Литература

1. И.А.Макаров. Синтез корундовой керамики с заданными электрическими свойствами. Автореферат диссертации, М., 1969.
2. А.Ю.Борисова и др. Электрокерамические стеатитовые материалы. Отделение ВНИИЭМ по научно-технической информации, стандартизации и нормализации в электротехнике. М., 1968.
3. В.И.Левитов. ЭСТ с жестким ротором, ч. I, II. М., 1963, 1965.
4. Х.С.Валеев. Электрические свойства стеатитовых материалов при повышенных температурах. "Электричество", 4, 1955.
5. Б.М.Тареев. Физика диэлектрических материалов. Изд. "Энергия", М., 1973.
6. В.Эйтель. Физическая химия силикатов. Изд-во иностранной литературы, М., 1962.

АМАЛЬГАМНО-ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ *Zn, Cd, Pb, Cu* и *Bi* В НИОБАТАХ, ТАНТАЛАТАХ ПЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ПЯТИОКИСЯХ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

З.С.Михайлова, Л.Ф.Заичко, А.А.Капдин

Ниобий, тантал и их соединения относятся к одним из наиболее сложных аналитических объектов, в особенности при определении в них малых количеств примесей. Чувствительность известных в литературе спектральных и химико-спектральных методов определения тяжелых металлов в ниобии, тантале и их соединениях составляет $1 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-5}\%$. В работе / I / впервые для определения свинца, сурьмы и висмута в Nb_2O_5 с чувствительностью $5 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-4}\%$ применен метод амальгамной полярографии с накоплением (АПН). Целью данной работы явилось расширение числа элементов (*Zn, Cd, Cu*), определяемых в ниобии, тантале и их соединениях методом АПН и повышение чувствительности определения этих элементов.

В работе использован полярограф ОН-102, ячейка со вставными кварцевыми стаканчиками, индикаторный электрод - ртутный пленочный, электрод сравнения - нас. к.э. В качестве растворителей, на основе литературных /1,2/ и наших данных, использованы смеси кислот: ($HF + H_2SO_4$) или ($HF + HNO_3$). Увеличить чувствительность определения элементов без отделения основного компонента / I / не представляется возможным из-за исключительной

склонности соединений ниобия и тантала к гидролизу в водных растворах, даже в присутствии комплексообразователя, например, винной кислоты.

Нами установлено, что определение кадмия и висмута в концентрации 10^{-5} + 10^{-6} % в присутствии 0,035 г анализируемого образца затруднено. Анодный пик кадмия не фиксируется из-за большой величины остаточного тока при потенциале, равном (-0,7)в, на фоне (0,1 н $C_4H_6O_6$ + 0,2 н HCl). По-видимому это обусловлено частичным восстановлением ниобия / 4 /. Анодный пик висмута нечетко выражен из-за наложения анодного тока растворения ртути. Пики меди и свинца не уменьшаются даже в гелеобразных растворах; видимо, эти элементы не сорбируются на гидроокисях ниобия и тантала. Анодный пик сурьмы при концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ % уменьшается со временем, и определение сурьмы в условиях наших опытов практически невозможно. Определение следов цинка в соединениях ниобия и тантала невозможно без отделения основных компонентов из-за большой величины остаточного тока, поскольку растворителями их являются сильные минеральные кислоты. Таким образом, для определения Zn, Cd, Bi (а также Pb и Cu) ниобий и тантал необходимо предварительно отделять. Для отделения примесей от макрокомпонентов нами использован экстракционный метод. Проведены исследования по возможности отделения указанных элементов экстракцией диэтилдитиокарбаминатом натрия (НаДДК) / 3 / в хлороформе из виннокислой среды. Для выделения элементов из органической фазы предложено в качестве реэкстрагента использовать (8-9)н HCl. Подобраны условия экстракции и реэкстракции. Установлено, что в условиях наших опытов Cd, Pb, Cu и Bi реэкстрагируются практически полностью двухкратной, а Zn - 3-х кратной реэкстракцией; время однократной реэкстракции - 1 мин.

Проведена оценка полноты определения анализируемых примесей. С этой целью в тефлоновый стаканчик перед разложением навески Nb_2O_5, Ta_2O_5 вводились стандартные растворы Zn, Cd, Pb и Cu и, далее, оценивалось суммарное содержание каждого из элементов. Параллельно проводился анализ этого же образца без введения стандартного раствора в начальной стадии.

Данные приведены в табл. I.

Таблица I

Полнота определения Zn, Cd, Pb, Cu и Bi
в Ta_2O_5, Nb_2O_5

Условия: $\tau_{\text{э}} = 5$; $S = 1 \cdot 10^{-8}$ а/мм; $\varphi_{\text{э}} = -1,6$ в;
 $K_e = 2 \cdot 10^2$ а-сек/г-ион; $K_a = 5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot (\text{г-ат})^{-1}$; $\gamma = 2,5 \cdot 10^{-3}$.

	Zn	Cd	Pb	Cu	Bi
Введено, г	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$
Найдено, г	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$

Ж Приведены средние данные из трех определений.

Из этих данных следует вывод об отсутствии потерь определяемых элементов во время аналитических операций.

В качестве фона для одновременного определения Cu, Pb, Cd и Zn выбран O, I и NH_4F , амальгамно-полярграфическое определение Bi проводили на солянокислом фоне. Установлено, что сурьма в условиях проведения опытов при содержании ее в пробе $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5} \%$ экстрагируется на $10 - 15 \%$ и, следовательно, не затрудняет определение висмута на солянокислом фоне.

Предлагается следующая методика определения Bi, Cu, Pb, Cd и Zn в танталатах, ниобатах щелочных металлов и пятиокислях Nb и Ta .

Навеску $0,1$ г анализируемого образца помещают в тефлоновый стаканчик, растворяют в смеси кислот ($0,1$ мл 20 и $H_2SO_4 + 3$ мл конц. NF) при нагревании до $90^\circ C$, затем упаривают полученный раствор до выделения паров серной кислоты. В стаканчик добавляют 10 мл $0,1$ и раствора винной кислоты и 1 мл 8 и соляной кислоты. Полученный раствор переносят в делительную воронку, добавляют 3 мл $0,1$ и N адДК и $5-6$ мл хлороформа и трижды по две минуты проводят экстракцию. После разделения слоев органические фазы сливают вместе в другую делительную воронку и промывают $3-4$ мл бидистиллята от механически захваченного при экстракции ниобия или тантала. Далее из этой фазы проводят три раза по одной минуте реэкстракцию примесей Zn, Cd, Pb, Cu и Bi раствором $8-9$ и HCl . Водную фазу сли-

вают в стаканчик, упаривают до объема 4-5 мл и проводят амальгамно-полярографическое определение висмута из солянокислого раствора. Водную фазу выпаривают, остаток растворяют в 5 мл 0,1 н NH_4F , проводят электролитическое накопление примесей при (-1,6 в) в течение 5-10 мин. и регистрируют анодную полярграмму Zn, Cd, Pb и Cu .

Для проверки чистоты применяемых реактивов и ячейки в аналогичных условиях проводят "холостой" опыт.

Концентрацию примесей оценивают методом добавок и рассчитывают по формуле

$$C \% = \frac{h_{np} \cdot V \cdot c \cdot 10^{-4}}{h_g \cdot m}$$

где h_{np} - высота анодного пика примеси в пробе, мм; h_g - высота анодного пика от добавки стандартного раствора, мм; C - концентрация стандартного раствора, г/мл; m - навеска пробы, г;

V - объем добавки стандартного раствора, мл.

По предложенной методике проведены анализы ряда образцов. Результаты анализа приведены в табл.2.

Таблица 2

Статистическая обработка результатов анализа некоторых объектов на содержание примесей Zn, Cd, Pb, Cu, Bi . Фон 0,1 н NH_4F ; $\varphi_g = -1,6$ в (нас.к.э.); $\alpha = 0,95$.

Объект	Элемент	$\bar{x}, \%$	$\sum \Delta x^2$	n	t_{α}	3σ	$S_{\bar{x}}$	ε	$\varepsilon\%$
Nb_2O_5	Bi	$4,2 \cdot 10^{-6}$	0,34	4	2,8	$9,9 \cdot 10^{-7}$	0,17	0,46	II
Nb_2O_5	Cu	$5,3 \cdot 10^{-5}$	0,30	4	2,8	$8,1 \cdot 10^{-6}$	0,15	0,44	8
Nb_2O_5	Zn	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,39	5	2,6	$9,3 \cdot 10^{-5}$	0,14	0,364	26
$LiNbO_3$	Cd	$5,5 \cdot 10^{-5}$	0,58	4	2,8	$1,35 \cdot 10^{-6}$	0,22	0,62	II
Ta_2O_5	Pb	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,33	4	2,8	$9,9 \cdot 10^{-6}$	0,166	0,45	30

Время анализа двух параллельных проб и одной холостой пробы составляет 5-6 часов. Предельная чувствительность определения анализируемых элементов составляет п. $10^{-6}\%$.

Литература

1. А.И.Каменев, В.Н.Виноградова. Зав.лаб., 33, 929-931, 1967.
2. Е.Н.Виноградова, А.И.Каменев. ЖАХ, 20, 183, 1965.

3. И.М.Гибало. Аналитическая химия ниобия и тантала. М., 1967.
4. И.К.Степанова, С.И.Синякова. Зав. лаб., т.33,93I, 1967.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТОРФЯНОГО КОКСА В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА

Н.Г.Антонов, С.И.Смольянинов, В.П.Зарюто, Г.Л.Маркелова

Свойства твердых остатков пиролиза торфа в значительной степени зависят от их структуры.

В настоящей работе приведены данные по изучению пористой структуры торфяных и торфорудных материалов и областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей углеродом кокса.

Торфяные формовки, приготовленные из верхового торфа (степень разложения 20-25 %, влажность 88,2 %, зольность 4,9%) и торфорудные с добавкой окиси железа 24,84 % на сухое вещество коксовались в лабораторной шахтной печи со скоростью нагрева 5° /мин и часовой выдержкой в конце интервала коксования. Пористая структура изучалась по методике Плаченова / I / на ртутной порометрической установке. Интервал изучаемых пор с эффективным радиусом от 60 до 360000 Å.

Для исследования областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей образцы обеззоливались по методике / 2 /. Снятие рентгенограмм проводилось на установке ДРОН-I, анод медный, напряжение на аноде 30 кв, ток анода 20 ма. Определение величины кристаллов и полуширины максимумов интерференции проводилось по / 3 /. В качестве эталона для определения инструментальной полуширины пиков интерференции использовались кристаллы отожженной поваренной соли.

Данные ртутной порометрии показывают, что торфяной и торфорудный материал характеризуется полидисперсной пористой структурой. Введение в торф окислов железа способствует увеличению количества пор в исследуемом интервале по сравнению с торфом без добавок. Внедрение мелких частиц окиси железа в поры крупнее 360000 Å частично их заполняет, происходит "дробление" крупных пор на более мелкие, в результате чего пористость в интервале пор радиусом 360000 - 60 Å возрастает, возрастает и количество максимумов пористости. Так, если в исход-