. chim. acta*, **13**, 23 (1955).
1197. Milner G. W. C., Smales A. A. *Analyst*, **79**, 315 (1954).
1198. Milner G. W. C., Smales A. A. *Analyst*, **79**, 425 (1954).
1199. Milner G. W. C., Wood A. J. *Atomic Energy Establ., Harwell, Report AERE, CR, 895* (1952).
1200. Milner G. W. C., Wood A. J. *Brit. Abstr.*, **10**, 433 (1952).
1201. Milner G. W. C., Wood A. J. *The analysis of U—Ta and U—Nb Alloys, AERE, C/R, 895* (1952).
1202. Mitchell B. J. *Anal. Chem.*, **30**, 1894 (1958).
1203. Mitchell B. J. *Anal. Chem.*, **32**, 1652 (1960).
1204. Mitchell B. J. *Proc. 6 Annual. Conf. Industr. Applis X-Ray Analysis*. Denver, 1957.
1205. Moir J. J. *Chem. metall. Min. Soc. S. Africa*, **16**, 189 (1916).
1206. Moissan H. *Compt. rend.*, **134**, 211 (1902); *Bull. Soc. chim. France*, **27**, 434 (1902).
1207. Molnar F., Toth G. *Acta chim. Acad. Scient. Hung.*, **19**, 75 (1959).
1208. Molnar F., Toth G. *Magyar tud. akad. Koep. fiz. Kutato int. Kozl.*, **6**, 1—2, 66 (1958).
1209. Moore F. L. *Anal. Chem.*, **27**, 70 (1955).
1210. Moore F. L. *Anal. Chem.*, **28**, 997 (1956).
1211. Moore F. L. *Anal. Chem.*, **29**, 1660 (1957).
1212. Moore F. L. *Anal. Chem.*, **30**, 908 (1958).

1213. Moore F. L. Ligvid-Ligvid Extraction with High-molecularweight Amines, Oar Ridge National Laboratory, Oar Ridge, Tennessee, 1960.
1214. Moore F. L., Fairman W. D., Ganchoff T. G., Surak J. G., *Anal. Chem.*, **31**, 1148 (1959).
1215. Morgan J. H., Auer M. L. *Am. J. Sci.*, **239**, 305 (1941).
1216. Morrison G. H. *Anal. Chem.*, **22**, 1388 (1950).
1217. Morris D. F. C., Olya A. *Talanta*, **4**, 194 (1960).
1218. Morris D. F. C., Scargill D. C. *Anal. chim. acta*, **14**, 57 (1956).
1219. Morris D. F. C., Wain A. G., Fletcher J. M. *Atomic Energy Res. Establ., C/R*, 895 (1952).
1220. Mortimore D. M., Romans P. A., Tews J. L. *Appl. Spectroscopy*, **8**, 24 (1954).
1221. Moshier R. W., Schwarberg J. E. *Anal. Chem.*, **29**, 947 (1957).
1222. Motojima Kenii, Hashitani Hiroshi. *Anal. Chem.*, **33**, 48 (1961).
1223. Mukaewaku K. (*РЖХИМ*, 1960, 84455). *Japan Analyst*, **9**, 113 (1960).
1224. Muller J. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **33**, 1506 (1911).
1225. Munchow P. *Chem. Ztg.*, **84**, 490 (1960).
1226. Mundy R. J. *Anal. Chem.*, **27**, 1408 (1955).
1227. Murray J. J., Sneldrove P., Marmier P. E., Dumond J. W. M. *Bull. Am. Phys. Soc.*, **29**, 6, 23 (1954).
1228. Musil A., Haas W. *Mikrochim. acta*, **6**, 756 (1958).
1229. Nagashima K., Tujiwara S. *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **74**, 383 (1953), (цит. по С. А., 1953, 10403i).
- 1229a. Nakaaki Oda. (*РЖХИМ*, 1961, 3D151) *Japan Analyst*, **9**, 381 (1960).
1230. Nakano Makoto. *Appl. Spectroscopy*, **16**, 165 (1962) (цит. по *РЖХИМ*, 1963, 17Г93).
1231. Nakano Makoto. (*РЖХИМ*, 1962, 12D90) *Repts. govt Industr. Res. Inst., Nagoya*, **10**, 642 (1961).
1232. Nakano Makoto. (*РЖХИМ*, 1962, 15D61) *Repts. Govt Industr., Res. Inst. Nagoya*, **10**, 736 (1961).
1233. Nakano Makoto. (*РЖХИМ*, 1962, 22D61) *Repts. Govt Industr., Res. Inst. Nagoya*, **10**, 830 (1961).
1234. Neuenhoeffler O. *Z. anorg. allg. Chem.*, **296**, 208 (1958).
1235. Nicolescu L., Laxer R., Serlan M. *Metalurgia si Constr. mas.*, **12**, 349 (1960).
1236. Noddack J., Noddack W. *Naturwiss.*, **18**, 757 (1930).
1237. Nordenskjold A. E., Chydenius J. *J. Pogg. Ann.*, **110**, 645 (1860).
1238. Northup M. A. *Ind. Eng. chem. Anal. Bd.*, **17**, 664 (1945).
1239. Norwitz G., Codell M. *Anal. Chem.*, **26**, 1230 (1954).
1240. Norwitz G., Codell M., Mikula J. *J. Anal. chim. acta*, **11**, 173 (1954).
1241. Norwitz G., Codell M., Verderame F. D. *Anal. chim. acta*, **9**, 561 (1953).
1242. Oka V., Miyamoto M. *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **69**, 133 (1948).
1243. Oka V., Miyamoto M. *J. Elektrochem. Soc. Japan*, **17**, 210 (1949).
1244. Ordogh M., Upor V. *Magyar. tud. akad. Kozp. fez kutato int. Kozr.*, **8**, 307 (1960).
1245. Orval A. E., James E. L. *J. Phys. Chem.*, **65**, 145 (1961).
1246. Osman L. *Patent US* 2492761 (1949).
1247. Ott F. *Z. Elektrochem.*, **18**, 349 (1912).
1248. Owen L. B., Ellenberg J. Y. *Analyt. Chem.*, **23**, 1823—25 (1951).
1249. Palilla F. C., Adler N., Hiskey C. F. *Analyt. chem.*, **25**, 926 (1953).
1250. Palen V. M. *Ind. Labs.*, **10**, 54 (1959).
1251. Pascal P. *Treaté de chimie Minerale*, **4**, 358 (1933).
1252. Patrick R. T. *J. Am. Ceram. Soc.*, **35**, 189 (1952).
1253. Patrovsky V. *Chem. Listy*, **51**, 968 (1957).
1254. Patrovsky V. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, **23**, 549 (1958).

1255. Patrovsky V. Collect. Czechoslov. Chem. Communs, **23**, 1774 (1958).  
 1256. Patrovsky V. Chem. Listy, **52**, 255 (1958).  
 1257. Patrovsky V. Collect. Czechoslov. Chem. Communs, **27**, 1824 (1962).  
 1258. Paul H., Stefen R. M. Phys. Rev., **98**, 231 (1955).  
 1259. Peice D. D. J. Am. Chem. Soc., **53**, 2810 (1931).  
 1260. Penner E. M., Inman W. R. Talanta, **9**, 1027, (1962).  
 1261. Penner E. M., Inman W. R. Talanta, **10**, 407 (1963).  
 1262. Penner E. M., Inman W. R. Talanta, **10**, 997 (1963).  
 1263. Pennington U. E. J. Am. Chem. Soc., **18**, 38 (1896).  
 1264. Pennington U. E. J. Am. Chem. Soc., **18**, 54 (1896).  
 1265. Percy A. Chem. Eng., **59**, 259 (1952).  
 1266. Perrault Guy. Ingenieur (Canada), **47**, 19 (1964).  
 1267. Phillips J. P. Chem. Rev., **56**, 271 (1956).  
 1268. Phillips J. P., Deye J. F. Anal. chim. acta, **17**, 233 (1957).  
 1269. Pickup R. Colon. Geol. Mineral Resources, **3**, 258 (1953) (цит. по РЖХим, 1957, 23433).  
 1270. Pickup R. Colon. Geol. Mineral Resources, **5**, 174 (1955).  
 1271. Pied H. Compt. rend., **179**, 897 (1924).  
 1272. Pierce D. D. J. Am. Chem. Soc., **48**, 343 (1926).  
 1273. Pierce D. D. J. Am. Chem. Soc., **51**, 122 (1929).  
 1274. Pinajan T., Cristian T. E., Wright W. E. J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed., **402**, 301 (1953).  
 1275. Pinar V. Muhendis Husamettin. Demir ve Celik, **5**, 41 (1956) (цит. по РЖХим, 1957, 8481).  
 1276. Pinta M. Recherche et Dosage des Elements traces. Paris, Dunod, 1962.  
 1277. Pisani F. J. prakt. Chem., **102**, 448 (1886).  
 1278. Pochlman W. J., Sarnowski R. E. J. Optical Soc. Am., **42**, 489 (1952).  
 1279. Poe A. J. Phil. Mag., **46**, 611 (1955).  
 1280. Popa G., Negoiu D., Baiulescu Gh. Z. Anal. Chem., **165**, 16 (1959).  
 1281. Poskanzer A. M., Foreman B. M. J. Inorg. Nucl. Chem., **16**, 323 (1961).  
 1282. Powell A. R., Schoeller W. R. Analyst, **50**, 485 (1925).  
 1283. Powell A. R., Schoeller W. R. Z. anorg. chem., **151**, 233 (1926).  
 1284. Powell A. R., Schoeller W. R., Jahn C. Analyst, **60**, 506 (1935).  
 1285. Quill L. L. (Editor). Chemistry and Metallurgy of Miscelaneous Materials Thermodynamics. N. Y., 1950.  
 1286. Quill L. L., Z. anorg. allg. Chem., **208**, 257 (1932).  
 1287. Raboy S., Krohn V. E. Phys. Rev., **95**, 1689 (1954).  
 1288. Ramb R. Metallwirtschaft, **16**, 1102 (1937).  
 1289. Rankama K. On the geochem. of Ta. Bull. d. Commis. Geol. Finlande, N 133, 1 (1944).  
 1290. Rankama K. On the geochem. of Nb, Ann. Acad. Sci. Fennical Ser. A III, Geol., N 13, 57 (1948).  
 1291. Rankama K., Joensuu O. C. r., Soc. Geol. Finlande, № 19, 8 (1946).  
 1292. Rankama K., Joensuu O. Bull. Comm. Geol. Finlande, № 138 (1946).  
 1293. Rankama K., Sachama Th. Geochemistry. Chicago, 1950.  
 1294. Rasmussen S. W., Rodden C. J. Analyt. chem. Manhattan Project, **1950**, 459.  
 1295. Rautschke R., Naumann H., Funk H. Acta chim. Acad. hung., **28**, 103 (1961).  
 1296. Ray Chowdhury J. Anal. chim. acta, **19**, 23 (1958).  
 1297. Redmond J. C. Steel, **122**, N 26, 86 (1948).  
 1298. Reed J. F. Talanta, **10**, 347 (1963).  
 1299. Reisman A., Holtzberg F. J. Am. Chem. Soc., **77**, 2115 (1955).  
 1300. Reisman A., Holtzberg F., Banks E. J. Am. Chem. Soc., **80**, 37 (1958).  
 1301. Reisman A., Holtzberg F., Triebwasser S., Berkenblit M. J. Am. Chem. Soc., **78**, 719 (1956).

1302. Rice A., Fogg H., Reed J. J. *Am. Chem. Soc.*, **48**, 495 (1926).
1303. Richter H. *Chem. Ztg.*, **56**, 18, 173 (1932).
1304. Rienücker G., Schiff W. *Z. anal. Chem.*, **94**, 409 (1933).
1305. Roehrich E. Über die inner Komplexen Verbindungen des fünfvertigen Niobs. Diss. Berlin, 1931.
1306. Rolsten R. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5409 (1957).
1307. Rolsten R. F. *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 975 (1959).
1308. Rommelsberg C. J. *pract. Chem.*, **107**, 343 (1869).
1309. Rose H. *Pogg. Ann.*, **63**, 307, 693 (1844); **69**, 118 (1846).
1310. Rose H. *Pogg. Ann.*, **99**, 481 (1856).
1311. Rose H. *Pogg. Ann.*, **100**, 551 (1857).
1312. Rose H. *Pogg. Ann.*, **104**, 85 (1858).
1313. Rose H. *Pogg. Ann.*, **108**, 465 (1859).
1314. Rose H. *Pogg. Ann.*, **113**, 105 (1861).
1315. Rose H. *Pogg. Ann.*, **113**, 109 (1861).
1316. Rose H. *Prakt. Chem.*, **70**, 400 (1857).
1317. Rose H. *Pogg. Ann.*, **112**, 480 (1861).
1318. Roseheim A. *Z. anorg. Chem.*, **54**, 97 (1907).
1319. Rosenheim A., Rochrick E. *Z. anorg. Chem.*, **204**, 342 (1932).
1320. Rosenheim A., Sorge O. *Ber.*, **1920**, 932.
1321. Rosotte R., Jaudon E. *Chim. analyt.*, **41**, 229 (1959).
1322. Rothmann H., Schneider H., Niebuhr J., Pothmann G. *Arch. Eisenhüttenwesen*, **33**, 17 (1962).
1323. Ruff O., Schiller E. *Z. anorg. Chem.*, **72**, 348 (1911).
1324. Ruff O., Seiferheld H., Suda J. *Z. anorg. Chem.*, **82**, 373 (1913).
1325. Ruff O., Thomas F. *Ber.*, **55**, 1473, 1467 (1922).
1326. Ruff O., Thomas F. *Z. anorg. Chem.*, **148**, 1, 19, (1925).
1327. Ruff O., Thomas F. *Z. anorg. Chem.*, **148**, 5 (1925).
1328. Ruff O., Thomas F. *Z. anorg. Chem.*, **156**, 213 (1926).
1329. Ruff F. *Z. anorg. Chem.*, **31**, 42 (1902).
1330. Ruds J. M., Jenkins H. G., Harlev J. H., Wiberley S. W. *Instrumental Analysis*, London—N. Y., 1954.
1331. Saint-James R., Lecomte T. *Anal. chim. acta*, **24**, 155 (1961).
1332. Saller H. A., Staly J. T., Porembka S. W. Initial Investigation of Niobium and Niobium-Base Alloys U. S. Atomic Energy Commission, B. M. 1—1003, Mag. 23 (1955).
1333. Samaya T. *Technol. Repts. Tohoki Univ.*, **16**, 17 (1951) (цит. по С. А., 1952, 6989c).
1334. Samuelson O. *Ion Exchange Separation in Analytical Chemistry*, N. Y., Upsala, 1963.
1335. Sandell E. B. *Colorimetric Determination of Traces of Metals Intern-science*. N. Y., Intersciencepubl., 1959.
1336. Sandor J. *Metallurgia*, **59**, 185 (1959).
1337. Sano H., Shiomi R. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 251 (1958).
1338. Santesson B. *Bull. Soc. chim. France*, **24**, 52 (1875).
1339. Sarma B., Gupta J. J. *Indian Chem. Soc.*, **32**, 285 (1955).
1340. Scadden E. M., Ballou N. E. *Anal. Chem.*, **25**, 1602 (1953).
1341. Schaeppi I. J., Treadwell W. D. *Helv. chim. acta*, **31**, 577 (1948).
1342. Schäfer H. *Angew. Chem.*, **71**, 153 (1959).
1343. Schäfer H. *Z. Naturforschung*, **35**, 376 (1948).
1344. Schäfer H., Bayer L., Pietruck C. *Z. anorg. Chem.*, **266**, 140 (1951).
1345. Schäfer H., Dohmann K. D. *Z. anorg. allg. Chem.*, **299**, 197 (1959).
1346. Schäfer H., Goser C., Bayer L. *Z. anal. Chem.*, **265**, 258 (1951).
1347. Schäfer H., Margot J. *Z. anorg. allg. Chem.*, **277**, 341 (1954).
1348. Schäfer H., Pietrick C. *Z. anorg. allg. Chem.*, **264**, 2 (1951).
1349. Schäfer H., Pietrick C. *Z. anorg. allg. Chem.*, **266**, 151 (1951).
1350. Schäfer H., Pietrick C. *Z. anorg. allg. Chem.*, **267**, 174 (1951).

1351. Schäfer H., Pietrick C., Grozinger U. Z. anal. Chem., **141**, 23 (1954).
1352. Schäfer H., Schulte F. Z. anal. Chem., **149**, 73 (1956).
1353. Scherff H. L., Herrmann G. Angew. Chem., **71**, 384 (1959).
1354. Scherff H. L., Herrmann G. J. Iron. Nucl. Chem., **11**, 247 (1958).
1355. Schnering H. G., Wöhrle H., Schäfer H. Naturwissensch., **48**, 159 (1961).
1356. Schofield M. Chem. Eng., **31**, 111 (1950).
1357. Schliessmann O. Spectrochim. acta, **1**, 239 (1939).
1358. Schoeller W. R. Analyst, **52**, 702 (1927).
1359. Schoeller W. R. Analyst, **54**, 453 (1929).
1360. Schoeller W. R. Analyst, **54**, 704 (1929).
1361. Schoeller W. R. Analyst, **57**, 750 (1932).
1362. Schoeller W. R. Analyst, **61**, 806 (1936).
1363. Schoeller W. R. The Analytical Chemistry of Tantalum and Niobium. Chapman and Hall LTD. London, 1937.
1364. Schoeller W. R. Z. anal. Chem., **96**, 252 (1934).
1365. Schoeller W. R., Deering E. G. Analyst, **52**, 625 (1927).
1366. Schoeller W. R., Jahn C. Analyst, **52**, 513 (1927).
1367. Schoeller W. R., Jahn C. Analyst, **54**, 320 (1929).
1368. Schoeller W. R., Jahn C. Analyst, **57**, 72 (1932).
1369. Schoeller W. R., Jahn C. Analyst, **51**, 613 (1926).
1370. Schoeller W. R., Powell A. R. Analyst, **53**, 258 (1928).
1371. Schoeller W. R., Powell A. R. Analysis Minerals and ores of the Rarer Elements. N. Y., 1955.
1372. Schoeller W. R., Powell A. R. J. Am. Chem. Soc., **120**, 1927 (1921).
1373. Schoeller W. R., Powell A. R., Jahn C. Analyst, **60**, 509 (1935).
1374. Schoeller W. R., Waterhouse E. F. Analyst, **49**, 215 (1924).
1375. Schoeller W. R., Waterhouse E. F. Analyst, **53**, 467 (1928).
1376. Schoeller W. R., Waterhouse E. F. Analyst, **60**, 84 (1935).
1377. Schoeller W. R., Webb H. W. Analyst, **54**, 704 (1929).
1378. Schoeller W. R., Webb H. W. Analyst, **56**, 795 (1931).
1379. Schoeller W. R., Webb H. W. Analyst, **58**, 143 (1933).
1380. Schoeller W. R., Webb H. W. Analyst, **59**, 667 (1934).
1381. Schoeller W. R., Webb H. W. Analyst, **61**, 585 (1936).
1382. Schofield T. J. Inst. Met., **85**, (8), 372 (1957).
1383. Schubert J., Koun E. E. Nucleonics, **4**, 6, 2 (1949).
1384. Schubert J., Richter J. Z. Colloid. Sci., **5**, 376 (1950).
1385. Schwarz V. Angew. Chem., **47**, 228 (1934).
1386. Schwarz V. Rev. minera, Soc. argentina mineria y geol., **18**, N 1/2, 13 (1947) (лит. по С. А., **1952**, 2445e).
1387. Schwarz H. Z. anal. Chem., **176**, 241 (1960).
1388. Sears G. W. J. Am. Chem. Soc., **47**, 922 (1925).
1389. Sears G. W. J. Am. Chem. Soc., **48**, 343 (1926).
1390. Sears G. W. J. Am. Chem. Soc., **51**, 122 (1929).
1391. Sears G. W., Balke C. W. J. Am. Chem. Soc., **37**, 835 (1915).
1392. Sellers P., Fried S., Elson R., Sachariassen W. J. Am. Chem. Soc., **76**, 5935 (1954).
1393. Senise Paschoal, Sant'Agostino Lilia. Anal. chim. acta, **22**, 296 (1960).
1394. Shults W. D., Dunlap Louise B. Anal. Chem., **35**, 921 (1963).
1395. Sieverts A., Muller E. L. Z. anorg. allg. Chem., **173**, 297 (1928).
1396. Silvermann L. Ind. Eng. Chem. Anal. Edit., **6**, 287 (1934).
1397. Sirane G., Newuham R., Pepinsky R. Phis. Rev., **96**, 581 (1954).
1398. Slavin M., Pinto C. M. Bol., Ministerio agr. Brasil., **21**, 27 (1946).
1399. Smith J. L. Am. J. Sci., **5**, 44, 73 (1883).
1400. Smith J. Ingenier (Nedert), **71**, № 26, 21 (1959).
1401. Smith E. J. Am. Chem. Soc., **22**, 289 (1898).
1402. Smith E. F., Haagen W. K. J. Am. Chem. Soc., **33**, 1505 (1911).

1403. Smith E., Haagen W. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **37**, 1783 (1915).
1404. Smith E., Maas R. *Z. anorg. Chem.*, **7**, 96 (1894).
1405. Smith E. L., Page J. E. *J. Soc. Chem. Ind.*, **67**, 48 (1948).
1406. Smithels C. *Metall Ind.*, **38**, 336 (1931).
1407. Smolla A. W. *Iron Age*, **167**, 97 (1951).
1408. Sommer L. *Z. anal. Chem.*, **187**, 263 (1962).
1409. Spausrus S., Hupfer J. *Chem. Techn.*, **13**, 750 (1961).
1410. Speecke A., Hoste J. *Medel. Vlaamse Chem. verenig.*, **19**, 190 (1957).
1411. Speecke A., Hoste J. *Talanta*, **2**, 332 (1959).
1412. Srinivasan N. R. *Current Sci.*, **16**, 60 (1947).
1413. Srinivasan N. R. *Proc. Indian Acad. Sci.*, **31A**, 194 (1950).
1414. Srinivasan N. R. *Proc. Indian Acad. Sci.*, **31A**, 300 (1950).
1415. Srinivasan N. R. *Proc. Indian Acad. Sci.*, **36A**, 185 (1952).
1416. Srinivasan N. R. *Proc. Indian Acad. Sci.*, **36A**, 278 (1952).
1417. Steele T. W. *Analyst*, **85**, 55 (1960).
1418. Stevenson J. S. *Am. Mineralogist*, **39**, 436 (1954).
1419. Stivenson P. C., Hicks H. G. *Anal. Chem.*, **25**, 1517 (1953).
1420. Stochausen C. J., Zall D. M. *Anal. Chem.*, **26**, 425 (1954).
1421. Stonhill L. G. *Analyst*, **83**, 642 (1958).
1422. Strelow F. W. E. *Anal. Chem.*, **35**, 1279 (1963).
1423. Stochausen C. J., Zall D. M. *Anal. Chem.*, **26**, 425 (1954).
1424. Stone H. W., Hume D. N. *Ind. Eng. Chem. Anal. Edit.*, **11**, 958 (1939).
1425. Subbaraman P., Joshi N., Gupta J. *Analyt. chim. acta*, **20**, 190 (1959).
1426. Susano C. D., Menis O., Talbott C. K. *Anal. Chem.*, **28**, 1072 (1956).
1427. Sutton L. *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 688 (1940).
1428. Sue P. *Anal. Chim.*, **7**, 493 (1937).
1429. Sue P. *Compt. rend.*, **196**, 1022 (1933).
1430. Sue P. *Compt. rend.*, **198**, 1696 (1934).
1431. Sue P. *Compt. rend.*, **200**, 1739 (1935).
1432. Sue P. *Compt. rend.*, **202**, 486 (1936).
1433. Sue P. *Compt. rend.*, **203**, 90 (1936).
1434. Sue P. *Compt. rend.*, **208**, 814, 830 (1939).
1435. Sue P. *J. Chim. Phys.*, **36**, 280 (1939); *Bull. Soc. Chim. France*, **6**, 823 (1939).
1436. Svoboda K., Horny R. *Z. anal. Chem.*, **80**, 271 (1930).
1437. Szymanski H. A., Archibald J. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1811 (1958).
1438. Tandon S. G., Bhattacharaya E. S. *Anal. Chem.*, **33**, 1267 (1961).
1439. Taylor D. *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 639 (1950).
1440. Teitz T. E., Wileox B. A., Wilson J. M. *Mechanical Properties and Oxidation Resistance of Certain Refractory Metals*, SRI Prosect, SU—2436, USA, p. 77, 13 (Jan. 30, 1959).
1441. Telep G., Boltz D. F. *Anal. Chem.*, **24**, 163 (1952).
1442. Tens J. L., May S. L. U. S. Bureau of Mines, Report NU—252, Washington, D. C., 1957.
1443. Tens J. L., May S. L. «Technology of Columbium (Niobium)». Ed. by Conser B., Sherwood E. N. Y., Wiley and Sons., 1958, p. 36.
1444. Thanheiser G. *Mitt. Kaiser-Wilhelm. Inst. Eisenforschung*, **22**, 17, 240 (1940).
1445. Thanheiser G. *Mitt. Kaiser-Wilhelm Inst. Eisenforschung Dusseldorf*, **22**, 258 (1940).
1446. Theodore M. L. The determination of Tantalum in Niobium, Paper presented at the Pittsburgh Conference of Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, March 5. Pittsburgh Pennsylvania, 1957.
1447. Theodore M. L. *Anal. Chem.*, **30**, 4, 465 (1958).

1448. Theodore M. L. U. S. Atomic Energy Comm. Report WAPD-CTA-(GLA)-542, 7 (1958).
1449. Thorne R. P., Chilas B. M. Atomic Energy Res. Establ., Report C/R 1232, Part II (1953); C. A., 1956, 4707.
1450. Thorne R. P., Chilas B. M. Atomic Energy Res. Estab., Report N C/R, 1232/2, 3 p., ill (1955).
1451. Thornton W. M. Titanium. The chemical Catalog Company, N. Y., 1927.
1452. Tikhomiroff N. Compt. rend., 236, 1263 (1953).
1453. Todd E. W. Nniv. Toronto Studies, Gol. Ser., N 16, 40 (1923); C. A., 18, 31 (1924).
1454. Tomiček O., Holeček V. Chem. Listy, 46, 11 (1952).
1455. Tomiček O., Jerman L. Chem. Listy, 46, 144 (1952).
1456. Tomiček O., Spurny K. Chem. Listy, 46, 6 (1952).
1457. Tomiček O., Spurny K., Jerman L., Holecek V. Collect. Czechoslov. Chem. Commun., 18, 757 (1954).
1458. Tomkins M. L., Borun G. A., Tahlbusch W. A. Anal. Chem., 34 1270 (1962).
1459. Tottle C. R. J. Inst. of Metals, 85, 375 (1957).
1460. Torrisi A. F., Kernahan J. L., Fruxell R. E. Anal. Chem., 26 733 (1954).
1461. Touney W. O., Redmond J. C. Anal. Chem., 20, 202 (1948).
1462. Tournay M. Bull. Soc. franc. mineral et cristallogr., 77, 725 (1954).
1463. Traub K. Ind. Eng. Chem. Anal. Edit., 18, 122 (1946).
1464. Triebwasser S. Phys. Rev., 101, 993 (1956).
1465. Treadwell W. D., Guyer H., Hauser R., Bischofberger G. Helv. chim. acta, 35, 2248 (1952).
1466. Treadwell W. D., Nieriker R. Helv. chim. acta, 25, 474 (1942).
1467. Umesawa Hirokazu, Hara Reinosuke. Anal. chim. acta, 23, 267 (1960).
1468. Vail J. H. Chem. Analyst, 33, 14 (1944).
1469. Vanossi R. An. Asoc. quim. Argentina, 40, 176 (1952).
1470. Vanossi A. An. Asoc. quim. Argentina, 41, 127 (1953).
1471. Vanossi R. An. Asoc. quim. Argentina, 42, 59 (1954).
1472. Van Tongeren W. On the Occurrence of rarer Elements in the Netherlands East Indies. Amsterdam, 1938.
1473. Verlugts J., Zermatten H. Kon. Acad. Watensch., Amsterdam. Poc., 36, 859 (1934).
1474. Vernois V. J. Chromatogr., 2, 155 (1959).
1475. Vivarelli S. Chim. e ind., 37, 1026 (1955).
1476. Vivarelli S., Cozzi S. D. Chim. e ind., 35, 637 (1953).
1477. Voudsen P. Acta Cryst., 4, 375 (1951).
1478. Wada J., Kata S. Sci. pap. Phys. Chem., Res., 6, 227 (1927).
1479. Wakamatsu Shigeo. (РЖХим, 1961, 6D53) Japan Analyst, 9, 507 (1960).
1480. Wakamatsu Shigeo. (РЖХим, 1961, 6D121) Japan Analyst, 9, 587 (1960).
1481. Wappner Blanca F. G. de. An. Asoc. quim. Argentina, 49, 285 (1961) (цит. по РЖХим, 1963, 4Г87).
1482. Ward F. N., Marransino A. P. Anal. Chem., 27, 1325 (1955).
1483. Ward F. N., Marransino A. P. Sci., 119, 655 (1954) (цит. по C. A., 1954, 9264c).
1484. Waring C. L., Ansell C. S. Anal. Chem., 25, 1174 (1953).
1485. Waterbury G. R., Bricker C. E. Anal. Chem., 29, 1474 (1957).
1486. Waterbury G. R., Bricker C. E. Anal. Chem., 30, 1007 (1958).
1487. Waterhouse E. F., Schoeller W. R. Analyst, 57, 288 (1932).
1488. Waterkamp M. Arch. Eisenhüttenwes., 20, 5 (1949).
1489. Webb H. W. Analyst, 58, 143 (1933).
1490. Webb H. W., Ashworth V., Hills J. M. Analyst, 88, 142 (1963).

1491. Weber H. Z. anal. Chem., **40**, 807 (1901).  
 1492. Wedekind E., Maas W. Z. angew. Chem., **23**, 2314 (1910).  
 1493. Weinland R. F., Stozz Z. Z. anorg. Chem., **54**, 223 (1907).  
 1494. Weiss L., Landecker M. Chem. News, **101**, 25 (1910).  
 1495. Weiss L., Landecker M. J. Am. Chem. Soc., **27**, 1369 (1905).  
 1496. Weiss L., Landecker M. Z. anorg. Chem., **64**, 65 (1909).  
 1497. Weiss L., Landecker M. Z. anal. Chem., **59**, 235 (1920).  
 1498. Welford G. A., Collins W. R., Morse R. S., Sutton D. C. Talanta, **5**, 168 (1960).  
 1499. Welss R. S. Z. angew. Chem., 2314 (1910); Am. J. Sci., **31**, 439 (1911).  
 1500. Wernet J. Z. anorg. allg. Chem., **267**, 213 (1952).  
 1501. Werning J. R., Higbie K. B. Ind. Eng. Chem., **46**, 2491 (1954).  
 1502. Werning J. R., Higbie K. B., Grace J. T., Speece B. F., Gilbert H. L. Ind. Eng. Chem., **46**, 644 (1954).  
 1503. Werning J. R., Higbie K. B., Grace J. T., Speece B. F., Gilbert H. L. Ind. Eng. Chem., **46**, 2491 (1954).  
 1504. West T. S. Ind. Chem., **30**, 550 (1954).  
 1505. West T. S. Ind. Chem., **38**, 634 (1962).  
 1506. West T. S. Metallurgia, **53**, 234 (1956).  
 1507. Wetlesen C. U. Anal. chim. acta, **22**, 189 (1960).  
 1508. Wewer F., Koch W., Malissa H. Forschungsberg, № 229 (1955).  
 1509. White C. E. Anal. Chem., **24**, 87 (1952).  
 1510. White F. A., Collins T. L., Rourke F. M. Phys. Rev., **97**, 566 (1955).  
 1511. Wichers E. J. Am. Chem. Soc., **76**, 2033 (1954).  
 1512. Wichers E. J. Am. Chem. Soc., **78**, 3235 (1956).  
 1513. Wild F. E. Rept. Atomic Energy Res. Establ., N AM 28, 6pp. (1959).  
 1514. Wilkins D. H. Talanta, **2**, 355 (1959).  
 1515. Wilkinson G., Birmingham J. M. J. Am. Chem. Soc., **76**, 4281 (1954).  
 1516. Williams A. F. Chem. Eng. Min. Rev., **32**, 271 (1940).  
 1517. Williams A. F. J. Chem. Soc., **1952**, 3155.  
 1518. Windmeiser F. Ost. chem. Ztg., **45**, 201 (1942).  
 1519. Wirtz H. Z. anal. Chem., **122**, 88 (1943); **117**, 6 (1939).  
 1520. Wish L. Anal. Chem., **31**, 326 (1959).  
 1521. Wood E. A. Acta. Cryst., **4**, 353 (1951).  
 1522. Wood E. A., Scholes J. R. Anal. chim. acta, **21**, 121 (1959).  
 1523. Yajima S. Bull. Chem. Soc. Japan, **31**, 699 (1958).  
 1524. Yang J. T. Compt. rend., **231**, 1059 (1950).  
 1525. Young J. F. Iron Age, **168**, N 2, 91 (1951).  
 1526. Zeigler M., Glemser O., Beackmann A. Z. anal. Chem., **172**, 105 (1960).  
 1527. Zeltzer S. Collect. Czechoslov. Chem. Commun., **4**, 319 (1932).

*Дополнительная литература*

1528. Алимарин И. П., Макарова С. В. Ж. аналит. химии, **19**, 90, (1964).  
 1529. Алямовский С. И., Швейкин Г. П., Гельд П. В. Ж. неорган. химии, **10**, 302 (1965).  
 1530. Асамов К. А., Джиянбаева Р. Х., Талипов Ш. Т. УзбССР филлар Акад. докладарк (Докл. АН УзбССР), **8**, 29 (1963).  
 1531. Бабко А. К. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, **9**, 122 (1964).  
 1532. Бабко А. К. Зав. лаб., **31**, 917 (1965).  
 1533. Бабко А. К., Гридчина Г. И. Зав. лаб., **30**, 773 (1964).  
 1534. Бабко А. К., Лукачина В. В., Набиванец Б. И. Ж. неорган. химии, **10**, 865 (1965).  
 1535. Бабко А. К., Лукианец И. Г., Набиванец Б. И. Ж. аналит. химии, **20**, 72 (1965).

1536. Бабко А. К., Штокало М. И. Укр. хим. ж., **30**, 220 (1964).
1537. Баленко Э. П., Лифшиц Е. В. Зав. лаб., **31**, 690 (1965).
1538. Барам И. И., Каплан Г. Е., Ласкорин Б. Н. Ж. неорган. химии, **10**, 507 (1965).
1539. Барбаш Т. Л., Ханова Т. Ф. Труды Всесоюзного ин-та стандартных образцов и спектральных эталонов, **1**, 52 (1964).
1540. Богданова В. И. Сб. «Химический анализ минералов и их химический состав». М., изд-во «Наука», 1964, стр. 67.
1541. Богданова В. И., Шулик Л. С. Там же, стр. 45.
1542. Бокова В. И., Горина Г. В. Зав. лаб., **31**, 1090 (1965).
1543. Быков В. П., Сорокин И. В. Зав. лаб., **29**, 1074 (1963).
1544. Быковская Ю. И. Ж. аналит. химии, **20**, 178 (1965).
1545. Бычкова Н. В., Козырева Л. С., Кутейников А. Ф. Сб. «Конструкционные углеграфитовые материалы», т. 1. М., изд-во «Металлургия», 1964, стр. 314.
1546. Бударин Л. И., Румянцева Т. И., Шерина Г. Г. Ж. аналит. химии, **19**, 470 (1964).
1547. Гибало И. М. Ж. аналит. химии, **21**, 718 (1966).
1548. Гибало И. М., Алимарин И. П. Сб. «Современные методы химического и спектрального анализа». М., изд-во «Металлургия», 1966.
1549. Горощенко Я. Г. Химия ниобия и тантала. Киев, изд-во «Наукова Думка», 1965.
1550. Голуб А. М., Сыч А. Н. Изв. АН ЛитССР. Серия хим., **4**, 387 (1964).
1551. Гридчина Г. И. Кандидатская диссертация. Киев, Киевск. гос. ун-т, 1962.
1552. Даваадорж П., Гибало И. М. БНМАУ шинжлэх ухааны Акад. Мэдээ, **4**, 20 (1963).
1553. Дорош В. М., Иванова Н. А. Ж. аналит. химии, **20**, 259 (1965).
1554. Елинсон С. В., Петров К. И. Аналитическая химия циркония и гафния. М., изд-во «Наука», 1965.
1555. Елинсон С. В., Победина Л. И., Резова А. Т. Ж. аналит. химии, **20**, 676 (1965).
1556. Елинсон С. В., Резова А. Т. Авт. свид. СССР 159065 от 22.XI.63. Бюлл. изобретений, № 23, 62 (1963).
1557. Забоева М. И., Барковский В. Ф. Сб. «Передовые методы химической технологии и контроля производства». Ростовский-на-Дону гос. ун-т, 1964, стр. 214.
1558. Захария Н. Ф. Доклад на соискание ученой степени кандидата хим. наук. Киев, ИОНХ АН УССР, 1965.
1559. Зверев Л. В., Петрова Н. В., Мураль Г. Н. Минеральное сырье, вып. **9**, 25 (1963).
1560. Золотов Ю. А. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, **15**, 3 (1965).
1561. Золотов Ю. А., Петрухин О. М. Журн. им. Д. И. Менделеева, **9**, 145 (1964).
1562. Зюлковский З. Жидкостная экстракция в химической промышленности. Л., Госхимиздат, 1963.
1563. Исано Тосиаки. (РЖХим, 1965, 8Г64) Repts. Inst. Phys. and Chem. Res., **40**, 190 (1964).
1564. Кавагучи Такэхико, Нисидзаки Кедзи, Мацумура Тэцуо (РЖХим, 1964, 24Г157). Kobe steel Works Engng. Repts. **14**, 29 (1964).
1565. Кавахато Масао, Мотидзуки Хаити, Кадзияма Рокуро, Исии Масао. (РЖХим 1964, 11Г63). Бунсеки кагаку, Japan Analyst, **12**, 296 (1963).
1566. Кадзияма Рокуро, Кавахата Масао (РХЖим, 1965, 13Г125). Бунсеки кагаку, Japan Analyst, **13**, 951 (1964).
1567. Каплан Г. Е., Барам И. И. Ж. неорган. химии, **10**, 703 (1965).
1568. Карпов Ю. А., Главин Г. Г. Зав. лаб., **31**, 139 (1965).

1569. Карпов Ю. А., Главин Г. Г., Завьялов О. В., Иванова Р. В. Зав. лаб., **31**, 1190 (1965).
1570. Кахана М. М. Зав. лаб., **30**, 433 (1964).
1571. Кирьянова Л. А. Труды Всесоюзного ин-та стандартных образцов и спектр. эталонов, **1**, 80 (1964).
1572. Козырева Л. С., Кутейников А. Ф., Жорова Н. П. Ж. аналит. химии, **19**, 1515 (1964).
1573. Комолова Н. Г. Кандидатская диссертация. Л., ЛГУ, 1965.
1574. Комолова Н. Г., Церковницкая И. А. Зав. лаб., **30**, 1329 (1964).
1575. Корнилова В. И., Назарчук Т. Н. Укр. хим. ж., **29**, 1205 (1963).
1576. Курбатов Д. И. Труды Ин-та химии Уральск. филиала АН СССР, **7**, 171 (1963).
1577. Курбатова В. И. Сб. «Передовые методы химической технологии и контроля производства». Ростовский-на-Дону гос. ун-т, 1964, стр. 218.
1578. Лауэер Р. С. Кандидатская диссертация. Одесса, Одесск. гос. ун-т, 1961.
1579. Липатова Н. П., Морозов И. С. Ж. неорган. химии, **10**, 429 (1965).
1580. Лымарь Т. Ф., Слатинская И. Г., Сикора О. П. Ж. неорган. химии, **9**, 2381 (1964).
1581. Макарова С. В., Алимарин И. П. Ж. аналит. химии, **19**, 564, (1964).
1582. Макарова С. В., Алимарин И. П. Ж. аналит. химии, **19**, 847 (1964).
1583. Макашева И. Е., Кирич И. С., Макашев Ю. А. Зав. лаб., **31**, 1192 (1965).
1584. Меламед Ш. Г., Поляков С. М., Солодовник С. М. Сб. научных трудов Гиредмета, т. 2, 311 (1959).
1585. Милютин М. И., Шарова А. К., Титова З. М. Ж. неорган. химии, **10**, 883 (1965).
1586. Морачевский Ю. В., Церковницкая И. А. Основы аналитической химии редких элементов. Л., Изд-во ЛГУ, 1964.
1587. Назаренко А. В., Ягнятинская Г. Я. Доповіди АН УССР, **9**, 1218 (1963).
1588. Накагава Гэнкити. (РЖХим, 1964, 5Г35) Japan Analyst, **12**, 787 (1963).
- 1588a. Накано Макото. (РЖХим, 1964, 19Г52) Repts. Govt. Industr. Res. Inst. Magoya, **12**, 225 (1963).
1589. Невзоров А. Н., Бычков Л. А. Ж. аналит. химии, **19**, 1336 (1964).
1590. Нейдинг А. Б. Природа, № 12, 111 (1964).
1591. Никитина О. И., Иванова Н. К., Горевая А. Е. Зав. лаб., **31**, 1347 (1965).
1592. Нисимура Коити, Ирокава Хироси. (РЖХим, 1964, 10Г133) Japan Analyst, **12**, 933 (1963).
1593. Нисимура Коити, Ирокава Хироси. (РЖХим, 1965, 9Г117) Japan Analyst, **13**, 304 (1964).
1594. Новороссова Л. Е., Леонова Т. Н. Труды Ин-та минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов АН СССР, **18**, 168 (1963).
1595. Ноткина М. А., Петрова Е. И., Черкашина Т. В., Черников Ю. А. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, **15**, 81 (1965).
1596. Орехов М. А. Цветная металлургия, **5**, 98 (1963).
1597. Перкас Х. Д., Малицкая З. Ж., Загребельная Л. М. Сб. «Новые методы анализа на металлург. и металлообработ. заводах», М., изд-во «Металлургия», 1964, стр. 157.
1598. Пилипенко А. Т., Савранский Л. И. Ж. неорган. химии, **10**, 437 (1965).
1599. Пилипенко А. Т., Шпак Э. А. Тезисы докладов XX Международного конгресса по теоретической и прикладной химии (Москва, 12—18 июля 1965 г.). М., 1965.

1600. Полякова И. Т., Русанов А. К. Зав. лаб., **21**, 1070 (1955).
1601. Пометун Е. А. Ж. аналит. химии, **20**, 789 (1965).
1602. Привалова М. М., Коновалова В. Ф. Ж. неорганической химии, **10**, 251 (1965).
1603. Пятницкий И. В. Зав. лаб., **31**, 6 (1965).
1604. Рехкалайнен Г. И. Зав. лаб., **30**, 689 (1964).
1605. Руденко Н. П., Калинин О. М. Радиоактивные изотопы циркония и ниобия.  $Zr^{96} - Nb^{96}$ ,  $Zr^{97} - Nb^{97}$ . М., Атомиздат, 1964.
1606. Рябчиков Д. И., Дедков Ю. М. Ж. аналит. химии, **20**, 128 (1965).
1607. Савада Тосио, Като Сакаэ. (РЖХим, **1965**, 19Г128) Титаниуму, **12**, 223 (1964).
1608. Саввин С. Б., Борцова В. А., Малкина Е. Н. Ж. аналит. химии, **20**, 947 (1965).
1609. Саввин С. Б., Дедков Ю. М. Сб. «Применение фотометрических методов анализа при контроле качества материалов». М., Московск. Дом техники, 1963.
1610. Саввин С. Б., Дедков Ю. М. Ж. аналит. химии, **19**, 21 (1964).
1611. Самсонов Г. В., Пилипенко А. Т., Назарчук Т. Н., Нопова О. И., Косолапова Т. Я., Оболончик В. А. Анализ тугоплавких соединений. М., Metallurgizdat, 1962.
1612. Санатина В. Н., Стрекаловский В. Н., Крылов Е. И. Ж. неорганической химии, **10**, 2384 (1965).
1613. Сборник унифицированных методов анализа ниобия, тантала, пятиоксида ниобия, пятиоксида тантала и оксифторниобата калия. Цветметниформация. М., Гиредмет, 1964.
1614. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов. М., изд-во «Мир», 1964 г.
1615. Силаева Е. В., Крючкова Л. М., Вербицкая В. А. Труды Всесоюзного института стандартных образцов и спектральных эталонов, **1**, 108 (1964).
1616. Симидзу Цунэо, Хосохара Киёити. (РЖХим, **1965**, 13Г90) Japan Analyst, **13**, 1000 (1964).
- 1616а. Сочеванов В. Г., Волкова Г. А., Мартынова Л. Т. Отчет ВИМС по теме 49, 1964.
1617. Судзуки Сюдзи, Марута Кэнъити. (РЖХим, **1964**, 9Г152) J. Spectroscop. Soc. Japan, **11**, 211 (1963).
1618. Судзуки Масами, Такэути Цугио. (РЖХим, **1965**, 12Г130) J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., **67**, 1207 (1964).
1619. Сунь Де-чжун, Цзян Ин, Хуасюэ Сюэбао. (РЖХим, **1964**, 16Г10) Acta chim. Sinica, **29** 332 (1963).
1620. Талипов Ш. Т., Джиямбаева Р. Х., Асамов К. А., Горьковая Г. П. Узб. хим. ж., **4**, 18 (1963).
1621. Талипов Ш. Т., Хадеева Л. А. Ж. аналит. химии, **19**, 1471 (1964).
1622. Тарасевич Н. И., Железнова А. А. Ж. аналит. химии, **18**, 1345 (1963).
1623. Тарасевич Н. И., Хлыстова А. Д., Семенов К. А. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, **15**, 263 (1965).
1624. Трамм Р. С., Певзнер К. С. Научные труды Гиредмета, **13**, 279 (1964).
1625. Турубинер Л. М. Сб. «Новые методы анализа на металлургич. и металлообр. заводах». М., изд-во «Металлургия», 1964, стр. 151.
1626. Уварова К. А., Сикора К. П. Зав. лаб., **30**, 1443 (1964).
1627. Федоров А. А. Сб. трудов ЦНИИЧЕРМЕТ, **37**, 33 (1964).
1628. Федоров А. А. Там же, стр. 53.
1629. Федоров А. А. Новые методы определения фосфора. М., Изд-во «Металлургия», 1965, стр. 129.
1630. Федорова Л. М., Занина Е. П., Корнеев В. П. Зав. лаб., **31**, 1347 (1965).

1631. Фраткин З. Г., Шебунин В. С. Труды Комиссии по аналит. химии, АН СССР, **15**, 127 (1965).
1632. Харламов И. П., Яковлев П. Я., Лыкова М. И. Сб. «Передовые методы химической технологии и контроля производства». Ростовский-на-Дону гос. ун-т, 1964, стр. 229.
1633. Химический анализ цветных и редких металлов. Новосибирск, Изд-во Сибирск. отд. АН СССР, 1964.
1634. Ху Ч жи - де (РЖХим, 1965, 2Г64) *Chemie tongbao*, **9**, 63 (1963).
1635. Церковницкая И. А., Боровая Н. С. Методы аналитического определения микросодержаний элементов. Л., Изд-во ЛГУ, 1960, стр. 96.
1636. Церковницкая И. А., Комолова Н. Г. Методы количественного определения элементов. Л., Изд-во ЛГУ, 1964, стр. 77.
1637. Цыхановский В. Д., Кринберг И. А. Изв. Сибирск. отд. АН СССР, Серия хим. наук, вып. 3, 125 (1963).
1638. Черняева В. А. Зав. лаб., **31**, 443 (1965).
1639. Чуфарова И. Г., Шарова А. К. Ж. неорган. химии, **10**, 877 (1965).
1640. Шарипов Р. К., Сонгина О. А. Ж. аналит. химии, **20**, 683 (1965).
1641. Шескольская А. Я. Ж. аналит. химии, **20**, 1250 (1965).
1642. Ширяева М. Б., Салмин Ю. П. Труды I Всесоюзного координационного совещания по активационному анализу. Ташкент, изд-во «Наука», 1964.
1643. Юделевич И. Г., Пономарева Т. П. Сб. научных трудов ВНИИЦВЕТМЕТ **9**, 193 (1965).
1644. Юй Го - тай. (РЖХим, 1965, 13Г24) *Кэсюэ тунбао*, **9**, 810 (1964).
1645. Юй Жу - цзинь. «Хуасюэ тунбао» (РЖХим, 1964, 14Г156) *Huaxue tongbao, Chemistry*, **1**, 27 (1961).
1646. Яковлев Ю. В. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, **9**, 162, (1964).
1647. Яковлев П. Я., Разумова Г. П., Малинина Р. Д., Дымова М. С. Ж. аналит. химии, **17**, 90 (1964).
1648. Яцимирский К. Б., Герликович Р. М., Морозова Р. П., Воронова Т. А. Ж. аналит. химии, **19**, 705 (1964).
1649. Яцимирский К. Б., Морозова Р. П. Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология, **6**, 1044 (1963).
1650. Яцимирский К. Б., Райзман Л. П. Ж. неорган. химии, **5**, 593 (1960).
1651. Яцимирский К. Б., Скуратов В. И. Ж. неорган. химии, **8**, 573 (1963).
1652. Aubouin G., Dugoin F., Laverlochere J. Bull. Soc. chim., France, **2**, 547 (1965).
1653. Bachman R. Z., Banks G. V. Anal. Chem., **37**, 103 (1965).
1654. Bertin E. P. Anal. Chem., **36**, 826 (1964).
1655. Blazejar-Ditges D. Radex-Rundschau, **6**, 660 (1963).
1656. Bril J., Dugain F. Bull. Soc. chim. France, **2**, 562 (1965).
1657. Carpenter L., Nishi J. M. Rept. Investig. Bur. Minesot. N. S., Dept. Interior, N 6414, 16 (1964) (цит. по РЖХим, 1965, 1341).
1658. Cheng K. L., Bertin E. P. R. C. A. Rev., **25**, 376 (1964) (цит. по РЖХим, 1965, 8Г131).
1659. Choy T. K., Lukens H. R., Andersen G. H. Trans. Am. Nucl. Soc., **7**, 332 (1964).
1660. Coleman C. F., Blace C. A., Brown K. B. Talanta, **9**, 297 (1962).
1661. Dams R., Hoste J. Talanta, **11**, 1497 (1964).
1662. De Anil K., Rahaman M., Syedur. Anal. chim. acta, **31**, 81 (1964).
1663. Dixon E. J., Headrige J. B. Analyst, **89**, 185 (1964).
1664. Dragulescu C., Kyri J., Oprescu M. Studu Si Cercetări Stünțe Chim. Acad. R. P. R. Baza Timisoara, **10**, 55 (1963).
1665. Fujiwara Shizuo. Nagashima Kozo. Bull. Chim. Soc. Japan, **37**, 783 (1964).
1666. Gleit C. E., Benson P. A., Holland W. D., Russele I. I. Anal. Chem., **36**, 2067 (1964).

1667. Green H. *Metallurgia*, **68**, 143 (1963).  
1668. Guyon J. C. *Anal. chim. acta*, **30**, 395 (1964).  
1669. Halloway J. H., Nelson F. J. *Chromat.*, **14**, 255 (1964).  
1670. Headridge J. B., Hubbard D. P. *Analyst*, **90**, 173 (1965).  
1671. Horak J., Okač A. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, **28**, 2563 (1963).  
1672. Huff E. *Anal. Chem.*, **36**, 1921 (1964).  
1673. Iankovsky I. *Prisp. K. probl. rudn. horn.* 1963, 166 (цит. по РЖХим, 1965, 1Г124).  
1674. Jain B. D., Singh H. B. *J. Less-Common Met.*, **7**, 464 (1964).  
1675. Kasagi Motomu, Banks C. *Anal. chim. acta*, **31**, 11 (1964).  
1676. Keller C. *Radiochim. acta*, **1**, 147 (1963).  
1677. Kim Chong K., Meinke W. Wayne. *Anal. Chem.*, **35**, 2135 (1963).  
1678. Ko Roay. *Anal. Chem.*, **36**, 1290 (1964).  
1679. Ko Roay. *Anal. Chem.*, **36**, 2513 (1964).  
1680. Kranz R., Wölfler R. *Keram. Z.*, **17**, 19 (1965).  
1681. Laib R. D. *Appl. Spectroscopy*, **17**, 160 (1963).  
1682. Lassner E. *Talanta*, **10**, 1229 (1963).  
1683. Lassner E., Puschel R. *Mikrochim. acta*, **5-6**, 950 (1963).  
1684. Lassner E., Puschel R. *Mikrochim. acta*, **5**, 753 (1964).  
1685. Lusso Borlera Maria. *Ann. Chim.*, **58**, 1166 (1963).  
1686. Martin I., Magee R. J. *Talanta*, **10**, 1119 (1963).  
1687. McKaveney A. P. *Anal. Chem.*, **35**, 2139 (1963).  
1688. Minczewski J., Skorko-Trybula Z. *Chem. analyt. (Polska)*, **9**, 397 (1964).  
1689. Minezewski J., Rozycki C. *Chem. analyt. (Polska)*, **9**, 601 (1964).  
1690. Moshier R. W. *Analytical Chemistry of Niobium and Tantalum*. Oxford, Pergamon Press, 1964.  
1691. Nee Che-ming, Liang Shu-Chuan. *Scientia Sinica*, **12**, 1940 (1963).  
1692. Nicolaescu V., Pălălău Lucia. *Comun. inst. cercetări Chim.*, **1**, S, I, S. a, 380 (1962). (цит. по РЖХим, 1965, 1Г122).  
1693. Patrovsky V. *Chem. Listy*, **58**, 657 (1964).  
1694. Patrovsky V. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun. S.*, **29**, 1307 (1964).  
1695. Patrovsky V. *Rudy*, **13**, 89 (1965).  
1696. Product Group. U. K. Atomic Energy Author, 1962, Rept., № 381(S), 65pp., ill. (цит. по РЖХим, 1964, 9Г133).  
1697. Product Group. U. K. Atomic Energy Author, 1962, Rept., № 412(S), 9pp., ill. (цит. по РЖХим, 1964, 9Г154).  
1698. Product Group. U. K. Atomic Energy Author, 1963, Rept., № 239(S), 14pp., ill. (цит. по РЖХим, 1964, 9Г151).  
1700. Romans P. A., Niehihr W. J., Hauger J. R. *Rept. Investing. Bur. Mines V. S. Dept. Interior*, N 6483, 11 (1964) ill. (цит. по РЖХим, 1965, 8Г127).  
1701. Ruf Francois. *Ann. geol. Madagascar*, **33**, 291 (1963) (цит. по РЖХим, 1965, 5Г108).  
1702. Sarma M. *Indian J. Technol.*, **1**, 331 (1963).  
1703. Schiltz J. C., Coquema C. *Bull. Soc. franc. mineral. et cristallogr.*, **87**, 156 (1964).  
1704. Shaw D. M., Yocnsun O. J., Ahrens L. H. *Spectrochim. acta*, **4**, 635 (1955).  
1705. Skorko-Trybula Z., Minczewski J. *Chem. analyt. (Polska)*, **9**, 629 (1964).  
1706. Ven Jen-yin, Vang Wei. *Scientia Sinica*, **13**, 943 (1964).  
1706a. Vlcek A. A. *Chem. Listy*, **2**, R 49, 79 (1955).  
1707. West T. S. *Industr. Chemist.*, **39**, 379 (1963).  
1708. White G., Scholes P. H. *Metallurgia*, **70**, 197 (1964).  
1709. Wood D. F., Jones J. T. *Analyst*, **90**, 125 (1965).

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Азот, определение в Nb и Ta 291, 294  
Ализарин S 61, 94, 102  
Амины, осаждение Nb 33.  
Амперометрическое определение Ta 115  
Анализ руд, минералов, горных пород 197—229  
определение Nb и Ta  
осаждением (см. также Осаждение Nb и Ta)  
гидролизом 207  
на коллекторах 208, 209  
пирогаллолом 208  
танином 205, 206  
полярографическое 227, 228  
радиохимическое 228, 229  
изотопного разбавления 229  
радиоактивационное 228  
спектральное 219—227  
прямое 219—222  
рентгеноспектральное 226—227  
спектрохимическое 223—226  
спектрофотометрическое 210—219  
фотометрическое 211—213, 215, 216  
экстракционно - фотометрическое 214, 216—219  
хроматографическое 209, 210  
разложение проб  
смесями кислот 200, 201  
сплавлением с  
карбонатами, щелочами 199  
персульфатом 199, 200  
фтористоводородной кислотой 199  
растворение пробы 201  
схемы полного анализа 202—205  
оксалатная 205  
тарtratная 202, 203  
фторидная 203—205  
характеристика методов определения Nb и Ta 230—232  
Антрацен хром фиолетовый B, определение Nb 62, 88, 100, 216, 242  
Арсенazo I 63, 85, 99, 105, 242  
Аскорбиновая кислота, определение Nb 61, 93, 102  
Ацидиметрическое определение Nb и Ta 59  
N - Бензоилфенилгидроксиламин (БФГА) 26, 134, 147, 236  
Бериллий, определение в сплавах 254  
Бинарные сплавы Nb и Ta 244—246  
Бор, определение в сплавах 255  
Бориды 259  
Бромпирогаллоловый красный 60, 77, 80, 97  
Валентности Nb и Ta 12  
Ванадий, определение в Nb и Ta 269  
Водород, определение в Nb и Ta 292—294  
Вольфрам, определение в сплавах 252  
Восстановление 40—44  
ниобия в растворах 40—42  
тантала 40, 43  
Газы, определение в Nb и Ta 291—294  
Галогениды Nb и Ta 35—36  
Гематоксилин 62, 101, 105  
Гидроксамовые кислоты 30, 31, 54, 135  
Гидролитическое осаждение Nb и Ta 51, 207, 234, 236, 237  
Гидроокиси Nb и Ta 16—18  
Гидрохинон 96, 240  
Диметилфлуорон, определение Ta 60, 83, 104  
Дитиокарбаминаты, осаждение Nb 28, 30, 56  
Железо, определение в Nb и Ta 192, 254, 264  
Изотопы Nb и Ta  
природные 5

- радиоактивные 5, 297—299  
 Иодиды Nb и Ta 20  
 Ионы Nb и Ta в растворах 13
- Кадмий, определение в Nb и Ta 271  
 Карбиды Nb и Ta 258  
 Кверцетин, определение Ta 31, 56, 61, 105  
 Кверцетинсульфокислота, определение Ta 61, 92, 99  
 Кинетический метод определения Ta 109, 110  
 Кислород, определение в Nb и Ta 291—293  
 Кислотный хром фиолетовый K, определение Nb 62, 88, 100, 216, 242  
 Кобальт, определение в плавках 254  
 Комплексные соединения Nb и Ta 18—33  
 с неорганическими аддендами 18—22  
 арсениты и арсенаты 21  
 бромиды 20  
 иодиды 20  
 нитраты 21  
 пероксиды 21  
 роданиды 20  
 с поликислотами 22  
 с селенистой кислотой 21  
 сульфаты 20  
 фосфаты 21  
 фториды 18  
 хлораты 21  
 хлориды 19  
 с органическими реактивами  
 амины 33  
 БФГА 26  
 дитиокарбаминаты 28  
 купферон 25, 26, 29  
 многоатомные фенолы 26, 27  
 оксалаты 23  
 8-оксихинолин 25, 31  
 таннин 24, 29  
 тартраты 23  
 тройные комплексы 24  
 фениларсоновая кислота 27
- Красители дифенил- и трифенилметанового ряда, спектрофотометрическое определение Nb и Ta 90—92, 212, 217
- Кремний  
 определение в сплавах 255  
 отделение от Nb и Ta 175, 295
- Кристаллический фиолетовый, определение Ta 64, 105, 214
- Ксиленоловый оранжевый, определение Nb 63, 88, 98
- Купферон 25, 29, 133
- Люминесцентное определение Nb и Ta 108, 109  
 Люмогаллион, определение Nb 62, 87, 99
- Марганец, определение в металлических Nb и Ta 264, 273  
 сплавах 253
- Медь, определение в металлических Nb и Ta 268  
 сплавах 254
- Металлические Nb и Ta 14—16
- Метилловый фиолетовый, определение Ta 64, 92, 104, 217
- Методы определения Nb и Ta 45—126  
 качественные 45—50  
 общие реакции 46—48  
 реакции на ниобий 49, 50  
 реакции на тантал 48, 49  
 спектральное открытие 50  
 количественные 51—126  
 весовые 51—56 (см. также Осаждение Nb и Ta)  
 кинетическое определение Ta 109, 110  
 люминесцентные 108, 109  
 радиохимические 116—119 (см. также Радиохимические методы определения Nb и Ta)  
 рентгеноспектральные 125—127, 226, 227  
 по спектрам флуоресценции 126, 227, 247  
 по эмиссионным спектрам 126, 226  
 спектральные 119—125, 281—287 (см. также Спектральное определение Nb и Ta)  
 спектрофотометрические 59—107 (см. также Спектрофотометрические методы определения)  
 титриметрические 57—59  
 ацидиметрические определения 59  
 комплексонометрическое определение Nb 59  
 оксидиметрическое определение Nb 57, 58  
 электрохимические 110—115 (см. также Электрохимические методы определения)
- Минералы Nb и Ta 6
- Мировые запасы Nb 8
- Многоатомные фенолы, определение Nb и Ta 26, 76—81, 213, 218, 239, 243
- Молибден, определение в металлических Nb и Ta, 269, 273  
 сплавах 250

Морин 31, 61, 105

**Никель,**

определение в  
металлических Nb и Ta 268  
сплавах 254

**Ниобиевые сплавы 259—261**

**Ниобий и тантал**

атомные радиусы 11  
валентные состояния 12  
восстановление 40—44  
изотопы 5, 297—299  
ионы в растворах 13  
металлические 14—16  
минералы 6, 7  
нахождение в природе 6  
общие сведения 5

определение в  
конcentратах 198  
металлах 295, 296  
рудах и минералах 197—229  
сплавах 229—261  
феррониобатах и ферротантала-  
тах 237  
чугунах и сталях 234—237

осаждение органическими реакти-  
вами 29—32

применение

в медицине 10  
промышленные 8, 9

соединения 16—40

галогениды 35, 36

гидроокиси 16—18

комплексные 18—33 (см. также  
Комплексные соединения Nb и  
Ta)

ниобаты и танталаты 37—40

пятиокиси 33—35

сплавы 8—9, 229, 233—234

электронные структуры 11

**Ниобий, определение в тантале 270,  
272**

**Нитраты Nb и Ta 21**

**Оксалатная схема анализа руд и ми-  
нералов 205**

**Оксалаты Nb и Ta 23**

**Оксифенилфлуорон 61, 82, 100**

**8-Оксихинолин 25, 31, 54, 92, 101, 243**

**Определение Nb и Ta в**

бериллии 295

боре 296

ванадии 296

вольфраме 295

плутонии 296

рудах и др. (см. также Анализ  
руд)

сплавах 229—261

титане 295

уране 296

цирконии 295

чугунах и сталях 234—237

щелочных металлах 296

**Определение Nb и Ta, методы (см.  
также Методы определения)**

**Органические реагенты для  
осаждения Nb и Ta 29—32**  
спектрофотометрического опреде-  
ления Nb и Ta 60—65

**Осаждение ниобия и тантала 51—56,  
205—209, 234—238**

гидролитическое 51, 207, 234, 236,  
237

дитиокарбаминатами 28, 56

купфером и аналогами 53, 209,  
235, 236

морином 31, 56

на коллекторах 208, 209

8-оксихинолином 25, 54, 243

пирогаллолом 26, 55, 208

производными гидроксамовой кис-  
лоты 54, 135

селенистой кислотой 52, 209

таннином 24, 29, 52, 132, 205, 206,  
235, 238

фениларсоновой кислотой 27, 29, 55,  
209, 234

**Отделение ниобия и тантала от**

алюминия 194

ванадия 190, 191

висмута 193

вольфрама 182, 183

железа 192, 193

кремния 175

молибдена 185—187

нептуния 193, 194

олова 175, 176

палладия 194

плутония 194

протактиния 191, 192

радиоизотопов Zr и Hf 179—181

редкоземельных элементов 173—175  
смеси продуктов деления урана

195, 196

титана 156—170

тория 189, 190

урана 188, 189

фосфора 195

хрома 195

циркония 176—181

элементов сульфидной группы 170—  
173

**Пероксиды Nb 21, 70, 215**

**Пикрамин Р, определение Nb 63, 99**  
1-(2-Пиридилазо)резорцин 62, 85—87,  
97, 105

**Пирогаллол 31, 60, 76, 80, 96, 103,  
208, 218, 240, 243**

- Пирокатехин 60, 81, 96, 103, 218, 240  
 Пирокатехиновый фиолетовый 60, 104  
 Полярографическое восстановление  
   ниобия 44  
   тантала 43  
 Полярографическое определение ниобия 110—115, 227, 228, 248  
 Примесь в металлических Nb и Ta 262—296  
   неметаллические 288—295  
     кислород, азот, водород  
       вакуум-плавление 291, 292  
       вакуумная экстракция 293  
       весовое определение 294  
       определение по Кьельдалю 294  
     сера 288  
     углерод 289—290  
     фосфор 289, 291  
   полярографическое определение 274, 275  
   радиоактивационное определение 274  
   спектральное определение 275—288  
     прямое 277—279  
     спектроскопическое 279, 280  
     характеристики методов 281—287  
   спектрофотометрическое определение 263—274  
     ванадий 269  
     висмут 271  
     вольфрам 269  
     железо 264  
     кадмий 271  
     марганец 264, 273  
     медь 268  
     молибден 269, 273  
     никель 268  
     ниобий (в Ta) 270, 272  
     свинец 271  
     тантал (в Nb) 270, 272  
     титан 268  
     торий 269  
     цирконий 270—272  
 Пятиокиси Nb и Ta 33—35  
  
 Радиоактивные изотопы  
   ниобия 297, 298  
   тантала 299  
 Радиохимические методы определения Nb и Ta 116—119, 228, 229, 250  
   изотопное разбавление 117, 229  
   отражение  $\beta$ -излучения 118, 250  
   радиоактивационное 116, 228, 250  
   радиометрическое титрование 116  
 Разделение Nb и Ta 128—154  
   осаждением 129—135  
     акридином 135  
     N-бензонлфенилгидроксиламином 134  
   гидроксамовыми кислотами 135  
   гипофосфитом натрия 131  
   иодноватой кислотой 131  
   купфероном 133, 134  
   мышьяковой кислотой 130  
   8-оксихинолином 134  
   оксихлоридом селена 130  
   перекисью водорода 132  
   п и р р о лидиндителикарбаминатом 135  
   по Мариньяку 129  
   таннином 132  
   фениларсоновой кислотой 133  
   феррином 135  
   фосфатами 131  
   щелочами 130  
   хроматографическое 151—155  
     адсорбционно - комплексобразовательное 152, 153  
     ионообменное 151  
     на бумаге 153—155  
     на неорганических сорбентах 152  
     экстракционное 136—151  
       в виде внутрикислотных соединений 145—150  
       в виде тройных комплексов 150, 151  
       высокомолекулярными аминами 141—145  
       кетонами 136  
       кислородсодержащими растворителями 140, 141  
       три-н.бутилфосфатом 138—140  
   Рентгеноспектральное определение Nb и Ta 125—126  
   Рентгенофлуоресцентный анализ сплавов 247  
   Родамин Б, определение Ta 64, 91, 105  
   Родамин 6Ж, определение Ta 63, 104, 212  
   Свинец, определение в Nb и Ta 271  
   Сера, определение в Nb и Ta 288  
   Спектральное определение Nb и Ta 119—126, 219—226, 246, 247  
     в растворах 124, 125  
     в рудах и минералах 219—226  
     в смеси пятиокисей 122—124  
       по дуговым спектрам 122  
       по искровым спектрам 124—129  
     в сталях 246, 247  
     в твердых сплавах 247  
     линии дуговых спектров 120  
     прямое 219—222  
     рентгеноспектральное 123, 126  
     спектроскопическое 223—226  
   Спектрофотометрические методы определения ниобия 95—102

- ниобия и тантала 59—107, 210—219, 238—246  
 азосоединениями 84—89, 242  
 ализарином S 94  
 аскорбиновой кислотой 93, 94  
 в виде гексаниобата 243  
 кислотным хром фиолетовым 214  
 многоатомными фенолами 76—81, 213, 218, 239, 243  
 молибденовой синью 74, 75, 241  
 8-оксихинолином 92, 93, 243  
 пероксидным методом 70, 71, 215  
 роданидным методом 66—70, 211, 212, 214, 215, 239  
 сульфосалициловой кислотой 93  
 фенолметановыми красителями 90—92, 212—217  
 флавонами 92  
 флуоронами 82—84, 216, 217  
 хромотроповой кислотой 90  
 примесей в Nb и Ta 265—267  
 тантала 103—105  
 Сплавление руд и минералов 199, 200  
 Сплавы Nb и Ta  
 анализ 229—261  
 осаждением  
 гидролитическим 236  
 N - бензоилфенилгидроксил-амином 236  
 купфером 235  
 таннином 235, 238  
 феноларсоновой кислотой 234  
 полярографическим методом 248  
 радиохимическим методом 250  
 рентгенофлуоресцентным методом 247  
 спектральными методами в сталях 246  
 твердых сплавах 247  
 спектрофотометрическими методами  
 в бинарных сплавах 243—246  
 в карбидных смесях 246  
 в присутствии W 239  
 в титановых сплавах 241—243  
 в жаропрочных сплавах 238  
 хроматографическими методами 248—250  
 бинарные с  
 висмутом 245  
 титаном 244  
 ураном 244—245  
 цирконием 244  
 высоколегированные 238  
 на основе Nb и Ta с  
 галлием 257  
 молибденом 256, 257  
 палладием 257  
 торием 256  
 ураном 256  
 цирконием 255  
 ниобиевые 259—261  
 определение  
 алюминия 253  
 бериллия 254  
 бора 255  
 вольфрама 252  
 железа 254  
 кобальта 254  
 марганца 253  
 меди 254  
 молибдена 252  
 никеля 254  
 титана 251  
 углерода 255  
 урана 253  
 фосфора 255  
 хрома 254  
 циркония 251  
 переводение в раствор 229, 233, 234  
 содержащие Nb и Ta 229—255  
 состав 233  
 твердые 247, 257, 259  
 бориды 259  
 карбиды 258  
 нитриды 257  
 силициды 259  
 титановые 240—243  
 феррониобий и ферротантал 237  
 Стильбазо, определение Ta 63  
 Сульфосалициловая кислота, определение Nb 61, 93, 102  
 2,4-Сульфохлорфенол, определение Nb 63, 99  
 Таннин 24, 29, 52, 132, 205, 235, 238  
 Тантал  
 восстановление 40—43  
 изотопы 299  
 качественные реакции 48, 49  
 кинетический метод определения 109  
 определение в Nb 270, 272  
 спектрофотометрические методы определения 103—105  
 флуоресцентный метод определения 108, 109  
 Тартратная схема анализа руд и минералов 202, 203  
 Тартраты Nb и Ta 23  
 Тирон 60, 81, 97  
 Титан, определение в ниобии и тантале 268  
 сплавах 251  
 Титриметрические методы определения 57—59  
 Торий, определение в Nb и Ta 269  
 Торон, определение Ta 63

Три-н.бутилфосфат 138—140  
Тройные комплексы Nb и Ta 24, 150

Углерод, определение в  
ниобии и тантале 289, 290  
сплавах 255

Уран, определение в сплавах 244, 253,  
256

Фазовый анализ сплавов Nb 259—261

Фениларсоновая кислота 27, 29, 55,  
133, 209, 234

Фенилфлуорон 60, 83, 100, 104

Флуоресцентный метод определения  
Nb и Ta 108, 109, 126

Флуороны, спектрофотометрическое  
определение Nb и Ta 82—84, 216, 217

Формазон, определение Nb 64, 101

Фосфаты Nb и Ta 21, 131

Фосфор, определение в  
ниобии и тантале 289—291  
сплавах 255

Фторидная схема анализа руд 203—  
205

Фториды Nb и Ta 18

Характеристика методов определения  
Nb и Ta в рудах 230—232

Химико-аналитические характери-  
стики Nb и Ta 11—14

Хлораты Nb и Ta 21

Хлориды Nb и Ta 19

Хром, определение в сплавах 254

Хроматографические методы  
анализа

руд и минералов 209, 210

сплавов 248—250

разделения Nb и Ta 151—155

Цирконий, определение в  
ниобии и тантале 270—272

сплавах 251

Экстракционное разделение Nb и Ta  
136—151

Электрохимические методы определе-  
ния Nb и Ta 111—115, 227, 228, 248  
амперометрический 115

по каталитическому восстано-  
влению пероксидов 114—115

полярографическое определение  
в фосфорнокислых растворах  
111—114

осциллографическим методом 114,  
248

## О Г Л А В Л Е Н И Е

От редколлегии . . . . .	3
Предисловие . . . . .	3
<i>Глава I. Общие сведения о ниобии и тантале . . . . .</i>	<i>5</i>
Нахождение ниобия и тантала в природе . . . . .	6
Применение ниобия и тантала . . . . .	8
<i>Глава II. Химико-аналитическая характеристика ниобия, тантала и их соединений . . . . .</i>	<i>11</i>
Металлические ниобий, тантал и их свойства . . . . .	14
Гидроокиси ниобия и тантала и их свойства . . . . .	16
Комплексные соединения ниобия и тантала . . . . .	18
Соединения ниобия и тантала с неорганическими аддендами . . . . .	18
Соединения ниобия и тантала с органическими кислотами . . . . .	22
Соединения ниобия и тантала с органическими реактивами . . . . .	24
Пятиокиси ниобия и тантала . . . . .	33
Галогенидные соединения ниобия и тантала . . . . .	35
Ниобаты и танталаты . . . . .	37
Восстановление ниобия и тантала . . . . .	40
<i>Глава III. Качественное определение ниобия и тантала . . . . .</i>	<i>45</i>
Общие реакции на ниобий и тантал . . . . .	46
Качественные реакции на тантал . . . . .	48
Качественные реакции на ниобий . . . . .	49
Открытие ниобия и тантала спектральным методом . . . . .	50
<i>Глава IV. Количественное определение ниобия и тантала . . . . .</i>	<i>51</i>
Весовые методы . . . . .	51
Титриметрические методы . . . . .	57
Оксидиметрическое определение ниобия . . . . .	57
Ацидиметрическое определение ниобия и тантала . . . . .	59
Комплексонометрическое определение ниобия . . . . .	59
Спектрофотометрические методы . . . . .	59
Методы, основанные на реакциях с неорганическими реагентами . . . . .	66
Методы, основанные на реакциях с органическими реагентами . . . . .	76
Метод дифференциальной спектрофотометрии * . . . . .	94
Люминесцентные методы . . . . .	108
Кинетический метод определения тантала . . . . .	109
Электрохимические методы . . . . .	110
Полярографическое определение ниобия . . . . .	110
Амперометрическое определение ниобия и тантала . . . . .	115
Радиохимические методы . . . . .	116
Радиоактивационное определение ниобия и тантала . . . . .	116
Определение ниобия и тантала методом радиометрического титрования . . . . .	116

Определение ниобия и тантала методом изотопного разбавления	117
Определение ниобия и тантала методом отражения $\beta$ -излучения	118
Спектральный метод	119
Рентгеноспектральный метод	125
<i>Глава V. Методы разделения ниобия и тантала и отделения их от сопутствующих элементов</i>	128
Методы разделения ниобия и тантала	129
Осаждение неорганическими и органическими реагентами	129
Экстракционные методы разделения ниобия и тантала	136
Хроматографические методы разделения ниобия и тантала	151
Отделение ниобия и тантала от сопутствующих элементов	155
Отделение ниобия и тантала от титана	156
Отделение ниобия и тантала от элементов групп сероводорода и сульфида аммония	170
Отделение ниобия и тантала от редкоземельных элементов	173
Отделение ниобия и тантала от кремния	175
Отделение ниобия и тантала от олова	175
Отделение ниобия и тантала от циркония	176
Отделение ниобия и тантала от вольфрама	182
Отделение ниобия и тантала от молибдена	185
Отделение ниобия и тантала от урана	188
Отделение ниобия и тантала от тория	189
Отделение ниобия и тантала от ванадия	190
Отделение ниобия и тантала от протактиния	191
Отделение ниобия и тантала от железа	192
Отделение ниобия и тантала от висмута	193
Отделение ниобия от нептуния	193
Отделение ниобия и тантала от плутония	194
Отделение ниобия и тантала от палладия	194
Отделение ниобия и тантала от алюминия	194
Отделение ниобия и тантала от хрома	195
Отделение ниобия и тантала от фосфора	195
Выделение радиоизотопов ниобия из смеси продуктов деления облученного урана	195
<i>Глава VI. Определение ниобия и тантала в природных и промышленных объектах</i>	197
Анализ минералов, руд и горных пород	197
Разложение ниоботанталовых минералов, руд и концентратов	199
Методы полного анализа ниоботанталовых минералов и руд	202
Определение общего содержания ниобия и тантала осаждением неорганическими и органическими реагентами	205
Применение хроматографических методов для анализа руд и минералов	209
Спектрофотометрические методы определения ниобия и тантала	210
Спектральные методы определения ниобия и тантала	219
Рентгеноспектральный метод определения ниобия и тантала	226
Полярографические методы определения ниобия	227

Радиохимические методы определения ниобия и тантала . . . . .	228
Анализ сплавов, содержащих ниобий и тантал . . . . .	229
Весовые методы определения ниобия и тантала . . . . .	234
Спектрофотометрические методы определения ниобия и тантала . . . . .	238
Спектральные методы определения ниобия и тантала . . . . .	246
Рентгенофлуоресцентный метод определения ниобия и тантала . . . . .	247
Полярографический метод анализа сплавов ниобия и тантала . . . . .	247
Применение хроматографических методов к анализу сплавов ниобия и тантала . . . . .	248
Радиохимические методы анализа сплавов ниобия и тантала . . . . .	250
Определение других компонентов в сплавах, содержащих ниобий и тантал . . . . .	251
Анализ сплавов на основе ниобия и тантала . . . . .	255
Анализ твердых сплавов (нитриды, карбиды, бориды, силициды) . . . . .	257
Фазовый анализ ниобиевых сплавов и сталей . . . . .	259
<b>Глава VII. Определение примесей в металлическом ниобии и тантале высокой чистоты . . . . .</b>	<b>262</b>
Спектрофотометрические методы . . . . .	263
Радиоактивационный метод . . . . .	274
Полярографические методы . . . . .	274
Спектральные методы . . . . .	275
Определение неметаллических примесей и газов в металлических ниобии и тантале высокой чистоты . . . . .	288
Определение примесей ниобия и тантала в чистых металлах и их соединениях . . . . .	295
Приложение 1 . . . . .	297
Приложение 2 . . . . .	299
Литература . . . . .	300
Предметный указатель . . . . .	344

**Иван Михайлович Гибало**  
**Аналитическая химия ниобия и тантала**

*Утверждено к печати*

*Институтом геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского*  
*Редактор А. В. Давыдов Академии наук СССР*

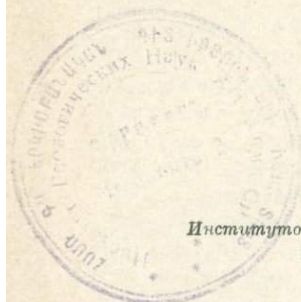
Технический редактор А. Ф. Федотова

Сдано в набор 19/XI 1966 г. Подписано к печати 15/III 1967 г. Формат 60 × 90<sup>1/16</sup>.  
Бумага тип. № 2. Тираж 3600. Т-04229. Тип. зак. 1611. Уч.-изд. л. 24,4.

Цена 1 р. 74 к.

Издательство «Наука». Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука». Москва, Г-99, Шубинский пер., 10



ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
9	21 св.	высокоэрицивных	высококоэрицивных
47	18 св.	$(\text{Nb}(\text{Ta}))_2 \text{E}_5$	$[\text{Nb}(\text{Ta})]_2 \text{O}_5$
47	26 св.	кремневой кислотой	кремневую кислоту
62	графа Nb	0,5—2N	0,5—2 $\text{NH}_2\text{SO}_4$
74	21 св.	и 1 мг $\text{Nb}_2\text{O}_5$	—1 мг $\text{Nb}_2\text{O}_5$
75	1 св.	30 сек.	через 30 сек.
90	7 св.	нитриды	нитриты
93	16 св.	370 ммг	370 ммк
117	7 св.	до	по
188	7 св.	$(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_4$	$(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4$
189	11 св.	смешанных	из смешанных
192	рис. 47	1а	Та
195	22 св.	$(\text{H}_2)$	$(\text{H}_2\text{O})$
221	18 св.	0,3 Мо	0,3% Мо
242	14 св.	, влияние	введением
245	18 св.	ксеноловым оранжевым	ксиленоловым оранжевым
251	24 св.	0—5—5%	0,5—5%
346	22 св.	феррониобатах и ферротанталатах	феррониобии и ферротантале

Аналитическая химия ниобия

10257

10257