

ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА ПИРРОЛИДИНДИТИО КАРБАМИНАТОМ НАТРИЯ В ХЛОРНОКИСЛОЙ СРЕДЕ

Э.Х.Атоев – кандидат педагогических наук, доцент

Н.У.Шарипова – ассистент преподаватель

Бухарский инженерно-технологический институт

Таянч сўзлар: пирролидиндитиокарбаминат, пирокатехол, дитиокарбамин, оптик зичлик, селективлик, дитиокарбамин гурухи, ютилиш тасмаси, тикланиш даражаси, она ликёр.

Ключевые слова: пирролидиндитиокарбаминат, пирокатехин, дитиокарбамин, оптическая плотность, избирательность, дитиокарбаминавая группа, полоса поглощения, степень извлечения, маточный раствор.

Key words: pyrtolidinedithiocarbamate, pyrocatechol, dithiocarbamine, optical density, selectivity, dithiocarbamine group, absorption band, degree of extraction, mother liquor.

Взаимодействие ниобия с пирролидиндитиокарбаминатом (ПДТК) аммония в 8-9 н HCl приводит к образованию смешанных комплексов с Cl⁻, CNS⁻ и пирокатехином, экстракция которых применена для отделения и спектрофотометрического определения ниобия [1-3].

Введение ионов ClO₄⁻ позволяет получить окрашенный ПДТК ниобия при относительно низкой кислотности (2-4 н). Из 4 н раствора HClO₄ действием большого избытка ПДТК натрия выделено индивидуальное соединение, анализом которого на содержание С, Н, N, HClO₄, Nb и дитиокарбаминовые группы установлен его состав –Nb(C₅H₈NS₂)₄ClO₄ [4-7].

На данном этапе изучения тантала и ниобия, на первый взгляд, можно заметить, что эти металлы очень похожи друг к другу. Но характер связей практически другой. Например, это касается кислотных свойств оксидов. Атомы ниобия и тантала имеют разную оболочечную структуру. Во внешнем слое ниобий имеет один электрон, а тантал - два: Nb 4d⁴5s¹. В результате ниобий не имеет «традиционного» заполнения орбиталей электронами. В этом случае процесс протекает несколько иной: один из электронов внешнего слоя циркония, расположенный в периодической таблице перед ниобием, переходит на 4d-орбиталь второго внешнего слоя. Разница между ядрами электронов в ячейках 4d⁴ и 5s¹ и ядром в значительной степени незначительна. Благодаря этим свойствам атом ниобия может активировать все пять электронов в химических процессах.

Для определения тантала применялась только реакция с пирогаллолом, который дает желтое соединение с танталом в кислой среде, тогда как ниобий в кислой среде окрашенного соединения не образует. Для определения ниобия пирогаллол применяли в щелочной среде в присутствии сульфата натрия для предотвращения возможного окисления пирогаллола.

На основании анализа ИК-спектров ПДТК натрия, его дисульфида, ПДТК ниобия состава 1:3 и выделенного соединения установлено отсутствие протонизации дитиокарбаминовых групп, координации которых осуществляется, по-видимому, через серу. ИК-спектры подтверждают наличие групп ClO₄⁻, присоединенных ионногенно и отсутствие связи Nb=O.

Растворимость выделенного соединения в CHCl₃ и CCl₄ составляет соответственно 2,7*10⁻² м, 7,5*10⁻⁷ м, в спиртах, эфирах и кетонах происходит медленное разложение. В видимой и УФ областях спектра растворы Nb(C₅H₈NS₂)₄ClO₄ в CHCl₃ имеют три полосы поглощения (λ=250 нм, ε=55000; λ=315 нм, ε=112000; λ=435 нм, ε=18200). Серная кислота вплоть до концентрации ее 22 N не разрушает выделенного соединения.

При постоянной кислотности в растворах, содержащих H₂SO₄ и HClO₄ методом сдвига равновесия исследовано влияние концентрации ПДТК натрия и ионов ClO₄⁻ на степень извлечения ниобия в органическую фазу и ее оптическую плотность, измеренную при λ=435 нм. Концентрация ClO₄⁻ оказывает влияние только на интенсивность окраски дитиокарбаминате ниобия. Образование окрашенного соединения протекает ступенчато. При небольших избытках ПДТК натрия

образуется, в основном, неокрашенный дитиокарбаминат ниобия состава 1:3 (рис. 1). Поглощение света при λ=435 нм растворами Nb(C₅H₈NS₂)₄ClO₄ в CHCl₃ положено в основу спектрометрического метода определения ниобия. Образование дитиокарбамината ниобия происходит в водной фазе. Оптимальными являются концентрации [ПДТК]=0,2%, [H₂SO₄]=8-10 N, [HClO₄]=1 н. Устойчивая в течении 1-2 часов окраска экстракта может быть получена в отсутствии избытка реагента, который разлагается при выдерживании осадка дитиокарбамината ниобия с маточным раствором. Закон Бера выполняется для концентраций ниобия 0,5-6 мкг/мл.

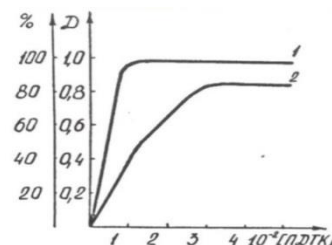


Рис.1. Влияние концентрации ПДТК натрия на % извлечения ниобия в органическую фазу (1) и D(2) [Nb]=0,56*10⁻³ м [ClO₄⁻]= 1 м [H⁺]= 4 м L= 1 мм

Метод обладает высокой избирательностью по отношению к наиболее частым спутникам ниобия, которые не образуют окрашенных дитиокарбаминатов.

Благодаря большей устойчивости к действию кислот соединения Nb(C₅H₈NS₂)₄ClO₄ определению не мешают также некоторые ионы, образующие окрашенные дитиокарбаминаты. Основные данные, характеризующие избирательность метода, приведены в табл.1.

Таблица 1. Допустимые молярные отношения при определении 35 мкг Nb

№	Элемент	Молярные отношение
1	Ta	160 и 1000 при введении Ta в холостую пробу.
2	Ti	20000
3	Zr	20000
4	F	1000
5	V	200 и 2000 при введении V в холостую пробу.
6	Fe	6000 проводилось восстановление Al
7	Co	4

Выводы: Установлены большое различие в растворимостях соединения Nb(C₅H₈NS₂)₄ClO₄ в CCl₄ и CHCl₃, для Cu и Nb, Bi и Nb последовательной экстракцией CCl₄ и CHCl₃.

Разработаны методики анализа на содержание Nb₂O₅, TiO₂, Ti₂O₅ некоторых титанатов и цирконатов.

В соединениях, содержащих большие количества титана и циркония, доверительный интервал определения Nb₂O₅ при содержании его 0,1% и доверительной вероятности 0,95 составляет 0,1-0,003%.

Литература

1. Вердизаде Н.А., Залов А.З., Сулейманова Г.С. Экстракционно-спектрофотометрическое определение ниобия и тантала. // Азербайджанский хим. журн. 2017, № 1. –С.72-76.
2. Мухаммадеев А.С. Электролитическое рафинирование ниобия в хлоридных расплавах. Дисс.... канд. хим. наук. – Екатеринбург: 2004.
3. Гундобин Н.В., Титов В.И., Пилипенко Л.В., Дворецков Р.М. Спектрофотометрическое определение ниобия в жаропрочных никелевых сплавах, содержащих тантал. //Труды ВИАМ. 2014, №8. -С. 10 (viam-works.ru).
4. Маслов С.В. Физико-химическое поведение ниобия и тантала и процессы с их участием в хлоридных сплавах. Автореф. дисс..... канд. хим. наук. –Екатеринбург: 1999.
5. Янченко М.Ю. Применение кислых водно-органических сред при полярографическом определении ниобия. Автореф. дисс..... канд. хим. наук. -Свердловск: 1991.
6. Амелин В.Г., Чернова Р.К. Фотометрическое определение тантала в присутствии ниобия. // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. № 8. –С. 1446-1450.
7. Елинсон С.В. Спектрофотометрия ниобия и тантала. -М.: Атомиздат. 1973, -С. 288.

РЕЗЮМЕ

Маколада перийлорик кислота мухитида ниббийни натрий пирролидинедитио карбамат (ПДТС) билан аниқлаш усули тасвирланган, аниқлаш шартлари, содир бўладиган реакциялар кимйеси батафсил тавсифланган, олинган маҳсулотлар спектрлари таҳлил қилинган, таъсирини ўрганган бирикмаларнинг турли хил эритувчилардаги эрувчанлиги, ҳарорат ва эритма муҳитининг реакциялар жараёнига таъсирини ўрганади.

РЕЗЮМЕ

В статье излагается метод определения ниобия пирролидинедитио карбаминатом (ПДТК) натрия в хлорнокислой среде, подробно описывается условия определения, химизм протекающих реакций, анализируются спектры полученных продуктов, изучается влияние растворимости соединений в различных растворителях, изучены влияние температуры и среды раствора во время протекания реакций.

SUMMARY

The article describes a method for the determination of niobium with sodium pyrrolidinedithio carbamate (PDTC) in a perchloric acid medium, describes in detail the conditions for determination, the chemistry of the reactions taking place, analyzes the spectra of the products obtained, studies the effect of the solubility of compounds in various solvents, and studies the effect of temperature and solution environment on the course of reactions.

УДК 595.7:632

ЖАНУБИЙ ОРОЛҚУМ ХУДУДИНИНГ КАМ ЎРГАНИЛГАН ТЎҒРИҚАНОТСИМОН (INSECTA: ORTHOPTEROIDEA) ҲАШАРОТЛАРИ

Д.О.Базарбаева – ассистент ўқитувчи

Б.Гулимбетов – стажёр тадқиқотчи

Ажсиниёз номидаги Нукус давлат педагогика институти

М.Ж.Медетов - биология фанлари доктори (DSc)

ЎзРФА зоология институти

Таянч сўзлар: insecta: orthopteroidea, ландшафт, биохилма-хиллик, термит, туркум, оила, авлод, тур.

Ключевые слова: insecta: orthopteroidea, ландшафт, биоразнообразие, термит, группа, семейство, наследия, вид.

Key words: insecta: orthopteroidea, landscape, biodiversity, termite, group, family, heritage, view.

Дунёдаги глобал иқлим ўзгаришлари ва табиий ландшафларда содир бўлаётган жараёнлар уларнинг ҳашаротлар био хилма-хиллигига салбий таъсири йилдан-йилга ортиб бормоқда. Биохилма-хиллик хавфсизлиги табиий ландшафтларда кенг тарқалган ва ҳашаротларнинг ривожланиши учун қулай иқлим шароитларига эга табиий ҳудудлардаги ҳашаротларнинг тур таркибини аниқлаш, ўз вақтида ва самарали муҳофазаси чораларини ишлаб чиқишга қаратилган.

Илмий адабиёт манбаалари маълумотларига кўра ер юзасида тўғриқанотсимон ҳашаротларнинг 30 мингдан ортиқ тури тарқалган бўлиб, уларнинг 700 дан ортиқ тури Ўрта Осиё мамлакатлари, жумладан, Ўзбекистон Республикаси ҳудудида ҳам тарқалган [2,5].

Марказий Осиё ҳудуди тўғриқанотсимон ҳашаротларининг фаунаси ва тур таркибини ўрганиш 18- аср охирида бошланган. Биринчи бор А.П. Федченко раҳбарлигидаги экспедиция аъзолари томонидан тўғриқанотсимон ҳашаротлар турларини аниқлаш бўйича йиғилган материаллар таҳлил қилиниб, айрим турларнинг таксономик ҳолати аниқлаган [7].

Айниқса, бунда янгидан ўзлаштирилган ер майдонларида зараркунанда ҳашаротлар комплексларининг шаклланишига алоҳида эътибор қаратилган. Бироқ Ўрта Осиё ҳудудида тарқалган тўғриқанотли ҳашаротлар турларини ўрганиш бўйича илмий тадқиқотларда етакчи йўналиш – бу, систематик-фаунистик йўналиш бўлиб, шунингдек, турли хил ландшафтлар шароитида ортоптероид гуруҳларнинг тарқалиши ва гуруҳлари ҳақидаги экологик-географик йўналишдаги тадқиқотлар амалга оширилган. Ортоптероид гуруҳларнинг маълум бир

экологик шароитларда тарихий эволюция давомида шаклланган табиий жамоалар сифатидаги ҳолати ва уларнинг биоценозлар таркибидаги тутган ўрни ҳақида айрим тадқиқотчилар ишларида батафсил маълумотлар келтирилган [6,8].

Ўрта осийнинг чўл ҳудудида тарқалган тўғриқанотли ҳашаротлар фаунаси ҳақидаги ўз илмий мақолисида Г.Я. Бей-Биенко (1950) томонидан ушбу ҳашарот турларининг чўл ҳудудидаги гуруҳлари ҳақидаги илмий билимлар жуда саёз ҳисобланиши, маълумотлар камлиги қайд қилиб ўтилган. Шу билан биргаликда, ушбу йўналишдаги маълумотлар бир қатор мураккаб назарий ва амалий масалалар ечимида жуда долзарб аҳамиятга эга ҳисобланиши, жумладан, чўл фаунасининг келиб чиқиши, чўл ҳудудини ўзлаштириш билан боғлиқ бўлган табиий шароитларда юзага келувчи сукцессион жараёнлар, алоҳида зараркунанда турларнинг тарқалиш ҳудудларига аниқлик киритиш каби масалаларни ҳал қилишда муҳим аҳамиятга эга ҳисобланиши таъкидланади.

Ўзбекистон тўғриқанотли ҳашаротларини ўрганишга бағишланган тадқиқот ишлари асосан айрим ҳудудларда олиб борилган ва улар умумлаштирилмаган бўлиб, республикада ҳашаротлари фаунаси тўғрисида етарлича маълумот бўлмаган. Энг муҳим тадқиқотлар асосан янги ўзлаштирилган ва қишлоқ хўжалик экинлари етиштириш учун мослашган ҳудудларда олиб борилган. Жумладан, янги ўзлаштирилган Қарши чўли, Мирзачўл энтомофаунасининг шаклланишини тадқиқ қилиш олиб борилган. Қарши чўлининг янги ўзлаштирилган ҳудудларида 1967-1970 йиллар давомида тадқиқот ишлари олиб борилган ва 36 авлодга мансуб 59 турнинг стациялар бўйича