

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

НИКЕЛЬ

Ni

УСЛОВИТЕЛЬСТВО НАУКИ

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

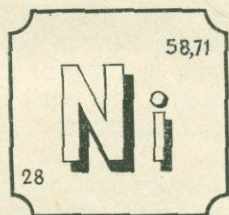
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. В. И. ВЕРНАДСКОГО

Серия: «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ»

596

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НИКЕЛЯ

В. М. Пешкова, В. М. Савостина



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Москва 1966



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, В. И. Кузнецов, П. Н. Палей, Д. И. Рябчиков,
И. В. Тананаев, Ю. А. Черников

Редактор тома «Аналитическая химия никеля»
А. И. Бусев

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 подобного 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 лаборато-

рий 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, кобальту, бериллию, никелю; готовятся к печати монографии по аналитической химии редкоземельных элементов и иттрия; технеция, прометия, астатина и франция; ниобия и тантала; протактиния, галлия.

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

ПРЕДИСЛОВИЕ

Аналитической химии никеля посвящены многочисленные работы; во многих из них рассматриваются вопросы взаимодействия никеля с α -диоксимами, впервые введенными в практику аналитической химии Л. А. Чугаевым. Поэтому в монографии широко освещены методы с использованием α -диоксимов как реагентов на никель.

Книга написана по общему плану серии монографий «Аналитическая химия элементов». Из-за обилия материала авторы не считали целесообразным приводить исчерпывающую библиографию по методам определения никеля. В первую очередь нашли отражение обобщающие и итоговые работы.

Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику Центрального научно-исследовательского института черных металлов А. А. Федорову за предоставление новых проектов ГОСТа по определению никеля в сталях, разработанных в этом институте под руководством доктора химических наук П. Я. Яковлева.

В. Пешкова, В. Савостина

Глава I

ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НИКЕЛЯ

В 1751 г. никель был открыт шведским химиком Кронштедом. В чистом виде никель получен в 1804 г. Рихтер, Пруст, Тенар и другие химики доказали индивидуальность никеля [951].

Никель принадлежит к элементам восьмой группы периодической системы Д. И. Менделеева.

Порядковый номер никеля равен 28. Атомный вес никеля по углеродной шкале равен 58,71. Природные и искусственно полученные изотопы никеля указаны в табл. 1. Изотопным составом

Таблица 1

Изотопы никеля [1199]

Атомный вес	Тип излучения	Период полураспада	Происхождение изотопа	Содержание в природном никеле, %
56	γ	6,4 дня	Искусственное	—
57	β^+	36 час.	»	—
58	—	Стабилен	Естественное	67,76
59	K, нет β^+	$5 \cdot 10^4$ лет	Искусственное	—
60	—	Стабилен	Естественное	26,16
61	—	»	»	1,25
62	—	»	»	3,66
63	β^-	125 лет	Искусственное	—
64	β^-	Больше $3 \cdot 10^{15}$ лет	Естественное	1,16
65	β^-, γ	2,6 часа	Искусственное	—
66	β^-	54,8 часа	»	—

объясняется меньший атомный вес природного никеля [58, 71] по сравнению с кобальтом [9, 58, 332], имеющим порядковый номер 27.

Атом никеля имеет следующую электронную структуру:

K	L	M	N
2	2, 2, 4	2, 2, 4, 3, 5	2

Радиус иона Ni^{2+} равен 0,78 Å; ионный потенциал Z/R равен 2,6.

Элементы первого переходного периода по возрастанию третьего потенциала ионизации располагаются в следующий ряд [233]: Sc, Ti, V, Fe, Co, Mn, Ni, Cu, Zn, Ca.

Трудность окисления ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} объясняется высокими значениями третьего потенциала ионизации.

В большинстве соединений никель положительно двухвалентен, но известны главным образом комплексные соединения, где никель имеет валентность +3 и +4.

По распространенности в природе никель превосходит медь и несколько уступает цинку. Кларк для никеля 0,018% (вес.) В земной коре содержится $2 \cdot 10^{-2}\%$ (вес.) никеля, в литосфере $8 \cdot 10^{-3}\%$, метеоритах каменных 0,14% и железных 8,6% [299].

Предполагается, что ядро Земли на 6—8% состоит из никеля. Никель содержится в метеоритах. Среднее содержание никеля в растениях составляет $10^{-6}\%$.

Промышленное значение имеют сульфидные, силикатные или окисленные руды никеля.

Никель — металл серебристо-белого цвета с едва заметным коричневатым оттенком, очень тягучий, ковкий, легко поддается прокатке, ферромагнитен, но в меньшей степени, чем железо. Плотность никеля 8,85—8,9 г/см³. Никель высокой чистоты (99,94%) имеет т. пл. 1455°C.

В электрохимическом ряду напряжения никель находится правее кобальта: нормальный потенциал —0,250 в.

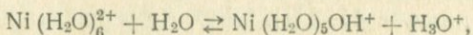
Металлический никель при комнатной температуре в отсутствие влаги устойчив к действию кислорода и галогенов; при нагревании до 500° С слегка окисляется на воздухе и разлагает воду, выделяя водород. Порошкообразный никель, полученный дистилляцией из амальгам или электролизом, слабо пирофорен. Никель — малоактивный металл; при комнатной температуре вода на него не действует. В разбавленных минеральных кислотах (HCl, H₂SO₄) растворяется медленно, легче растворим в азотной кислоте. Концентрированная азотная кислота пассивирует металл, как и железо. Щелочи, сода, поташ в водных растворах и в расплавах не действуют на никель.

Никель входит в состав разнообразных сплавов с железом, а также медью, алюминием и многими другими элементами.

Металлический никель в мелкораздробленном состоянии при повышении температуры поглощает водород, применяется как катализатор при гидрировании органических соединений. Для никеля установлено существование гидрида NiH [296]. Известны также гидриды NiH₂, NiH₄.

Никель способен взаимодействовать с окисью углерода, образуя карбонилы.

Для никеля, как и для других двухзарядных ионов, координационное число гидратации равно шести [210, 823]. Первая константа гидролиза гидратированного иона никеля в соответствии с уравнением



найденная методом рН-титрования нитрата никеля в 10^{-2} М растворе хлората или сульфата калия (при 25°C), равна $\text{p}K = 10,92$ [400]¹. В другой работе дается значение $\text{p}K' = 10,64$ [701].

Спектрофотометрическим методом установлено, что гидратированный ион никеля содержит шесть молекул воды; общая константа присоединения $\frac{\lg \beta_6}{6} = 0,09$ [813].

Окислы и гидроксиды никеля

Известно несколько окислов никеля [496]. Окись никеля (II), NiO — порошок светлого зеленовато-желтого цвета, растворимый в азотной кислоте при нагревании и в растворе аммиака. После прокалывания при высокой температуре окись NiO не растворяется в щелочах (аммиаке) и минеральных кислотах. Окись никеля NiO удовлетворяет требованиям к весовым формам. Получается, например, при прокалывании диметилглиоксимата никеля.

Окись никеля (III) и закись-окись никеля (II и III), Ni₃O₄ — порошкообразные вещества темно-серого и черно-коричневого цвета (соответственно); растворяются в серной и азотной кислотах с выделением кислорода и в соляной кислоте с выделением хлора.

Двуокись никеля NiO₂ — аморфное вещество черного цвета. Это наименее прочное кислородное соединение никеля. С трудом растворяется в минеральных кислотах, выделяя кислород или хлор.

Ион никеля образует с гидроксил-ионом в зависимости от условий [496] ряд соединений различного состава, проявляя склонность к образованию основных солей [52а, 501].

Гидроокись никеля (II), Ni(OH)₂ — порошок светло-зеленого цвета, при температуре 230°C она разлагается на NiO и H₂O. Растворима в кислотах и NH₄OH. Для произведения растворимости Ni(OH)₂ имеются противоречивые данные (табл. 2).

Гидроокись никеля (II) в присутствии сильных окислителей (Cl₂, Br₂) в щелочной среде переходит в гидроокись никеля (III), Ni(OH)₃.

Известны гидроксиды никеля (III) иного состава, например, Ni_xO_y(OH)_z [496]. Гидроокись никеля (III) получена в двух модификациях: 1) β-модификация не имеет явно кристаллической струк-

¹ В дальнейшем будут употребляться следующие обозначения:

β_n — общая константа устойчивости для реакции $\text{Ni}^{2+} + n\text{A}^{-m} \rightleftharpoons \text{NiA}_n^{2-mn}$;

K_n — ступенчатая константа устойчивости $\text{NiA}_n^{2-(n-1)m} + \text{A}^{-m} \rightleftharpoons \text{NiA}_n^{2-mn}$;

S — растворимость соединения.

туры, при стоянии на воздухе переходит в соединение $Ni_3O_2(OH)_4$; 2) γ -модификация имеет кристаллическую структуру (шестиугольники или пластинки). Оба соединения растворимы в H_2SO_4 с выделением кислорода; при нагревании до 138—140° С разлагаются.

Соединение никеля (II, III), $Ni_3O_2(OH)_4$ выделяется в виде мелких черных кристаллов гексагональной системы; при нагревании до 140° С оно переходит в NiO , выделяя воду и кислород.

Таблица 2

Произведение растворимости $Ni(OH)_2$

Температура, °С	pL_p	Литература	Температура, °С	pL_p	Литература
17	18,06	[501]	25	18,06	[219a]
18	14,87	[3]	25	17,19	[700]
20	15,0	[581]	25	15,5	[1119]
25	13,81	[598]	28—30	16,0	[795]
25	14,5	[1009]	75	16,2	[93]
25	15,21	[993]			

Гидроокиси никеля получают косвенным путем: $Ni(OH)_2$ — действием разбавленных растворов щелочей на соли никеля (обладает основными свойствами); гидроокиси никеля (III) и (II, III) образуются при действии окислителей в щелочной среде. $Ni(OH)_3$ может быть выделена также действием перекиси водорода в слабобуксуснокислой среде на соли никеля. Последний способ часто применяется в качественном анализе для обнаружения и отделения никеля.

Чугаев и Хлопин [362] сообщают о получении гидроокиси никеля (I) $NiOH$.

Для комплексных соединений никеля, в которых лигандом является OH^- , определены главным образом значения K_1 (табл. 3). Ряд авторов [549, 701, 873] рассчитали константы равновесия гидролиза иона никеля.

Таблица 3

Устойчивость комплексного соединения никеля $[NiOH]^+$ с гидроксил-ионом

Температура, °С	$lg K_1$	$lg \beta_1$	Литература
20	4,70	—	[906]
25	—	12,96	[590]
25	5,0	—	[1119]
100	3,77	—	[873]

Сульфиды никеля

Метод отделения никеля в виде сульфида широко используется в химическом анализе. Известны три модификации сульфида никеля NiS (α , β и γ) [223], имеющие различную растворимость в водных растворах и кислотах [604]. Сульфид никеля по внешнему виду, будучи выделенным и высушенным, независимо от модификации представляет черный порошок. NiS_α во влажном состоянии на воздухе переходит в NiOHS . В табл. 4 приведены значения pL_p и сведения о растворимости в кислотах.

Таблица 4

Свойства сульфидов никеля

Соединение	Температура, °C	pL_p	Литература	Кислоты, в которых растворяется сульфид	Литература
NiS_α	—	20,5	[1183]	1—2 N HCl на холоду	[6]
	25	20,5	[219a]		
	18—25	20,5	[1085]		
	25	18,5	[46]		
NiS_β	—	26,0	[1183]	6 N HCl + H_2O_2	[6]
	18—25	26,0	[1085]		
	25	24,0	[46]		
NiS_γ	—	27,7	[1183]	2 N HCl + H_2O_2	[46]
	18	23,85	[1085]	2 N HCl + KClO_3	
	18	24,16	[46]	$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	[171, 139]
	18—25	27,7	[512]	HNO_3 конц. при нагревании	[6, 46]
	20	29,96	[513]	Смесь HNO_3 и HCl	
	25	20,7	[1091] [984]		

Сульфид NiS_α легко образует коллоидные растворы (золи), в форме которых проходит через фильтр; это соединение трудно коагулирует.

Никель в виде сульфида часто отделяют (обычно совместно с кобальтом) от других элементов, поэтому важно соблюдать условия для образования легкоотфильтровываемого осадка NiS_α .

Для получения такого осадка [46] к подогретому нейтральному раствору, содержащему никель и другие катионы первых трех аналитических групп, добавляют $\frac{1}{10}$ объема 25%-ного раствора NH_4OH и насыщают сероводородом. После хранения около 20—25 мин. осадок отфильтровывают, промывают его горячей водой, к которой добавлена смесь $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и NH_4Cl , и затем 2N HCl.

Осаждением свежеприготовленным раствором сульфида аммония (не содержащим карбоната аммония) также получают сульфид никеля хорошего качества.

Сульфиды никеля и кобальта в кристаллическом состоянии получают при действии сероводорода в присутствии пиридина [234].

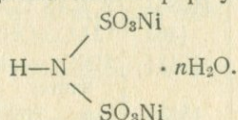
Мозер и Беер [984] методом рентгеновского анализа не обнаружили α -, β - и γ -форм, осадок сульфида никеля при старении превращается в $Ni_{1-x}S$ с растущим числом x .

Получено соединение NiS_2 в форме кристаллического порошка серовато-черного цвета; известен природный полисульфид никеля, Ni_3S_4 зеленовато-черного цвета.

Сульфиды кобальта аналогичны сульфидам никеля. pL_pCoS_x равно 22,5; pL_pCoS_β равно 26,7.

Комплексные соли никеля с неорганическими лигандами

Никель в большинстве соединений двухвалентен. Имеются комплексные соединения, в которых он одновалентен, а также проявляет валентность выше двух. Соединение с формально нулевой валентностью $K_4[Ni(CN)_4]$ образуется при действии металлического никеля на раствор $K_2[Ni(CN)_4]$ в жидком аммиаке. Получено соединение одновалентного никеля $K_2[Ni(CN)_3]$ [453, 1024]. Чугаев и Хлопин [362] описали кристаллическое соединение никеля (I) фиолетового цвета предполагаемой формулы



При добавлении к нему щелочи получается гидроксид $NiOH$ синего цвета. Известны также соединения никеля (I): $K_3[Ni(NO)_2(S_2O_3)_2]$, $K_2[Ni(CN)_3NO]$, $Ni(NO)Cl$, $Ni(NO)Br$, $Ni(NO)J$.

Сульфат никеля образует ряд кристаллогидратов: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, $NiSO_4 \cdot 4H_2O$ [138]. В табл. 5 приведены

Таблица 5

Устойчивость соединения никеля с сульфат-ионами

Температура, °C	Метод определения	lg K ₁	Литература
0	Криоскопия	2,06	[497]
0	»	2,34	[832]
25	Кондуктометрия	2,40	[679]

значения констант устойчивости для соединения никеля с сульфат-ионами.

Двойные соли $Me_2^I SO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 6H_2O$, где $Me = NH_4^+$, используются в гальванических ваннах для никелирования.

Нитрат никеля в зависимости от температуры образует несколько гигроскопичных кристаллогидратов: $Ni(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$.

Галогениды никеля. Никель образует соли со всеми галогенами: $NiF_2 \cdot 3H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 2H_2O$, $NiBr_2 \cdot 6H_2O$, $NiJ_2 \cdot 6H_2O$

Таблица 6

Устойчивость галогенидов никеля

Лиганд	Температура, °C	Метод определения	lg K ₁	lg K ₂	lg β ₂	lg β ₄	Литература
F ⁻	20	Потенциометрия	0,66	—	—		[402]
Cl ⁻	25	Полярография	0,56	0,90	—		[845]
Br ⁻	18	Спектрофотометрия	—	—	3,27	8,11	[799]

[138]. Известны двойные соли $KF \cdot NiF_2 \cdot H_2O$ и комплексные соединения $K_3[Ni^{III}F_6]$, $K_3[Ni^{IV}F_6]$ [847, 1080]. В табл. 6 приведены данные по устойчивости галогенидов никеля.

Фосфаты и пирофосфаты никеля. Фосфат-ионы образуют с солями никеля аморфный осадок яблочно-зеленого цвета переменного состава; осадок растворим в минеральных кислотах, а также в уксусной кислоте и NH_4OH . Известны ортофосфат никеля $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, аммоний-никельфосфат $NH_4NiPO_4 \cdot 2H_2O$, натрий-триникельфосфат $Na_3NiP_3O_{10} \cdot 12H_2O$, аммоний-никельдиметафосфат

Таблица 7

Устойчивость фосфатов никеля

Лиганд	Температура, °C	Метод определения	Константа устойчивости lg β	Литература
Триметафосфат	25	Электропроводность	3,22	[811]
Тетраметафосфат	25	Кондуктометрия	4,95	[811]
»	30	Потенциометрия	2,63 *	[392]
Тетраметафосфаты				
$NiP_4O_{12}^{3-}$	—	»	2,63	[716]
$Ni(P_4O_{12})^{6-}$	—	»	3,20	[716]

* $lg \frac{\beta_2}{\beta_1} = 1,48$.

$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{P}_2\text{O}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Данные по устойчивости некоторых соединений никеля приведены в табл. 7.

Никель с пирофосфат-ионом образует среднюю соль при взаимодействии стехиометрических количеств нитрата никеля и пирофосфата натрия. Осадок, высушенный при 110°C , имеет состав $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ [390] ($pL_p = 12,77$ при $t = 25^\circ\text{C}$). Растворимость пирофосфата никеля значительно увеличивается в присутствии пирофосфата натрия, что связано с образованием комплексных соединений (табл. 8).

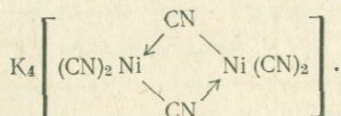
Таблица 8

Устойчивость комплексных пирофосфатов никеля

(Лиганд $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $t = 25^\circ\text{C}$)

Метод определения	$\lg \frac{\beta_2}{\beta_1}$	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	Литература
Растворимость	—	$5,82 \pm 0,15$	$7,19 \pm 0,30$	[390, 391]
Калориметрия	1,60	—	—	[391]
Растворимость	1,48	—	—	[62]
»	—	6,96	—	[151]

Цианид никеля образуется в виде аморфного осадка яблочно-зеленого цвета при добавлении цианида калия к раствору соли никеля. В избытке цианида калия осадок растворяется с образованием комплексного соединения $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, окрашенного в желтый цвет. При дальнейшем добавлении KCN цвет раствора становится сначала оранжевым, а затем красным, что связано с образованием соединения $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{4-}$, устойчивого лишь при большом избытке CN^- . Известно двухъядерное комплексное соединение, в котором никель имеет формально валентность +1 [1080]:



Роданид никеля [1080] легко растворим в воде с образованием растворов зеленого цвета. Известны кристаллогидраты $\text{Na}_3[\text{Ni}(\text{SCN})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (светло-зеленого цвета) и $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{SCN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (голубоватого цвета). В табл. 9 приведены данные об устойчивости цианидных и роданидных комплексов никеля.

Устойчивость и произведение растворимости цианидов и роданидов никеля

Лиганд	Температура, °C	Метод определения	pL_p	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg \beta_4$	Литература
CN ⁻	25	—	8,77	—	—	—	—	[773]
	20	Распределение	23,2	—	—	—	—	[1187]
	25	Потенциометрия	—	—	—	—	13,75	[936]
	25	»	—	—	—	—	11,7	[937]
	—	Полярография	—	—	—	—	12,0	
SCN ⁻	—	Полярография	—	—	—	—	15,46	[1109]
	25	Прирост энтальпии	—	—	—	—	22,0	[888]
	20	Спектрофотометрия и метод ионного обмена	—	1,48	0,56	0,17	1,81	[691]

Примечание. Методом спектрофотометрии [799] определены для комплексов никеля с SCN⁻ $\lg \beta_2 = 3,27$ и $\lg (K_3 \cdot K_4) = 4,88$.

Комплексные соединения с аммиаком и гидразином

Никель с аммиаком образует ряд комплексных соединений с максимальным координационным числом 6. Водные растворы этих соединений окрашены в голубой цвет, значение ϵ^* равно 4,88, при $\lambda_{\text{макс}} = 570$ мк; для аммиаката никеля в растворе нитрата аммония ϵ равен 4,79 при той же длине волны. На рис. 1 приведены

Таблица 10

Устойчивость аммиакатов никеля

Температура, °C	Среда	Метод определения	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$	$\lg \beta_4$	$\lg \beta_5$	$\lg \beta_6$	Литература
23	2 N NH ₄ NO ₃	Потенциометрия	—	5,14	—	9,42	—	—	[472]
25	0,1 N NH ₄ NO ₃	Растворимость	2,80	4,86	6,52	7,82	9,10	—	[593]
25	Не контролировалась	—	—	—	—	—	—	9,13	[526]
30	То же	—	—	—	—	—	—	8,81	[526]
30	2 N NH ₄ NO ₃	Потенциометрия	2,80	5,04	6,77	7,96	8,71	8,74	[472]

* ϵ — молярный коэффициент погашения.

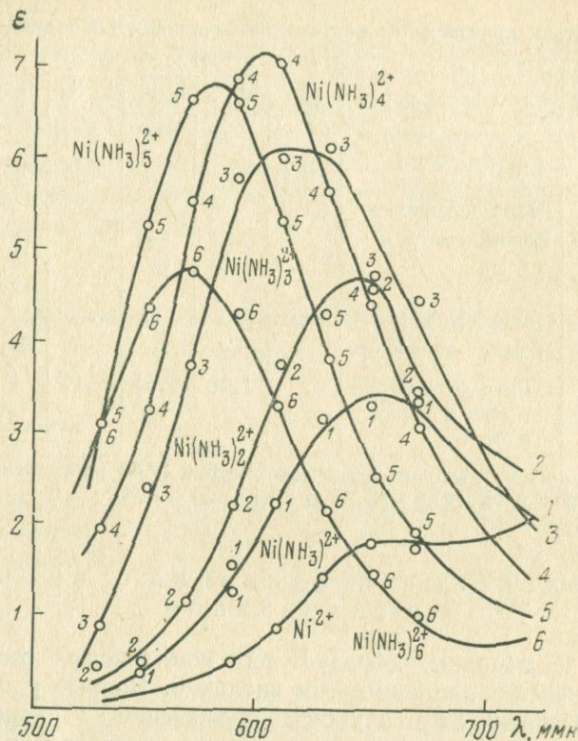


Рис. 1. Светопоглощение аммин-ионов никеля в 2*N* растворе нитрата аммония при 23° С
Цифры соответствуют числу молекул аммиака в комплексах

спектры поглощения в координатах $\epsilon - \lambda$ растворов комплексных соединений различного состава. В табл. 10 приводятся данные, характеризующие устойчивость аммиакатов никеля.

В практике химического анализа часто используют образование аммиакатов никеля [56].

Таблица 11

Устойчивость комплексных соединений никеля с гидразином
[392, 1128]

($t = 20^\circ \text{C}$, $\mu = 0,5$; метод определения — рН-титрование)

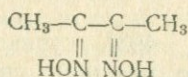
$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$	$\lg \beta_4$	$\lg \beta_5$	$\lg \beta_6$
2,76	5,20	7,35	9,20	10,75	11,99

Известен ряд комплексных соединений никеля с гидразином. Характеристика их устойчивости приведена в табл. 11. Максимальное координационное число никеля в этих соединениях, как и в случае аммиакатов, равно 6.

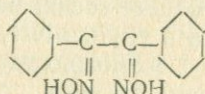
Комплексные соединения с оксимами

Соединения с α -диоксимами. Наиболее распространенными реагентами для обнаружения и определения никеля являются α -диоксимы, впервые синтезированные В. Майером в 1882 г. [952].

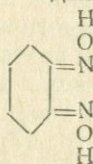
В настоящее время применяются следующие α -диоксимы:



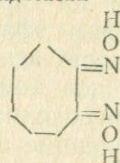
Диметилдиоксим



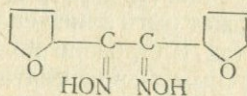
α -Бензилдиоксим



Диоксим 1,2-циклогександиона
(ниоксим)



Диоксим 1,2-циклогептандиона
(гептоксим)

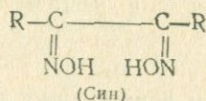
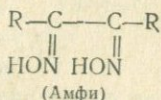
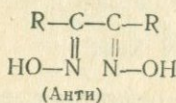


α -Фурилдиоксим

Начало практическому применению α -диоксимов в химическом анализе положил Л. А. Чугаев [354, 357—359, 365], установивший способность α -диоксимов взаимодействовать с ионами Ni^{2+} и некоторых других элементов с образованием устойчивых внутримолекулярных соединений. Чугаев высказал ряд важных теоретических положений. Он говорит: «Не только возникновение цикла при образовании комплексных соединений оказывает заметное влияние на прочность этих последних, но и самый характер цикла является существенным условием образования комплексной частицы».

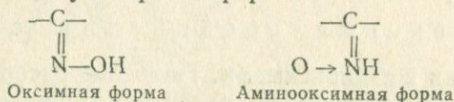
Установлено влияние природы радикала на такие важные свойства диоксиматов никеля, как их растворимость в воде и неводных органических растворителях, что имеет большое значение для гравиметрических и фотометрических методов определения никеля в присутствии других элементов.

α -Диоксимы существуют в трех изомерных формах:



Внутрикомплексные соединения с никелем и другими металлами (Pd, Co, Fe, Cu) образует анти-форма [352, 359, 530, 550, 948, 949, 1033, 1034, 1045, 1050, 1051, 1124].

Чугаев [356, 359] высказал предположение, что оксимные группы могут находиться в таутомерных формах:

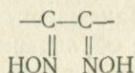


Неоднократно обсуждалась возможность образования связи NH в молекуле оксима. В настоящее время считается, что при образовании комплексного соединения никель и другие металлы замещают атом водорода в группе NH.

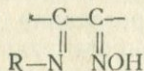
Показана возможность [492, 493] существования таутомерных форм оксимов. В более поздней работе Брэди и Миэрс [494] на примере образования соединения никеля с *o*-монометилловым эфиром α -бензилдиоксима, аналогичного по структуре с соответствующим α -диоксиматом никеля, подтверждают, что в образующемся комплексном соединении никель замещает атом водорода аминооксимной формы. Доказано, что диоксиматы никеля имеют пятичленные циклы [1033, 1034] (см. стр. 17).

Строение диоксиматов никеля подтверждено Тило и Фридрихом [1224]. Чугаев [358] и позднее Пфейффер [1034, 1035] показали, что одна оксимная группа может быть замещена на имино- и метилимино-группу в α -диоксиматах, и строение получающихся соединений никеля остается аналогичным α -диоксиматам.

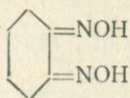
В ряде работ Файгля [645], Кульберга [179, 180], Вознесенского [64], Коренмана [156—158] группировка атомов получила наименование функционально-аналитической или характерной для никеля:



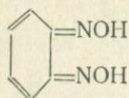
Дубский [607—609] показал способность никеля давать внутрикомплексные соединения аналогичного строения с реагентами, имеющими группировку



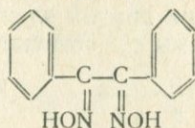
Известны соединения никеля с диоксимами 1,2-циклогександиона, диоксима бензофенона и α -бензилдиоксима:



(1)



(2)



(3)

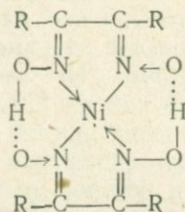
Диоксим бензофенона (2) дает солеобразные соединения; в случае

α -бензилдиоксима (3), имеющего оксимные группы у атомов углерода, не входящих в ароматическое ядро, восстанавливается реакционная способность к образованию внутрикмоплексных соединений, таких же как с диоксимом 1,2-циклогександиона (1) [644].

Внутрикмоплексные соединения $Ni(HD)_2$ хорошо экстрагируются органическими растворителями¹. Координационное число никеля в этих соединениях равно 4.

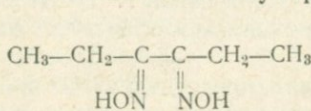
Диоксиматы никеля выделяются (в зависимости от природы взятого α -диоксима) в слабодиссоциирующей, нейтральной или слабощелочной средах.

α -Диоксимы, являясь двухосновными кислотами, реагируют с ионами никеля и других металлов как одноосновные кислоты, хотя обе константы диссоциации α -диоксима очень близки. Соединения никеля с α -диоксимами, имеющими различные радикалы, сохраняют одно и то же строение

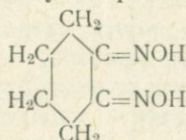


Атом водорода второй гидроксильной группы, как показал Брэди [494], играет очень большую роль в образовании комплексного соединения, давая внутримолекулярную водородную связь.

Приведенная структурная формула в настоящее время считается общепринятой [80, 314, 1203]. Вторая гидроксильная группа не реакционноспособна в комплексных соединениях диоксиматов никеля. Еще Чугаев неоднократно подчеркивал, что соединение никеля с диметилдиоксимом не реагирует с фенилизотиоцианатом, реагентом на оксимную группу, не ацетируется при действии уксусного ангидрида [80, 446]. Прочность диоксиматов никеля зависит, таким образом, от наличия четырех циклов в молекуле диоксиматов никеля, образующего, по Терентьеву и Рухадзе [314], аналитический узел. На примере соединений диэтилдиоксима и ниоксима [247] видно влияние циклической группировки и строения самого реагента на условия выделения соединений никеля. Оба реактива очень близки по молекулярному весу и строению молекулы



Диэтилдиоксим
Мол. в. 144,06
рН 5,2—10,0



Ниоксим
Мол. в. 142,08
рН 3,1 — сильно щелочная среда

¹ H_2D — молекула диоксима.

Диоксиматы никеля оказались диамагнитными [80, 292, 473, 790]. Все соединения никеля с α -диоксимами отличаются малой растворимостью в воде, несколько различной в зависимости от строения молекулы оксима. Шарпе и Уикфильд [1110] объясняют малую растворимость диметилдиоксимата никеля особенностью кристаллической структуры этого соединения. Осуществляется связь металл — металл [643]. Кокс [578] также говорит о планарном строении четырех ковалентных соединений никеля. Наличие связи Ni — Ni подтверждено рентгенографическими исследованиями [438, 447, 1097]. Другую точку зрения высказывает Сегден и Кавелл [539], рассматривая плоскостную конфигурацию диамагнитных комплексов никеля. Авторы предполагают структурную формулу диметилдиоксимата никеля без наличия водородных связей, но эта точка зрения не нашла подтверждения в более поздних работах.

Позднее Бэнкс и Андерсон [439] предположили, что растворимость различных диоксиматов никеля связана с расстоянием между атомами Ni — Ni. При переходе от диметилдиоксимата к этилметилдиоксимату расстояние Ni — Ni увеличивается и изменяется растворимость производного никеля [680, 681]. Это подтверждается также на примере соединения никеля с диоксимом циклогександиона, для которого это расстояние равно 3,20 Å (вместо 3,24 Å у диметилдиоксимата никеля) и которое менее растворимо, чем соединение с диметилдиоксимом.

Систематическое изучение наличия водородной связи в диоксиматах никеля выполнено Вотером с сотр. [1246].

На основании ИК-спектров было показано отсутствие поглощения свободной OH-группы в комплексных соединениях никеля и довольно интенсивные полосы поглощения этих групп у соответствующих свободных α -диоксимов. Для получения более четких спектров авторы дейтерировали группу OH \rightarrow OD. Имеется ряд работ [474, 1006, 1096, 1097], посвященных изучению ИК-спектров диоксиматов никеля, в которых подтверждается наличие водородной связи и отмечается некоторое смещение полосы поглощения OH-группы в зависимости от природы радикала α -диоксима. Влияние природы лиганда на полосы поглощения OH-группы для диоксиматов никеля подтверждено в ряде последующих работ [709, 910].

Бургер и Руфф [518] также подтвердили влияние водородных связей на прочность комплексных соединений диоксиматов никеля. Рэндль и Бэнкс [1064] не обнаружили связи Ni — Ni в соединении с несимметричным метилэтилдиоксимом и объясняют это влиянием стерического фактора.

В качестве реагентов на никель, представляющих большой практический интерес, следует назвать: диметилдиоксим, α -бензилдиоксим, диоксим 1,2-циклогександиона, диоксим 1,2-циклогептандиона и α -фурилдиоксим. Диметилдиоксим — первый из α -диоксимов, нашедших практическое применение, широко применяется в настоящее время для определения никеля гравиметрическим,

Константы кислотной диссоциации α -диоксимов

α -Диоксим	Среда	Температура, °C	Метод определения	pK_D	Литература
Диметилдиоксим	50%-ный Диоксан	25	pH-титрование	12,19	[682]
	То же	25	То же	12,84	[546]
	» »	25	» »	12,83	[51]
	» »	39,6	» »	12,45	[546]
	75%-ный Диоксан	25	» »	13,53	[439]
	То же	30	» »	15,5	[1240]
	$\mu = 0$	25	Растворимость	10,60	[441]
	$\mu = 0$	40	»	10,52	[441]
	0,1 M Na (OH, ClO ₄)	25	»	10,45	[622]
	0,1 M Na (OH, ClO ₄)	25	pH-титрование	10,48	[439]
	0,2 M NH ₃	25	Растворимость	10,53	[304]*
	0,05 M NH ₃	25	»	10,59	[558]
	0—0,8 M NH ₃	18	»	10,71	[18]*
Метилдиоксим	0,01 M KClO ₄	25	pH-титрование	10,60	[730]
		18	Растворимость	10,66	[258]
Метилэтилдиоксим	50%-ный Диоксан	25	pH-титрование	12,14	[51]
Ниоксим	То же	25	То же	12,86	[51]
	75%-ный Диоксан	25	» »	13,55	[439]
	0,1 M Na (OH, ClO ₄)	25	» »	10,41	[439]
3-Метилниоксим	0,01 M KClO ₄	25	pH-титрование	10,68	[730]
	$\mu = 0$	25	Растворимость, pH-титрование	10,60	[441]
	$\mu = 0$	40	То же	10,51	[441]
	50%-ный Диоксан	25	» »	12,0	[249]
	75%-ный Диоксан	25	» »	13,11	[439]
	0,1 M Na (OH, ClO ₄)	25	» »	10,55	[439]
4-Металниоксим	0,1 M Na (OH, ClO ₄)	25	» »	10,61	[439]
	75%-ный Диоксан	25	» »	13,23	[439]
Диэтилдиоксим	0,1 M Na (OH, ClO ₄)	25	» »	10,54	[439]
	75%-ный Диоксан	25	» »	13,07	[439]
Гептоксим	0,1 M Na (OH, ClO ₄)	25	» »	10,67	[439]
	75%-ный Диоксан	25	» »	13,93	[439]
Гептоксим	$\mu = 0$	25	Растворимость	10,7	[441]
	$\mu = 0$	40	»	10,47	[441]
	0,1 M Na (OH, ClO ₄)	25	pH-титрование	10,71	[439]
	75%-ный Диоксан	25	То же	13,33	[439]

* Рассчитано по данным цитируемых работ.

Таблица 12 (окончание)

α -Диоксим	Среда	Температура, °C	Метод определения	pK _D	Литература
α -Анизилдиоксим	50%-ный Диоксан	25	pH-титрование	11,5	[249]
α -Фурилдиоксим	То же	25	»	11,6	[249]
α -Бензилдиоксим	» »	25	»	12,0	[249]

титриметрическим и фотометрическим методами; α -фурилдиоксим применяется для экстракционно-фотометрического определения никеля; диоксими 1,2-циклогександиона и 1,2-циклогептандиона пока не получили большого распространения. Из-за способности образовывать соединения с никелем в кислой среде оба эти диоксима имеют преимущества перед диметилглиоксимом при определении никеля в присутствии других элементов. α -Бензилдиоксим применяется для фотометрического определения ультрамалых количеств никеля.

В табл. 12 приведены константы кислотной диссоциации ряда α -диоксимов.

В табл. 13 приведены значения двух констант диссоциации некоторых α -диоксимов, определенные главным образом спектрофотометрическим методом [1190, 1224], а для двух диоксимов (α -фурилдиоксима и гептоксима) также методом распределения [290].

Таблица 13

• Константы кислотной диссоциации некоторых α -диоксимов

Реагент	Температура, °C	μ	Спектрофотометрический метод				Метод распределения		Литература
			графический		расчетный		lg K' _D	lg K _D ²	
			lg K' _D	lg K _D ²	lg K' _D	lg K _D ²			
Диметилдиоксим	20	0,1	10,55	12,0	10,53	12,11	—	—	[290]
	23	0,1	10,6	11,9	—	—	—	—	[442]
α -Фурилдиоксим	20	0,1	9,80	11,25	9,90	11,50	9,75	11,25	[290]
Гептоксим	20	0,1	10,65	12,10	10,64	12,30	10,40	12,20	[290]
	23	0	10,7	12,3	—	—	—	—	[442]
Ниоксим	20	0,1	10,75	12,16	10,65	12,16	—	—	[290]
	23	0	10,60	12,40	—	—	—	—	[442]
α -Бензилдиоксим	20	0,1	10,12	11,73	10,12	11,91	—	—	[290]

Растворимость диметилдиоксима в воде и других средах

Среда	Температура, °C	pS	Литература	Среда	Температура, °C	pS	Литература	
Вода	0	2,56	[25]	0,8 М	18	1,80	[18]	
	18	2,46	[3, 18]	1,0 »	25	1,74	[304]	
	20	2,27	[25]	2,0 »	25	1,64	[304]	
	25	2,32	[3, 7, 304]	3,0 »	25	1,52	[304]	
	40	1,95	[3]	3,0 »	25	1,46	[304]	
	40	2,00	[25]	4,0 »	25	1,46	[304]	
	50	1,74	[3]	5,0 »	25	1,37	[304]	
	60	1,74	[25]	6,0 »	25	1,30	[304]	
	70	1,40	[3]	9,0 »	25	1,12	[304]	
	80	1,28	[3]	10,0 »	25	1,06	[304]	
	80	1,52	[3]	NaOH				
	80	1,17	[3]	0,0008 М	18	2,46	[3]	
	100	1,10	[3]	0,008 »	18	2,28	[3]	
	100	1,31	[25]	0,04 »	18	1,96	[3]	
NH ₄ OH				1,0 »	18	1,44	[3]	
	0,01 М	25	2,24	[304]		3,30	[3]	
	0,0 »	25	2,08	[304]	NaCl			
	0,2 »	25	1,99	[304]	0,05 М	25	2,27	[7]
	0,2 »	18	2,02	[18]	0,5 »	25	2,35	[7]
	0,4 »	18	1,92	[18]	5,0 »	25	3,21	[7]

Таблица 15

Растворимость ряда α-диоксимов в воде

Реактив	Температура, °C	pS	Литература
Метилфенилдиоксим (бензоилдиоксим)	18	2,36	[258]
Гептоксим	19,5	1,51	[1248]
Ниоксим	21,5	1,24	[1068, 1248]
3-Метилниоксим	25	1,59	[767]
4-Метилниоксим	25	1,66	[443]
3-Этилниоксим	25	1,83	[443]
7,6-Диметилниоксим	25	1,33	[443]
4-Изопропилниоксим	25	2,39	[443]

Для характеристики α -диоксидов как аналитических реагентов большое значение имеет их растворимость в воде и других средах. В табл. 14 и 15 приведены данные по растворимости диметилдиоксида и других α -диоксидов в присутствии аммиака, NaOH и NaCl, в табл. 16 — по растворимости в хлороформе, так как этот растворитель наиболее часто применяется в экстракционно-фотометрических методах определения никеля с указанными реагентами.

Таблица 16

Растворимость α -диоксидов в хлороформе и бензоле

Реагент	Температура, °C	Растворитель	ρS	Литература
Диметилдиоксид	25	CHCl ₃	3,35	[558]
	20—22	CHCl ₃	3,40	[20]
	20—22	C ₆ H ₆	3,49	[20]
	25	CHCl ₃	3,41	[621]
Ниоксид	20	CHCl ₃	2,08	[290]
Гептоксид	20	CHCl ₃	1,72	[290]
α -Фурилдиоксид	20	CHCl ₃	2,32	[290]

Соединения никеля с различными диоксидами отличаются по своей растворимости. Так, например, соединение никеля с несимметричным бензилметилдиоксидом более растворимо, чем с диметилдиоксидом (табл. 17).

Таблица 17

Растворимость (S , моль/л) диоксидов никеля в воде

Реагент	Температура, °C	ρS	Литература
Диметилдиоксид	25	6,01 (0,05M)	[20]
	25	5,68	[446]
	25	5,98	[669, 670]
	30	5,86	[669, 670]
	35	5,74	[669, 670]
	40	5,62	[669, 670]
	45	5,51	[669, 670]
Ниоксид	25	5,80	[441]
Гептоксид	25	6,05	[441]
3-Метилниоксид	—	5,51	[767]
4-Метилниоксид	—	6,02	[767]
3-Этилниоксид	—	4,75	[767]
4-Изопропилниоксид	—	6,81	[767]
α -Фурилдиоксид	25	6,20	[441]
α -Бензилдиоксид	25	6,15	[441]

В табл. 17 приведены данные по растворимости ряда диоксиматов никеля в воде, а в табл. 18 значения pL_p для этих соединений.

Таблица 18

Значения pL_p диоксиматов никеля ($\mu = 0$)

Реагент	Температура, °C	pL_p	Литература
Диметилдиоксим	25	23,66	[441]
	—	22,70	[20]
	40	23,23	[441]
	—	23,37	[546]
	—	23,27	[258]
Этилметилдиоксим	25	23,27	[439]
Ниоксим	25	28,39	[441]
	40	26,96	[441]
3-Метилниоксим	25	27,62	[441]
	40	26,68	[441]
4-Метилниоксим	25	28,25	[441]
	40	27,20	[441]
Диэтилдиоксим	40	24,21	[439]
Гептоксим	25	26,64	[441]
	40	25,74	[441]
4-Метилфенилдиоксим	25	27,84	[439]
Бензоилметилдиоксим	—	21,53	[258]

Успехи определения малых количеств никеля в значительной мере зависят от полноты образования оксиматов никеля и их способности экстрагироваться органическим растворителем. В табл. 19 приведены коэффициенты распределения для ряда реагентов. В табл. 20 приведены данные по растворимости диоксиматов никеля в органических растворителях.

Устойчивость диоксиматов никеля изучалась методом экстракции (распределения). Этот метод был разработан Рюдбергом, Дирсенем, Силленом [625, 1098, 1151] и в последнее время широко применяется для изучения комплексообразования ряда элементов, в том числе диметилдиоксимата никеля [290]. Дирсен [621] нашел методом распределения общую константу устойчивости диметилдиоксимата никеля, равную $\lg \beta_2 = 17,24$.

Кроме метода экстракции, для определения констант устойчивости диметилдиоксимата никеля использован метод растворимости в зависимости от pH раствора [546].

Чарльз и Фрейзер [546], Фернелиус с сотр. [1240], Пешкова и Бочкова [248, 249], Бургер [518] использовали для оценки устойчивости комплексных соединений диоксиматов никеля потенциомет-

рический метод рН-титрования по Бьерруму. Ввиду малой растворимости диоксиматов никеля в воде титрование проводилось в водно-диоксидных растворах.

Таблица 19

Коэффициенты распределения ряда α -диоксимов между водой и хлороформом [289]

Реагент	Коэффициент распределения
Диметилдиоксим	$0,12 \pm 0,02$
α -Фурилдиоксим	$0,35 \pm 0,02$
Ниоксим	$0,11 \pm 0,04$
Гептоксим	$0,20 \pm 0,01$

В табл. 21 приведены данные по устойчивости диоксиматов никеля, полученные методом распределения [290], а в табл. 22 — методом растворимости [13].

Дирссен и Силлен [624] методом растворимости получили значение общей константы устойчивости для диметилдиоксимата никеля $\lg \beta_2 = 17,23$.

В табл. 23 приведены данные по устойчивости диоксиматов никеля, полученные методом рН-титрования, главным образом в водно-диоксидных растворах.

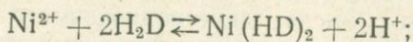
Бэнкс и Лапланте [445] определили константы устойчивости соединений никеля с 4-карбоксо-1,2-циклогександиоксимом для щелочной среды при 25°С:

$$\lg K_1 \text{ для } \text{NiD}^- \text{ равен } 28,74 \pm 0,60;$$

$$\lg K_2 \text{ для } \text{NiD}_2^{4-} \text{ равен } 0,76 \pm 0,15;$$

$$\lg K_3 \text{ для } \text{NiD}_3^{7-} \text{ равен } 3,67 \pm 0,73.$$

Диоксиматы никеля образуются при различной кислотности раствора. Ниже приводятся вычисленные значения pH_{50} диоксиматов никеля.



$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{Ni}(\text{HD})_2][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{D}]^2[\text{Ni}^{2+}]} = K_D^2 \cdot \beta_2;$$

$$[\text{H}] = \sqrt{K_D^2 \cdot \beta_2 \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ni}(\text{HD})_2]} \cdot [\text{H}_2\text{D}]^2};$$

$$\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ni}(\text{HD})_2]} = 1 \text{ (для } \text{pH}_{50}\text{)}.$$

Растворимость диоксиматов никеля в органических растворителях

Реагент	Растворитель	Температура, °C	pS	Литература	
Диметилдиоксим	CHCl ₃	Комнатная	3,07	[4103]	
	CHCl ₃	»	3,22	[4104]	
	CHCl ₃	25	3,32	[20]	
	CHCl ₃ , насыщ. Н ₂ O	25	3,32	[621]	
	CHCl ₃	25	3,26	[441]	
	CHCl ₃	10,4	3,52	[669, 670]	
	CHCl ₃	15,0	3,47	[669, 670]	
	CHCl ₃	20	3,41	[669, 670]	
	CHCl ₃	25	3,33	[669, 670]	
	C ₆ H ₆	20	4,22	[669, 670]	
	C ₆ H ₆	25	4,12	[669, 670]	
	C ₆ H ₆	30	4,05	[669, 670]	
	C ₆ H ₆	35	3,95	[669, 670]	
	н. Гептан	30	6,43	[669, 670]	
	То же	35	6,24	[669, 670]	
	»	40	6,08	[669, 670]	
	»	45	5,95	[669, 670]	
	»	50	5,84	[669, 670]	
	Этилметилдиоксим	CCl ₄	25	5,22	[438]
		CCl ₄	33,3	4,90	[438]
Дихлорэтан		16,5	3,01	[447]	
»		25	3,70	[441]	
н. Гептан		25	5,91	[438]	
То же		33,3	5,79	[438]	
CCl ₄		25	3,08	[438]	
CCl ₄		33,3	3,01	[438]	
Гептоксим		CHCl ₃	25	2,25	[441]
		CHCl ₃	Комнатная	2,09	[706]
Ниоксим	CHCl ₃	25	4,17	[441]	
	1,2-C ₆ H ₄ Cl ₂	25	4,49	[441]	
3-Метилниоксим	CHCl ₃	—	5,5	[767]	
4-Метилниоксим	CHCl ₃	—	6,02	[767]	
3-Этилниоксим	CHCl ₃	—	4,75	[767]	
3-6-Диметилниоксим	CHCl ₃	—	3,77	[767]	
4-Изопропилниоксим	CHCl ₃	—	6,81	[767]	
4-трет. Амилниоксим	CHCl ₃	—	7,18	[767]	
α-Фурилдиоксим	CHCl ₃	25	2,80	[441]	
	CHCl ₃	—	2,74	[441]	
	CHCl ₃	—	7,18	[767]	
4-(1,3-Тетраметилбутил)ниоксим	CHCl ₃	—	7,18	[767]	

Таблица 21

Устойчивость диоксиматов никеля, определенная методом распределения [290]
 ($t = 25 \pm 0,1^\circ \text{C}$, $\mu = 0,1$)

Реагент	Константа устойчивости	Метод		
		Бьеррума	Дирсена — Силлена	Ледена
Диметилдиоксим	$\lg K_1$	8,98	8,77	9,18
	$\lg K_2$	8,92	8,63	8,64
	$\lg \beta_2$	17,90	17,40	17,82
α -Фурилдиоксим	$\lg K_1$	8,20	8,22	—
	$\lg K_2$	6,65	6,68	—
	$\lg \beta_2$	14,85	14,90	—
1,2-Циклогександиондиоксим	$\lg K_1$	10,93	10,82	11,13
	$\lg K_2$	10,57	10,68	10,65
	$\lg \beta_2$	21,50	21,50	21,78
1,2-Циклогептандиондиоксим	$\lg K_1$	11,01	10,97	11,47
	$\lg K_2$	10,89	10,83	10,68
	$\lg \beta_2$	21,90	21,80	22,15

Таблица 22

Устойчивость диоксиматов никеля, определенная методом растворимости [13]

($t = 20 \pm 1^\circ \text{C}$; $\mu = 0,1$)

Реагент	Константа устойчивости	Метод	
		Бьеррума	Дирсена — Силлена
Диметилдиоксим	$\lg K_1$	8,96	8,73
	$\lg K_2$	8,45	8,69
	$\lg \beta_2$	17,41	17,42
α -Фурилдиоксим	$\lg K_1$	7,80	7,72
	$\lg K_2$	6,75	6,72
	$\lg \beta_2$	14,55	14,44
Гептоксим	$\lg K_1$	10,75	10,62
	$\lg K_2$	10,65	10,58
	$\lg \beta_2$	21,30	21,20
α -Бензилдиоксим	$\lg K_1$	13,70	—
	$\lg K_2$	11,50	—
	$\lg \beta_2$	25,20	25,32

Устойчивость диоксиматов никеля, определенная методом рН-титрования

Реагент	Среда	Температура, °C	lg K ₁	lg K ₂	lg β ₂	Литература
Метилдиоксим	50%-ный Диоксан	25	9,6	9,2	18,8	[51]
Диметилдиоксим	То же	25	10,46	9,9	20,3	[482]
		25	11,55	10,80	22,35	[51]
		25,2	10,62	11,08	21,7	[543]
		39,6	10,55	11,22	21,77	[543]
		40	—	—	23,23	[441]
	75%-ный Диоксан	25	10,96	12,14	23,10	[439]
		30	14,6	13,8	28,4	[1240]
	50%-ный Диоксан	25	11,5	11,0	22,5	[546]
Этилметилдиоксим	То же	25	11,5	11,0	22,5	[51]
	75%-ный Диоксан	25	10,41	13,56	23,97	[439]
Ниоксим	То же	25	13,2	12,5	25,7	[249]
3-Метилниоксим	» »	25	11,28	12,24	23,52	[439]
4-Метилниоксим	» »	25	10,76	12,24	23,00	[439]
4-Изопропилниоксим	» »	25	10,06	10,38	20,44	[439]
Диэтилдиоксим	» »	25	12,43	11,26	23,69	[439]
Гептоксим	» »	25	12,26	12,42	24,68	[439]
α-Фенилдиоксим	50%-ный Диоксан	25	9,9	9,4	19,3	[249]
α-Анизилдиоксим	То же	25	9,1	8,6	17,7	[249]
α-Фурилдиоксим	» »	25	8,4	6,3	14,7	[249]

Значения pH_{50} диоксиматов никеля

Реагент	$lg \beta_2$	pK_D	pH_{50}
Диметилдиоксим	17,70 *	10,54	4,69
	17,40 **	10,54	4,84
α -Фурилдиоксим	14,87 *	9,64	5,20
	14,50 **	9,64	5,39
Гептоксим	21,95 *	10,64	2,67
Ниоксим	21,59 *	10,70	2,90
α -Бензилдиоксим	25,26 **	10,12	0,46

* Определено методом распределения.

** Определено методом растворимости.

Если принять среднюю концентрацию $[H_2D]$ для диоксимов равной 0,001 М, то

$$[H^+]_{50} = \sqrt{K_D^2 \cdot \beta_2 \cdot 10^{-6}}$$

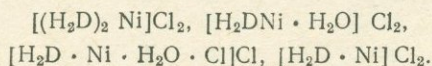
Значения pH_{50} для ряда диоксиматов приведены в табл. 24.

Практически α -бензилдиоксимат никеля выделяется при $pH \sim 4,41$, если принять концентрацию реагента, равную его реальной растворимости ($\sim 10^{-5}$ моль/л).

Для никеля получено большое число соединений с несимметричными и с воднорастворимыми α -диоксимами, которые пока не нашли практического применения. Ряд несимметричных диоксимов имеют преимущество перед наиболее распространенным диметилдиоксимом благодаря большей растворимости их соединений с никелем в органических растворителях. Выделены *цис*- и *транс*-изомеры соединений с несимметричными диоксимами. Они были использованы для подтверждения планарной конфигурации диоксиматов никеля [62].

В табл. 25 указаны свойства реагентов и соединений никеля с некоторыми оксимами.

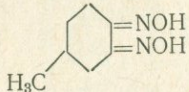
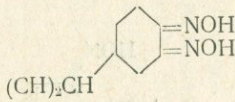
Панет и Тило [1023], Тило и Гейльбарн [1226] получили кристаллические соединения Ni с рядом α -диоксимов:

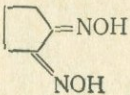
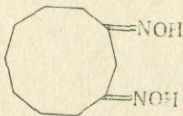
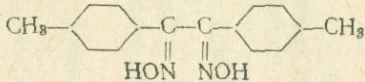
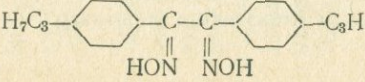


Все эти соединения окрашены в цвета от сине-зеленого до изумрудно-зеленого.

В рассмотренных выше малорастворимых соединениях с диоксимами никель двухвалентный, но известны такие комплексы никеля с этими реагентами, в которых он проявляет более высокую

Некоторые α-диоксимы, пригодные для определения никеля

Реагент	Формула	Свойства реагента и соединения с никелем	Литература
Метилдиоксим	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HON} \quad \text{NOH} \end{array}$	Известны <i>цис</i> - и <i>транс</i> -изомеры; более устойчив <i>транс</i> -изомер; практического применения реагент не нашел	[256, 360, 749]
Метилэтиaldiоксим	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HON} \quad \text{NOH} \end{array}$	Реагент пригоден для гравиметрического и фотометрического определения никеля	[256]
Метилпропildiоксим	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{C}_3\text{H}_7 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HON} \quad \text{NOH} \end{array}$	Практического применения реагент не нашел	[359]
Метилизобутиaldiоксим	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}(-\text{CH}_3)_2 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HON} \quad \text{NOH} \end{array}$	Соединения с никелем имеют обычный состав Ni (HD) ₂	[364]
4-Метилниоксим		Растворимость в воде 3,4 г/л при 25° С; реагент пригоден для гравиметрического и фотометрического определений никеля	[443]
4-Изопропилниоксим		Растворимость в воде 0,75 г/л при 25° С; реагент представляет интерес для гравиметрического определения никеля	[443]
Фениaldiоксим	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HON} \quad \text{NOH} \end{array}$	Реагент пригоден для экстракционно-фотометрического определения никеля	[261]
Анизaldiоксим	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HON} \quad \text{NOH} \end{array}$	То же	[261]

Реагент	Формула	Свойства реагента и соединения с никелем	Литература
Диоксим 1,2-циклопентадиона		Практического применения реагент не нашел	[443]
Диоксим 1,2-циклодекадиона		Растворимость реагента в воде 0,52 г/л при 25° С; соединение с никелем хорошо экстрагируется изоамиловым спиртом; $\epsilon_{330 \text{ мкк}} = 4830$; $\epsilon_{385 \text{ мкк}} = 4240$	[569]
Оксалендиамидоксим (оксаламидоксим, никслюкс)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HON} \quad \text{NOH} \end{array}$	Соединение никеля в виде кристаллов оранжевого цвета выделяется в уксуснокислой среде и содержит две молекулы воды, которая теряется при 110° С; используется для аналитических целей	[351, 359, 654, 1028]
Оксалендиоксим	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HON} \quad \text{NOH} \end{array}$	Соединение с никелем — кристаллический осадок желтого цвета, количественно выделяется из аммиачного раствора	[253а]
Оксалендиурамиддиоксим	$\left(\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{HON} \end{array} \right)_2$	Соединение с никелем выделяется в виде кристаллов карминно-красного цвета	[684]
Дитслилдиоксим		Соединение с никелем — кристаллический осадок, по составу аналогичный всем диоксиматам никеля; по свойствам соединение сходно с производным α -бензилдиоксима	[359]
Куминилдиоксим		То же	[359]

валентность. Эти соединения получают обычно в присутствии окислителей в щелочной среде.

Первая попытка объяснения строения получающегося в присутствии окислителя соединения никеля с диметилдиоксимом была сделана Файглем в 1924 г., который показал, что на один атом никеля расходуется 1 молекула иода, использованного в качестве окислителя. Он выделил темно-красный порошок, которому на основании элементарного анализа приписал формулу $\text{Ni}(\text{DH})_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{J}$. Этот порошок взрывался при нагревании и растворялся без разрушения только в щелочах. Файгль приписал никелю в этом комплексном соединении валентность +4. Растворение соединения в щелочах объясняется дальнейшей диссоциацией вторых оксимных групп диметилдиоксима [642].

Многие исследователи пытались выделить соединения никеля с диметилдиоксимом в условиях, указанных Файглем, но безуспешно [15, 244, 393]. Однако в 1951 г. Курасу и Руциске [881] удалось выделить красный осадок при использовании брома в качестве окислителя. В 1948 г. Бабко [15] исследовал это соединение в водных растворах, используя в качестве окислителя иод. Результаты по методу Жоба позволили автору предположить образование двух соединений, одного с соотношением никель : диметилдиоксим : окислитель, равным 1 : 2 : 2, и другого с соотношением 1 : 3 : 3. Бабко считает, что окисляется не ион никеля, а диметилдиоксим. Этим же взглядом придерживается Липчинский и Кулев [183a]. Гореман [768] в 1949 г. изучал состав комплексного соединения никеля с диметилдиоксимом, получаемого в присутствии окислителей. Для того чтобы предотвратить окисление реагента бромной водой, он вводил гидроксилламин и в присутствии индикатора крахмала добавлял окислитель до появления бледно-желтой окраски, поддерживая, таким образом, редокспотенциал системы около 0,96 в. Затем он вводил соль никеля и раствор подщелачивал. В этих условиях, по мнению автора, диметилдиоксим не окисляется и, следовательно, окисляется только никель.

Несколько позже Андреев и сотр. [10] показали, что при разрушении комплекса выделяется исходный диметилдиоксим, не подвергшийся окислению. Пешкова и Мельчакова [260] установили, что в условиях, при которых исключена возможность окисления диметилдиоксима, реакция образования окрашенного растворимого соединения с никелем все же наблюдается. Авторы последних двух работ приходят к выводу о том, что в комплексообразовании принимает участие трехвалентный никель. Этому же мнения придерживались и другие исследователи [220].

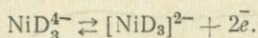
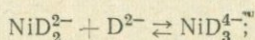
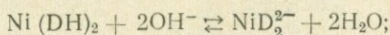
Прямое определение валентного состояния никеля в этих соединениях провели Мустафин и Фрумина [215]. Они изучали растворение гидратов высших окислов никеля в щелочных и аммиачных растворах диметилдиоксима и обнаружили, что такие гидраты (являющиеся смесью закисного и окисного никеля) образуют

восстанавливается только таким сильным восстановителем, как SnCl_2 . Потенциометрическим методом авторы определили, что на каждый ион никеля при этом затрачивается два электрона, т. е. никель в этом соединении четырехвалентный.

Но в зависимости от природы восстановителей образуются различные по составу соединения. Например, в соединении, полученном при восстановлении гидразином, отношение металла к реагенту равно 1 : 2, а в случае восстановления двуххлористым оловом оно равно 1 : 3.

Устойчивость соединения $[\text{NiD}_3]^{2-}$ красного цвета ниже, чем комплексоната и цианида, ибо раствор первого легко обесцвечивается солями цианистоводородной и этилендиаминтетрауксусной кислот. Из двух получающихся при восстановлении форм наиболее устойчивая желтая форма $[\text{NiD}_3]^{4-}$ при повторном окислении переходит в прочное красное соединение, которое не обесцвечивается этилендиаминтетраацетатом.

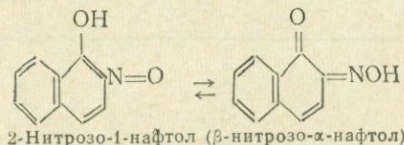
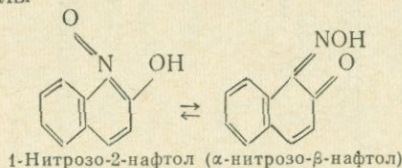
Окач и Шимек предлагают следующий механизм образования окрашенного воднорастворимого соединения:



Соединения с монооксимами и нитрознафталами. Монооксиды Вельчер подразделяет на несколько групп [1267]. Отдельные представители этого класса реагентов образуют достаточно устойчивые комплексные соединения с никелем.

Эти реагенты более характерны для кобальта. Свойства соединений никеля с монооксимами приведены в табл. 26.

Нитрознафталы



открытые Ильинским [123—125], образуют комплексные соединения с металлами в форме монооксидов [353].

Соединения никеля с нитрознафталами экстрагируются органическими растворителями.

Моноксимы как реагенты на никель

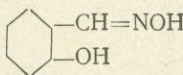
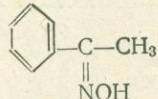
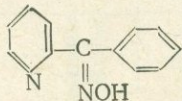
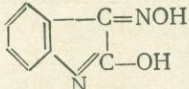
Реагент	Формула	Свойства реагента и соединений с никелем	Литература
Формальдоксим	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{NOH} \end{array}$	Соединение с Ni в твердом виде имеет состав $\text{Na}_3[\text{Ni}(\text{NOCH}_2)_6]$. Реагент используется для обнаружения и определения никеля. Для соединения никеля приводится также формула $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^{2+}$ [204] $\epsilon_{473\text{мкм}} = 18\,400$; кобальт мало мешает определению, так как поглощает в УФ-области ($\epsilon_{332\text{мкм}} = 19\,960$)	[205, 262, 591, 659, 763, 852]
Ацетальдоксим	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{NOH} \end{array}$	Соединение никеля в твердом виде имеет состав $[\text{Ni}(\text{CH}_3-\text{C}-\text{H})_4]\text{Cl}_2$; хорошо растворимо в воде, этаноле, ацетоне, хлороформе; водные растворы неустойчивы	[246, 753, 754]
Салицилальдоксим		Комплексное соединение с никелем осаждается при pH 7,0—9,0; реагент используется для определения никеля гравиметрическим и экстракционно-фотометрическим методами. Cu, Zn, Pb, Cd, Mn, Fe, Co, Pd образуют соединения с салицилальдоксимом	[469, 613, 930, 1084]

Таблица 26 (окончание)

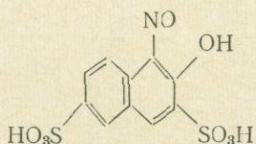
Реагент	Формула	Свойства реагента и соединений с никелем	Литература
Диацетилмонооксим	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{NOH} \end{array}$	Реагент является слабой кислотой: $\text{pK}_D = 11,18 \pm 0,03$ (водно-диоксановая среда). Соединение довольно устойчиво, $\text{p}\beta_2 = 18,4$ (водно-диоксановая среда). Реагент используется для титриметрического определения никеля	[51, 965]
o-Монометилловый эфир диметилдиоксима *	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3\text{ON} \quad \text{NOH} \end{array}$	Для реагента $\text{pK}_D = 12,8$; устойчивость комплексного соединения с никелем характеризуется величиной $\text{p}\beta_2 = 12,0$ (водно-диоксановая среда)	[49]
2-Пиридилметилкетоксим		Оба реагента менее селективны на никель, чем другие моноксимы	[350, 631]
2-Пиридилфенилкетоксим			[350, 344]
Изаминооксим		Все эти реагенты используются для качественного открытия никеля	[770]
Динитроацетон	$\begin{array}{c} \text{HC}-\text{C}-\text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{HON} \quad \text{O} \quad \text{NOH} \end{array}$		[870]
Изонитроацетофенон	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{NOH} \end{array}$		[870]

* Как показали исследования [610, 1035], все реагенты общей формулы $\text{R}_1-\text{C}-\text{C}-\text{R}_2$, где $\text{R}_1=\text{H}$; CH_3 ; C_2H_5 ; и $\text{R}_2=\text{O}-\text{CH}_3$; $\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$, образуют внутримолекулярные соединения с никелем.

Соединения никеля с нитрознафтолами менее устойчивы, чем соединения кобальта, что позволяет устранять мешающее влияние никеля при экстракционно-фотометрическом определении кобальта промыванием экстракта 2N HCl [141].

Комплексообразование никеля с 1-нитрозо-2-нафтолом в водно-диоксидных растворах изучено рядом исследователей [49, 568, 1240]; при высоких значениях pH водного раствора образуется комплексное соединение NiA_3^- с координационным числом никеля, равным 6. Исследование устойчивости и состава комплексного соединения никеля с 1-нитрозо-2-нафтолом проведено также в водном растворе методом распределения [251]. Этот метод позволил установить и заряд комплексного соединения. В качестве экстрагента использовали хлороформ.

Для фотометрического определения никеля применяется также нитрозо-R-соль



Данные по устойчивости комплексного соединения никеля с нитрознафтолами приведены в табл. 27.

Таблица 27

Устойчивость комплексных соединений никеля с нитрознафтолами

Реагент	Температура, °C	Среда	Метод определения	pK_1	pK_2	pK_3	$p\beta_3$	Литература
1-Нитрозо-2-нафтол ($pK_D = 7,63$)	30	75%-ный диоксан	pH-титрование	11,50	10,10	6,60	28,2	[1097, 623]
2-Нитрозо-1-нафтол ($pK_D = 7,61$)	30	То же	То же	10,70	9,20	5,9	25,8	[152, 1097, 1233]
1-Нитрозо-2-нафтол	25	$\mu = 0,4$	Распределение					[14]
2-Нитрозо-1-нафтол	25	$\mu = 0,4$	То же					[14]

8-Оксихинолин. Широкое применение в анализе 8-оксихинолин, синтезированный Велером [1280], нашел благодаря работам Берга [453—461], Хана [727] и др.

8-Оксихинолин — бесцветное кристаллическое вещество (т. пл. $75^\circ C$), обладает амфотерными свойствами. $pK_D^{кисл} = 9,70$. $pK_D^{осн} = 9,73$. Изoeлектрическая точка при $18^\circ C$ находится при

pH 7,2. Растворимость в воде равна $3,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л [855]; при нагревании до 90° С растворимость увеличивается примерно в 7 раз [31].

Ионы никеля дают внутрикомплексное соединение $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, но реагент мало селективен; большое число металлов (и в том числе кобальт) образуют аналогичные соединения $\text{Me}^{n+}(\text{C}_6\text{H}_6\text{ON})_n$. Предложен метод отделения никеля от марганца [461].

Никель и кобальт образуют оксихинолинаты в одинаковых условиях, что исключает возможность их разделения. 8-Оксихинолин может быть использован для выделения и концентрирования никеля. В работах [668, 712, 986] рассматривается влияние кислотности среды на выделение и соосаждение никеля 8-оксихинолином.

Никель полностью осаждается при pH 4,3—14,6, а кобальт — при pH от 4,3 до 14,5. Есть некоторое противоречие в работах Флэка [668] и Берга [461]. По данным Флэка, использованные Сенделом [293] оксихинолинаты никеля и кобальта выделяются количественно в одинаковом интервале значений pH.

Берг отмечает, что оксихинолилат кобальта выделяется из слабоуксусного или щелочного раствора, а соответствующее соединение никеля — из сильноуксуснокислого, содержащего ацетат натрия [31]. В противоположность кобальту никель количественно осаждается из сильноуксуснокислого раствора в виде оксихинолината NiA_2 . Но ввиду трудности получения постоянной весовой формы Берг [461] предлагает титриметрическое окончание. Выделенный осадок оксихинолината никеля промывают теплой водой, растворяют в 15%-ной HCl и титруют броматометрически. Бусев [54] уточнил условия титриметрического метода.

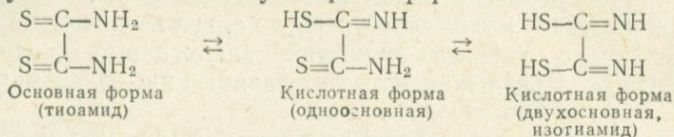
Галондпроизводные 8-оксихинолина не нашли применения для гравиметрического определения никеля. Устойчивость оксихинолината никеля охарактеризована данными, приведенными в табл. 28.

Таблица 28

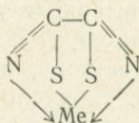
Устойчивость оксихинолината никеля
Метод pH-титрования со стеклянным электродом

Температура, °С	Условия определения	lg K ₁	lg K ₂	lg β ₂	lg K ₃	Литература
20	μ = 0,01	9,9	8,8	18,7	—	[399,403]
20	μ = 0,01	10,43	6,97	20,4	—	[780]
25	50%-ный диоксан	11,4	9,94	21,38	—	[804]
25	70%-ный диоксан	11,65	10,35	22,0	—	[927]
30	75%-ный диоксан	15,2	—	—	7,2	[1240]

Рубеановодородная кислота (диамид дитиоцавелевой кислоты) существует в нескольких таутомерных формах:



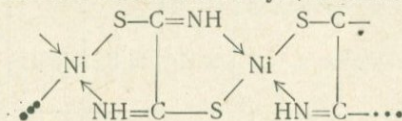
Это соединение было открыто еще в 30-х годах прошлого столетия [901, 1283]. Его применению в аналитической химии предшествовал ряд работ по синтезу [674] и изучению свойств рубеановодородной кислоты. Рей [1071, 1072] показал, что этот реагент образует окрашенные малорастворимые внутрикомплексные соединения состава MeA_2 с никелем, кобальтом, медью и другими двухзарядными ионами. Этим соединениям, названным соответственно рубеанатами, авторы [64, 646, 796, 1072, 1282] приписывают следующую формулу:



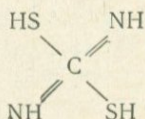
Вознесенский [64, 65] определил растворимость рубеановодородной кислоты (в *моль/л*) в воде, 0,05 *N* и 0,1 *N* аммиаке при 18° С, которая оказалась равной 0,0022, 0,0058 и 0,0122 соответственно для каждого из растворителей. Константа диссоциации рубеановодородной кислоты $\text{pK}_D = 9,52$.

Установлен состав осадка никеля с рубеановодородной кислотой [65]. В кристаллическом осадке рубеаната никеля сиреневого цвета, выделенного в слабоаммиачной среде, найдено 34,98% S (теорет. 36,20%), 32,80% Ni (теорет. 33,30%).

Малюга [196] приводит значения произведений растворимости для соединений меди ($\text{pL}_p = 15,12$), никеля ($\text{pL}_p = 14,96$), кобальта ($\text{pL}_p = 14,95$). По аналогии с некоторыми меркаптидами никеля Иенсен [796] считает возможным существование полимеров

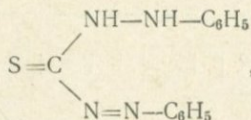


Строение рубеановодородной кислоты установлено рентгенографически [907]



но пока еще нет данных о рентгенографических исследованиях рубанатов двухвалентных металлов.

Дифенилдитиокарбазон, названный Фишером [655, 656, 695] дитизоном,



представляет тонкие пластинки фиолетово-черного цвета с металлическим блеском; в тонком слое они имеют фиолетово-красную окраску [121]. Реагент мало растворим в концентрированных минеральных кислотах с образованием малоустойчивых растворов фиолетово-красного цвета. В ледяной укусной кислоте дает растворы синего цвета.

В табл. 29 указаны растворимость дитизона в органических растворителях и в водном растворе щелочи, а также значения молярного коэффициента погашения для двух максимальных полос поглощения в растворах реагента для видимой области спектра.

Таблица 29

Растворимость дитизона и оптические свойства его растворов

Растворитель	Растворимость, г/л	Значения $\epsilon \cdot 10^{-3}$ *		Окраска	Литература
		1-я полоса	2-я полоса		
Водный раствор щелочи	20	22,0/447		Оранжево-желтая	[121]
Хлороформ	17,8	40,0/605	16,0/455	Сине-зеленая	[573, 886]
Бензол	1,64	38,8/620	20,8/450	Темно-зеленая	[121]
Четыреххлористый углерод	0,64	32,8/620	20,0/450	Изумрудно-зеленая	[573]

* В знаменателе указана $\lambda_{\text{макс}}$ (в м.мк.).

Дитизон применяется для фотометрического определения никеля и для концентрирования Ni, Co, Cu.

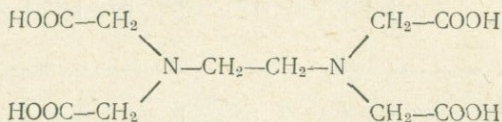
Диэтилдитиокарбаминат натрия $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC(S)SNa}$ как реагент известен давно [524]. Образование окрашенного комплексного соединения никеля с диэтилдитиокарбаминатом (ДДТК) было отмечено в 1939 г. Голландом и Ритке [764], но этот реагент использован для фотометрического определения никеля лишь в 1946 г. [404]. Глен и Шваб [708] указали, что растворы ДДТК при pH 5 и ниже быстро разлагаются. Другие исследователи [546] также подчеркивали, что ионы никеля следует экстрагировать из щелочных растворов. Диэтилдитиокарбаминат натрия применяется при фотометрических (см. стр. 113), титриметрических методах (см. стр. 99) и методах отделения никеля.

Устойчивость комплексонатов никеля

Комплексон	Температура, °С	Среда	Метод определения	lg K ₁	lg K ₂	lg β ₂	lg K ₃	Литература
Цианометилиминодиуксусная кислота C ₆ H ₈ O ₄ N ₂	20	0,1M KCl	pH-титрование со стеклянным электродом	6,20	4,97	11,17	—	[1122]
N-(Карбатиолметил)иминодиуксусная кислота C ₆ H ₁₀ O ₅ N ₂	20	То же	То же	8,02	3,88	11,90	—	[1122]
N-2-Оксиэтилиминодиуксусная кислота C ₆ H ₁₁ O ₅ N	20	» »	» »	9,28	4,97	14,25	10,83	[1122]
	30	» »	» »	9,54	5,15	14,69	—	[1124]
2-Меркаптоэтилиминодиуксусная кислота C ₆ H ₁₁ O ₄ N	20	» »	» »	13,75	4,15	17,90	—	[1122]
Этилендиамин-N,N-диуксусная кислота C ₆ H ₁₂ O ₄ N ₂	20	» »	» »	13,75	5,91	19,64	—	[1122]
	30	» »	» »	13,5	—	—	—	[1122]
2-Карбоксилэтилиминодиуксусная кислота C ₇ H ₁₁ O ₆ N	30	» »	» »	11,1	—	—	—	[551]
3-Оксипропилиминодиуксусная кислота C ₇ H ₁₃ O ₅ N	30	» »	» »	9,1	5,7	14,8	—	[552]
2-Метоксиэтилиминодиуксусная кислота C ₇ H ₁₃ O ₅ N	20	» »	» »	9,39	5,46	14,85	—	[1122]
2-Метилтиоэтилиминодиуксусная кислота C ₇ H ₁₃ NS	20	» »	» »	10,00	5,00	15,00	—	[1122]
Урамил-N,N-диуксусная кислота C ₈ H ₉ O ₇ N ₃	20	» »	» »	—	3,3	—	—	[1123]
2-Этоксикарбонилминоэтилиминодиуксусная кислота C ₆ H ₁₆ O ₆ N ₂	20	» »	» »	7,94	6,38	14,32	—	[1122]
Фенилиминодиуксусная кислота C ₁₀ H ₁₁ O ₄ N	20	0,1M KCl	pH-титрование со стеклянным электродом	3,53	—	—	—	[1122]
3,3-Диметилбутилиминодиуксусная кислота C ₁₀ H ₁₉ O ₄ N	20	То же	То же	8,70	7,41	16,11	—	[1122]
Нитрилотриуксусная кислота C ₆ H ₉ O ₆ N	20	» »	» »	11,26 ± 0,07	—	—	—	[1126]
Этилендиаминтетрауксусная кислота C ₁₀ H ₁₆ O ₈ N ₂	20	μ = 0,1	Распределение	11,54	—	—	—	[1187]
	20	0,1M KCl	»	18,45	—	—	—	[1125]
	20	То же	»	18,56	—	—	—	[1127]
	20	0,1M KNO ₃	Полярграфия	18,62	—	—	—	[932]
	20	μ ~ 0,1	Спектрофотометрия	17,4	—	—	—	[928]
	20	μ = 0,1	Распределение	18,36	—	—	—	[1187]
	30	0,1M KNO ₃	Спектрофотометрия	17,5	—	—	—	[771]
Диэтилентриаминпентауксусная кислота C ₁₄ H ₂₃ O ₁₀ N ₃	20	μ = 0,1	pH-титрование со стеклянным электродом	20,21	—	—	—	[619]
Карбоксилэтилиминодипропионовая кислота C ₈ H ₁₃ O ₆ N	30	То же	То же	9,0	—	—	—	[554]
2-Оксиэтилиминодипропионовая кислота C ₈ H ₁₅ O ₅ N	30	» »	» »	5,7	—	—	—	[552]
Этилендиамин-N,N'-дипропионовая кислота	30	0,1M KCl	» »	9,3	—	—	—	[577]
Нитрилотрипропионовая кислота C ₉ H ₁₅ O ₅ N	30	То же	» »	5,8	—	—	—	[554]
Этилендиамин-N,N'-диуксусная N-N-дипропионовая кислота C ₁₂ H ₂₀ O ₈ N ₂	30	» »	» »	15,5	—	—	—	[550]
Этилендиамин-N,N,N',N'-тетрапропионовая кислота C ₁₄ H ₂₄ O ₈ N ₂	30	» »	» »	9,7	—	—	—	[577]

Аминоподикарбоновые кислоты (комплексоны)

Широкое распространение в аналитической химии получили комплексоны [280]. Наиболее изучены этилендиаминтетрауксусная кислота H_4Y (ЭДТА) и ее натриевая соль



Значения ступенчатых констант диссоциации ЭДТА равны $pK_D^1 = +2,21$, $pK_D^2 = +2,76$ [146, 280], $pK_D^3 = +6,16$, $pK_D^4 = +10,26$ [553]. Минимум растворимости ЭДТА ($3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) наблюдается при pH 1,6 [280]. Комплексон III довольно хорошо растворим в воде: при 21°C в 100 мл насыщенного водного раствора содержится 11,1 г соли [1121]. Растворы комплексона III имеют слабокислую реакцию (0,1 М раствор имеет pH 5).

В табл. 30 приведены константы устойчивости комплексных соединений никеля с комплексонами.

Щавелевая кислота и оксикислоты. При определении никеля с применением ряда органических реагентов мешающие элементы маскируют обычно органическими кислотами: щавелевой, винной, лимонной. Данные по устойчивости соединений никеля с этими лигандами приводятся в табл. 31.

Таблица 31

Устойчивость комплексных соединений никеля с органическими кислотами

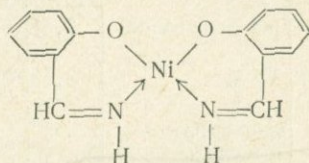
Состав соединения	Температура, $^\circ\text{C}$	Среда	Метод определения	pK_1	$\lg \beta_2$	Литература
Ni (окс.)	18	$\mu = 0$	Электропроводность	5,3	—	[975]
$[\text{Ni}(\text{окс.})_2]^{2-}$	25	$\mu > 0,1$	Термодинамический	—	7,64	[392]
$[\text{Ni}(\text{окс.})_2]^{2-}$	20	$\mu = 1$	Распределение	—	7,88	[1187]
$[\text{Ni}(\text{OH})(\text{цитр.})]^{2-}$	—	—	Потенциометрия	13,32	—	[338]
$[\text{Ni}(\text{цитр.})]^-$	—	Кислая среда	То же	4,99	—	[208]
$[\text{Ni}(\text{цитр.})]^{2-}$	—	Слабощелочная среда	» »	5,27	—	[208]
Соединение с салициловой кислотой	30	75%-ный Диоксан	pH-титрование со стеклянным электродом	5,2	—	[1240]
Соединение с винной кислотой	20	$\mu = 0,1$	Распределение	5,42	—	[1187]

Никель легко образует комплексные соединения с пиридином и другими органическими аминами. Эти соединения редко используются для прямого определения никеля, но представляют интерес для маскировки никеля при определении других элементов. В табл. 32 приведены константы устойчивости комплексных соединений с некоторыми аминами.

Пиридин, являясь слабым основанием ($K_D = 1 \cdot 10^{-9}$), образует с никелем ряд комплексных соединений, не отличающихся большой устойчивостью. По устойчивости к ним близки соединения с этилендиамином.

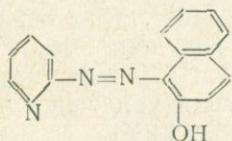
Несколько более устойчивы соединения с 2,2-диаминдипропилендиамином, триэтилететрамином, этиламином и фенантролином.

Салицилалламины, являющиеся продуктами конденсации салицилового альдегида, аммиака или различных аминов (ароматического и жирного рядов), образуют внутримолекулярные соединения с никелем:

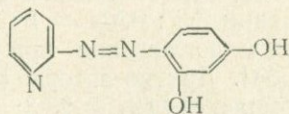


Салицилаллиминат никеля хорошо растворяется в пиридине, образуя растворы желтого цвета; растворимость его в воде составляет $2,86 \cdot 10^{-5}$ моль/л [315].

Амины, содержащие азо-группу. Пиридиновые азосоединения, содержащие окси-группу в орто-положении к диазогруппе, как реагенты были изучены сравнительно мало. Эти соединения, впервые синтезированные Чичибабиным в 1915 г. [345, 346], долгое время не применялись в химическом анализе. Начиная с 1955 г., они стали применяться как комплексонометрические индикаторы; некоторые были рекомендованы для фотометрического определения никеля. Большее распространение получили 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (PAN) и 1-(2-пиридилазо)резорцин (PAR):



1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (PAN)



1-(2-Пиридилазо)резорцин (PAR)

1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (PAN), по данным Пис и Вильямса [1030], может находиться в трех формах: при $pH \leq 2$ получаются растворы соединения желто-зеленого цвета с $K_D = 1,26 \cdot 10^{-2}$

Устойчивость комплексных соединений никеля с аминами

Реагент	Температура, °C	Среда	Метод определения	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg \beta_2$	Литература
Пиридин	25	0,5M C_5H_5N , HNO_3	pH-титрование со стеклянным электродом	78	1,05	0,31	2,82	[634]
Этилендиамин	25	$\mu = 1,0$	pH-титрование	$4,10 \pm 0,1$	$3,05 \pm 0,1$	—	$1,36 \pm 0,1$	[1256]
2,2-Диаминодиаэтилмин	20	0,1M KCl	pH-титрование со стеклянным электродом	10,7	8,25	—	18,95	[1063]
Пропилендиамин	30	То же	То же	10,81	8,14	—	18,95	[808]
	40	» »	» »	10,54	7,83	—	18,37	[808]
	30	$\mu = 0,5$	pH-титрование	7,41	6,30	4,29	18,0	[905a]
Фенантролин	20	$\mu = 0,1M$ $NaNO_3$	То же	8,80	8,30	7,70	24,80	[409]
	—	—	Спектрофотометрия	—	—	—	18,3	[584]

(кислая форма); при $pH > 2$ — нерастворимое в воде соединение желтого цвета; при $pH > 11$ — соединение красного цвета с $K_D = 6 \cdot 10^{-13}$. Значения K_D найдены для растворов в 20%-ном диоксиде при $\mu = 0,08$. При $pH 1-2$ растворы имеют три максимальные полосы поглощения: при 275, 323 и 425 мкм.

Реагент с никелем образует растворимое соединение красного цвета, которое экстрагируется полярными растворителями — спиртами (н.бутиловым, изобутиловым, изоамиловым), а также четыреххлористым углеродом [553]. Изучены условия экстракции соединения никеля [1141]. Комплексное соединение никеля с PAN менее устойчиво, чем соединение с ЭДТА [462]. Оно образуется при соотношении $Ni : PAN = 1 : 2$, растворы его имеют максимальные полосы поглощения при $\lambda = 530$ и 570 мкм; $\epsilon_{570 \text{ мкм}} = 50\,000$ [1303]. Другие авторы [575] нашли устойчивость образующегося комплекса $\lg \beta_2 = 25,3$; $\lg \beta_3 = 23,0$ [465].

Гниличкова и Соммер [762], изучая спектрофотометрическим методом поведение водного раствора 1-(2-пиридилазо)-резорцина (PAR), установили существование шести форм, имеющих максимальное поглощение в различных участках спектра:

H_5R^{3+} в 90%-ной H_2SO_4 ($\lambda_{\text{макс}} = 433 \text{ мкм}$); H_4R^{2+} в 50%-ной H_2SO_4

($\lambda_{\text{макс}} = 390$ мкм); H_3R^+ при $\text{pH} < 2$ ($\lambda_{\text{макс}} = 395$ мкм); H_2R при pH 2,1—4,2 ($\lambda_{\text{макс}} = 385$ мкм; $K_D = 1 \cdot 10^{-3,1}$); HR^- при pH 4,2—7,0 ($\lambda_{\text{макс}} = 413$ мкм; $K_D = 10^{-5,6}$); R^2 при pH 10,5—13,2 ($\lambda_{\text{макс}} = 490$ мкм; $K_D = 10^{-11,9}$).

В ацетатном буферном растворе (pH 2,5—6) PAR образует соединение с Ni [762]. Его устойчивость определена Фрайзером с сотр. [575], $\lg \beta_2 = 26,9$.

Исследованы также комплексные соединения с реагентами близкого строения, с салицилимидом-2-аминопиридином, 2-(*o*-оксифенилиминометил)пиридином и бензолазорезорцином [1207].

Глава II

ОБНАРУЖЕНИЕ НИКЕЛЯ

При анализе природных соединений, сплавов и чистых металлов рекомендуется ряд методов переведения объекта в растворимое состояние. Почти все руды, содержащие никель, растворимы в смеси HCl и HNO_3 ; в отдельных случаях для руд, содержащих мышьяк, сурьму и серу, в качестве растворителя используется концентрированная серная кислота. Иногда при обработке кислотами не достигается полного растворения, тогда остаток сплавляют с карбонатом натрия. Силикатные породы также рекомендуется сплавлять с карбонатом натрия.

Для качественного обнаружения никеля применяют химические методы, полярографический метод, метод пламенной фотометрии и радиоактивационные методы.

1. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ НИКЕЛЯ

Кобальт обычно сопутствует никелю, поэтому в рассматриваемых методах всегда предусматривается возможность обнаружения никеля в присутствии кобальта. В отдельных случаях при анализе сложных объектов (минералов, руд) необходимо предварительное отделение обоих элементов электролизом из аммиачного раствора [34, 332a] или осаждением в виде сульфидов [736].

Обнаружение никеля неорганическими реагентами

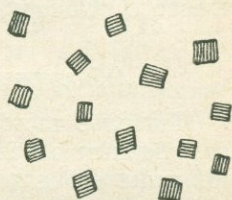
Разбавленный водный раствор аммиака выделяет из концентрированных растворов солей никеля осадок основной соли светло-зеленого цвета, растворимый в избытке аммиака с образованием комплексных соединений $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, окрашенных в синий цвет. Гексааммикат никеля с КВг образует малорастворимое соединение $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$; осадок окрашен в аметистово-фиолетовый цвет; перхлорат аммония выделяет осадок голубого цвета $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$ [46]. Кобальт дает аналогичное соединение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$ желто-красного цвета.

Тиокарбонат калия K_2CS_3 с аммиакатами никеля образует растворы, окрашенные в красно-бурый цвет; при малых концентрациях никеля получаются растворы розового цвета. Кобальт (II) определению не мешает. Марганец и цинк мешают [42].

Цианид калия образует осадок цианида никеля желто-зеленого цвета, растворимый в избытке реактива с образованием ионов

Рис. 2. Кристаллы $K_2PbNi(NO_2)_6$ (желтые)

Увеличение в 150—200 раз



$[Ni(CN)_4]^{2-}$ желтого цвета. В отличие от кобальта, который дает более устойчивое цианидное соединение, при действии Br_2 на $[Ni(CN)_4]^{2-}$ выделяется осадок черного цвета $Ni(OH)_3$; кобальт определению не мешает [42, 171].

Ферроцианид калия $K_4[Fe(CN)_6]$ осаждает ионы никеля, осадок ферроцианида никеля нерастворим в кислотах, но растворим в избытке концентрированного раствора аммиака; при встряхивании этого раствора выделяются кристаллы сиреневого цвета $[Ni(NH_3)_6]^{2+} \cdot [Fe(CN)_6]^{-4}$ [46].

Гидрокарбонат (HCO_3^-) образует осадок светло-зеленого цвета, нерастворимый в избытке реактива, в отличие от кобальта. При добавлении бромной воды и нагревании выделяется осадок сине-черного цвета. Предельное разбавление 1 : 500 000 [684].

Нитрит никеля, свинца и калия $K_2NiPb(NO_2)_6$ образуется в уксуснокислой среде в виде кристаллов, имеющих форму кубов и октаэдров (рис. 2), окрашенных в желтый или буроватый цвет. Предельное разбавление 1 : 125 000; можно обнаружить 0,008 μ кг Ni [159].

Для обнаружения никеля в присутствии кобальта [159] осадок сульфидов этих элементов растворяют в нескольких каплях HCl с добавлением H_2O_2 , раствор выпаривают досуха, растворяют остаток в 1—2 каплях воды, вводят кристаллик нитрита натрия и избыток уксусной кислоты. Образуется осадок $K_2Na[Co(NO_2)_6]$. В фильтрате от осадка обнаруживают никель диметилдиоксимом. К капле испытуемого раствора добавляют избыток насыщенного раствора молибдата аммония и подогревают примерно до $70^\circ C$. В зависимости от количества никеля сразу или через некоторое время выделяется молибдат никеля в виде небольших пластинок. Аналогичные кристаллы образует цинк. В присутствии кобальта раствор окрашивается в розовый цвет, но осадка не образуется [159].

Перлы с бурой и фосфатом натрия. Перл буры в окислительном пламени окрашивается в красновато-коричневый цвет солями никеля вследствие образования $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{BO}_2)_4$. Обнаруживаемый минимум 5 *мкг* Ni.

Перл фосфата натрия при сплавлении с солями никеля в окислительном пламени в горячем состоянии окрашен в красновато-коричневый цвет, на холоду перл имеет цвет от желтого до желто-красного. Обнаруживаемый минимум 7,5 *мкг* Ni.

Обнаружение никеля органическими реагентами

Наиболее часто для обнаружения никеля применяются диоксиды, главным образом диметилдиоксим¹. Краут [868] еще в 1906 г. применил его для обнаружения никеля в золе углей.

Следует отметить, что все оксиды реагируют с палладием, образуя осадки желтого цвета, но в значительно более кислой среде (2—5 *N* HCl). Во всех случаях осадок палладия, выделенный в более кислой среде, может быть отделен и затем в испытуемом растворе при нейтрализации аммиаком обнаружен никель.

При использовании диоксидов для обнаружения никеля мешают железо (II), кобальт (II), кобальт (III), медь (II), образующие сравнительно хорошо растворимые соединения желто-коричневатого (Co), зеленого (Cu) и розового (Fe (II)) цветов. Для обнаружения никеля в присутствии указанных элементов (кроме Pd) рекомендуется осадок диоксимата никеля отфильтровать или отделить центрифугированием. Совместное присутствие железа и кобальта осложняет обнаружение никеля; в этом случае рекомендуется к раствору добавить H_2O_2 , нагреть раствор, разрушить избыток окислителя, прибавить винную кислоту и провести обнаружение никеля диоксимами (см. стр. 48—50).

Диметилдиоксим. 1%-ный этанольный раствор в присутствии аммиака или ацетатного буферного раствора в слабощелочной среде дает осадок красного цвета, растворимый в хлороформе или бензоле с образованием растворов желтого цвета. В присутствии амилового спирта осадок флотируется на границе раздела фаз, это увеличивает чувствительность обнаружения. Обнаруживаемый диметилдиоксимом минимум (в *мкг* Ni) 0,2 [202], 0,16 [320]; 0,1 [147]; 0,002 [159]; предельное разбавление 1 : 500 000; 1 : 1 000 000 [159]; 1 : 400 000 [139]. По данным Чугаева, чувствительность равна $2,5 \cdot 10^{-6}$ г/мл [349]; Брунк [506] подтвердил такую чувствительность.

Для обнаружения никеля в присутствии больших количеств железа на пластинку помещают последовательно по одной капле испытуемого раствора, насыщенного раствора тартрата натрия и две капли этанольного раствора диметилдиоксима. Осадок диметил-

¹ Или раствор диметилдиоксима в щелочи или аммиаке.

диоксимата поднимается на поверхность, образуя кольцо. Обнаруживаемый минимум 0,5 мкг; предельное разбавление 1 : 100 000 [320]. Чувствительность можно повысить, если обнаружение проводить на бумаге, предварительно пропитанной раствором диметилдиоксима и высушенной. В этих условиях можно обнаружить 0,015 мкг Ni; предельное разбавление 1 : 3 300 000.

Соли кобальта в больших количествах осложняют обнаружение никеля. В этом случае к раствору соли никеля и кобальта приливают концентрированный раствор KCN и 3%-ный раствор H₂O₂ до растворения осадка. К раствору цианидов [Ni(CN)₄]²⁻ и [Co(CN)₆]³⁻ добавляют растворы 40%-ного формальдегида и 1%-ного диметилдиоксима. В присутствии никеля выделяется осадок диоксимата никеля. Обнаруживать никель в присутствии кобальта можно также, переводя последний в аммиачной среде при достаточной концентрации хлорида аммония и диметилглиоксима в комплексное соединение [Co₂NH₃(HD)₂]⁺.

Особенно осложнено обнаружение никеля при совместном присутствии его с кобальтом и железом, которые дают соединение FeCoC₁₂H₁₉O₆N₆ [1262].

Никель в этом случае обнаруживают в следующих условиях. В маленькую коническую пробирку вводят 1—2 капли испытуемого раствора, содержащего никель, при нагревании добавляют концентрированный раствор KCN до получения прозрачного раствора, затем вводят на кончике шпателя твердый диметилдиоксим и несколько капель 40%-ного формальдегида, перемешивают и центрифугируют. На дне пробирки образуется осадок диметилдиоксимата никеля [645].

Применение бумаги, предварительно пропитанной диметилдиоксимом и высушенной, позволяет обнаруживать небольшие количества никеля в присутствии кобальта и меди. На бумагу наносят каплю испытуемого раствора и промывают бумагу разбавленным раствором аммиака. Окрашенные соединения кобальта и меди растворяются, а розовое пятно соединения никеля остается. Обнаруживаемый минимум 0,8 мкг Ni (предельное разбавление 1 : 62 500 в присутствии 1250-кратного количества кобальта и 1,7 мкг Cu) и предельное разбавление 1 : 29 400 в присутствии 590-кратного количества меди [320].

Для обнаружения никеля в сплавах и никелированных предметах на поверхность объекта, предварительно обезжиренную эфиром, наносят одну каплю насыщенного этанольного раствора диметилдиоксима. К этому месту поверхности осторожно прикладывают фильтровальную бумагу, на которой в присутствии никеля отчетливо выступает розовое пятно диоксимата никеля [320].

Оригинальный метод обнаружения никеля диметилдиоксимом в присутствии бромной воды и зерен анионита предложил Фуимото [692].

Для обнаружения иона никеля могут быть использованы микрокристаллоскопические реакции. При добавлении к капле раствора никеля нескольких кристаллов диметилдиоксима или капли его аммиачного раствора выделяются тонкие иглы, часто образующие

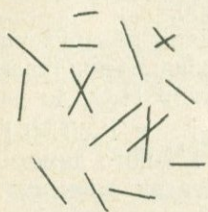


Рис. 3. Кристаллы диоксимата никеля (красные)
Увеличение в 10—15 раз

пучки кристалликов (рис. 3). В обычном свете они имеют розовую окраску. Кристаллы обладают резко выраженной дихроичностью. Обнаруживаемый минимум 0,002 $\mu\text{кг}$ Ni, предельное разбавление 1 : 1 000 000 (см. рис. 3). Сочетая указанный метод с индуцированным осаждением в виде смешанных кристаллов $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ и $\text{Ni}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, можно повысить чувствительность до 0,0005 $\mu\text{кг}/\text{мл}$, предельное разбавление до 1 : 2 000 000 000 [159]. 5000-кратные количества кобальта не мешают определению.

α -Бензилдиоксим выделяет осадок никеля красно-оранжевого оттенка в кислой среде (рН 4—5). Реакция более чувствительна, чем с диметилдиоксимом, предельное разбавление 1 : 10 000 000. Определению мешают те же элементы, что и при обнаружении диметилдиоксимом [420, 544 642]. В отчете Международной комиссии по новым аналитическим реактивам за 1948 г. [283] отмечается, что ионы хрома и кобальта при предельном отношении их к никелю как 10 : 1 снижают чувствительность (предельное разбавление 1 : 500 000), но не мешают обнаружению никеля. Ионы меди при том же соотношении не мешают, но уменьшают предельное разбавление до 1 : 10 000. Алюминий, железо, цинк, марганец не мешают при соотношении до 100 : 1.

Диоксим циклогександиона (ниоксим) позволяет обнаруживать никель в растворах с большим интервалом кислотности (рН 3—11); образуется осадок розово-красного цвета. Предельное разбавление 1 : 2 500 000. Кобальт не мешает обнаружению никеля в слабоаммиачном растворе [1253]. В присутствии железа чувствительность обнаружения никеля не изменяется даже при отношении этих элементов 2000 : 1. Ионы кобальта, вызывающие желтое окрашивание раствора, не мешают обнаружению кобальта; медь должна быть удалена.

α -Фурилдиоксим в слабоаммиачных растворах и в ацетатном буферном растворе образует с никелем осадок кирпично-красного цвета. Предельное разбавление 1 : 500 000 [1173].

Диоксим циклогептандиона (гептоксим) взаимодействует с ио-

нами никеля в кислой среде (рН 2,7), в нейтральной и щелочной среде, причем в более щелочной, чем все другие диоксиды (рН 12). Этот реагент позволяет обнаруживать никель в присутствии очень большого числа элементов.

Монооксид диацетила в аммиачном растворе образует с никелем осадок красного цвета. Предельное разбавление 1 : 300 000. Обнаружение проводят на капельной пластинке или в маленькой конической пробирке. Предварительно отфильтровывают осажденные аммиаком гидроокиси и добавляют к фильтрату каплю этанольного раствора реагента. В присутствии никеля через несколько минут выделяется осадок красного цвета. Кобальт определению не мешает; медь должна быть удалена.

Оксаламиддиоксид (николлокс) из аммиачного раствора выделяет осадок соединения никеля красно-оранжевого цвета. Кобальт, марганец, цинк, алюминий реакции не мешают; в больших количествах мешают железо (III), хром и алюминий. Предельное разбавление 1 : 150 000 [879, 1138].

Оксалдиурамиддиоксид в аммиачном растворе образует осадок с никелем оранжево-желтого цвета. Кобальт не мешает определению. Предельное разбавление 1 : 150 000 [684].

Дициандиамидинсульфат образует с никелем в щелочных растворах осадок желтого цвета. Кобальт дает растворимое соединение красно-фиолетового цвета. Большие количества солей аммония препятствуют выделению осадка никеля [684].

1,2-Диаминотетраантрахинон-3-сульфокислота дает с никелем осадок голубого цвета, который в избытке аммиака краснеет. Чувствительность 5 *мкг/мл* [684].

Диизонитрозоацетон или изонитрозоацетон также используют для обнаружения никеля [870].

Рубеановодородная кислота дает осадок синего цвета с фиолетовым оттенком, малорастворимый в минеральных кислотах и аммиаке. Предельное разбавление 1 : 100 000. Bi, Cd, As, Sb, Sn, Au, Pt, Se, Fe, Mo, W, V, Al, Cr, Tl, Zn не влияют на чувствительность при предельном отношении их к никелю 100 : 1. Ионы Co^{2+} , окрашивая раствор в буровато-красный цвет, не мешают определению; ионы Cu^{2+} , Au^+ и Hg^{2+} мешают. Fe^{3+} маскируют фтористоводородной кислотой, чувствительность при этом падает. Соединение кобальта, в отличие от никеля, легче растворяется в аммиаке и разбавленных минеральных кислотах [283].

Солянокислый метиламин $[\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2]\text{Cl}$. При подогревании в фарфоровом тигле безводной соли никеля с равным объемом реактива появляется темно-синее окрашивание. Кобальт дает аналогичное окрашивание, но оно исчезает при охлаждении. Таким путем можно обнаружить 100 *мкг* никеля [684].

Формальдоксид $\text{CH}_2 = \text{NOH}$ в щелочной среде в присутствии ионов никеля окрашивает растворы в зеленовато-желтый цвет; чувствительность обнаружения 0,05 *мкг/мл* [282, 1268].

2. ОБНАРУЖЕНИЕ НИКЕЛЯ В ПРИСУТСТВИИ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Для обнаружения никеля в присутствии других элементов исследуемый материал переводят в раствор действием кислот (HCl , HNO_3) или сплавлением [32]. Избыток кислоты выпаривают, добавляют $6N$ HCl до полноты осаждения хлоридов катионов пятой аналитической группы, осадок отделяют центрифугированием. К прозрачному раствору добавляют раствор аммиака до нейтральной реакции по лакмусу и равный объем $0,6N$ HCl , подогревают на кипящей водяной бане и пропускают H_2S . Центрифугат от осадка отделяют, нейтрализуют $6N$ NH_4OH до начала появления мути, добавляют 2 капли $4N$ NH_4Cl и подогревают раствор в кипящей водяной бане. Добавляют 2 капли концентрированного раствора аммиака и пропускают H_2S до полного осаждения. Отделенный через 20—30 мин. осадок сульфидов обрабатывают 1 мл $2N$ HCl , перемешивают оставшийся нерастворенный осадок сульфидов кобальта и никеля до исчезновения запаха сероводорода, отделяют осадок центрифугированием, промывают его горячим разбавленным раствором NH_4Cl и растворяют в нескольких каплях $6N$ HCl с добавлением 2—3 капель 6%-ной H_2O_2 .

После прекращения выделения пузырьков кислорода обнаруживают никель одной из реакций, указанных ранее, лучше всего диметилдиоксимом.

Глава III

МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

1. ОТДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ ОСАЖДЕНИЕМ

Лучшим и наиболее надежным методом отделения никеля от большинства элементов, безусловно, является осаждение диметилдиоксимом и другими α -диоксимами. Исключение составляют элементы, образующие диоксиматы: палладий, медь, кобальт [162]. Но при соблюдении определенных условий никель может быть достаточно полно отделен от любого из этих элементов. Другие α -диоксимы (α -безилдиоксим, диоксимы циклогексан- и циклогептандионов, α -фурилдиоксим) применяются значительно реже для отделения никеля, хотя такие диоксимы, как ниоксим и гептоксим (см. стр. 20), имеют некоторые преимущества перед другими диоксимами именно при отделении никеля.

Подробно условия отделения никеля осаждением каждым из названных диоксимов рассмотрены в главе, посвященной гравиметрическим методам определения.

Никель может быть отделен при помощи диоксимов от палладия. Палладий реагирует с α -диоксимами аналогично никелю, но диоксиматы палладия образуются в более кислых растворах, чем соответствующие диоксиматы никеля (табл. 33). Поэтому палладий легко отделяется от никеля осаждением любым из диоксимов из минеральнокислых растворов.

Таблица 33

Условия выделения диоксиматов никеля и палладия

Реагент	Кислотность растворов при выделении диоксиматов	
	никеля	палладия
Диметилдиоксим	pH 6,4	2N HCl
Ниоксим	pH 3,3	5N HCl
α -Фурилдиоксим	pH 6,0	pH 0,5

В настоящем разделе рассмотрены только методы отделения никеля осаждением в основном неорганическими реагентами. Другие методы отделения никеля, как правило, представляют групповые методы; никель осаждается вместе с кобальтом.

При обычном сероводородном методе никель остается в фильтрате после осаждения сульфидов из солянокислых растворов. Из этого фильтрата Ni^{2+} вместе с Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} и Mn^{2+} осаждают по Розе [1092] сульфидом аммония в аммиачном растворе. Кроме названных выше элементов могут выпасть в осадок еще и ионы Be^{2+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Th^{4+} , $PЗЭ^{3+}$, Sc^{3+} , Y^{3+} , $Nb^{(V)}$, $Ta^{(V)}$, $V^{(V)}$, $W^{(VI)}$ и $U^{(VI)}$. Через некоторое время осадок сульфидов и гидроокисей отделяют, промывают водой и 2 N HCl. При этом никель и кобальт остаются в виде сульфидов.

Для осаждения катионов третьей аналитической группы используется и сульфид натрия [1172].

Разделение сульфидов никеля, кобальта, марганца и цинка [728] проводят последовательным растворением осадка вначале в 1 N уксусной кислоте, затем в 2 N HCl.

Сероводородный метод часто рекомендуется и для отделения никеля от отдельных катионов группы сульфида аммония. Например, для отделения от цинка следует вести осаждение сероводородом в ацетатном буферном растворе ($pH < 4$) [434, 871]. Никель и кобальт можно отделить от марганца осаждением сероводородом в ацетатном буферном растворе ($pH 4,0-4,8$) [819], от хрома — при $pH 5,0$ [820].

При отделении никеля сульфидом аммония возникают затруднения вследствие образования коллоидных растворов NiS. Остроумов [235] предложил поэтому осаждать никель из раствора, содержащего хлористый пиридин. При этом получается хорошо отфильтровываемый кристаллический осадок NiS.

Как заменитель сероводорода и растворимых сульфидов используют тиацетамид [386, 664], при действии которого на соли никеля в аммиачном буферном растворе никель осаждается в виде сульфида. Была изучена скорость осаждения никеля этим реагентом и кристаллическая структура получающегося сульфида [1255]. Крин [869] применил этот реагент для разделения меди, никеля и цинка. Медь осаждается тиацетамидом в кислой среде, а в фильтрате в присутствии комплексоната кальция и аммиака осаждается цинк; никель остается в растворе.

Для отделения никеля в виде сульфида применяют также тиакарбонат калия [806].

Часто для отделения никеля и других элементов сероводородным методом используют маскирующие вещества. Свифт и Бартон [1209, 1211] рекомендуют для разделения кобальта, никеля, цинка, железа, хрома, алюминия и марганца вести осаждение в присутствии оксалата и бикарбоната натрия. При этом три последние элемента остаются в растворе.

В присутствии редких элементов разделение осуществляется методами, предложенными рядом авторов [73, 229, 430, 433].

Для отделения никеля от трех- и четырехвалентных катионов группы сульфида аммония можно рекомендовать методы, общие для отделения двух- и трехвалентных катионов этой группы. В большинстве случаев такие методы основаны на осаждении этих последних катионов в виде гидроксидов или основных солей при определенной концентрации ионов водорода в растворе, создаваемых аммиаком [73, 1210], пиридином [234], ацетатом натрия [737, 857, 1245], бензоатом аммония [894], сукцинатом натрия [1245], карбонатом бария [73], карбонатом аммония [872], гидразинкарбонатом [798], уротропином [865, 1073], $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}_2$ [1170]. Недавно для этой цели Остроумов и Волков предложили коричневую кислоту [236, 237].

Для разделения никеля и алюминия можно рекомендовать осаждение последнего в виде фторида из раствора, содержащего комплексон (III) [26].

Никель наряду с другими катионами выделяется многими органическими осадителями. Но все эти осадители неизбирательны. Например, довольно часто никель вместе с цинком, медью, кобальтом и другими отделяют от железа, алюминия, марганца осаждением рубановодородной кислотой [207].

Отделение никеля от кобальта

Обзор методов отделения никеля от кобальта осаждением приведен Синглетоном [1163].

Кобальт можно осадить, по Брунку [505] — Фишеру [615], в виде гексанитрокобальтата калия. Этот осадок не будет чистым, если нитрит калия загрязнен KOH и K_2CO_3 . Поэтому раствор нитрита калия рекомендуют перед употреблением нейтрализовать уксусной кислотой. В случае значительно преобладающего содержания кобальта его следует переосадить [36]. Этот метод используется для разделения радиоизотопов никеля и кобальта [955].

Для отделения малых количеств никеля от кобальта применяют цианидный метод Либиха [900], модифицированный метод Вёлера [1281] и метод, предложенный Салтыковой [288].

Различное отношение к воздействию окислителей лежит в основе метода, предложенного рядом авторов еще во второй половине прошлого века [596, 758, 1082, 1105, 1221]. Из раствора солей никеля и кобальта при действии перманганата калия или гипохлорита в щелочной среде выделяется осадок гидроксида кобальта (III). Образование $\text{Ni}(\text{OH})_3$ в этом случае идет так медленно, что удастся количественно разделить эти два элемента.

Шустер [1117] для разделения никеля и кобальта использовал перекись водорода в щелочной среде; Гласстон и Спикман [707] — перборат натрия. Шустер [1116] предложил также отделять никель

от кобальта окислением перекисию натрия. Остающуюся без изменения гидроокись никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$ растворяют в аммиачном растворе хлорида аммония. Кобальт остается в осадке в виде $\text{Co}(\text{OH})_3$.

При кипячении солей никеля и кобальта в присутствии триоксиэтиламина и большого избытка щелочи никель выпадает в виде $\text{Ni}(\text{OH})_2$, а кобальт образует прочное комплексное соединение и остается в растворе [1074].

Роданидный метод разделения никеля и кобальта основан на том, что тетрароданокобальтиат аммония растворяется в смеси диэтилового эфира и амилового спирта, а соответствующее соединение никеля не растворяется [534, 1090].

Можно разделять никель и кобальт с помощью фосфат-ионов [1285]. В раствор, содержащий соли этих двух металлов, добавляют смесь растворов KH_2PO_4 и Na_2HPO_4 (рН 5,5). Кобальт осаждается, никель остается в растворе.

В аммиачном фосфатном растворе никель и кобальт осаждаются в виде MeNH_4PO_4 . В отсутствие окислителя в избытке аммиака растворяется соединение никеля, а в присутствии окислителя (персульфат аммония) кобальт образует прочный аммиакат даже при небольшом избытке аммиака, в то время как никель не может быть растворен в этих условиях [1115]. Никель и кобальт можно разделять, используя хорошую растворимость $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в ацетоне при 35°C . Соединение $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ почти нерастворимо в ацетоне [1225].

Никель может быть отделен от кобальта также путем извлечения никеля аммиачным раствором хлорида аммония из осадка карбонатов [1117].

Дицианодиамидинсульфат [720] используется также для разделения никеля и кобальта. Он осаждает никель из раствора, содержащего 10%-ный раствор сахара.

$\text{Co}(\text{OH})_3$ можно осадить в присутствии ацетатного буферного раствора, содержащего смесь солей никеля и кобальта, действием хлорной и бромной воды [877].

Кроме того, кобальт может быть отделен от никеля [125] с использованием 1-нитрозо-2-нафтола.

2. ОТДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

Метод электролиза для отделения никеля используется редко и, как правило, для отделения его от отдельных элементов. Если не соблюдать определенных условий, то при электроосаждении никеля на катоде выделяются также медь, свинец, цинк, кадмий, серебро. Мешают также и те элементы, которые в условиях электролиза никеля образуют малорастворимые осадки.

Надежного электролитического метода отделения никеля от кобальта нет, хотя описаны примеры такого разделения [226]. От хрома и алюминия никель можно отделить электролизом щавелевокислых растворов. Но в отсутствие оксалата в аммиачном растворе также получаются неплохие результаты, поскольку хлопья

гидроокисей этих элементов не мешают электролизу, однако для наиболее надежного отделения рекомендуется никель переосаждать [970]. От небольшого количества марганца никель легко отделяется электролизом аммиачного раствора; при высоком содержании марганца в раствор следует добавлять серноокислый гидразин для предотвращения окисления марганца на аноде [120, 122].

Чтобы отделить никель от цинка, необходимо вести электролиз аммиачного раствора с добавлением бисульфита натрия при 90°C [765] или в присутствии серноокислого гидразина [1231].

Большинство других элементов отделяют электролитическим осаждением в условиях, при которых никель остается в растворе. Медь отделяется из серноокислого раствора по прописи Кольтгофа и Сендела [150]; из серноокислого раствора осаждаются также кадмий [279] и молибден [279]. Ртуть [38] и висмут [148, 504] отделяют электролизом азотнокислого раствора, олово — из щавелевокислого [142]. Никель может быть отделен и на ртутном катоде [971].

Подробно условия выделения никеля описаны на стр. 81.

3. ОТДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ ЭКСТРАКЦИЕЙ

Экстракционные методы для отделения никеля наиболее удобны, поскольку они непродолжительны, одинаково пригодны как для больших, так и для следовых количеств никеля и, наконец, в большинстве случаев позволяют производить последующее определение никеля непосредственным измерением оптической плотности экстракта.

Среди экстракционных методов наибольшее значение имеет экстрагирование никеля в виде диоксиматов. Применяются также методы экстрагирования групповыми реагентами (дитизон, диэтилдитиокарбаминат), а также методы, основанные на экстракции органическими растворителями комплексных соединений других металлов, причем никель остается в водной фазе. Последние методы рассматриваются в монографиях, посвященных другим элементам.

Экстракция с применением α -диоксимов

Экстракция диоксиматов никеля возможна благодаря различной растворимости их в водной фазе и в хлороформе. Так, растворимость диметилдиоксимата никеля в воде очень мала и равна $9,3 \cdot 10^{-7}$ моль/л [558]. Флайшер и Фрайзер [670] нашли ее равной $1,05 \cdot 10^{-6}$, а Бэнкс и Барнум [441] — $2,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Растворимость комплексного соединения в хлороформе равна примерно $5 \cdot 10^{-4}$ [21, 441, 558, 670, 964, 999, 1206], в анилине — $1,74 \cdot 10^{-3}$ [964], в пиридине — $1,65 \cdot 10^{-3}$ моль/л [964].

Растворимость 1,2-циклогептандиондиоксимата никеля в хлороформе равна $5,6 \cdot 10^{-3}$ [441, 706], в бензоле — $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л [441]; для воды эти величины сравнимы с растворимостью диметилдиоксимата никеля [441, 522].

Как видно из приведенных данных, растворимость диоксиматов никеля в органических растворителях хотя и невелика, но все же она намного больше, чем в воде. Поэтому метод экстракции диоксиматов никеля и используется для отделения его от других элементов. Принципы отделения общие для всех α -диоксимов.

Диметилдиоксим первым из диоксимов применялся для экстракционного отделения никеля [1106, 1201]. Этот диоксим часто используется в аналитической практике для отделения и концентрирования малых количеств никеля при анализе металлов, сплавов и солей: алюминия и алюмосиликатов [931], железа [1004, 1049], кобальта и его солей [1002], урана и его сплавов [334, 1206], чистого электролитического хрома [324], сплавов на основе циркония [1061], кадмия [206] и многих других металлов и сплавов [563, 842]. Экстракция диметилдиоксимата никеля применяется также при анализе перхлоратных растворов легированных сталей [846], содержащих хром, молибден, ванадий, никель, растворов электролитических ванн [678a], цинковых электролитов для получения цинка [864] и других объектов [16, 559]. Описаны методы экстракционного выделения никеля при помощи диметилдиоксима из руд [429, 815], медных солей [1001], галогенидов щелочных металлов [45] и из различных биологических материалов [404, 677].

Значение рН водного раствора, при котором происходит полное выделение и экстракция диоксиматов никеля, существенно зависит от природы диоксима. Данные для трех наиболее распространенных диоксимов приведены в табл. 34.

Таблица 34

Интервал значений рН экстракции миллиграммовых количеств диоксиматов никеля

Реагент	Интервал рН полной экстракции	Литература
1,2-Циклогептандиондиоксим	3,8—11,7	[706]
Диметилдиоксим	7,7—10,3	[563]
α -Фурилдиоксим	7,5—8,3	[697]

Приведенные в табл. 34 значения рН относятся к миллиграммовым количествам никеля. Однако при экстрагировании микрограммовых количеств интервал рН сдвигается в более щелочную область (табл. 35).

При анализе различных материалов приходится учитывать мешающее влияние различных элементов. Одни из них образуют комплексные соединения с диоксимами и частично или полностью экстрагируются органическим растворителем. Другие, обычно трех- и четырехвалентные ионы (Al^{3+} , Fe^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} и др.), образуют гидроксиды в условиях отделения никеля и препятству-

Интервал значений рН экстракции микрограммовых количеств диоксиматов никеля

Реагент	Интервал рН полной экстракции ~ 1 мг Ni	Литература
Диметилдиоксим	6,0—11,0	Неопубликованная работа авторов
1,2-Циклогептандиондиоксим	5,4—12,7	[259]

ют его экстракции. Поэтому для маскировки таких катионов обычно применяются винная и лимонная кислоты, реже — другие реагенты. Эти маскирующие агенты образуют также комплексные соединения и с никелем, поэтому интервалы значений рН полной экстракции последнего несколько сдвигаются в более щелочную область, где концентрация диоксимат-ионов выше. Например, никельдиметилдиоксимат экстрагируется в тартратной среде в интервале рН 4,8—12,0, в цитратной — 7,2—12,0 [562]. В присутствии комплексона III диоксиматы никеля не экстрагируются.

Авторами настоящей книги на основании констант устойчивости диоксиматов, тартратов и цитратов никеля и констант распределения диоксиматов между водой и хлороформом была рассчитана доля проэкстрагированного никеля α (рН 9):

$$\alpha = \frac{[\text{Ni}(\text{HD})_2]_{\text{хл}}}{[\text{Ni}L_n^{-(n-m-2)}]_{\text{водн}} + \sum_{j=0}^{j=2} [\text{Ni}(\text{HD})_j]_{\text{води}}},$$

где L_n — остаток оксикислоты; m — ее основность; $\text{Ni}(\text{HD})_j$ — комплексы никеля с диоксимом.

Результаты представлены в табл. 36.

Таким образом, из 0,1 М цитратного раствора никель может быть извлечен только при помощи α -бензилдиоксима, а из 0,1 М тартратного раствора — при помощи всех перечисленных диоксимов. Кроме того, из цитратного раствора никель может быть экстрагирован в виде 1,2-циклогексан- и 1,2-циклогептандиондиоксиматов, но при более низкой концентрации цитрат-иона.

Приведенная выше таблица составлена с учетом обычно используемых концентраций диоксимов (10^{-3} М). Это обстоятельство справедливо только для трех первых, хорошо растворимых в воде диоксимов. Растворимость же α -бензилдиоксима в воде настолько мала, что доля проэкстрагированного с его помощью никеля близка к таковой для диметилглиоксима. Отсюда следует, что наиболее ценным для отделения никеля диоксимами являются те, которые не только образуют с никелем высокоустойчивые комплексы, но и сами хорошо растворимы в воде.

Железо, медь, кобальт также экстрагируются в виде диоксиматов хлороформом. Но трехвалентное железо экстрагируется лишь

Доля проэкстрагированного никеля в присутствии оксикислот

Реагент	$\lg \alpha_{\text{цитр}}$	$\lg \alpha_{\text{тартр}}$
α -Фурилдиоксим	-5,92	+1,38
Диметилдиоксим	-4,80	+2,54
1,2-Циклогександиондиоксим	-1,38	+5,92
1,2-Циклопентандиондиоксим	-0,84	+6,50
α -Бензилдиоксим	+3,62	+10,90

в кислой среде [14a]. Обычно его маскируют оксикислотами, отделяют в виде фосфата в случае больших количеств или экстрагируют изопропиловым эфиром из 6—8 N HCl [678a]. Для экстракции железа (II) необходимо присутствие пиридина [250].

Медь можно отделить от никеля, экстрагируя диоксиматы из аммиачных растворов [842] или промывая экстракт разбавленным раствором аммиака [842], гидроксилamina или цитрата аммония [1206]. При большом количестве меди ее маскируют тиосульфатом [1001].

При промывании экстракта аммиаком может разрушиться и диоксимат никеля, если последний не очень устойчив, как, например, α -фурилдиоксимат. В этом случае применяют очень разбавленные растворы аммиака. Если диоксиматы очень устойчивы, как, например, гексоксимат, то комплексы меди можно разрушать даже щелочью [178, 259].

Отделение никеля от кобальта представляет большие трудности. Можно [267] пренебрегать небольшими количествами кобальта (~ до 500-кратных количеств) при экстракции никеля, поскольку диоксимат кобальта имеет небольшой коэффициент распределения между водной и органической фазами. Однако при больших соотношениях кобальта и никеля, особенно при отделении малых количеств последнего, нужно учитывать совместную экстракцию кобальта [74]. Нильш [1002], например, предложил при определении никеля в солях кобальта [74] отделять последний цианидным методом. Понте [1049] рекомендовал удалять кобальт до экстракции в виде гексанитрокобальтата калия, а Халль и Юнг [732] использовали экстракцию эфиром или изоамиловым спиртом роданидного комплекса кобальта.

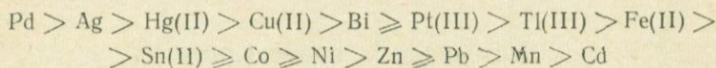
Большие количества марганца препятствуют полной экстракции никеля, так как в щелочных растворах марганец окисляется сам и окисляет никель [1017]. Рекомендуется поэтому в присутствии марганца перед экстракцией никеля вводить в раствор солянокислый гидразин или гидроксилamin.

Палладий также образует окрашенные экстрагируемые диоксиматы, но они, в отличие от соединений никеля, образуются и экстрагируются в кислых средах. Например, α -фурилдиоксимат никеля экстрагируется полностью при рН 8,0 или 9,0 в зависимости от количества никеля, а α -фурилдиоксимат палладия — при рН 2—3.

Экстракция с применением дитизона

Дитизон дает экстрагируемые комплексы почти со всеми катионами, образующими малорастворимые сульфиды. Но, регулируя значение рН водного раствора, этот реагент можно использовать для экстракционного отделения никеля [266, 268].

Ионы, реагирующие с дитизоном, по способности экстрагироваться в виде дитизонатов располагаются в следующий ряд:



Элементы от палладия до висмута экстрагируются из кислых растворов (0,1 — 0,5 N), висмут извлекается из очень слабокислой среды. Никель, по данным Фишера [657, 658], экстрагируется только из слабощелочной среды. Раствор дитизоната никеля в четыреххлористом углероде устойчив к кислотам. Кривые экстракции и рекстракции не совпадают (рис. 4). Иванчев [121] рекомендует это

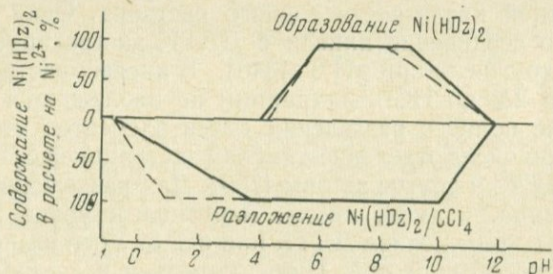


Рис. 4. Образование и разложение раствора дитизоната никеля в CCl_4 в зависимости от рН раствора

— — — время встряхивания 30 сек.; ————— время встряхивания 30 мин.

обстоятельство использовать для отделения дитизоната никеля от дитизонатов металлов, малоустойчивых в присутствии кислот.

Серебро, ртуть, палладий, золото, медь, висмут в стократных количествах можно отделить от ионов никеля экстракцией раствором дитизона в CCl_4 при рН < 4. Извлечение этих ионов предшествует экстракции никеля. Даже десятикратные количества In^{3+} не извлекаются с никелем при рН 8.

Цинк, кадмий, свинец и таллий экстрагируются дитизоном вместе с никелем, но при встряхивании объединенных экстрактов с водным раствором ацетатного буфера, имеющим $\text{pH} < 4$, в фазе четыреххлористого углерода остается один никель. Дитизон реагирует с кобальтом совершенно так же, как и с никелем, поэтому отделить никель от кобальта дитизоном невозможно.

При отделении никеля дитизоном от других элементов применяется также селективная экстракция из растворов, содержащих маскирующие агенты. Тиосульфат натрия, например, маскирует серебро, ртуть, медь, висмут, платину, таллий (III), свинец [658]. От олова и цинка никель может быть отделен экстракцией дитизоном из растворов, содержащих цианиды: никель остается в водной фазе. Конкретные данные по разделению металлов, в том числе и никеля, содержатся в обзоре Минчевского [962].

Экстракция с применением диэтилдитиокарбамината (ДДТК)

Этот реагент имеет некоторые преимущества перед дитизоном для экстракционного отделения никеля.

Систематическое изучение экстракции ионов металлов при помощи ДДТК, а также влияния на этот процесс маскирующих веществ выполнено Бодде [482] и Минчевским с сотр. [958]. ДДТК, как и дитизон, экстрагирует большое число ионов металлов, но при различной кислотности водного раствора. Одни авторы указывают, что соединение никеля с ДДТК экстрагируется при pH 4,6 [1286], другие — при pH 0 [340]. В кислых растворах (4—3 N по H_2SO_4 и 2 N по HCl) экстракции не наблюдается [908, 1196].

Описание полного разделения смеси элементов методами экстракции, в том числе отделением никеля экстракцией с ДДТК, приводят Толг [1228] и другие авторы [759]. Для разделения никеля, кобальта, свинца, кадмия, цинка, марганца и урана используется экстракция с применением ДДТК при pH 5. Уран реэкстрагируется 1—2 N уксусной кислотой. Цинк, марганец и кадмий реэкстрагируются 2 N HCl и, наконец, никель отделяется от свинца реэкстракцией 3%-ным раствором KCN . Кобальт и никель легко разделяются, если экстракция ведется из аммиачного раствора, где кобальт (II) окисляется в кобальт (III) перекисью водорода [976].

Для отделения никеля в определенных условиях могут быть использованы и такие реагенты, как 8-оксихинолин, нитрозофтаол и многие другие, рассматриваемые в монографии Моррисона и Фрайзера [213].

Следует еще упомянуть методы разделения кобальта и никеля с использованием экстракции их роданидпиридиновых [678], роданидаммачных [721], роданидкарбозолин-2(2-гептадецил-2-имидазолин)-этиламинных [312] комплексов.

Ионообменная хроматография

В растворах с высокой концентрацией соляной кислоты многие катионы образуют анионные комплексы, которые адсорбируются анионитом, в то время как никель в указанных условиях почти не дает анионных комплексов и оказывается в фильтрате.

При хроматографировании хлорокомплексы разделяемых металлов сорбируются анионитом и затем последовательно вымываются разбавленной соляной кислотой. Наиболее легко вымывается никель (практически не сорбируется). Кривые разделения переходных металлов на смоле дауэкс-1 приведены на рис. 5.

При хроматографическом отделении никеля широко используется ряд маскирующих реагентов (глицерин, тиосульфат, аммиак, цианид, роданид, салициловая кислота, тиомочевина, комплексон III и др.).

Предложен метод отделения никеля от других катионов на катионите КУ-2 при температуре 170°C [1a]. В этих условиях, как утверждают авторы, фронт адсорбции выражен резче, чем при комнатной температуре.

Иногда никель отделяют методом распределительной хроматографии. При разделении никеля и марганца на анионите в качестве неводных растворителей применяют ацетон и изопропиловый спирт [1277].

Метод отделения никеля с помощью ионообменной хроматографии систематизирован в табл. 37.

Осадочная и адсорбционная хроматографии

Для хроматографического отделения никеля используют колонки, наполненные селективными сорбентами, с которыми никель и другие катионы образуют малорастворимые комплексные соединения различной прочности или осадки различной растворимости. Как правило, кроме реагента-осадителя, в колонку помещают либо инертный носитель, либо вещество, сорбирующее получающиеся

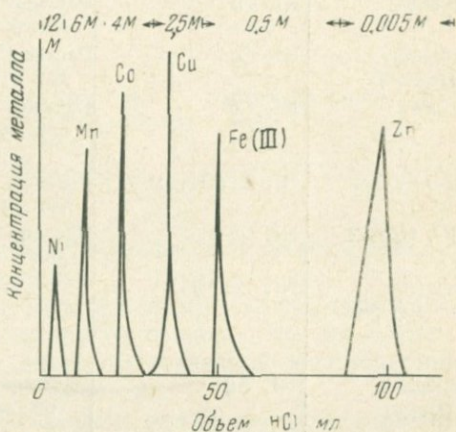


Рис. 5. Разделение переходных металлов на смоле Дауэкс-1

Отделение никеля методом ионообменной хроматографии

Ионит	Разделяемые элементы	Хроматографируемый раствор	Элюент	Литература
Пермутит	Ni, Co	1M Co (NO ₃) ₂ , 1M Ni(NO ₃) ₂	H ₂ O	[68]
Дауэкс-2	Ni, Co	Раствор хлоридов в 9N HCl	9N HCl	[473]
Амберлит IRA-400	Ni, Co	Раствор хлоридов в 9N HCl	9N HCl	[968]
То же	Ni, Co	Раствор хлоридов металлов	1,5M HCl + + 75%-ный ацетон	[1202]
AG-50W-X8	Ni, Fe (III); P.3.Э.	Раствор нитратов металлов	1,5N HNO ₃ ; 0,5 N HCl	[1197; 1198]
СБС, СДВ-2	Ni, Cu	Раствор хлоридов металлов	Щелочной раствор глицерина	[173]
Вофатит в Н-форме	Ni, Fe (III)	—	Цианидный, роданидный или салицилатный раствор	[77]
Амберлит IR-120	Ni, Ag	Раствор нитратов металлов	2%-ный NaNO ₃	[468]
То же	Ni, U (VI)	То же	Раствор ЭДТА	[836]
» »	Ni, Co, Cu	Раствор хлоридов металлов	0,05M Na ₂ S ₂ O ₃ + + CH ₃ COOH	[821]
КУ-2	Ni, Se(Te)	Раствор аммиаков металлов	Аммиачный раствор	[302]
Дауэкс-1 + 8% дивинилбензола	Ni, Co, Fe (III)	Раствор роданидов металлов	0,04M KSCN	[1235]
Дауэкс-1	Ni, Co, Fe (III), Zn, Cu, Mn	Раствор хлоридов металлов	HCl различной концентрации (см. рис. 5)	[866, 979]
Дауэкс-50	Ni, Co, Fe (III), Zn, Mn, Bi, Cd, Ba	Раствор хлоридов металлов	HCl + метил- н.пропилкетон (см. рис. 6)	[535]
Дауэкс-50W + 2—16% дивинилбензола	Ni, Mn, Fe(II—III), Cu, Cd, Zn, Hg(II)	То же	0,1—12N HCl	[929]
Дауэкс-IX-8	Ni, Mn, Fe(II и III), Cu, Cd, Zn	» »	0,1—12N HCl	[270]
КУ-2 или Амберлит АВ-17	Ni, Co, Mn, Zn, Fe (III)	» »	0,1—12N HCl	[276]

Ионит	Разделяемые элементы	Хроматографируемый раствор	Элюент	Литература
Дауэкс-50W-X8	Ni, Al	Раствор хлоридов металлов	1,5M HCl	[952a]
Дауэкс-50W-X8 в H-форме	Ni, трехвалентные катионы	Раствор нитратов металлов	1,5N HNO ₃	[689]
Дауэкс-50W-X8 в форме этилендиаммония	То же	То же	—	[687]
KУ-1	Ni, Cu, Zn, Co, Fe (III), Cd	Раствор сульфатов металлов	Раствор тиомочевинны	[57]
Kd-F-300	Ni, U	Фосфаты	5,5M HNO ₃	[735]

осадки. В качестве таких сорбентов применяют диметилдиоксим, 8-оксихинолин и ряд его гомологов.

В качестве элюантов могут быть использованы осадители (растворы диэтилдитиокарбамината, рубеоноводородной кислоты).

Методы отделения никеля способом осадочной адсорбционной хроматографии представлены в табл. 38.

Колонки, наполненные силикагелем, применяют для отделения никеля от урана [27], железа и меди [28], железа и алюминия [853].

Целлюлоза, обработанная три-н.октиламином, предложена для разделения смеси железа (III), кобальта и никеля [542], а окисленная целлюлоза — для разделения никеля и железа (III) [118]. Элюентом служит соляная кислота.

Оригинальный метод хроматографии расплавленных солей минеральных кислот никеля, меди (I), хрома (III), кобальта и марганца на колонке, наполненной стеклянным порошком, рекомендует Бенарье [454].

Отделение никеля хроматографией на бумаге

Флуд [671, 672] использовал для разделения катионов переходных металлов (включая никель) картон, пропитанный цеолитом, окисью алюминия или алюминатом натрия. Ему удалось разделить < 1 мкг никеля, меди и кадмия. Как правило, при разделении смесей переходных металлов в качестве растворителей применялись смеси кетонов (или спиртов), воды и концентрированной соляной кислоты. Для разделения никеля, кобальта, марганца, цинка и молибдена пригодны лишь смеси низкомолекулярных кетонов с соляной кислотой и водой (рис. 6, [414]).

Особое внимание уделяется методу хроматографии на бумаге, пропитанной органическими реагентами — осадителями. Бумага,

Отделение никеля методом осадочной адсорбционной хроматографии

Адсорбент	Разделяемые элементы	Элюент	Объект	Литература
8-Оксихинолин	Ni, Co, Zn (Cd)	—	—	[69]
То же	Ni, Cu, Bi, Co, Zn, Fe (III), V (V), W (VI), U (VI)	—	—	[632, 633]
8-Оксихинолин, или β-нафтохинолин или купферон	Ni, $\frac{1}{2}$ Cu; Ni, Fe (III); Ni, Co	—	—	[378]
2-Метил-, 3-метил-, 4-метил-, 2-фенил- и 5-оксихинолинсульфокислота	Ni, Co, Fe (III), Cu, Cd, Zn, Al, Bi	Этанольный раствор пиридина	—	[653]
Al ₂ O ₃ + диметилдиоксид	Ni, Zn	—	Люминофор	[1113]
То же	Ni, Cu	—	—	[232]
» »	Ni, Cd (Zn)	—	Люминофоры	[83—85]
Диметилдиоксид + уголь	Ni, Co	—	Кобальт металлический, цинк металлический	[81, 82, 214]
Диметилдиоксид	Ni, Co	Тартратный раствор	—	[238]
Na ₂ S + агар-агар	Ni и элементы, образующие сульфиды	—	—	[231]
(NH ₄) ₂ S + агар-агар	Ni, Zn, Co, Fe	2M CH ₃ COOH + 0,1M (NH ₄) ₂ S	—	[1180]
Al ₂ O ₃	Ni, Fe (III), Cu	Раствор ДДТК	—	[408]
Al ₂ O ₃	Ni, Co, Cu, Zn	Раствор дитизона в CHCl ₃	—	[307, 417]
Al ₂ O ₃	Ni, Co, Cu, Tl (I), Ag, Pb, Cd, U (VI)	Раствор Na ₂ S или рубеноводородная кислота	—	[1118]

Отделение никеля методом хроматографии на бумаге

Разделяемые элементы или соединения	Подвижный растворитель	Проявитель	Литература
Ni, U (VI) (нитраты)	100 мл этилового эфира + 5 мл HNO ₃ (уд. в. 1,42)	—	[521]
Ni, Mn, Co, Cu, Fe (III) (хлориды)	Метил-н. пропилокетон + ацетон + HCl (конц.)	Рубеановодородная кислота	[444]
То же	Ацетон + конц. HCl + метил-н. пропилокетон (50 : 8 : 42)	То же	[896]
Ni, Al, Cr, Cd, Fe (III), Mn, Co, Zn	Двухмерная хроматография; первое направление: ацетон + H ₂ O + конц. HCl (87 : 5 : 8), второе направление: пиридин + H ₂ O (60 : 40)	Пиридин	[100]
Ni, Fe (III), Zn, Co, Cu, Mn	Двухмерная хроматография; первое направление: коллодий + 0,4N HNO ₃ (1 : 1), второе направление: ацетон + 12%-ная HCl (88 : 12)	Рубеановодородная кислота	[128]
Ni, Fe (III), Co, Mn, *	Диоксан + антипирин (1 : 1)	Антипирин	[1046]
Ni, Cu, Co, Mn, U (VI), V (V)	Тетрагидрофуран + конц. HCl (50 : 15)	—	[742]
Ni, Fe (III), Ti, Al, U (V), Co, Cu (хлориды)	1) Бутанол (или амилловый спирт) + бензол + муравьиная кислота + HCl 2) Диоксан + этанол (метанол)	—	[883]
Ni, Co	Ацетон + H ₂ O + конц. HCl (содержание переносное)	Диметилдиоксим	[882]
Ni, Co, Fe (III) (хлориды)	Ацетон + H ₂ O + конц. HCl (87 : 5 : 8)	Na ₂ S или (NH ₄) ₂ S	[101]
Ni, Co, Fe (II, III), Cd, Hg (II)	Двухмерная хроматография; первое направление: бутанол + 1N HCl, второе направление: ацетон + H ₂ O + конц. HCl (87 : 5 : 8)	Na ₂ S	[101]
Ni, Co, As(III), Cu, Fe(III), Mn, Mg, Hg (II), Pb	Бутанол + H ₂ O + HCl (57 : 27,3 : 15,3) или метилацетон + HCl (92 : 8)	Диэтилдитиокарбамат	[1031]

Таблица 39 (окончание)

Разделяемые элементы или соединения	Подвижный растворитель	Проявитель	Литература
Ni, Co, Cu	Метилацетон + конц. HCl + H ₂ O (15 : 3 : 2)	Рубеановодородная кислота	[614]
Ni, Cu, Co, Fe(III), U (IV)	Изопропанол + 20%-ная HCl	—	[1018]
Ni, Co, Fe(III)	Последовательно: от 12 <i>N</i> HCl и ниже до 10 <i>N</i>	—	[595]
Ni, U (IV)	Эфир + тетрагидрофуран	—	[1284]
Ni, Fe(III), Cu (хлориды)	Хлороформ + ацетон	—	[467]
Ni, Tl(I), Ag, Mn, Cd, Co, Cu, Zn (фториды)	40%-ная HF	Радиоактивные изотопы	[893]
Cu, Ni, Te, Co (оксалаты)	50%-ный этанол	Диметилдиоксим	[1160—1162]
Ni, Cu, Te (цитраты)	То же	То же	[1161]
Ni, Mn, Fe(III), Cu, Co	Трибутилфосфат + HCl (9—10 <i>M</i>)	—	[1264, 1265]
Ni, Fe(III), Cu, Mn, Co	Бензоилацетон + бутанол	Гипобромит и H ₂ SO ₄	[1047]
Ni, Co, Cu (ацетилацетонаты)	Циклогексан + диоксан + метанол (84 : 10 : 6)	Диметилдиоксим или рубеановодородная кислота	[457]
Ni, Fe(III), Cu, Mn (2-теноилтрифторацетонаты)	Бензол + метанол + CH ₃ COOH (68 : 30 : 2)	Диметилдиоксим	[455]
Ni, Fe(III), Cu, Co, Mn (2-теноилперфторобутирилметанаты и 2-фурилперфторобутирилметанаты)	Петролейный эфир + метанол	Рубеановодородная кислота	[456]
Ni, Mn, Co (аммиакаты)	NH ₄ Cl + NH ₄ OH	В присутствии этанола Ni и Co делаются резче	[1066]
Ni, Zn, Mn, Co, Cd, Cu	Пиридин или этилендиамин с 1 <i>M</i> NH ₄ NO ₃	—	[826]
Ni, Zn, Co, Mn (нитраты)	0,1 <i>N</i> KCN (pH ~ 6) с 5% по объему бромной воды	—	[919]
Ni, Cu, Co (роданиды)	HSCN	8-Оксихинолин	[934]
Ni, Co, Cu (роданиды)	Бутанол + пиридин + NH ₄ OH (80 : 20 : 10)	—	[1243]
Ni, Co (хлориды)	10—12 <i>N</i> HCl	—	[995]

пропитанная коевой кислотой, используется для отделения никеля от меди и железа (III) [1299], пропитанная хлораниловой кислотой — для разделения никеля, железа (III), кобальта, меди, цинка, серебра, кадмия, ртути (II) и свинца [449]. На бумаге, пропитанной рубановодородной кислотой, разделяются медь, никель, кобальт [959, 988, 990], пропитанной дитизоном — никель, кадмий, свинец, висмут, железо, серебро, ртуть, олово и частично кобальт [960, 961]. Применение бумаги, пропитанной 8-оксихинолином, для отделения никеля описано Ривсом [1078] и Ласковским [887]. Для этой же цели служит бумага, пропитанная диметилдиоксимом [413]. В отсутствие окислителя никель почти не мигрирует в отличие от других элементов, в присутствии же окислителя (например, бромной воды), напротив, никель продвигается быстрее остальных катионов.

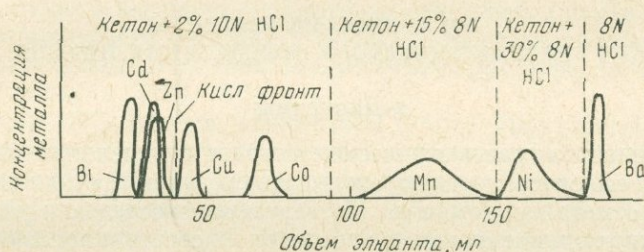


Рис. 6. Кривые элюирования хлоридов ряда металлов
Каждого металла 0,5 мг; скорость элюирования 0,16 мл/мин

Предложены методы отделения никеля электрохроматографией на бумаге [1139] в присутствии оксикислот [412, 435], 2,2-бипиридила, 1,10-фенантролина [471], рубановодородной кислоты [988], трифосфатов [1145].

Предложен [1222] метод разделения никеля, кобальта и железа (III) на бумаге, пропитанной три-н. октиламином, который выполняет роль анионита.

Накагава [991] отделил никель от железа (III), кобальта и цинка экстракцией раствором в керосине додецил(триалкилметил)-амина (амберлит А-1) из водного солянокислого раствора этих солей. Никель остается в водной фазе, а кобальт, железо и цинк переходят в органическую.

Условия отделения никеля хроматографией на бумаге представлены в табл. 39.

Глава IV

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ

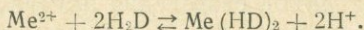
1. ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ

α -Диоксимы

Большинство гравиметрических методов определения никеля основано на его способности образовывать соединения с α -диоксимами. Как уже отмечалось (см. стр. 15), Чугаевым исследован ряд соединений α -диоксимов с никелем, определен их состав и показано, что в определенных условиях эти соединения выделяются количественно [354].

До последнего времени для выделения никеля применяли главным образом диметилдиоксим и в меньшей степени α -бензилдиоксим. Чугаев отмечает меньшую растворимость соединения никеля с диоксимами по сравнению с диоксиматами Cu, Co, Fe, а также температурную устойчивость диметилдиоксимата никеля.

Реакция образования диоксиматов обратима:



Чугаев рекомендовал метод количественного определения никеля в присутствии больших количеств кобальта. Кобальт (II) переводят большим избытком аммиака при доступе кислорода воздуха в аммиачное комплексное соединение кобальта (III), которое не мешает выделению диоксимата никеля этанольным раствором диметилдиоксима. Осадок рекомендуется промывать водой и сушить при 110—120° С.

Результаты работы Чугаева по изучению комплексных соединений α -диоксиматов [363], в которых он показал различие в свойствах диоксиматов Ni, Co, Fe, Cu, Pd, в дальнейшем использованы рядом авторов для разработки методов определения никеля в присутствии этих элементов. Однако Брунк [507, 508] отмечает занижение результатов для никеля, если в растворе содержится кобальт в

больших количествах, и предлагает в таких случаях определять никель при условии, если концентрация кобальта не будет превышать 0,1 г на 100 мл раствора.

Брунк, сопоставляя методы разделения никеля и кобальта, считает, что более точные результаты получаются при отделении никеля от кобальта диметилдиоксिमом по сравнению с нитритным способом. Кобальт с диметилдиоксимом образует осадок зеленого цвета только при длительном стоянии. При осаждении никеля в присутствии кобальта большой избыток аммиака в растворе лишь незначительно повышает растворимость диметилдиоксимата никеля [509, 511]. Для повышения точности результатов перед отделением осадка рекомендуется оставить стоять раствор с осадком 1 час.

В случае определения малых количеств никеля в солях кобальта результаты получаются заниженные, и поэтому рекомендуется минеральную кислоту выводить из раствора действием ацетата натрия. Из-за растворяющего действия этанола объем раствора реагента не должен быть больше половины общего объема раствора, из которого выделяют никель [508, 510].

Ибботсон [777] считает недостатком метода Брунка способность диметилдиоксимата никеля переходить в коллоидное состояние при промывании горячей водой. Для предотвращения этого явления он рекомендует к промывной жидкости добавлять нитрат аммония, осадок диметилдиоксимата никеля, перенесенный на бумажный фильтр, сжигать и взвешивать в форме окиси никеля.

Бойль [489] рекомендует взвешивать осадок диметилдиоксимата никеля.

Дик [599] предлагает промывать отфильтрованное через тигель Гуча соединение диметилдиоксимата никеля 95%-ным этанолом, эфиром, высушивать в вакууме и взвешивать диоксимат. При определении больших количеств никеля осадок отделяют на бумажном фильтре, заворачивают во влажный фильтр и прокаливают; весовой формой является окись никеля NiO [58, 95, 182]. Боголюбов [485] отмечает получение завышенных результатов при озолении диметилдиоксимата никеля и прокаливании до NiO. Вагенман [1250] предлагает растворять диоксимат никеля в разбавленной кислоте и определять никель электролизом по Фишеру [326]. Было отмечено, что осадок диметилдиоксимата никеля заметно растворим в горячей воде [1005], поэтому промывать его следует холодной водой и высушивать при 110—120° С.

Наиболее часто никель взвешивают в форме диметилдиоксимата [452a].

При определении никеля в присутствии железа Брунк рекомендует последнее маскировать винной или лимонной кислотами или восстанавливать сернистой кислотой, тиосульфатом, гидразином, гидроксиламином, бисульфитом натрия [1262]. В первом случае [1055, 1094] осадок диметилдиоксимата никеля загрязняется железом.

При определении малых количеств никеля диметилдиоксिमом методом Чугаева — Брунка результаты получаются неточными [858], так как осадок диметилдиоксимата никеля содержит кобальт. В этом случае следует [858] перевести соли кобальта и никеля в цианидные комплексные соединения и затем выделить никель, действуя бромной водой на щелочной раствор цианидов этих элементов, в виде гидроокиси Ni(OH)₃; при этом кобальт остается в растворе. Выделенную гидроокись никеля (III) растворяют в минеральной кислоте при нагревании, осаждают никель диметилдиоксिमом и взвешивают Ni(HD)₂.

Метод Мидльтона и Миллера [954], как и предыдущий, основан на различной устойчивости цианидов кобальта и никеля. К раствору цианидов кобальта и никеля добавляют осторожно, по каплям, 1%-ный раствор нитрата серебра для разрушения цианидного комплексного соединения никеля; после этого никель выделяют диметилдиоксिमом.

Предлагается обработать цианиды кобальта и никеля раствором нитрата серебра, осаждая кобальт в виде малорастворимого Ag₃[Co(CN)₆] [1109a]. Из фильтрата выделяют никель диметилдиоксिमом.

Совместное присутствие железа и кобальта затрудняет определение никеля [451]. В этом случае образуется соединение, содержащее железо, кобальт, диметилдиоксим, оно осаждается вместе с диметилдиоксиматом никеля. Вильденбург [1262] приводит формулу FeCoC₁₂H₁₉N₂O₆. Позднее было подтверждено образование соединения близкого состава [243]; соединение легко разлагается, выделяя продукты гидролиза, что говорит о его малой прочности.

Предложен метод определения никеля в присутствии кобальта и железа без использования цианида калия [243]. Для предотвращения выделения осадка диметилдиоксимата железа и кобальта железо предварительно или выделяют гидролизом в виде оксиацетата, или восстанавливают до железа (II), а в дальнейшем осаждают никель в присутствии кобальта, прибавляя избыток сухого диметилдиоксима и аммиак до щелочной реакции на лакмус. Кобальт при этом переходит в сравнительно хорошо растворимое соединение [Co(NH₃)₂·(HD)₂]Cl; растворимость его 1,25, 1,69 и 2,49% при 10; 20 и 30°С соответственно; она увеличивается в нейтральной или слабощелочной среде, т. е. в условиях выделения диметилдиоксимата никеля. При pH 7 и 20°С было найдено в растворе 4,62% комплексного соединения кобальта. Поэтому при определении никеля в присутствии кобальта необходимо разбавлять раствор таким образом, чтобы кобальт не выделялся в осадок вместе с никелем. Осадок диметилдиоксимата никеля (вместе с избытком диметилдиоксима) отфильтровывают, промывают водой, обрабатывают горячей HCl (уд.в. 1,12) и из фильтрата выделяют никельдиметилдиоксимат осторожным добавлением разбавленного аммиака или раствора ацетата натрия. Осадок отфильтровывают через 1 час. при определении сравнительно

больших количеств никеля или через 3 часа при определении сотых долей процента.

Кирчик [841] при определении никеля в специальных кобальтовых сталях указывает, что кобальт (III) не образует соединения $\text{Fe} - \text{Co} - \text{DH}_2$. Для предотвращения выделения соединения $\text{Fe} - \text{Co} - \text{DH}_2$ рекомендуется перед осаждением никеля добавлять $\text{N}'_2\text{N}$ -диоксиэтилглицин [523].

Коротун [163] при определении никеля в присутствии кобальта окисляет его, а осадок диоксимата никеля пересаживает.

При определении никеля в присутствии кобальта и железа используют различную устойчивость цианистых комплексных соединений кобальта и никеля [645]. К раствору, содержащему кобальт, железо, никель, приливают по каплям раствор цианида калия до растворения образующегося осадка, прибавляют при нагревании перекись водорода для окисления кобальта (II) в кобальт (III). При этом получается раствор медово-желтого цвета. Для удаления избытка цианида добавляют при нагревании до $50-60^\circ\text{C}$ по каплям раствор формальдегида до появления его запаха и сухой диметилдиоксим. Осадок диметилдиоксимата никеля и избыток диметилдиоксима через $0,5 - 1$ час. (в зависимости от количеств никеля) отфильтровывают, промывают водой, обрабатывают разбавленной HCl и выделяют из этого раствора снова диметилдиоксимат никеля добавлением аммиака или ацетата натрия. Метод пригоден для определения как следов, так и больших количеств никеля в присутствии кобальта и железа.

Различная устойчивость цианидов никеля (II) и кобальта (III) используется и в других методах. Так, Ненадкевич и Салтыкова определяли никель гравиметрически в фильтрате от $\text{Ag}_3 [\text{Co} (\text{CN})_6]$ и $\text{Hg}_3 [\text{Co} (\text{CN})_6]$ [227].

Никель в присутствии одного железа определяется без осложнений. Предлагается отделять железо в виде основного ацетата [1093] или лучше маскировать винной кислотой [96, 182, 192] или лимонной кислотой [73]. Если количество железа невелико, то его осаждают аммиаком в виде гидроокиси, промывают осадок раствором хлорида аммония и из фильтрата осаждают никельдиметилдиоксимат. Лучшие результаты получаются, если осаждают железо взмученной суспензией гидроокиси цинка или ацетатным методом [73].

При определении никеля диметилдиоксимом в присутствии небольших количеств кобальта, марганца и цинка получаются хорошие результаты [73], если к исследуемому раствору, содержащему достаточное количество аммонийных солей и слегка подкисленному, нагретому до $60-80^\circ\text{C}$, добавлять 1%-ный этанольный раствор диметилдиоксима и по каплям, осторожно, разбавленный раствор аммиака в небольшом избытке. Через 1 час после стояния на паровой бане осадок отфильтровывают через фильтрующий тигель, промывают холодной водой, сушат при 120°C и взвешивают. Объемистый осадок диметилдиоксимата никеля отделяют на бумажном

фильтре, очень осторожно сжигают, постепенно повышая температуру, и взвешивают NiO.

В присутствии больших количеств марганца, кобальта и цинка рекомендуется осаждать никель этанольным раствором диметилдиоксима из раствора, содержащего уксусную кислоту и ацетат натрия. Для определения никеля в присутствии железа и меди [831], мешающие элементы удаляют дитизином в CCl_4 и в водном растворе определяют никель диметилдиоксимом.

При определении малых количеств никеля получаются заниженные результаты в присутствии аммиака, нитратов [641] и хроматов [818]. Большое значение для определения сравнительно малых количеств никеля (0,5 — 10 мг) имеет кислотность раствора, независимо от того, применяется раствор аммиака или ацетата натрия (табл. 40).

Таблица 40

Выделение диметилдиоксимата никеля в зависимости от кислотности раствора [243]

общий	Объем, мл		рН	Количество никеля, мг	
	ацетата натрия	10%-ного аммиака		введено	найдено
100	0,5 (1M)	—	4,2	9,8	8,3; 6,4
100	1,0 »	—	5,0	9,8	9,2; 9,6
100	7,6 »	—	5,9	9,8	9,7; 9,8
100	3,8 (10M)	—	6,6	9,8	9,9; 9,8
100	7,6 »	—	6,9	9,8	9,8; 9,9; 9,8
50	2 (1M)	—	6,2	0,98	0,96; 0,97
100	2 »	—	6,2	0,98	0,98; 0,93
100	2 »	—	6,2	0,98	0,96; 0,99
100	2 »	—	6,2	0,496	0,5; 0,49
100	2 »	—	6,2	0,287	0,26; 28
100	—	1	6,6	9,8	10,0; 9,8
100	—	2	8,4	9,8	9,8; 9,7
100	—	2,5	8,6	9,8	9,8; 9,6
100	—	5,0	10,2	9,8	9,7; 9,8
100	—	12,5	0,65N NH_4OH	9,8	8,6; 8,0
100	—	25,0	1,3N NH_4OH	9,8	7,3; 6,9

Как видно из табл. 40, диоксимат никеля полностью выделяется при рН 6,0 — 10,2. В присутствии больших количеств аммиака получаются заниженные результаты и фильтрат после отделения осадка окрашен в розовый цвет вследствие образования растворимого соединения диоксимата никеля (III). Кульберг [180], по дан-

ным Пешковой [245], показал зависимость полноты образования осадка диметилдиоксимата никеля от рН раствора.

Из табл. 40 также видно, что разбавление не влияет на полноту выделения осадка, но при увеличении объема до 200—250 мл осадок образуется медленнее и должен быть отфильтрован не раньше чем через 3 часа. Из раствора объемом 100—150 мл осадок можно отделять через 1 час. При использовании макровесов нельзя отделять меньше 0,2 мг никеля.

В присутствии значительных количеств этанола, вводимого с раствором диметилдиоксима, в случае определения малых количеств никеля получаются заниженные результаты [245]. Растворимость диметилдиоксимата никеля в 100 мл водно-этанольных растворов, содержащих 60,3, 20 и 15% этанола, ориентировочно составляет 4; 2 и 0,6 мг соответственно.

Выделять малые количества никеля из растворов его чистой соли или других объектов необходимо при соблюдении определенной кислотности в присутствии метилового красного. Оптимальными условиями для определения никеля в растворе чистой его соли являются следующие. К нагретому до начала кипения раствору, содержащему 0,2—25 мг Ni, добавляют 2—3 капли раствора метилового красного, добавляют ацетат натрия или аммиак до изменения окраски раствора в желтый цвет и постепенно прибавляют 1%-ный этанольный раствор диметилдиоксима до полноты осаждения диметилдиоксимата никеля, все время следя, чтобы окраска раствора оставалась желтой. Если содержится никеля не меньше 1 мг в 100 мл, то осадок отфильтровывают через 1—1,5 часа; при меньшем содержании никеля или большем объеме осадок отделяют через 2,5—3 часа. Для отфильтровывания применяют фильтрующий тигель № 3 или 4, промывают осадок холодной водой, высушивают при 120° С и взвешивают. Фактор пересчета на Ni равен 0,2032.

При $\text{pH} > 10,2$ результаты становятся заниженными.

Для быстрого определения никеля предлагается в качестве реактива использовать водный [313] или щелочной раствор диметилдиоксима [537].

Объемистый осадок диметилдиоксимата никеля вызывает неудобства при определении более 30 мг Ni. Поэтому представляет интерес осаждение диметилдиоксимата никеля методом возникающих реагентов из нагретого р-дкисленного раствора, к которому добавлена мочевины и 1%-ный раствор диметилдиоксима в н. пропиловом спирте [711]. При нагревании раствора, содержащего мочевины, кислотность раствора постепенно понижается и выделяется крупнокристаллический осадок диметилдиоксимата никеля [470]. Этот метод пригоден для осаждения до 100 мг никеля.

Гордон с сотр. рекомендуют получать кристаллический осадок диметилдиоксимата никеля нагреванием раствора, содержащего 1,2-бутандион, аммиак и гидроксилламин [1102 — 1104].

Гриттинг, де-Врие и Меллон [715] спектрографически исследовали чистоту осадка диметилдиоксимата никеля и установили, что в некоторой степени происходит соосаждение Al, Cr, Cu, Mn.

Не сосаждаются К, Na, Sr, Ca, Ba, Mg, Zn, Cd, Sb, As.

α -Бензилдиоксим часто используется для гравиметрического определения никеля. Этак [422] сообщил о результатах количественного определения 0,002 мг никеля в 5 мл раствора с использованием 0,2%-ного раствора α -бензилдиоксима в ацетоне в слабоаммиачной среде. Предельное разбавление 1 : 2 000 000. Этак отмечает, что стократные количества Co, Fe, Mg, Cr и Mn не мешают определению никеля, но большие количества нитратов занижают результаты. Нитраты нужно предварительно удалять выпариванием с серной кислотой.

Соединение никеля с α -бензилдиоксимом практически нерастворимо в воде и почти во всех органических растворителях [421, 423].

Гроссман и Манхейм [717—719] в основном подтверждают условия определения никеля, рекомендованные Этаком. Для определения никеля в присутствии цинка и магния добавляют хлорид аммония, а в присутствии марганца — лимонную кислоту и соль гидразина для предотвращения окисления марганца кислородом воздуха. Определение никеля возможно в присутствии только небольших количеств меди.

Штебингер [1188] применил α -бензилдиоксим в органическом микроанализе для определения никеля. Он отмечает [1189], что этот метод имеет преимущества для определения только малых количеств никеля. При определении $> 0,025$ г никеля осадок окклюдирует реагент, и поэтому результаты всегда завышены. Осадок следует прокалить до NiO.

Гермут [704] определял никель α -бензилдиоксимом в присутствии хрома и меди, добавляя битартрат калия и хлорид аммония. Отмечается [705] преимущество использования α -бензилдиоксима при определении малых количеств никеля как в растворе чистой соли, так и в присутствии кобальта.

α -Бензилдиоксим используется для определения никеля в ряде работ [246, 538, 544, 582, 860] благодаря его способности выделять соединение никеля в кислой среде, что облегчает отделение его от ряда элементов (алюминия, хрома и др.). Реагент мало растворим в этаноле, поэтому более рационально его растворять в ацетоне. При определении > 1 мг никеля следует в испытуемый раствор перед введением реагента добавлять ацетон.

α -Бензилдиоксимат никеля устойчив в более кислой среде, в более широком интервале pH (от 4,2 до 10,4), чем соответствующее соединение диметилдиоксима. При pH 4,2 никель выделяется из раствора полностью. Осадок можно промывать горячей водой в отличие от диметилдиоксимата никеля. Это соединение устойчивее к избытку аммиака по сравнению с диметилдиоксиматом никеля. Можно определять до 0,05 мг никеля [243].

Для определения никеля α -бензилдиоксимом в растворе чистой соли оптимальными условиями являются следующие.

Раствор, содержащий 0,2—5 мг Ni, подогревают до начала кипения, прибавляют раствор ацетата натрия или аммиака до щелочной реакции по метиловому красному, приливают постепенно раствор α -бензилдиоксида в ацетоне до полноты образования осадка, добавляют 10—20 мл ацетона (в зависимости от количества никеля), следя, чтобы к концу осаждения фильтрат был окрашен в желтый цвет. Затем осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, сушат до постоянного веса при 120—130° С и взвешивают. Фактор пересчета на никель равен 0,1093.

Выделение больших количеств никеля затруднительно, так как из-за малой растворимости реагента необходимо применять большие объемы, что осложняет работу. В этом случае выделяют никель в следующих условиях.

К исследуемому раствору, нагретому почти до кипения, прибавляют аммиак до щелочной реакции по метиловому красному и избыток сухого α -бензилдиоксида; раствор подогревают на водяной бане. Через 40—50 мин. выделившийся осадок отфильтровывают, растворяют в горячей HCl (уд. в. 1,12) и переосаждают в условиях, указанных для выделения никеля из раствора его чистой соли.

Определение малых количеств никеля в присутствии кобальта с хорошими результатами возможно в том случае, если концентрация кобальта не превышает 20—30 мг. α -Бензилдиоксимат никеля можно не переосаждать. В присутствии больших количеств кобальта необходимо увеличение объема раствора.

α -Бензилдиоксимат может быть применен для определения никеля в растворах, содержащих железо. При количестве железа менее 0,3 г можно рекомендовать следующие условия [245].

К 150—200 мл (в зависимости от количества железа) испытуемого раствора добавляют 30 мл 10%-ного раствора винной кислоты или ее соли, раствор нагревают до начала кипения, приливают 20 мл ацетона, аммиак до щелочной реакции на лакмус и раствор α -бензилдиоксида в ацетоне до полноты осаждения. Выделившийся осадок отфильтровывают и сушат в условиях, рекомендованных выше для определения никеля в растворе его соли. Если в растворе содержится много железа, то никель осаждают сухим диметилдиоксимом и затем переосаждают в условиях, указанных выше.

Для определения никеля в присутствии меди нельзя рекомендовать α -бензилдиоксим, так как реагент малорастворим и загрязняет осадок бензилдиоксимата никеля.

α -Фурилдиоксим применен для количественного определения никеля [1173] как более чувствительный, реагент, чем диметилдиоксим. Чугаев [354] установил состав α -фурилдиоксимата никеля, найдя в нем 11,85% Ni. α -Фурилдиоксим применяется для отделения никеля от других элементов [1076, 1077]. При определении малых количеств никеля [255] полное выделение происходит при pH 6,4 — 10,5.

Для осаждения около 0,5 мг никеля из раствора объемом 25—50 мл добавляют при нагревании 0,2%-ный водный раствор α -фурилдиоксида и аммиак до изменения окраски индикатора (фенолфталеина или нейтрального красного). При стоянии и помешивании раствора через 10—15 мин. хлопьевидный осадок темно-красного или кирпично-красного цвета коагулирует. Осадок отфильтровывают через фильтрующий микротигель, промывают насыщенным раствором α -фурилдиоксимата никеля и 1—2 раза водой, а затем сушат при 120—130° С.

В случае определения никеля в растворе, содержащем железо и алюминий при соотношении их 1 : 100, осаждение производят в присутствии тартрата натрия — калия.

α -Фурилдиоксим не имеет преимуществ по сравнению с диметилдиоксимом для гравиметрического определения никеля, но условия количественного выделения α -фурилдиоксимата никеля могут быть использованы при экстракционно-фотометрическом определении никеля.

Для гравиметрического определения и главным образом количественного выделения никеля заслуживают большого внимания воднорастворимые диоксимы 1,2-циклогександиона (ниоксим), 1,2-циклогептандиона (гептоксим) вследствие их способности образовывать соединения с никелем в более кислой среде, чем диметилдиоксим.

Ниоксим был получен Валлахом [1253], использовавшим его как реагент на никель. Джонсон и Симонс [805] показали возможность определения никеля этим реагентом, названным ими «ниоксимом», в присутствии ряда элементов. При определении никеля в присутствии кобальта последний переводят в аммиачное комплексное соединение и добавляют большой избыток реагента.

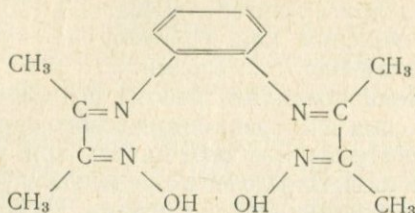
Пешковой с сотр.¹ были разработаны условия количественного определения никеля диоксимом 1,2-циклогександиона [253]. Никель указанным реагентом выделяется при pH 3,3—10 и в более щелочной среде. Так, например, 2,4 мл никеля количественно осаждается при добавлении 20 мг 10%-ного раствора аммиака в общем объеме 50—70 мл анализируемого раствора. Возможность полного выделения малых количеств никеля как в кислой, так и в сильноаммиачной среде позволила разработать гравиметрический метод определения 1,5—3 мг Ni в сульфате цинка.

К 10 мл водного раствора, содержащего 0,5 г сульфата цинка, добавляют 2 г хлорида аммония и 25%-ный раствор аммиака до получения прозрачного раствора и 5 мл 0,5%-ного водного раствора ниоксима. Выделившийся осадок отфильтровывают через фильтрующий микротигель, промывают водой и высушивают при 110—120° С.

Для определения никеля в присутствии кобальта была использована различная растворимость диоксиматов этих элементов при pH 3,3. Осаждение проводилось из ацетатного буферного раствора. При соотношении никеля и кобальта 1 : 200 получились хорошие результаты. При большем соотношении элементов (1 : 400) необходимо переосаждение, так как осадок никеля загрязнен кобальтом. Определить никель в присутствии железа удалось при соотношении никеля и железа 1 : 200, железо связывали винной кислотой; ниоксимат никеля выделялся количественно при добавлении раствора аммиака до щелочной реакции. Кроме того, целесообразно отделять никель от железа в виде двойной соли железа с фторидом натрия [308, 311].

Возможно определение никеля ниоксимом в присутствии Sb, Al, Be, Cd, UO_2^{2+} , щелочных и щелочноземельных металлов [1247].

¹ Дипломные работы Н. И. Гонтаевой (1945 г.) и М. И. Ведерниковой (1946 г.); МГУ, кафедра аналитической химии.



Ионы никеля количественно выделяются обоими реагентами в слабоаммиачной среде; реагенты могут быть применены для определения никеля в присутствии кобальта (используется различная устойчивость их цианидов), железа (при добавлении тартратов), меди (в присутствии ацетата). Резпропиофеноноксим позволяет гравиметрически определять 7—30 мг никеля [583].

Таким образом, для гравиметрического определения и количественного выделения никеля α -диоксимами наиболее ценными следует считать ниоксим и его производные: 4-метил-, 4-изопропилниоксим и гептоксим.

Другие органические реагенты

Из органических реагентов для гравиметрического определения никеля следует отметить салицилаламин [617] и другие шиффовые основания, образующие устойчивые комплексные соединения с никелем [315].

8-Оксихинолин количественно выделяет никель из ацетатного буферного раствора [460, 1158]. 8-Оксихинолилат никеля прокаливают до NiO.

Никель количественно выделяется 8-меркаптохинолином при pH 6—6,5 [177].

Антралиловая кислота иногда применяется для количественного определения или выделения малых количеств никеля в нейтральной [694] или слабокислой среде [1157].

3-Гидрокси-1,3-дифенилтриазин количественно осаждает никель при pH 4,4—7,0; лучшие результаты получаются в ацетатном буферном растворе. Реагент не селективен, осаждаются медь, палладий и др. [1169].

3-Оксиминометилсалициловая кислота применяется для определения никеля и меди [1070].

β -Оксинафтоый альдегид применим для определения никеля [242] при pH 7,2—7,5. Палладий также образует соединение с указанным реагентом при pH 2,5—3, поэтому должен быть предварительно выделен в более кислой среде.

Известен метод количественного определения никеля пиридин-роданидным реактивом [1178]. Пиртя заменил пиридин на *o*-фенантролин [1038] и α, α' -дипиридил [267a].

Из неорганических реагентов следует упомянуть K_2HgJ_4 ; при добавлении 10%-ного раствора K_2HgJ_4 [1219] по каплям из бюретки при помешивании к раствору $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ выделяется кристаллический осадок $[Ni(NH_3)_4]HgJ_4$ зеленоватого цвета. Осадок промывают насыщенным раствором $[Ni(NH_3)_4]HgJ_4$, потом этанолом и эфиром. Через 10 мин. сушат его в вакуум-эксикаторе.

2. ЭЛЕКТРОВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ

Никель (как и другие металлы) выделяют электролизом на платиновом катоде и взвешивают. Ввиду близости электродных потенциалов никеля и кобальта ($-0,228$ в и $-0,29$ в соответственно [191a]) при электролизе они выделяются совместно.

Метод электролиза применяется в техническом анализе специальных сталей и сплавов как для определения, так и для отделения никеля. Лучше всего никель выделяется электролитически из аммиачного раствора, когда весь он находится в форме аммиачного комплексного соединения. Для повышения электропроводности раствора обычно добавляют сульфат аммония. Концентрация аммиака должна быть достаточной для предотвращения выделения гидроокиси никеля. Свободные минеральные кислоты (HCl или HNO_3), применяемые для растворения образца, удаляют выпариванием с H_2SO_4 в платиновой или кварцевой чашке, к остатку прибавляют воду, раствор нейтрализуют аммиаком и добавляют 3—5 г сульфата аммония. В растворе должны отсутствовать, кроме кобальта, ионы меди, цинка, серебра, также образующие аммиакаты; они выделяются вместе с никелем.

Осадок никеля в присутствии больших количеств железа содержит окклюдированную гидроокись железа. В присутствии железа необходимо повторное электролитическое выделение никеля [970]. Возможно определение никеля в никелевой стали, не содержащей хрома [970]. Металлический никель можно также выделять из раствора, содержащего сульфаты никеля и аммония и борную кислоту. При полном выделении сравнительно небольших количеств никеля осадок получается недостаточно плотным [22], поэтому метод не может быть рекомендован для количественного определения. Большинство авторов рекомендует проводить электролиз никеля из аммиаката, содержащего сульфат аммония.

Фрезениус и Бергманн [683] рекомендовали условия, близкие указанным, для количественного определения никеля методом электролиза. Этот метод вошел как классический в ряд руководств [22, 96, 142, 172, 326, 561]. Он получил дальнейшее развитие после введения вращающихся электродов или специальной мешалки для перемешивания раствора во время электролиза.

Кольтгоф и Сендел [150] проводили электролиз током $\sim 0,5$ а (без перемешивания) и $0,5$ — 1 а (с перемешиванием) при напряже-

нии 3—4 в. Напряжение и сила тока несколько зависят от формы электрода [142].

Рекомендуется [96] проводить электролиз с неподвижными электродами током 1—2 а, при перемешивании — током 3—5 а. Для электролиза почти всегда используют платиновую сетку (катод) и спираль из платиновой проволоки (электроды Винклера); реже применяют электроды Фишера (две платиновые сетки). В обоих случаях перемешивают стеклянной мешалкой.

При микроэлектролитическом определении никеля и кобальта перемешивание производят током CO_2 [1010]. В микроэлектролитическом методе применяют [8] электроды Прэгля. При электролизе малых объемов (5—6 мл) растворы достаточно хорошо перемешиваются выделяющимися на аноде пузырьками O_2 .

Материалом для электродов служит обычно платина, но имеется указание [33], что добавление к платине 10% иридия повышают механическую прочность и химическую устойчивость электродов. Иногда платиновую спираль заменяют спиралью из свежепассивированного железа [22]; хорошие результаты получаются с катодом из тантала [510] или с катодом из сплава Вуда [1027].

Как уже отмечалось, обычно электролиз проводят из аммиачного раствора с добавлением сульфата аммония. Но возможен электролиз [1008] из аммиачных растворов хлорида никеля с добавлением хлорида аммония. Однако при электролизе хлоридов образуется хлорамин [22]; это может приводить к частичному окислению выделенного никеля, а также растворению платинового анода. Хорошие результаты при электролитическом определении никеля из его комплексного соединения $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4] \cdot (\text{SCN})_2$ получаются в присутствии сульфата аммония [142, 580].

Рекомендуется [1250] определять никель электролизом, предварительно выделяя его в виде диметилдиоксимата. Этот метод более надежен и точен и применим при определении никеля в присутствии других металлов. Промытый осадок диметилдиоксимата никеля разлагают H_2SO_4 с H_2O_2 , удаляют перекись водорода кипячением раствора и из него выделяют никель электролизом. Таким образом определяют никель в присутствии кобальта.

Небольшие количества никеля (и других металлов) выделяют внутренним электролизом [1, 293а, 766, 1144, 1227]. В создаваемом гальваническом элементе катодом является платина, анодом — металл, менее благородный чем никель (например цинк). Оба электрода соединены металлическим проводником.

Имеются отдельные работы, посвященные определению никеля методом внутреннего электролиза [1а, 293а, 766, 1114, 1227].

Глава V

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ

Наиболее распространенные титриметрические методы определения никеля основаны на реакциях осаждения и комплексообразования. Значительно реже применяются окислительно-восстановительные косвенные методы. Кроме того, иногда определяют никель в растворах его чистых солей титрованием растворами щелочей. Имеются косвенные методы, основанные на реакции нейтрализации (оттитровывание избытка реагентов, осаждающих никель).

1. МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА РЕАКЦИЯХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Реакции ионов Ni^{2+} с оксалат-, тартрат-, цитрат- (и другими) ионами не могут быть использованы для разработки титриметрических методов *главным образом потому, что они протекают ступенчато* [389]. Так, например, Ni^{2+} образует следующие комплексы с цитрат-ионом [153]: $NiCit^0$, $NiCit^-$, $Ni[Cit]^{2-}$.

При прямом титровании не удастся установить границу между отдельными ступенями комплексообразования.

Комплексонометрическое определение никеля

Комплексоны, особенно этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА, H_4Y) и ее натриевая соль, часто применяются для титриметрического определения никеля. Образуется соединение с отношением металла к лиганду 1:1. Реакции протекают практически мгновенно.

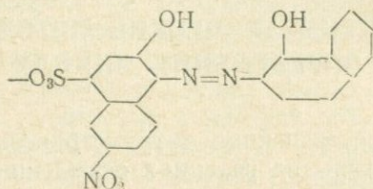
Для установления точки эквивалентности при прямом титровании соли никеля раствором комплексона III¹ пользуются внутренними индикаторами (эриохром черный Т, мурексид, арсеназо и пр.).

¹ Комплексон III — динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты — в дальнейшем называется комплексоном.

Обзор важнейших методов комплексометрического определения никеля имеется в монографиях Шварценбаха [153] и Пршибила [280].

При титровании солей никеля комплексом III необходимо учитывать ряд особенностей. Визуальному титрованию мешает зеленовато-голубая окраска комплексоната никеля, поэтому всегда титруют разбавленные растворы. Кроме того, ионы никеля взаимодействуют с комплексом III при обычной температуре медленно, поэтому в большинстве случаев титруют при нагревании до $\sim 80^\circ \text{C}$.

Эриохром черный Т



образует с ионами никеля слишком устойчивое соединение, что препятствует прямому титрованию раствором комплексона III. При обратном титровании избытка комплексона III раствором соли магния в щелочной среде [280] или соли цинка [740] удается получить хорошие результаты

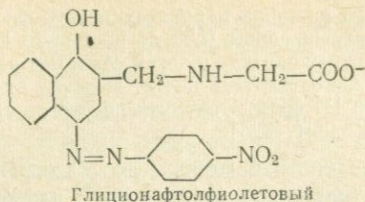
К анализируемому раствору прибавляют в небольшом избытке 0,01 М раствор комплексона III. Если полученный раствор имеет кислую реакцию, то его нейтрализуют раствором NaOH и прибавляют на каждые 100 мл раствора 2 мл буферного раствора с pH 10 (35 г NH_4Cl + 350 мл 25%-ного NH_4OH разбавляют до 1 л). Избыток комплексона III быстро оттитровывают раствором сульфата магния (или цинка) в присутствии эриохромчерного Т до перехода окраски раствора из голубой в красную.

Вместо эриохромчерного Т можно применять эриохром голубой SE [395] или метоомегахром голубой BBL [397], а также омегахром черный PPV [396].

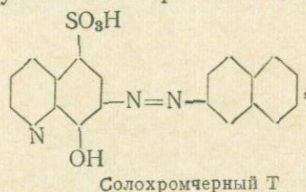
К аликвотной части анализируемого раствора добавляют на каждые 100 мл раствора 2 мл аммиачного буферного раствора с pH 10, несколько миллиграммов эриохром голубого SE и красителя «кислый зеленый» как внутреннего светофильтра. Затем раствор нагревают до 80°C и титруют 0,01 М раствором комплексона III до перехода окраски из красной в отчетливо голубую.

Все три названные выше индикатора имеют преимущества перед эриохромчерным Т, так как позволяют проводить прямое определение ионов никеля. По сравнению с мурексидом они дают более резкий переход окраски в точке эквивалентности.

Для прямого определения никеля применяется индикатор глицинафтолфиолетовый, который образует в щелочных растворах (pH $\sim 10,5$) с ионами никеля соединение красно-фиолетового цвета [515].

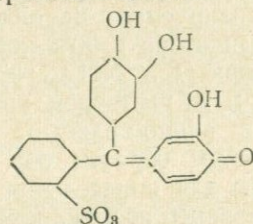


Кроме того, при титровании ионов никеля применяется индикатор солохромчерный Т [835]. В кислой и слабощелочной среде хорошие результаты получены с нафтализоксином-S [688]



а также солохромпрочным Navy 2R [398].

Пирокатехиновый фиолетовый [922] дает возможность титровать ионы никеля в щелочной среде прямым методом, а в кислой среде — методом обратного титрования [666]



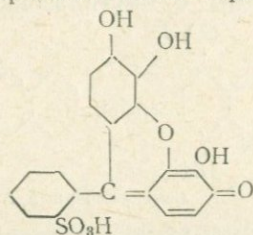
Преимущество последнего метода заключается в том, что никель в отличие от большинства элементов образует с комплексом устойчивое в кислой среде (рН 2) соединение. Это позволяет определять никель в присутствии марганца, кобальта и щелочноземельных элементов. При обратном титровании (рН 2) избыток комплексона III оттитровывают солями висмута. Но висмут образует с комплексом III более устойчивое соединение, чем никель, поэтому для замедления реакции вытеснения ионов никеля висмутом титрование ведут при 0° С. В этом случае никель вытесняется из комплекса с очень малой скоростью. Определению никеля мешают Fe, In, Ga, Bi, Th и Sb.

К слабокислomu раствору добавляют 0,5 г сухого NH₄NO₃ и с помощью аммиака доводят значение рН раствора до 2 по универсальной индикаторной бумаге. Затем прибавляют столько комплексона III, чтобы связать все присутствующие катионы (кроме щелочноземельных и Mn²⁺). После вторичного доведения рН раствора до 2 вносят в раствор кусок льда и охлаждают до 0° С. Прибавив 2—3

капли 0,1%-ного водного раствора пирокатехинового фиолетового, титруют раствор при хорошем перемешивании 0,05 M раствором $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ до появления красно-фиолетовой или синей окраски и затем дотитровывают раствором комплексона III до появления чисто желтого цвета. Переход окраски индикатора при титровании комплексона III солями висмута не так резок, как при титровании солей висмута комплексонам [923].

В прямом варианте этого метода до 30 мг/100 мл никель определяют в щелочных буферных растворах. В кислой же среде окраска индикатора и его никелевого комплекса сходна (красно-фиолетовая).

Пирогаллоловый красный [1204] и бромпирогаллоловый красный [1205] в отличие от пирокатехинового фиолетового



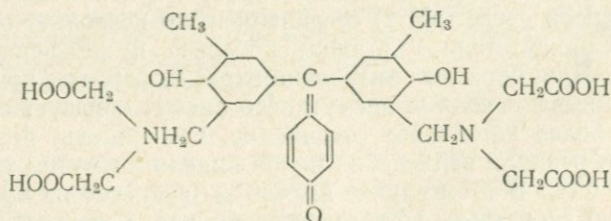
Пирогаллоловый красный

образуют более устойчивые в щелочной среде комплексы, и никель может быть прямо оттитрован раствором комплексона III.

К нейтральному анализируемому раствору добавляют 15 капель 0,05%-ного раствора индикатора в 50%-ном этаноле, 10 мл аммиачного буферного раствора (1 N NH_4Cl + 1 N NH_4OH в соотношении 1 : 1) и титруют 0,01 M раствором комплексона III до перехода голубой окраски в винно-красную.

Совершенно аналогичным образом оба последние индикатора могут быть использованы для определения никеля в слабокислой среде (pH 5) с оттитровыванием избытка комплексона III раствором нитрата свинца [924].

Никель можно титровать также в кислой (pH 4—5) среде в присутствии ксиленолового оранжевого как индикатора [839]



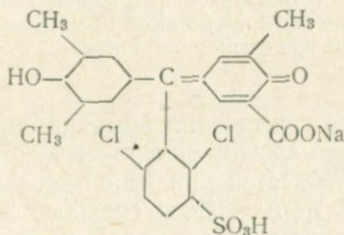
Ксиленоловый оранжевый

При прямом титровании окраска раствора недостаточно резко изменяется от красной до желтой. Поэтому обычно добавляют избыток комплексона III и титруют его раствором TlCl_3 , $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ или $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.

К кислому раствору соли никеля добавляют избыток комплексона III, затем pH раствора доводят до 4—5 с помощью аммиака или ацетата аммония и титруют избыток комплексона III раствором нитрата тория.

Можно проводить титрование раствором $TiCl_3$ при pH 4—5 и нагревании. Если присутствует медь, то ее маскируют тиосульфатом и избыток комплексона III оттитровывают раствором соли тория; железо (III) маскируют бифторидом аммония, а избыток комплексона III титруют раствором соли таллия. Для определения никеля в растворе, содержащем медь и ртуть [464], рекомендуется титровать в присутствии цистеина.

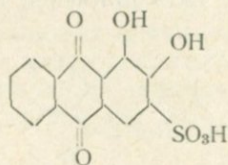
Для прямого титрования никеля также может быть использован хромазуrol-S [925]



Хромазуrol-S

Никель реагирует с этим индикатором при pH 7,5. К 100 мл раствора, содержащего 3—24 мг Ni, добавляют 6—8 капель 0,1%-ного водного раствора индикатора и разбавленный раствор NH_4OH до появления фиолетовой окраски от комплекса никеля, затем титруют раствором комплексона III до перехода окраски в зеленовато-желтую.

При комплексометрическом непрямом определении никеля используется ализарин S [724]

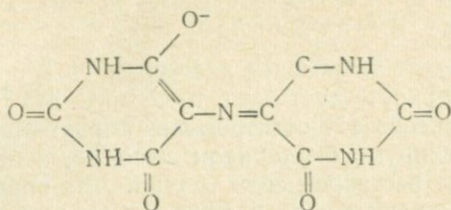


Ализарин S

Избыток комплексона III титруют раствором нитрата тория в кислой среде (pH 2,7—2,9). Присутствие в растворе до 10 мг кобальта не мешает определению. Ионы тория теоретически могут вытеснять ионы никеля из его комплексоната, но при определении никеля непрямым методом скорость вытеснения при обычной температуре так незначительна, что можно без ошибки проводить определение никеля.

Метод титрования никеля в аммиачной среде с использованием мурексида (аммонийная соль пурпуровой кислоты) применяется

наиболее часто



Мурексид

К 100 мл анализируемого раствора, содержащего не более 15 мг Ni, прибавляют индикатор и вводят по каплям NH_4OH до окрашивания раствора в интенсивно желтый цвет. Затем титруют раствором комплексона III до начинающегося изменения окраски. После этого прибавляют 10 мл концентрированного NH_4OH и заканчивают титрование при очень резком переходе окраски из желтой в сине-фиолетовую.

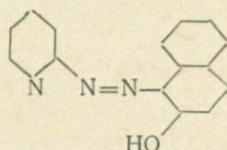
В случае меньшего содержания аммиака окраска изменяется из желтой через оранжево-красную в фиолетовую [280]. Более четкий переход окраски наблюдается при использовании в качестве внутреннего светофильтра метиленового голубого [490].

Точку эквивалентности можно находить фотометрическим методом [597], титруя избыток комплексона III раствором соли никеля при 620 мкм, или титруя избыток добавленной соли никеля раствором комплексона III при 465 мкм.

В аммиачной среде медь, кобальт, кальций образуют прочные комплексы с мурексидом и, следовательно, мешают определению никеля.

Железо (III) маскируют пирофосфатом [1100].

Титрованием с мурексидом невозможно определить микроколичество никеля вследствие нечеткой точки эквивалентности. Для этой цели с успехом может быть применен индикатор пиридилазо-нафтол (PAN) [667]



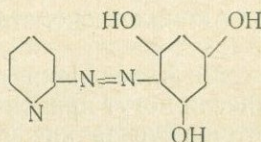
Пиридилазонафтол

Прямое титрование раствором комплексона III с этим индикатором невозможно, поскольку он образует очень стабильный комплекс с никелем, и реакция с комплексом протекает медленно, несмотря на повышение температуры. Поэтому рекомендуется проводить обратное титрование избытка комплексона III растворами солей меди. Но в этом случае следует вводить небольшую поправку на индикатор (0,05 мл 0,01 М раствора соли меди на 50—100 мл титруемого раствора).

Можно не учитывать этой поправки, проводя определение следующим способом.

К 50—100 мл приблизительно нейтрального анализируемого раствора прибавляют 2—3 капли уксусной кислоты и комплексон III в небольшом избытке. Раствор нагревают до 70—80° С, прибавляют 1—2 капли индикатора PAN и титруют 0,01 М раствором CuSO_4 до появления фиолетовой окраски. Затем обратно оттитровывают избыток соли меди 0,02М раствором комплексона III до перехода фиолетовой окраски в светло-зеленую или чисто желтую (в зависимости от содержания меди [665]).

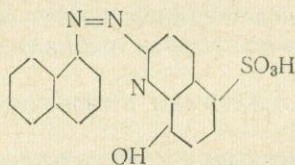
Для титрования никеля рекомендуется пиридилазорезорцин (PAR) [1263]



Пиридилазорезорцин

который позволяет вести прямое титрование никеля комплексоном III при pH 5—6 и 90° С. Переход окраски от оранжевой к желто-зеленой настолько отчетлив, что ошибка титрования не превышает объема одной капли. Кроме того, этот индикатор лучше растворим в воде, чем PAN.

Очень удобным индикатором для комплексометрического определения никеля является азоксин (1-нафтолазо-8-хинолинол-5-сульфокислота) [686]



Азоксин

С этим индикатором возможно прямое титрование никеля при pH 5,5—6,5; определению не мешают кальций, магний. В точке эквивалентности наблюдается резкий переход окраски. Возможно использование лимонной кислоты для маскирования U, Th, Zr, тиомочевина для Cu.

При комплексометрических титрованиях никеля применяется дитизон [541, 738]. Титрование ведется прямым методом. Соль никеля находится в водной фазе. Индикатор находится в органической фазе (CCl_4). Этот метод мало удобен из-за наличия двух фаз, от интенсивности перемешивания которых зависит точность определения.

При комплексометрическом определении никеля применяется 8-оксихинолин [528, 1182].

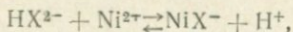
При непрямом комплексометрическом определении никеля можно конечную точку находить потенциметрическим методом [280, 1153].

Оттитровывают избыток комплексона III раствором соли трехвалентного железа [271, 1056].

Титруют никель раствором $Pb(NO_3)_2$ с Pt — W [53] электродом прямым и непрямим методом.

Хорошие результаты получены при прямом комплексонометрическом фотометрическом титровании [1208] при длине волны 1000 мкм, при которой комплексонат никеля имеет максимальное поглощение. Чтобы избежать влияния щелочноземельных металлов, титрование проводилось в кислой области, при рН 4,0. По точности метод не уступает титрованию диметилглиоксимом. Имеется амперометрический вариант комплексонометрического титрования [531, 851, 1057].

Кроме двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты, для титрования ионов никеля могут применяться другие комплексоны, например нитрилотриуксусная кислота. Двунатриевая соль этой кислоты (Na_2HX), будучи сама нейтральной (рН 6,8 при концентрации 10^{-3} М), выделяет при взаимодействии с нейтральной солью никеля эквивалентное количество ионов водорода



которые оттитровывают раствором щелочи с кислотно-основными индикаторами, лучше всего метиловым красным [1120].

Другой вариант этого метода заключается в титровании раствора соли никеля, нейтрализованного до рН 5, трехзамещенной солью нитрилотриуксусной кислоты; наблюдается скачок на кривой титрования при рН 5,5—7,8; удобен индикатор нейтральный красный.

На том же принципе основано титрование никеля урамилдиуксусной кислотой.

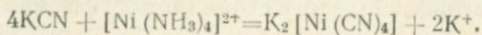
Скачок на кривой титрования при оттитровывании щелочью выделившихся ионов водорода находится в интервале рН 4,6—8,0, а в случае прямого титрования при рН от 6,0 до 8,5.

Было предложено определять никель с помощью гидроксиэтилэтилендиаминтриуксусной кислоты [861, 1276]. В этом случае к раствору соли никеля добавляют избыток реагента, который оттитровывают раствором соли меди с флуоресцентными индикаторами метилкальцеином и метилкальцеинсиним.

Возможно использование нитролотриуксусной кислоты [1006].

Цианидный метод

Наиболее старинный и вместе с тем самый распространенный метод титриметрического определения никеля был предложен Мором [978] и Кэмпбеллом и Эндрю [530]. Титруют аммиачный раствор соли никеля раствором KCN.



Для установления момента окончания титрования вводят в качестве индикатора раствор КJ и известный объем титрованного раствора AgNO_3 . При этом образуется суспензия AgJ , нерастворимая в аммиаке, но растворимая в избытке KCN. После того как прореагирует весь никель с KCN, начнет растворяться AgJ . Исчезновение мутности AgJ служит признаком окончания титрования. Грамм-эквивалент никеля равен половине его атомного веса [1025].

При титровании небольших количеств никеля ($\sim 0,02$ мг) обычно наблюдалось перетитрование из-за коагуляции AgJ и медленного взаимодействия осадка с раствором KCN. Предложено [161] вводить в раствор крахмал в качестве защитного коллоида.

Были изучены интервалы концентраций никеля, максимальный избыток аммиака и влияющие температуры на воспроизводимость результатов титрования [856]. Особенно много внимания было уделено определению никеля в присутствии других элементов, образующих с KCN осадки, комплексные соединения или малорастворимые гидроксиды. Методом Либиха никель легко отделяется от кобальта [660, 900]. При добавлении цианида калия к смеси солей кобальта и никеля оба элемента переходят в комплексы $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ и $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$. Если на такой раствор подействовать бромной водой, то кобальт перейдет в соединение $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, а никель выпадает в виде $\text{Ni}(\text{OH})_2$; осадок отделяют от раствора, растворяют в щавелевой кислоте, подщелачивают раствором аммиака и вновь титруют раствором KCN. Эванс [635] предложил одновременно определять никель и кобальт этим методом из одной пробы. В начале по Мору титруют сумму металлов, затем добавляют избыток KCN, кобальт переходит в очень прочный комплекс $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$. Затем избыток CN^- -ионов удаляют кипячением с перекисью водорода и оттитровывают никель. Ионы Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} маскируют винной кислотой. Этот метод широко применяется при анализе сталей (главным образом высоколегированных).

Для определения никеля по классическому варианту метода Мора поступают следующим образом [73].

К раствору, содержащему никель и обычно имеющему кислую реакцию, прибавляют 25%-ный раствор NH_4OH , беря его избыток 1—5 мл, разбавляют раствор до объема 250 мл, приливают 10 мл раствора КJ (8 г/л) и 10 мл раствора AgNO_3 (0,5 г/л). Подготовленный таким способом раствор титруют раствором KCN (4,6 г/л) вначале быстро, пока муть усиливается, а затем более медленно до ее исчезновения. Раствор KCN стандартизируют титрованием известных количеств никеля, причем в израсходованный на титрование объем раствора KCN вводят поправку на его количество, потребляемое иодидом серебра. Для увеличения быстроты и точности титрования предлагается устанавливать конечную точку фотометрическим методом [452].

Было предложено много других индикаторов для цианидного метода. Диметилглиоксим и α -бензилдиоксим применяются как внешние индикаторы [547, 825, 1033, 1251]. В качестве индикатора может применяться также дифенилкарбазон [1086].

К 0,05—0,01 M раствору KCN добавляют 3—4 капли этанольного раствора дифенилкарбазона и титруют его раствором соли никеля. Как только концентрация ионов Ni^{2+} станет больше эквивалентного количества, образуется соединение с дифенилкарбазоном интенсивно-розового цвета.

Эта методика мало пригодна из-за образования в точке эквивалентности суспензии никельдифенилкарбазоната, поэтому Эванс [636, 637] рекомендует добавлять бензол, в котором легко растворяется комплекс никеля с дифенилкарбазоном, окрашивая раствор в красный цвет.

В одну колбу помещают нейтральный раствор соли никеля, не содержащий Cu(I), Cu(II), Zn, Cd, Fe (II), Hg (I), Hg (II), V, Co, а в другую — дистиллированную воду; затем в обе колбы добавляют по 20 мл 20%-ного NH_4NO_3 (высаливающей реagent), 15 мл 1/5 N Na_2CO_3 (для поддержания pH раствора) и разбавляют до объема 100—150 мл. Затем прибавляют 20 мл бензола и 0,3 мл 1,5%-ного раствора индикатора в этаноле. Титруют раствором KCN до появления красной окраски бензольного слоя.

При титровании $\leq 10^{-5}$ г никеля следует увеличивать количество карбоната натрия.

Кроме дифенилкарбазона, в качестве индикатора может служить резацетофеноноксим, образующий с никелем желтовато-зеленый комплекс, нерастворимый в воде [466].

Никель определяют косвенным методом.

К раствору, содержащему соль никеля, добавляют избыток KCN, 10 г ацетата натрия на каждые 75 мл раствора и 5—10 капель 2%-ного раствора резацетофеноноксима в 40%-ном этаноле и титруют стандартным раствором никеля до помутнения раствора, приобретающего зеленовато-желтый цвет.

В цианидном методе применяются и такие комплексонометрические индикаторы, как мурексид. Цианидный комплекс никеля более устойчив, чем мурексидный, и титрование идет без затруднений [603].

Рекомендуется [1177] проводить титрование в присутствии пиридина. В точке эквивалентности возникает фиолетовое малорастворимое соединение $[\text{NiPyH}_2\text{O}](\text{CN})_2$.

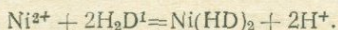
Широко распространены методы потенциметрического титрования никеля цианидом калия. Хеско [746] предложил использовать в качестве индикаторного электрода серебряный. Этот же электрод рекомендуют использовать и при анализе сталей [107]. Хорошие результаты получаются при титровании с платиновым и серебряным электродами [342]. В условиях рекомендуемого метода титруется только никель; кобальт, цинк, марганец, медь не мешают определению.

2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИМЕТИЛДИОКСИМА

Прямое определение осаждением диметилдиоксимата никеля

При титровании раствора соли никеля раствором диметилдиоксима конечная точка титрования устанавливается при помощи подходящих индикаторов или физико-химическими методами.

В основе метода лежит реакция образования малорастворимого диметилдиоксимата никеля:



Рекомендованы различные способы установления точки эквивалентности. В работах японских ученых [782] в качестве титранта использован этанольный или ацетоновый раствор диметилдиоксима, а внешним индикатором служит соль двухвалентного железа и аммиак. Такой индикатор дает ярко-розовое окрашивание от избытка реагента, поскольку двухвалентное железо образует в аммиачной среде комплексное соединение розового цвета $\text{Fe}(\text{HD})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ [250, 261].

Гораздо точнее и удобнее о достижении точки эквивалентности судить с помощью внешнего индикатора — фильтровальной бумаги, смоченной раствором диметилдиоксима. Это теоретически было доказано сопоставлением устойчивости диметилдиоксимата никеля и комплекса железа с этим реагентом [47]. Никель определяли титрованием избытка диметилдиоксима титрованным раствором соли никеля с использованием смоченной диметилдиоксимом бумажки. Тот же прием был применен для прямого титрования солей никеля раствором диметилдиоксима [475, 476]. Титрования проводились в аммиачной среде.

Такое определение точки эквивалентности неудобно, поскольку во время титрования в растворе находится взвешенный розовый осадок диметилдиоксимата никеля, который, попав на бумажку, может исказить выводы.

Этих недостатков лишен метод [17], в котором применяются в качестве индикатора две бумажки: верхняя служит фильтром для задержания взвешенного в растворе диоксимата никеля, нижняя — смочена раствором диметилдиоксима. Оптимальный интервал значений рН 5,9—10,2.

Дальнейшее развитие этот метод получил в ряде работ [2, 310, 1087], в которых в основном выяснялось влияние других элементов на определение никеля. В настоящее время этот метод часто применяется при анализе различных объектов, содержащих никель.

¹ H_2D — молекула диметилдиоксима.

Для определения никеля к анализируемому раствору добавляют аммиак до появления слабого запаха и титруют 0,1—0,04 *M* раствором диметилдиоксима (11,6—4,6 г диметилдиоксима растворяют в 100 мл 2 *N* NaOH и разбавляют до 1 л водой), пока взятая стеклянной палочкой капля раствора не перестанет образовывать красное пятно на индикаторной диметилдиоксимовой бумаге. Для приготовления последней полоску фильтровальной бумаги пропитывают насыщенным этанольным раствором диметилдиоксима и высушивают на воздухе. Каплю анализируемого раствора наносят не непосредственно на индикаторную бумагу, а на положенную поверх нее полоску чистой фильтровальной бумаги для задержания частиц уже образовавшегося в растворе осадка диметилдиоксимата никеля.

Диметилдиоксим восстанавливается [23, 217, 254] на ртутном капельном катоде ($E_{1/2} = -1,4$ в). Наиболее удобно титровать при потенциале $-1,85$ в, так как при этом и никель, и диметилдиоксим дают диффузионные токи, и поэтому получается V-образная кривая амперометрического титрования. Для титрования можно применять натриевую соль диметилдиоксима [254]. Относительная ошибка метода менее 1%. Наилучший фон — 0,1*N* ацетат натрия, при котором никель определяют в присутствии трехкратных количеств железа (III), хрома (III), алюминия. Если содержание этих элементов более высокое, их лучше отделять.

Ниже приводим методику определения никеля в стали методом амперометрического титрования раствором диметилдиоксима [23].

0,5 г стали растворяют в HCl (1 : 1) и упаривают раствор до объема 1—2 мл. Затем разбавляют его 10 мл воды и обрабатывают горячим 5%-ным раствором NaF; через 8—10 мин. прибавляют аммиак до отчетливого запаха и титруют при потенциале $-1,85$ в, не отделяя осадок.

Относительная ошибка не более 2%. Хром не мешает определению никеля. Анализируемый образец, содержащий медь, следует растворять в H₂SO₄ (1 : 4) и добавлять затем по каплям 4%-ный раствор KMnO₄. Если выпадает двуокись марганца, прибавляют по каплям 0,5%-ный раствор соли Мора до просветления раствора. Затем приливают горячую воду, опускают в раствор несколько кусочков металлического алюминия или железа и нагревают 10 мин. После этого фильтруют раствор, осадок промывают 5 раз горячей водой и раствор титруют при потенциале $-1,85$ в. Можно титровать никель в присутствии диметилдиоксима иодом [1159].

Из других диоксимов для амперометрического определения никеля применяется диоксим циклогександиона [254, 527, 781]. Сам реагент восстанавливается на ртутном капельном электроде на фоне 0,1*N* ацетата натрия ($E = -1,40$ в) [781]. Японские ученые используют фон 0,25 *M* NH₄Cl + 0,2 *M* NH₄OH при потенциале 1,8 в (pH 8,8) [781]. Преимущество этого реагента перед диметилдиоксимом заключается в том, что им можно титровать в аммиачной среде (следовательно, не мешает цинк), в тартратной и цитратной среде, что позволяет определять никель в присутствии 60—70-кратных количеств железа и алюминия.

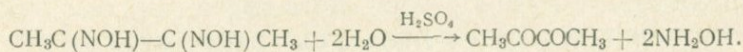
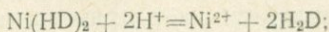
Оксамиддиоксим дает на ртутном капельном электроде в присутствии никеля две волны [880]. Никель титруют 0,05 *M* раствором реагента при потенциале $-1,14$ — $-1,20$ в в аммиачной среде.

α -Фурилдиоксим также восстанавливается на ртутном капельном электроде ($E_{1/2} = -1,10$ в), но применение его для титрования никеля затруднено из-за получения в процессе титрования плохо коагулируемого осадка [254, 784].

Непрямое титриметрическое определение никеля с использованием диметилдиоксима

Метод основан на использовании окислительно-восстановительных или, что значительно реже, кислотно-основных свойств продуктов гидролиза диметилдиоксимата никеля.

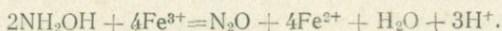
Осадок диметилдиоксимата никеля после отделения от раствора, содержащего другие катионы и избыток самого диметилглиоксима, обрабатывают при нагревании кислотами:



Получающийся при гидролизе гидроксилламин оттитровывают различными окислителями. Можно окислять выделившийся гидроксилламин бихроматом калия в кислой среде [785]; к избытку бихромата добавляют стандартный раствор сульфата железа (II), а избыток последнего оттитровывают перманганатом.

Другой вариант метода заключается в оттитровывании избытка бихромата солью Мора; точку эквивалентности находят потенциометрически [786].

Получившийся в результате гидролиза гидроксилламин может быть окислен растворами солей трехвалентного железа [1229] по уравнению:



Образовавшееся двухвалентное железо оттитровывают перманганатом. Однако железо (III) не количественно окисляет гидроксилламин, что приводит к довольно большой ошибке.

Было предложено [1065, 1067] прямое титрование гидроксилламина до азотной кислоты перманганатом (в 0,2—0,4 *N* HCl) при 60° С с применением двухлористой меди как катализатора.

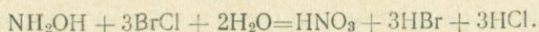
Осажденный и промытый водой диметилдиоксимат никеля, содержащий 0,5—2,0 мг никеля, растворяют на фильтре в 15—20 мл горячей 1*N* HCl и промывают фильтр водой. Фильтрат и промывные воды собирают в коническую колбу емкостью 500 мл, разбавляют до 90—100 мл и кипятят 15—20 мин. Затем разбавляют раствор до 250 мл водой, подогревают его до 55—60° С, вносят 2—3 мл раствора CuCl_2 и титруют 0,1*N* раствором KMnO_4 до появления слабо розовой окраски.

Прямое окисление осадка диметилдиоксимата никеля может быть проведено перманганатом калия в сильнощелочной среде [750],

причем перманганат восстанавливается до манганата и последний осаждается ионами бария; избыток непрореагировавшего перманганата оттитровывают после разбавления раствором арсенита натрия. Этот метод по сложности выполнения и по точности не выдерживает сравнения с предыдущим.

Описанные выше перманганатометрические варианты определения никеля диметилдиоксимом не особенно точны из-за малой величины эквивалента никеля. Большого внимания заслуживает метод титрования гидросиламина броматом калия, впервые введенный Фурманом и Флагом [696] (грамм-эквивалент никеля равен 1/24 его атомного веса). Гидросиламин окисляют до азотной кислоты избытком бромата, который затем восстанавливают арсенитом, а избыток арсенита оттитровывают броматом в присутствии метилового оранжевого как индикатора.

Более точные результаты дает применение хлористого брома [517]:



Возможно определять микрограммовые количества никеля.

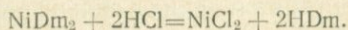
К раствору, содержащему 75—250 *мкг* никеля в 25 *мл*, добавляют 0,2 *мл* 1%-ного раствора диметилдиоксима и 1 *мл* 2*N* NH_4OH . Раствор кипятят 5 мин. и после охлаждения фильтруют через стеклянный фильтр № 3, промывая горячим насыщенным раствором диметилглиоксимата никеля и 5 *мл* воды. Осадок растворяют в 6 *мл* горячей 20%-ной HCl и промывают фильтр еще двумя порциями HCl по 6 *мл*. Фильтрат собирают в колбу Эрленмейера и кипятят его 1 мин.; после охлаждения раствор помещают в специальный сосуд Шулека для бромирования и разбавляют водой до 100—150 *мл*. Чтобы избежать влияния кислорода воздуха, в сосуде растворяют 0,5 *г* KHCO_3 . К раствору добавляют хлористый бром ($\text{BrO}_3^- + 2\text{Br}^- + 3\text{Cl}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{BrCl}$), раствор встряхивают и охлаждают в течение 15 мин. Затем добавляют 10 *мл* свежеприготовленного 5%-ного раствора иодида калия и выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом.

Разработан [306] ванадометрический метод определения никеля при помощи диметилглиоксима.

Осадок диоксимата никеля растворяют в 7*N* H_2SO_4 и окисляют 0,02*N* раствором V_2O_5 (SO_4)₂, вводя его в избытке, который оттитровывают раствором соли двухвалентного железа. Грамм-эквивалент никеля в этом методе составляет 1/8 его атомного веса.

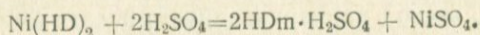
Результаты, полученные этим методом, всегда завышены; впрочем этого можно избежать, если раствор стандартизировать в условиях проведения опыта.

Предложен ряд методов косвенного определения никеля диметилдиоксимом. Они основаны на растворении диоксимата никеля в кислотах, например в HCl :



К осадку добавляют избыток 0,05N HCl при нагревании [1025] и оттитровывают избыток HCl по метиловому оранжевому. Смирнов [297], проверив этот метод, установил, что переход окраски раствора в слабо желтый цвет в конечной точке неясен и предложил считать концом титрования момент появления розовой суспензии.

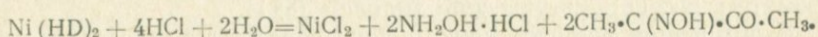
Чугаев [358] считает, что на разложение 1 моля диоксимата никеля должно расходоваться 2 грамм-эквивалента кислоты. Смирнов [297] экспериментально установил, что расходуется 4 грамм-эквивалента кислоты. Он объяснил это протеканием реакции



Однако, по данным Джонсона и Фрайзера [803], основность оксимного азота слишком мала, чтобы могли образовываться соли.

Для массовых определений никеля в рудах разработан [174] ацидиметрический метод с использованием в качестве индикатора метилового оранжевого. На 1 грамм-эквивалент никеля также затрачивалось 4. грамма-эквивалента кислоты.

Протекают следующие реакции [19]:



Перечисленные методы не применяются широко, поскольку имеют довольно существенные недостатки. Во-первых, ошибка в результатах очень велика вследствие того, что при взаимодействии с HCl образуется монооксим и солянокислый гидроксилламин не всегда количественно. Во-вторых, метод применим для узкого интервала количеств никеля, поскольку появление суспензии диоксимата при нейтрализации наступает тем раньше, чем больше общая концентрация соли никеля.

Никель можно определять с помощью других оксимов. Мионов [965] предлагает оксидиметрический вариант окончания определения никеля фенилдиоксимом, дифенилдиоксимом и другими оксимами.

3. ДРУГИЕ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Немногочисленные прямые методы титрования никеля, основанные на реакции нейтрализации, как правило, применяются для определения довольно высоких его концентраций в чистых растворах, при этом получают сравнительно мало точные результаты.

Растворы солей никеля, содержащих анион сильной кислоты, могут быть оттитрованы растворами щелочей в присутствии крезолфталеина [592] или фенолфталеина [341]. Более точно точку эквивалентности можно установить потенциометрически [487]. В тех случаях, когда никель присутствует в виде солей слабых кислот или кислот средней силы, применяется метод обратного титрования

[132]. Осажденную гидроокись никеля растворяют в избытке титрованной кислоты; избыток кислоты оттитровывают по метилоранжу.

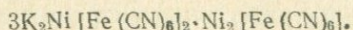
Еще один вариант ацидиметрического косвенного определения никеля предлагают Дубский и Хауер [608]. Никель из раствора его солей осаждают дицианодамином. Осадок после промывания на фильтре оттитровывают соляной кислотой по метиловому красному. Грамм-эквивалент никеля равен $\frac{1}{4}$ его атомного веса.

Из косвенных методов, основанных на реакциях окисления — восстановления, следует отметить следующие. Никель, как и многие другие катионы, может быть осажден в виде оксалата из раствора, содержащего этанол или муравьиную кислоту (30% по объему). Осадок растворяют в серной кислоте и при нагревании оттитровывают раствором перманганата [586, 824]. Метод довольно точен, но не селективен.

Никель можно осадить антранилом натрия [1157] или 8-оксихинолином [1158]. Полученные осадки растворяют в кислотах, бромруют смесью хлорамина В и бромида калия; выделившийся бром определяют иодометрически. Осадок антранилата и 8-оксихинолината никеля после растворения в кислотах можно оттитровать броматом потенциометрическим методом [844].

В аммиачном растворе ионы никеля образуют с гексаванадатом аммония осадок $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\text{V}_6\text{O}_{16}$ или $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{V}_6\text{O}_{16}$ [325]. После растворения осадка в серной кислоте добавляют финилантраниловую кислоту и титруют ванадат солью Мора. Ошибки не превышают 0,1 мг. Аналогично ионы никеля осаждают в виде $\text{Ni}_6(\text{NH}_4)_3(\text{AsO}_4)_5$ и после растворения в кислоте мышьяк (V) оттитровывают иодометрически [372]. Метод не уступает по точности диметилдиоксиматному.

Титриметрические методы, основанные на реакции осаждения (комплексобразования) никеля, как правило, являются прямыми. Ионы никеля осаждают раствором ферроцианида калия из растворов, не содержащих минеральных кислот. Окончание титрования устанавливают с использованием электродов [425] Pt — Ni или Pt — SiC. Ионы меди и благородных металлов восстанавливают свинцовой амальгамой в сернокислой среде [424] (Pb^{2+} удаляется одновременно в виде PbSO_4); железо (II) и железо (III) маскируют фторидами. Осадку приписывают следующий состав [424]:



Тананаев и Левина [309] подробно исследовали титрование никеля раствором ферроцианида калия и установили, что следует применять эмпирический титр ферроцианида; найденный авторами состав осадка отличается от теоретического — $\text{K}_4\text{Ni}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Феррицианид образует с никелем всегда осадок постоянного состава $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$, что позволило разработать амперометрический метод титрования никеля [194, 347, 348]. Раствор соли никеля в присутствии ацетата можно оттитровать двузамещенным фосфатом аммония. Состав осадка $NH_4NiPO_4 + Ni_3(PO_4)_2$. Прибавляют избыток фосфата, который оттитровывают солью цинка потенциометрически [867] или амперометрически [850]. Может быть использовано образование малорастворимого соединения $Ni(Py)_4(SCN)_2$ [602, 814]. К раствору, содержащему никель и пиридин, добавляют избыток роданида аммония, который оттитровывают затем по методу Фольгарда или меркурометрически в присутствии дифенилкарбазона [1179]. Богнар [484] рекомендует для определения никеля растворять его пиридинроданидное соединение в $1N H_2SO_4$ и оттитровывать выделившийся роданид нитратом ртути (II) в присутствии ксиленолового голубого VS. Определению мешает кобальт и все элементы, образующие осадки или комплексные соединения с роданидом. Титрование раствором диэтилдитиокарбамината натрия возможно лишь после отделения никеля диметилглиоксимом от мешающих элементов [1132]. Предложено два варианта потенциометрического титрования — с Ag-электродом и визуальное, в присутствии эфира, флотирующего комплексное соединение никеля [772]. Известен амперометрический вариант титрования [218].

Дитизон также используется как титриметрический реагент на никель. Определение ведут в присутствии ацетата, последовательно встряхивая раствор соли никеля с порциями дитизона в хлороформе до получения чисто зеленого экстракта [130] или ведя титрование в присутствии Co^{60} в качестве индикатора [618]. Рубеноводородная кислота, а также антранилат натрия используются для амперометрического титрования никеля [105]. Титрование никеля с использованием в качестве осадителя селенита рекомендуется проводить кондуктометрически [595]. Метод спектрофотометрического титрования раствором 1-нитрозо-2-нафтола в N,N'-диметилформамине дает возможность определить никель и медь при их совместном присутствии. Титрование меди проводят при 600, а никеля при 525 мк [1214]. Способность ионов никеля образовывать стабильный комплекс с α, α' -дипиридиллом была использована для титриметрического косвенного метода определения никеля. К раствору соли никеля добавляют избыток α, α' -дипиридила, который титруют 0,1N раствором $AgNO_3$ в присутствии 2%-ного раствора $K_2S_2O_8$. Красно-коричневый осадок комплекса серебра с дипиридиллом растворяют в кислоте и ионы серебра оттитровывают по методу Фольгарда [540].

Для установления конечной точки при титриметрическом определении никеля часто используют кондуктометрический [723, 734, 1020], турбидиметрический [661], гетерометрический [480], объемно-центрифугатный [1238] методы.

Никель определяют кулонометрическим методом [904].

Глава VI

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ

Никель, обладая незаполненной d-оболочкой, образует интенсивно окрашенные соединения с бесцветными и цветными реагентами. Гидратированные ионы никеля также имеют зеленый цвет. Поэтому имеется большое число прямых методов фотометрического определения никеля. Ниже рассмотрены наиболее распространенные или перспективные методы¹.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОКСИМОВ

Для фотометрического определения никеля наиболее часто применяются диоксими и гораздо реже монооксими. Никель образует с диоксимами два типа соединений: 1) внутрикомплексные соединения двухвалентного никеля (MA_2), плохо растворимые в воде, но лучше растворимые (следовательно, экстрагирующиеся) в органических растворителях; 2) соединения, растворимые в воде, образующиеся в щелочном растворе в присутствии окислителя; никель проявляет валентность + 3 (+4).

Определение никеля (II) оксимами

Диметилдиоксим

Внутрикомплексное соединение никеля с диметилдиоксимом ярко окрашено, мало растворимо в воде. Метод определения никеля основан на измерении оптической плотности суспензии диметилдиоксимата никеля в эфире [1007]. Спектр суспензии диметилдиоксимата никеля, снятый на спектрофотометре Ямасаки [1295], представлен на рис. 7. Суспензия стабилизируется добавлением к эфиру этанола и коллодия. Метод рекомендуется для анализа медно-никелевых сплавов.

¹ Чувствительность методов дана по критерию Сендела [641], Бланка [43], а где это возможно, приведены рассчитанные молярные коэффициенты погашения соответствующих окрашенных соединений.

Сплав растворяют в HNO_3 , удаляют окислы азота, раствор нейтрализуют аммиаком до перехода никеля и меди в аммиачные комплексы. Затем раствор подогревают, добавляют 15 мл 1%-ного этанольного раствора диметилдиоксима и переносят в делительную воронку. Раствор охлаждают под краном и встряхивают с 15 мл эфира. Весь осадок диметилдиоксимата никеля переходит в слой эфира. Водный слой отбрасывают. Эфирный слой дважды промывают водой и переносят в кювету для измерения оптической плотности, куда добавляют 5 мл этанола и 5 мл коллодия. После разбавления эфиром до определенного объема измеряют оптическую плотность полученной суспензии.

Недостатком этого метода является необходимость работать с легколетучим эфиром и не очень устойчивой суспензией. Юца и Лангейм [816] исследовали на фотометре спектральную характеристику суспензии, полученной в водном растворе, определили максимум светопоглощения ($\lambda = 553 \text{ мкм}$), изучили влияние желатинины как стабилизатора, влияние ее собственного поглощения,

а также влияние на устойчивость суспензии различных электролитов. Воспроизводимость результатов равна $\pm 0,1\%$; для суспензии соблюдается закон Бера в интервале концентраций от 0,5 мг Ni/50 мл до 0,025 мг Ni/50 мл ($\epsilon = 1600$). Кобальт образует слабо окрашенное растворимое соединение, причем интенсивность окраски его зависит от времени. Обычно небольшие количества кобальта не принимают во внимание. Если же содержание кобальта соизмеримо с содержанием никеля, то следует его собственное поглощение вычитать из поглощения исследуемых растворов, а в случае более чем 7-кратных количеств отделять предварительно экстракцией в виде $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ смесью амилового спирта и эфира. Цинк не мешает определению; перманганат-ион следует восстановить сульфитом. Железо (III) и хром (III) отделяют ацетатным методом.

Для определения никеля поступают следующим образом. К нейтральному раствору, содержащему 0,5—0,025 мг никеля в колбе емкостью 50 мл, добавляют растворы: 2,5 мл 1%-ного NH_4OH , 10 мл 10%-ного NH_2NO_3 , 2,5 мл 1%-ного этанольного раствора диметилдиоксима, 1 мл 1%-ного раствора желатинины и все перемешивают. После этого раствор разбавляют водой до метки и измеряют оптическую плотность на фотометре с зеленым светофильтром.

Диметилдиоксимат никеля склонен флотироваться на поверхности раздела водной и органической фаз [29, 160, 1193, 1201]. Это использовалось для увеличения чувствительности обнаружения никеля.

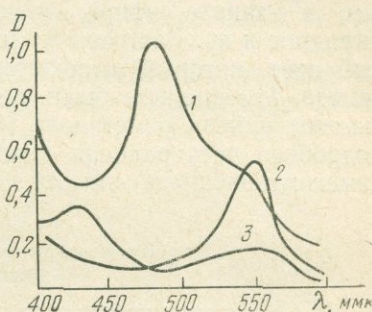


Рис. 7. Светопоглощение суспензий диоксиматов никеля

1 — α-фурилдиоксимат; 2 — диметилдиоксимат; 3 — α-бензилдиоксимат

Методы, основанные на измерении оптической плотности стабилизированных суспензий, не получили такого широкого распространения, как экстракционные методы с применением неполярных органических растворителей.

Чугаев [358] отметил, что диметилдиоксимат никеля растворим в этаноле, эфире, бензоле, хлороформе, уксусной кислоте, пиридине и др. Растворы в этих растворителях окрашены в оранжевый цвет, который отличается от цвета кристаллов диметилдиоксимата. Им впервые были сняты спектры поглощения ряда диоксиматов никеля в метаноле [355]. Позднее [440] была дана более подробная спектральная характеристика хлороформного раствора диметилдиоксимата никеля (табл. 41).

Таблица 41

Молярные коэффициенты погашения диоксиматов никеля [50, 440]

Реагент	$\lambda_{\text{макс}}$ соединения с никелем, м μ к	$\epsilon, \text{л} \cdot 10^{-3}$
Диметилдиоксим	265	24,5
	327	4,58
	378	3,43
1,2-Циклогександиондиоксим	265	23,5
	333	5,02
	383	3,57
1,2-Циклопептандиондиоксим	233	24,9
	330	5,05
	374	4,05
α -Бензилдиоксим	373	50,0
	361	9,9
	406	10,9
α -Фурилдиоксим	293	51,0
	384	10,4
	435	19,0

Впервые экстракция диметилдиоксимата никеля использовалась не для фотометрического определения, а для отделения никеля от других элементов, в частности, при определении никеля в граните [1106]. Экстракционный метод был применен для фотометрического определения никеля в присутствии кобальта [732]. Экстракция производилась хлороформом из лимоннокислых растворов.

Бабко и Михельсон [21] подробно исследовали условия экстракции, определили растворимость диоксимата никеля в ряде органических растворителей. Кроме того, эти авторы установили,

что соотношение водной и органической фаз не влияет на успех экстракции.

С помощью радиоактивного изотопа Ni^{63} было показано, что, начиная с концентрации 2 мкг в 300 мл водного раствора, никель экстрагируется хлороформом количественно [563]. Коэффициент распределения диметилдиоксимата никеля в системе $CHCl_3 - H_2O$ равен 230 [263].

Существенным недостатком следует считать малую растворимость самого диметилдиоксима в воде. Было предложено [1002] использовать щелочной раствор диметилдиоксима. Избирательность фотометрического определения никеля такая же, как и гравиметрического метода. Однако такие элементы, как кобальт и медь, образующие довольно хорошо растворимые в воде соединения, мало препятствующие выделению осадков диметилдиоксимата, все же экстрагируются в виде диоксиматов. Но диоксиматы этих элементов легко рекстрагируются щелочами, аммиаком и тиосульфатом натрия.

Несмотря на высокую избирательность, экстракционно-фотометрический метод не получал распространения до работ Нильша [999, 1000, 1001, 1004], который обратил внимание на высокую чувствительность метода

при измерении оптической плотности в ближней ультрафиолетовой области спектра (рис. 8) в области длин волн 330—380 мкм. Это позволило уменьшить количества определяемого никеля с 250 мкг (Бастинге) до 5 мкг (Нильш). Нулевой хлороформный раствор должен содержать диметилдиоксим, так как, по данным Кристоферсона и Сендела [579a], реагент заметно растворим в хлороформе (0,052 г/л) и его растворы поглощают лучистую энергию в области поглощения соединения (350—380 мкм).

Анализируемый раствор, содержащий 50—130 мкг никеля, помещают в делительную воронку, добавляют 20 мл 25%-ного раствора тартрата натрия (в случае, если анализируемый материал содержит железо) и 2 мл NH_4OH (уд. в. 0,91). Затем добавляют 10 мл 5%-ного раствора диметилдиоксимата натрия и встряхивают 1 мин. с 30 мл $CHCl_3$. Экстракт сушат добавлением 2 г Na_2SO_4 в колбе Эрленмейера емкостью 50 мл и измеряют светопоглощение на фотометре с фиолетовым светофильтром.

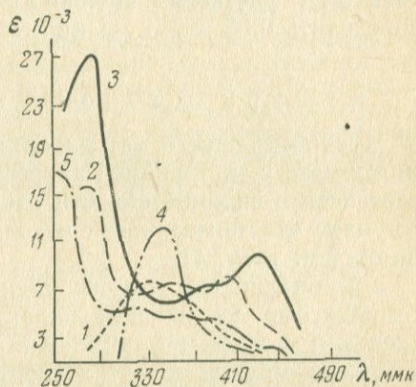


Рис. 8. Светопоглощение хлороформных соединений никеля

1 — с фенилдиоксимом; 2 — с α -бензилдиоксимом; 3 — с α -фурилдиоксимом; 4 — с изилдиоксимом; 5 — с диметилдиоксимом

В дальнейшем экстракционно-фотометрический метод определения никеля диметилглиоксимом развивался в направлении увеличения его чувствительности путем использования более далекой ультрафиолетовой области спектра.

В нашей лаборатории изучалась возможность определения ультрамалых количеств никеля диметилдиоксимом с использованием самого коротковолнового максимума поглощения диоксимата ($\lambda = 265$ мк, $\epsilon = 24500$). Избыток реагента, поглощающего в этой области и экстрагирующегося хлороформом, удалялся рекстракцией $0,1N$ раствором щелочи. Предложенная методика позволяет определить $0,05$ мкг/5 мл никеля.

α -Фурилдиоксим и α -бензилдиоксим

Чувствительность метода определения никеля в виде диметилдиоксимата с экстракцией хлороформом при измерении оптической плотности в видимой области спектра ($\epsilon = 3430$ при $\lambda = 374$ мк) уступает чувствительности метода с использованием других диоксимонов (см. табл. 41).

α -Фурилдиоксим и α -бензилдиоксим образуют с ионами никеля комплексные соединения, характеризующиеся высокими коэффициентами молярного погашения в видимой (α -фурилдиоксим) и ультрафиолетовой областях спектра (см. рис. 8).

Соединения с α -фурилдиоксимом в видимой области спектра характеризуются достаточно высоким коэффициентом молярного погашения ($\epsilon = 19000$, $\lambda = 435$ мк). Это дает возможность определять малые количества никеля. Большое различие в растворимости соединений никеля с этими диоксимами в воде и хлороформе позволяет разработать высокочувствительные экстракционные методы определения никеля. В ультрафиолетовой области спектра определению мешает поглощение самих реагентов. Поэтому избыток α -бензоилдиоксима рекстрагируют раствором щелочи. При такой операции [252] α -фурилдиоксимат никеля разрушается.

Реакция образования комплексного соединения никеля с α -фурилдиоксимом подробно изучена Галером, Митчелом и Меллоном [697]. Они установили, что полная экстракция диоксимата хлороформом наблюдается в узком интервале pH раствора от 7,5 до 8,3. В качестве экстрагентов были исследованы хлороформ, 1,2-дихлорбензол, диэтиловый эфир, этилацетат, четыреххлористый углерод. Полярные растворители, как *n*-амиловый спирт, изоамиловый спирт и некоторые другие, не экстрагируют α -фурилдиоксимат никеля. Минимально определяемое абсолютное количество никеля составляло 10 мкг. Дальнейшее изучение было выполнено Пешковой с сотр. [255], Тейлором [1220], Стантоном и Купом [1185]. Яасаки [1294] подробно изучил сам реагент и отношение его изомеров к различным ионам металлов. Тейлор [1220] исследовал влияние различных ионов на кинетику реакции никеля с α -

фурилдиоксимом и установил, что при концентрации щелочных металлов $> 0,1M$ для количественного экстрагирования необходимо увеличивать продолжительность встряхивания. Пешкова и сотр. [252] показали, что в присутствии, например, $1N$ винной кислоты экстракцию микрограммовых количеств никеля следует проводить не менее чем 15 мин. [252].

Было установлено [252], что при концентрации этанола, равной 20% по объему, чувствительность реагента возрастает; без этанола $\varepsilon = 19000$, в присутствии этанола $\varepsilon = 22000$. Это можно объяснить изменением диэлектрической постоянной среды [264].

Для определения никеля с помощью α -фурилдиоксима можно рекомендовать следующие условия: в делительные воронки помещают анализируемый раствор, содержащий 0,03—5,00 мкг никеля, доводят рН раствора до 9,0—9,5¹ по универсальной индикаторной бумаге добавлением 0,15M раствора двухзамещенного фосфата натрия, оставляют стоять на 15 мин. и экстрагируют диоксимат, в зависимости от количеств никеля, 2,5 или 5 мл хлороформа, встряхивая 15 мин. на вибраторе. Светопоглощение хлороформных экстрактов измеряют при 435—438 мкм относительно хлороформного раствора, прошедшего все стадии обработки, но не содержащего никеля.

Никель можно определять, измеряя оптическую плотность суспензии α -фурилдиоксимата никеля, стабилизированной 1%-ным раствором желатины, при 480 мкм [1295].

α -Бензилдиоксим как реагент для экстракционно-фотометрического определения никеля изучался японскими исследователями [1239, 1294]. Оптимальное значение рН для полной экстракции соединения никеля находится в области (8,8—11,4) [1239]. Избыток реагента в экстракте удаляют раствором щелочи. Минимальная определяемая концентрация никеля равна 1 мкг/мл.

Кривая светопоглощения экстракта соединения никеля с α -фурилдиоксимом показывает [251], что оптическую плотность можно измерять при длинах волн 275, 388 и 406 мкм. Для работы выбрана первая полоса поглощения, избыток α -бензилдиоксима удаляют раствором щелочи. Добавка этанола улучшила экстракцию α -бензилдиоксимата никеля (рис. 9). Минимальная определяемая этим методом концентрация никеля равна $1 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл.

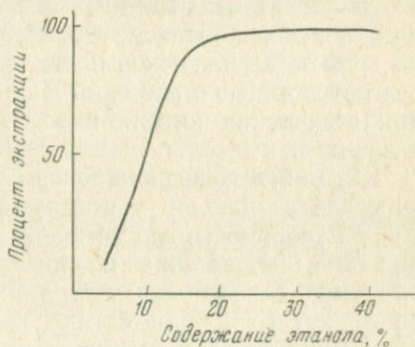


Рис. 9. Влияние этанола на экстракцию α -бензилдиоксимата никеля

¹ При повышении рН раствора до 10 происходит разрушение окрашенного соединения, которое вновь образуется при добавлении уксусной кислоты.

Если никель определяют α -бензилдиоксिमом в присутствии кобальта и меди, которые образуют окрашенные экстрагируемые комплексы, то экстракт обрабатывают раствором едкой щелочи: соединение меди удаляется полностью, кобальта — частично. Но из-за низкого молярного коэффициента погашения соединение кобальта не мешает определению, если присутствует не более чем в 10-кратном количестве. Для определения никеля поступают следующим образом:

В делительные воронки емкостью 50 мл помещают анализируемый раствор, содержащий 0,005—5 мкг никеля, добавляют 2 мл 10%-ного раствора тартрата натрия — калия, 2 мл 0,02%-ного раствора α -бензилдиоксима, содержащего 0,002% едкого натра, и этанол в таком количестве, чтобы содержание его в водном растворе было не менее 20%. Содержимое воронки перемешивают и встряхивают с 5 мл хлороформа 2 мин. на вибрационном аппарате.

После разделения фаз (через 1—2 мин.) осторожно отделяют водный слой пипеткой и контролируют полноту экстракции по величине рН водного раствора после экстракции, которая должна находиться в интервале 8—11. Хлороформный экстракт промывают двумя порциями по 5 мл 1N NaOH 2 мин. Оптическую плотность хлороформного экстракта измеряют при 275 мкм относительно хлороформа, обработанного в условиях, указанных выше, и содержащего такие же количества взятых реагентов (но без никеля).

Д р у г и е д и о к с и м ы

Для экстракционно-фотометрического определения никеля применяются воднорастворимые оксимы: диоксим циклогександиона и его производные 4-метил-, 4-изопропил-, диоксим циклогептандиона и циклопентандиона (см. стр. 15,27). Эти реагенты менее чувствительны, чем α -бензилдиоксим. Относительно большая растворимость реагентов в воде и широкий диапазон значений рН полной экстракции соединения никеля способствует их успешному применению в анализе.

1,2-Циклогександиондиоксим как реагент для фотометрического определения никеля не применяется достаточно широко из-за низкой растворимости его комплекса в хлороформе. Джонсон и Ньюмен [800, 801] пытались использовать реагент для отделения никеля, применив бензол как экстрагент. Диоксимат собирается на границе двух фаз. Определение заканчивают визуально после экстракции никеля в водную фазу, сравнивая полученную суспензию с серией эталонов. Такое окончание определения связано с малой растворимостью соединения почти во всех органических растворителях, за исключением хинолина, а также фенола [977].

В отличие от неполярных органических растворителей, оптическая плотность хинолиновых растворов никельдиоксимата непостоянна до $\lambda = 425$ мкм, поэтому рекомендуется измерять оптическую плотность в области длин волн $\lambda = 436$ мкм, где $\epsilon = 1400$, хотя при измерении в ультрафиолетовой области метод более чувствителен (рис. 10).

Влияние кобальта можно устранить маскировкой цианидом [801] или экстракцией комплексного роданида этилацетатом или смесью амилового спирта и эфира.

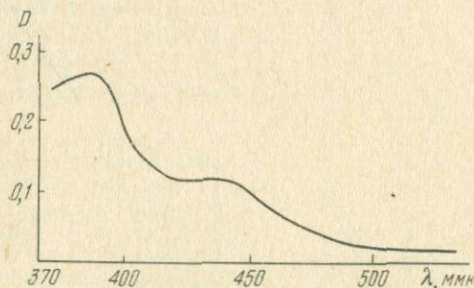


Рис. 10. Светопоглощение раствора ниоксимата никеля в хинолине

Из синтезированных 4-метил-, 4-изопропил-, 4-тетраамино-, 3-этил- и других производных 1,2-циклогександиоксима наиболее перспективными оказались два первых ввиду простоты их синтеза и довольно высокой растворимости в воде (для 4-метилпроизводного она равна 3,4 г/л, для 4-изопропилпроизводного — 0,75 г/л) и высокой растворимости их соединений с никелем в неполярных органических экстрагентах.

Бленди и Симпсон [478] исследовали 4-метилциклогександиондиоксим (рис. 11) и разработали фотометрический метод определения никеля, основанный на экстракции толуолом соединения никеля ($\epsilon = 3300$ при $\lambda = 365$ мкм). Экстракция проводилась при рН водного раствора 5,0—5,5; соединение никеля образуется при рН 3—7 в присутствии ванадия, меди, тория, железа, хрома. Метод позволяет определить 5 мкг Ni/25 мл с ошибкой $\pm 1,2\%$.

Анализируемый раствор, содержащий 5,1 мкг никеля, помещают в делительную воронку емкостью 50 мл и добавляют небольшое количество 20%-ного раствора винной кислоты для предотвращения гидролиза ионов (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+}); затем добавляют 1 мл 10%-ного раствора ацетата натрия и разбавляют до объема 30 мл дистиллированной водой. Экстрагируют соединение никеля 25 мл толуола (очищенного от тиофена) при встряхивании в течение 2 мин. После расслаивания фильтруют толуольный раствор через бумажный фильтр и измеряют его оптическую плотность при 365 мкм.

Экстракция комплексного соединения никеля с 4-изопропил-1,2-циклогександиондиоксимом изучалась рядом исследователей [479, 767, 916]. Можно осаждать сначала никель этим реагентом из водного раствора [767], а затем извлекать осадок хлороформом, толуолом [479], ксилолом [916]. Преимущество ксилола — его малая растворимость в воде, высокая скорость экстракции оксимата, четкое и быстрое разделение фаз, большая величина коэффициента

распределения комплексного соединения ($q = 1000$), в 5 раз превышающая коэффициент распределения в случае использования хлороформа ($q = 210$). Оптимальный интервал рН при экстракции

7—8; максимальное светопоглощение наблюдается при $\lambda = 335$ мк ($\epsilon = 5000$) и при 385 мк ($\epsilon = 4000$)¹.

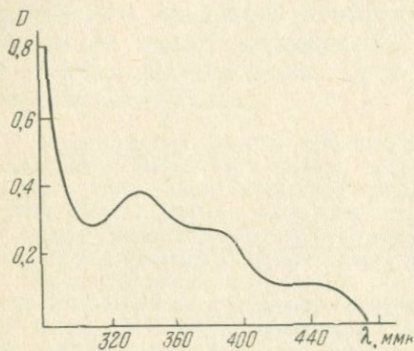


Рис. 11. Светопоглощение 4-метилниоксимата никеля в толуоле

В делительную воронку помещают анализируемый раствор, содержащий 10—150 мкг Ni, и создают рН ~ 7 добавлением 10 мл 1М раствора ацетата аммония, затем добавляют 2 мл насыщенного раствора диоксима. Объем раствора доводят до 100 мл (если объем раствора будет > 100 мл, то на каждые дополнительные 100 мл раствора добавляют по 2 мл раствора диоксима). Через 30 мин. добавляют 10 мл кислоты, встряхивают содержимое воронки 2 мин. (если объем раствора превышает 500 мл, то встряхивают более 2 мин.).

Экстракт отделяют и измеряют его оптическую плотность при 383 мкм.

Реагент при рН 7 почти весь находится в водной фазе и измерению не мешает (его коэффициент распределения равен 0,46). Оптическую плотность измеряют относительно раствора, полученного аналогично, но не содержащего никеля. Определению мешают железо, кобальт и медь в соотношениях к никелю 20 : 1, 2 : 1, 8 : 1 соответственно.

1,2-Циклогептандиондиоксим (гептоксим) — аналог циклогександиондиоксима, образует с ионами никеля комплексное соединение, хорошо экстрагируемое органическими растворителями. Гептоксимат никеля растворим в хлороформе примерно в 10 раз больше, чем диметилглиоксимат никеля ($5,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л [706]).

Предложен [706] экстракционно-фотометрический метод определения никеля этим реагентом с применением хлороформа; медь маскируют тиосульфатом. Остальные элементы не мешают реакции. Интервал значений рН экстракции 3,8—11,7. Позднее было установлено [259], что этот интервал равен 5,4—12,75 при определении малых количеств никеля. Предложен метод определения никеля 1,2-циклогептандиондиоксимом в присутствии больших количеств меди (соотношение никеля к меди равно 1: 1000). Минимально определяемая концентрация никеля 0,04 мкг/мл.

Кобальт, хотя и образует окрашенное экстрагируемое соединение, не мешает из-за низкого коэффициента молярного погашения, если присутствует в соизмеримых количествах (рис. 12).

¹ Величины ϵ вычислены авторами.

Анализируемый раствор, содержащий 1—5 мкг Ni, переводят в делительную воронку емкостью 50 мл, добавляют 1—5 мл 0,02%-ного водного раствора реагента, разбавляют водой до объема 15 мл и устанавливают рН 5,4—12,75 раствором ацетата натрия или аммиака. После перемешивания растворы оставляют стоять 1 час., затем экстрагируют тремя порциями хлороформа по 5 мл каждая 5 мин. на вибрационном аппарате. Хлороформные растворы сливают в мерные колбочки и доводят объем до 50 мл. Оптическую плотность измеряют при 377 мкм относительно хлороформа.

Ультрамалые количества никеля (0,001 мкг/мл) определяют измерением оптической плотности при $\lambda = 263$ мкм ($\epsilon = 2,49 \cdot 10^4$).

1,2-Циклодекандиоксим образует с ионами никеля соединение, экстрагируемое изоамиловым спиртом [569]. Его растворы в смеси этанола и изоамилового спиртов имеют максимум светопоглощения при 385 и 330 мкм ($\epsilon = 4240$ и 4830 соответственно). Но этот реагент не имеет преимуществ перед диметилдиоксимом.

Из других менее распространенных диоксимов изучены фенилдиоксим и анизилдиоксим [261] (см. стр. 22, 106). Соединение никеля с фенилдиоксимом хорошо извлекается органическими растворителями (бензолом, хлороформом, дихлорэтаном) при рН от 5,2 до 9,0. Молярный коэффициент погашения при измерении с синим светофильтром (см. рис. 8) ($\lambda_{\text{эффе́ктивн}} = 428$ мкм) равен 4500. Добавление пиридина немного повышает чувствительность реакции ($\epsilon = 5700$). Для экстрактов соблюдается закон Бера в интервале концентраций 1—100 мкг/10 мл хлороформа.

Анизилдиоксимат никеля экстрагируется при рН 6—11. Полоса максимального поглощения лежит при 350 мкм ($\epsilon = 8000$) (см. рис. 8). Наилучшим экстрагентом является хлороформ. Закон Бера соблюдается в интервале концентраций 2—100 мкг Ni/10 мл.

Пирс и Пфлаум [1029] для фотометрического определения никеля применяли оксимидоксим. Образующееся соединение никеля растворяется в кислотах, щелочах и формамиде. Его природа не выяснена.

Кроме того, для фотометрического определения никеля был предложен циклогексантриоксим [685]

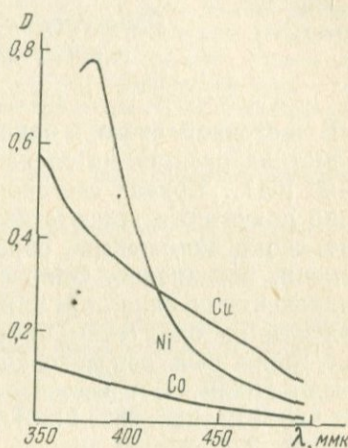
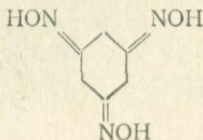


Рис. 12. Светопоглощение гептоксимов металлов в хлороформе

Образующаяся при добавлении реагента к раствору никеля суспензия при рН 3—6 стабилизируется желатиной. Максимум поглощения находится при $\lambda = 560$ мкм. Чувствительность реакции 6 мкг/мл Ni. Мешают Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} .

Определение никеля диоксимами в присутствии окислителей

Диметилдиоксим

В щелочной среде в присутствии окислителя никель образует с диметилдиоксимом интенсивно окрашенное в красный цвет соединение [641]. Кривая светопоглощения показана на рис. 13 (соединение получено в присутствии NH_4OH и NaOH) [260, 768]. Вероятно, состав комплексов, образующихся через разные промежуточные времена, неодинаков. Одно соединение содержит два моля диметилдиоксима на один атом никеля, другое — четыре моля диметилдиоксима на один атом никеля. Диметилдиоксим в присутствии окислителя был использован для фотометрического определения никеля [1089]. В качестве окислителя использовались бром [381, 571, 920, 942, 966, 989, 1130], иод [713, 729, 755], персульфат аммония [97, 774, 943] и др.

Была изучена устойчивость возникающей окраски в водном и этанольном растворах и влияние некоторых посторонних ионов на светопоглощение комплексного соединения никеля [966], исследовано влияние количеств диметилдиоксима на светопоглощение [714].

Никель можно определять в присутствии марганца, железа, меди, кобальта, при использовании тартрата натрия для маскировки [725]. Более подробно изучено влияние меди и кобальта

[260]. При высоких концентрациях медь и кобальт мешают определению никеля и по своему влиянию на величину светопоглощения раствора никеля 200 частей меди соответствуют двум частям никеля, 300 частей кобальта — пяти частям никеля. Рекомендуется отделять никель (II) в виде диметилдиоксимата с последующим определением его диметилдиоксимом в присутствии окислителя.

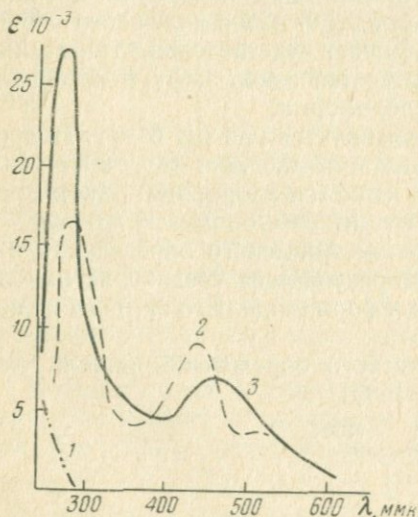


Рис. 13. Светопоглощение водного раствора диметилдиоксима (1), диоксимата никеля в присутствии окислителя в аммиачной среде (2), никельдиметилдиоксимата в присутствии окислителя в щелочной среде (3)

Определение никеля при окислении иодом [257]. К 20 мл испытуемого раствора, содержащего 0,005—0,1 мг Ni в мерной колбе емкостью 50 мл, добавляют 0,5 мл 0,05 M раствора иода, 0,5 мл 0,05 M этанольного раствора диметилдиоксима, 25 мл 1 N раствора щелочи и объем доводят водой до 50 мл. После перемешивания измеряют оптимальную плотность раствора на фотоколориметре ФЭК-М, ФЭК-Н-52, 54, 57 или фотометре. Эталонные растворы готовят аналогично, обязательно при таком же исходном объеме раствора, содержащего никель, и соблюдая указанный порядок прибавления реактивов.

Определение никеля при окислении бромной водой [1106]. К раствору, содержащему 5 мкг Ni, добавляют 10 капель бромной воды, такое количество концентрированного раствора NH_4OH , которое необходимо для полного исчезновения окраски брома, и еще избыток его 1 мл. Затем добавляют к охлажденному до комнатной температуры раствору 1 мл диметилдиоксима и разбавляют водой до объема 25 мл. Через 5 мин. измеряют оптическую плотность растворов.

Сендел рекомендовал в каждом случае подбирать длину волны, учитывая, что наивысшая чувствительность достигается при 450 мкм, но при 560 мкм растворы дольше сохраняют во времени неизменную оптическую плотность. Оптическую плотность измеряют с зеленым светофильтром.

Для определения никеля по другому варианту переносят слегка подкисленный раствор, содержащий 10—150 мкг Ni, в колбу емкостью 100 мл, добавляют 1 мл бромной воды, 4 мл концентрированного раствора NH_4OH , 35 мл 95%-ного этанола и 20 мл 1%-ного этанольного раствора диметилдиоксима. Раствор разбавляют водой до метки и измеряют оптическую плотность на фотометре с зеленым светофильтром.

Определение никеля при окислении персульфатом аммония [97]. В мерную колбу емкостью 100 мл помещают исследуемый раствор, содержащий не менее 5 мкг никеля. Раствор нейтрализуют 5 мл 5%-ного раствора КОН, взбалтывают, приливают 10 мл 3%-ного раствора персульфата аммония и вновь перемешивают. После этого приливают при перемешивании 10 мл щелочного раствора диметилдиоксима (1%-ный раствор реагента в 5%-ном растворе КОН). Через 2—3 мин. содержимое колбы разбавляют дистиллированной водой до метки и измеряют оптическую плотность.

Другие диоксими

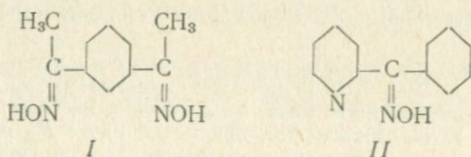
Другие α -диоксими также могут быть использованы для определения никеля в присутствии окислителей. Наиболее изучен диоксим циклогександиона. Окислителями могут быть иод, бромная вода, персульфат аммония [265]. Иод и персульфат аммония дают наиболее интенсивное и устойчивое окрашивание растворов.

Определение никеля диоксимом циклогептандиона возможно в присутствии окислителя в щелочной среде ($\text{pH} \sim 11,3$), создаваемой аммиаком [649]. Оптическая характеристика соединения напоминает характеристику для соединения с диметилдиоксимом и диоксимом циклогександиона [695]. Начальный спектр принадлежит метастабильному комплексу с полосами максимального поглощения при 445 и 530 мкм. Окраска становится стабильнее, если для подщелачивания раствора до $\text{pH} 12,1$ вместо аммиака использовать NaOH. При этом сразу получается комплекс с полосой максимального светопоглощения при 457—600 мкм. По чувствительности гептоксим и нноксим превосходят диметилдиоксим (табл. 42).

Молярные коэффициенты погашения диоксиматов никеля

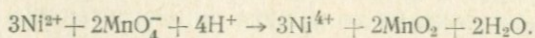
Диоксим	$\lambda_{\text{макс}}$	ϵ
Диметилдиоксим	443	14 000
	536	6 100
Гептоксим	443	15 300
	531	6 400
Диоксим циклогександиона	443	15 000
	537	5 700

2,6-Диацетилпиридилдиоксим (I) и фенил-2-пиридилкетоксим (II) [741] дают в слабощелочных растворах, содержащих никель, желто-оранжевую окраску.

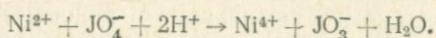


В присутствии окислителей периодата калия, иода, брома, двуокиси свинца образуются соединения голубого цвета (для диоксима) и серо-голубого (для монооксима). Молярные коэффициенты погашения для первого соединения равны 20600 (при 403 мкм) и 14200 (при 585 мкм), а для второго — 9000 (при 587 мкм). Отношение никеля к оксиму в обоих соединениях составляет 1 : 3.

Потенциометрическим титрованием установлено, что реакция протекает по уравнению:



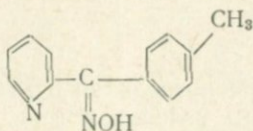
Окисление никеля периодатом было изучено методом изомолярных серий:



Для диоксима, представляющего собой смесь стереоизомеров, не удалось установить соотношение никеля к реагенту, но для монооксима оно оказалось равным 1 : 3. В выделенном в чистом виде диоксимате никеля соотношение никеля к реагенту равно 1 : 2.

Никель (II) окисляется в присутствии этих оксимов легко почти всеми окислителями при рН 7—9,5, а висмутатом натрия — даже в уксуснокислой среде.

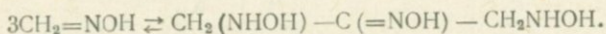
Можно определить никель с никотинамидооксимом [1232]



В щелочной среде (рН 10,5—11,5) в присутствии иода получается окрашенное в голубой цвет воднорастворимое соединение, для его растворов соблюдается закон Бера в интервале концентраций 0,3—10 *мкг/мл*.

В присутствии окислителей, обычно кислорода воздуха, никель определяют при помощи формальдоксима ($\text{CH}_2 = \text{NOH}$), который был рекомендован Дениже [591]. Для окрашенных растворов комплексного соединения соблюдается закон Бера [659] в интервале 0,06—20 *мкг Ni*.

Окрашенному соединению приписывают формулу $\text{Ni}^{\text{IV}}\text{A}_6^{2-}$ [1015], где $\text{A} = \text{CH}_2\text{NO}^-$. Вероятно, комплексное соединение никеля образуется с полимеризованной формой реагента [204]:



Приготовленному реактиву рекомендуется стоять 24 часа для протекания процесса полимеризации. Растворы окрашенного комплексного соединения имеют полосу максимального поглощения при 470 *нм* ($\epsilon = 19000$). Соединение стабильно при рН > 12 ; в присутствии тартрата или комплексона III никель не реагирует с формальдоксимом. Из окислителей наиболее подходящим является кислород воздуха, поскольку другие окислители разлагают полимер. Комплексное соединение устойчиво 2 часа.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ СЕРУСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ

Диэтилдитиокарбаминат натрия

Диэтилдитиокарбаминат натрия (ДДТК) не имеет преимуществ по сравнению с другими органическими реагентами для определения никеля из-за малой селективности. Ионы меди и кобальта образуют окрашенные соединения с ДДТК и мешают определению никеля. Экстракция ДДТК различными растворителями была изучена Бодде [481], он определил период полураспада реагента в зависимости от рН раствора (табл. 43).

pH	2,0	3,0	4,0	4,5	5,0
Период полураспада	0,3 сек.	3 сек.	30 сек.	1,5 мин.	4,9 мин.

Боде изучил также распределение ДДТК между водным раствором и четыреххлористым углеродом (рис. 14).

С никелем ДДТК образует комплексное соединение желто-зеленого цвета NiA_2 , легко экстрагируемое неводными растворителями. Спектр соединения представлен на рис. 15 [565].

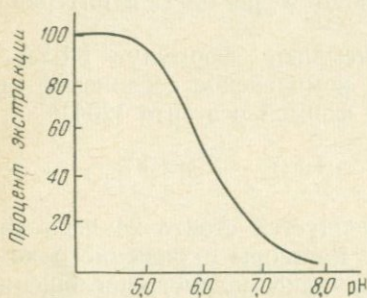


Рис. 14. Кривая распределения ДДТК в системе $CCl_4 - H_2O$

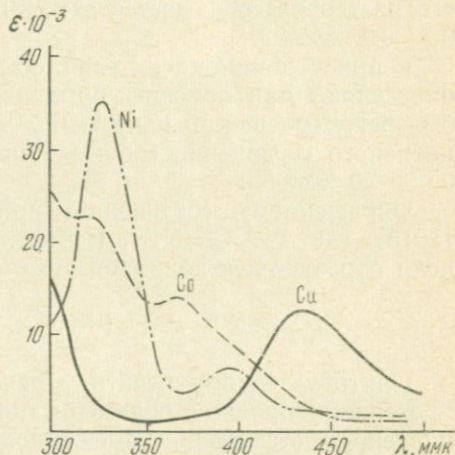


Рис. 15. Светопоглощение диэтилдитиокарбаминатов металлов в хлороформе

Был изучен ряд экстрагентов — бромбензол, $CHCl_3$, CCl_4 , изоамиловый спирт, из которых последний оказался наилучшим, поскольку фазы быстро расслаиваются. Кроме изоамилового спирта, для экстракции диэтилдитиокарбомата никеля применяется хлороформ. Комплексное соединение никеля экстрагируется при pH выше 8. Чувствительность реакции высока ($\epsilon = 35\ 200$).

Единственным, но существенным недостатком реагента является его малая селективность, поэтому он применяется после отделения никеля от сопутствующих элементов осаждением или экстракцией в виде диметилглиоксимата, хроматографическим методом и др. Совместное фотометрическое определение никеля, кобальта и меди этим реагентом возможно при использовании спектрофотометра [555, 994, 1107].

в зависимости от рН

5,5	6,0	7,0	8,0	8,5	9,0
16,5 мин.	51 мин.	8,3 часа	3,5 дня	11 дней	35 дней

Спектральная характеристика диэтилдитиокарбаминатов перечисленных металлов приведена на рис. 15. Полосы максимального поглощения для меди, кобальта и никеля даются при 436, 367 и 328 мкк соответственно. В табл. 44 приведены молярные коэффициенты погашения для этих длин волн.

Таблица 44

Молярные коэффициенты погашения
диэтилдитиокарбаминатов меди,
кобальта и никеля

Элемент	λ , мкк		
	436	367	328
Медь	12850	1260	2230
Кобальт	2260	14340	21520
Никель	1720	3910	35210

В качестве экстрагента используют хлороформ. Определению мешают кадмий, ртуть, цинк, олово, так как образующиеся осадки с ДДТК легко флотируются. Из анионов мешают те, которые образуют комплексные соединения с определяемыми катионами. Определению мешает также висмут. Ряд мешающих определению катионов маскируют цитратом и пирофосфатом.

Содержание металлов рассчитывают следующим образом [1107].

Если присутствуют два элемента:

$$\begin{cases} [\text{Cu}] \cdot 10^5 = 7,85 D_{436} - 0,38 D_{328}; \\ [\text{Ni}] \cdot 10^5 = 2,86 D_{328} - 0,50 D_{436}; \\ [\text{Co}] \cdot 10^5 = 8,39 D_{367} - 0,93 D_{328}; \\ [\text{Ni}] \cdot 10^5 = 3,42 D_{328} - 5,20 D_{367}. \end{cases}$$

Если присутствуют три элемента:

$$\begin{cases} [\text{Cu}] \cdot 10^5 = 7,93 D_{436} - 1,03 D_{367} - 0,27 D_{328}; \\ [\text{Co}] \cdot 10^5 = 8,48 D_{367} - 0,91 D_{328} - 0,67 D_{367}; \\ [\text{Ni}] \cdot 10^5 = 3,42 D_{328} - 5,19 D_{367} - 0,08 D_{436}. \end{cases}$$

Методика несколько видоизменяется применительно к определению никеля в присутствии уранил-иона [436, 556].

Если необходимо определять только никель [1107], то его отделяют от мешающих элементов и затем поступают следующим образом.

К кислому раствору, содержащему никель, добавляют 5 мл цитратного буферного раствора (20%-ный двузамещенный цитрат аммония с добавлением NH_4OH до pH 9,0—9,5; этот раствор очищают экстракцией хлороформом в присутствии диэтилдитиокарбамата), слегка подщелачивают концентрированным NH_4OH (избыток 10 капель) и приливают 5 мл 0,20%-ного водного раствора диэтилдитиокарбамината натрия. Экстрагируют с помощью 10 мл изоамилового спирта 2 мин. Измеряют оптическую плотность при 385 мкм.

Для фотометрического определения никеля успешно используются бис-(2-оксиэтил) дитиокарбамат [1300], бис-(оксиэтил)-дитиокарбамат [436, 1037] и некоторые другие.

Рубеановодородная кислота дитиооксамид и ее производные

Растворы рубеановодородной кислоты бесцветны или слегка окрашены в желтый цвет; они поглощают лучистую энергию в ближней УФ-области до 400 мкм (рис. 16). Комплексное соединение

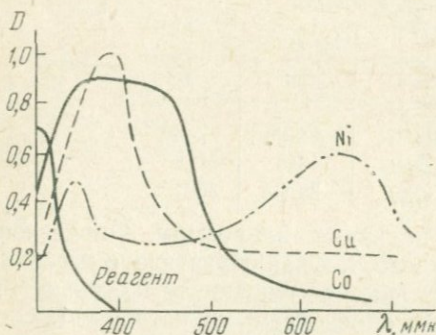


Рис. 16. Светопоглощение рубеанатов металлов

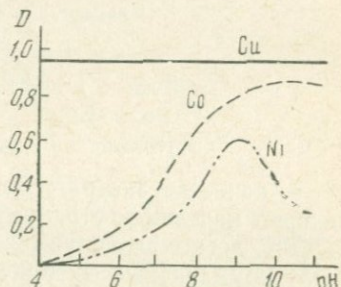


Рис. 17. Зависимость образования рубеанатов металлов от значения pH водного раствора

никеля окрашено в голубой цвет, растворимо в пиридине, триэтиламине, диоксане, ацетоне.

Наибольший интерес для фотометрического определения никеля представляет раствор комплекса в пиридине розового цвета. Максимум поглощения находится при 350 мкм [639], при этом реагент не поглощает свет; для растворов соблюдается закон Бера при концентрациях никеля > 1 мкг/мл. Окрашенное соединение никеля лучше всего образуется при pH от 9,0 до 10,0 (рис. 17). В некоторых работах рекомендуется интервал pH 9,5—10,5 [1287, 1299].

Никель можно определять в водной среде в виде соединения голубого цвета; при этом получают не истинные, а коллоидные растворы (требуется стабилизация). Такие растворители, как бензол, толуол, хлороформ, не экстрагируют окрашенное соединение. По предположению Енсена [778], это соединение является полимером; в пиридиновом растворе розового цвета имеется мономер.

Метод определения никеля рубеановодородной кислотой очень чувствителен как в присутствии пиридина, так и в водной среде, но необходимо отделение никеля от кобальта, железа, меди.

Рубеановодородная кислота образует с кобальтом, железом и многими элементами сероводородной группы и группы сульфида аммония окрашенные комплексные соединения (см. рис. 15). Это используется для совместного определения никеля, кобальта и меди этим реагентом в водном растворе [788]. Полосы максимального поглощения (рис. 16) находятся для меди при 385 мк, для кобальта при 370 мк или 440 мк, для никеля при 640 мк (табл. 45).

Таблица 45

Молярные коэффициенты погашения рубеанатов меди, кобальта и никеля

Элемент	λ , м.к		
	385	440	640
Никель . . .	4360	3920	8930
Кобальт . . .	12950	12500	618
Медь	15800	6060	4010

Оптимальным значением рН раствора для определения всех трех элементов является $9,0 \pm 0,3$. Защитным коллоидом служит 1%-ный раствор гуммиакаци.

К раствору, содержащему ионы меди, никеля и кобальта, в колбах емкостью 25 мл добавляют 4 мл защитного коллоида, 3 мл $1,5 \cdot 10^{-3}$ М водного раствора реагента, доводят рН до $9,0 \pm 0,3$ ¹ и разбавляют растворы до метки. Оптическую плотность измеряют при 385, 440 и 640 мк.

Содержание металлов вычисляют по следующим формулам.

Если присутствует только никель:

$$[\text{Ni}] \cdot 10^5 = 11,2 \cdot D_{640}.$$

Если присутствуют два элемента:

$$\begin{cases} [\text{Cu}] \cdot 10^5 = 7,23 D_{385} - 3,53 D_{640}; \\ [\text{Ni}] \cdot 10^5 = 12,8 D_{640} - 3,24 D_{385}; \\ [\text{Co}] \cdot 10^5 = 8,17 D_{440} - 3,58 D_{640}; \\ [\text{Ni}] \cdot 10^5 = 11,4 D_{640} - 0,57 D_{440}. \end{cases}$$

Если присутствуют три элемента:

$$\begin{cases} [\text{Co}] \cdot 10^5 = 12,1 D_{440} - 3,76 D_{385} - 3,46 D_{640}; \\ [\text{Ni}] \cdot 10^5 = 11,6 D_{640} - 4,08 D_{440} - 4,50 D_{385}; \\ [\text{Cu}] \cdot 10^5 = 10,8 D_{385} - 11,0 D_{440} - 0,30 D_{640}. \end{cases}$$

¹ Для установления рН пользуются боратыми буферными растворами.

Чувствительность метода составляет 0,5 мкг/мл Ni.

Аналогично взаимодействует с никелем N,N'-бис-(3-диметиламинопропилдитиооксамид) [789], $(H_3C)_2 - N(CH_2)_3 - NH - CS - CS - NH - (CH_2)_3 - N - (CH_3)_2$.

Реагент позволяет определять никель, кобальт и медь одновременно [789]. Условия определения этих элементов точно

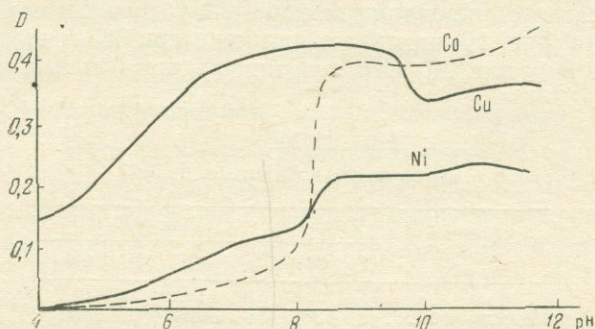


Рис. 18. Образование N,N'-рубеанатов металлов в зависимости от значения pH водного раствора

такие же, как и в случае рubeанатов. Интервал значений pH образования и спектры соответствующих соединений имеются на рис. 18 и 19.

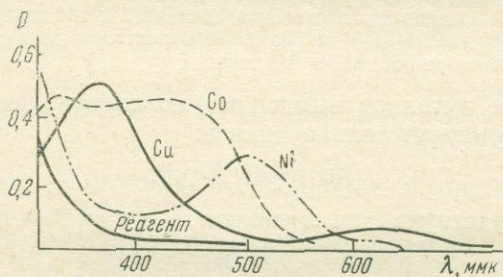


Рис. 19. Светопоглощение N,N'-рубеанатов металлов

Молярные коэффициенты погашения комплексов приведены в табл. 46.

Содержание элементов вычисляют по формулам на основании измерения оптической плотности растворов при 500, 430 и 365 мкм. Если присутствует один никель:

$$[Ni] \cdot 10^3 = 14,0 D_{500}$$

Молярные коэффициенты погашения
N,N'-бис-3-диметиламинопропилрубенаатов

Элемент	λ , ммк		
	365	430	500
Кобальт	14 000	14 500	6450
Никель	3140 (4700)	4070 (2640)	7150
Медь	15 000	4580	1970

Если присутствуют два элемента:

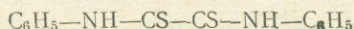
$$\begin{cases} [\text{Co}] \cdot 10^5 = 8,03 D_{430} - 2,63 D_{500}; \\ [\text{Ni}] \cdot 10^5 = 16,7 D_{500} - 7,25 D_{430}; \\ [\text{Ni}] \cdot 10^5 = 14,8 D_{500} - 1,95 D_{365}; \\ [\text{Cu}] \cdot 10^5 = 7,8 D_{365} - 3,10 D_{500}. \end{cases}$$

Если присутствуют три элемента:

$$\begin{cases} [\text{Co}] \cdot 10^5 = 10,6 D_{430} - 2,99 D_{365} - 1,95 D_{500}; \\ [\text{Ni}] \cdot 10^5 = 16,6 D_{500} - 7,50 D_{430} + 0,11 D_{365}; \\ [\text{Cu}] \cdot 10^5 = 9,03 D_{365} - 7,46 D_{430} - 3,37 D_{500}. \end{cases}$$

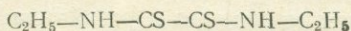
Был исследован ряд N,N-замещенных рубенаоводородных кислот как реагентов для фотометрического определения никеля.

Дифенилрубенаовая кислота [1287, 1290]

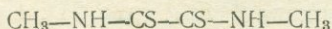


образует с никелем в щелочной среде осадок темно-фиолетового цвета, растворимый в пиридине с образованием растворов розового цвета. Оптическую плотность измеряют при 510 ммк. Окраска раствора устойчива во времени. Молярный коэффициент погашения 22000¹. Реакции мешают те же элементы, что и в случае рубенаоводородной кислоты.

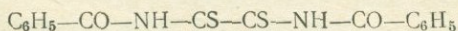
Диэтил- (I), диметил- (II) и дибензоилрубенаоводородные (III) кислоты [1289, 1291]



I



II



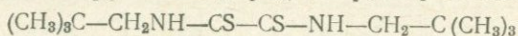
III

несколько более эффективны для определения никеля, чем дифенилрубенаоводородная кислота. Растворимость в воде соответ-

¹ Коэффициент вычислен авторами по результатам, полученным в работе [1287].

ствующих никелевых соединений ниже, чем соединений с дифенил- и с рубеановодородной кислотой. Чувствительность всех трех реагентов в присутствии пиридина одинакова и не превышает чувствительность дифенилпроизводного. Полосы максимального поглощения для диметил-, диэтил- и дибензилпроизводного находятся при 480, 490 и 510 *мк* соответственно.

N,N'-Диизоамилрубeановодородная [1288] кислота



образует окрашенное соединение с никелем. Молярный коэффициент погашения образующегося соединения при 510 *мк* равен 8000¹.

Меркаптокарбоновые кислоты

Меркаптоуксусная кислота $\text{HS}-\text{HC}_2-\text{COOH}$ образует с никелем комплексные соединения зеленого цвета (в кислой среде) и фиолетового цвета (в щелочной среде) [557]. Второе комплексное соединение, имеющее полосу максимального поглощения вблизи 510 *мк*, используется для определения никеля. Устойчивость комплекса никеля [652] невысока ($\lg \beta_2 = 9,50$).

Определению никеля меркаптоуксусной кислотой предшествует выделение его из смеси мешающих ионов (обычно в виде диметилдиоксимата), стабильная окраска получается при pH от 8 до 14.

К 20 *мл* раствора добавляют 10 *мл* 25%-ного раствора цитрата натрия и 25 *мл* смеси KCl и H_3BO_3 (14,9 г KCl и 12,4 г H_3BO_3 в 1 л), 10 *мл* 20%-ного раствора реагента, раствор NaOH до pH 11,5 и после разбавления до 100 *мл* измеряют светопоглощение на спектрофотометре.

Аналогом меркаптоуксусной кислоты является меркаптопропионовая кислота $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$, предложенная для определения никеля [522]. Спектр соединения с никелем имеет две полосы максимального поглощения: при 330 и при 410 *мк* (рис. 20). Первый максимум позволяет определять 0,5—10 *мкг/мл* никеля, второй—5—40 *мкг/мл*. Медь, свинец, марганец не мешают определению никеля, если их содержание не превышает 100, 50 и 50 *мкг* соответственно; трехвалентное железо мешает. Окраска растворов развивается мгновенно и устойчива в течение 5 час. Исследовано влияние кислотности раствора на устойчивость окраски соединения никеля [1236] (рис. 21). При pH 8,7—9,8 получается соединение, имеющее устойчивую окраску.

К раствору, содержащему не более 0,5 *мг/50 мл* никеля, добавляют 10 *мл* 1%-ного раствора β -меркаптопропионовой кислоты, разбавляют до 90 *мл* и устанавливают pH $9,1 \pm 0,5$. Затем раствор разбавляют до 100 *мл*, перемешивают его и измеряют светопоглощение при 330 или 410 *мк* относительно воды [891].

¹ Коэффициент вычислен из данных работы [1288].

Никель можно определять с помощью β -изотиоуреидопронионовой кислоты [1236]. Реагент гидролизуется, а продукт гидролиза — β -меркаптопропионовая кислота — реагирует с никелем. Метод быстрый и простой. Реакция может быть проведена в присутствии алюминия, цинка и пятикратного количества меди. Железо (III) и кобальт мешают реакции даже в малых количествах.

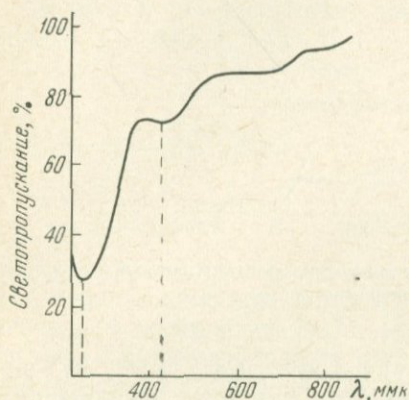


Рис. 20. Светопропускание меркаптопропионата никеля

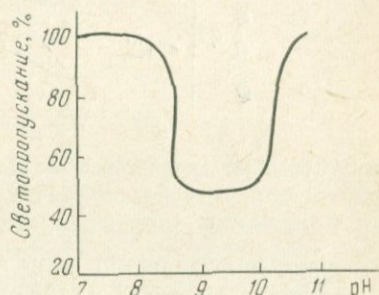


Рис. 21. Образование меркаптопропионата никеля в зависимости от значения рН водного раствора

Молярные коэффициенты поглощения¹ равны 8300 и 2000 при 330 и 410 мкм соответственно. Условия определения никеля сходны с указанными для предыдущего реагента.

Дитизон (дифенилтиокарбазон)

Ионы никеля в нейтральных средах образуют с дитизоном соединение MA_2 [1140], растворимое в органических растворителях с фиолетово-коричневой окраской. При избытке ионов никеля органический слой может окрашиваться в серый, а водный — в зеленый цвет [657]. При рН 6—8 дитизон реагирует с никелем с большой скоростью. Дитизон имеет собственное поглощение в области максимального поглощения дитизоната никеля (рис. 22), поэтому избыток его должен быть отмыт разбавленным раствором NH_4OH (при рН 10); раствор дитизоната никеля достаточно устойчив. Дитизонат никеля устойчив и к действию кислот, что дает возможность определять никель в присутствии ряда посторонних ионов, взаимодействующих в менее кислой среде.

Элементы, образующие более устойчивые комплексные соединения, можно отделить предварительной экстракцией дитизоном:

¹ Коэффициенты вычислены авторами из данных работы [1236].

при рН 4 [1301]. К таким элементам относятся серебро, ртуть, палладий, золото, медь, висмут. Ионы $\text{In}(\text{III})$ в 10-кратном количестве

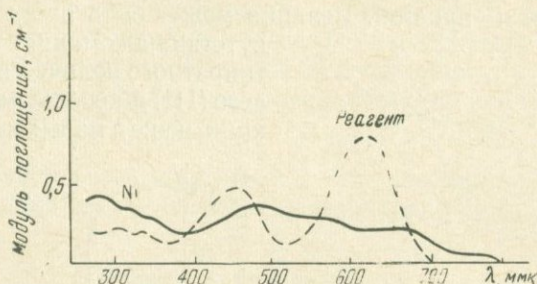


Рис. 22. Светопоглощение растворов дитизона и дитизоната никеля в хлороформе

не мешают определению никеля. Ионы Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+ экстрагируются вместе с никелем, но их дитизонаты разрушаются при действии кислот. Ионы Co^{2+} всегда мешают определению никеля; мешают S^{2-} и CN^- . Применяемая для маскирования ряда металлов винная кислота не мешает экстракции дитизоната никеля [638].

Ниже приводятся две методики спектрофотометрического определения никеля с удалением избытка дитизона и без удаления [121].

1. Раствор, содержащий никель, переносят в делительную воронку и нейтрализуют NH_4OH , а затем добавляют такое количество NH_4OH , чтобы его концентрация была 0,3 *N*. Добавляют при встряхивании раствор дитизона в CCl_4 ($6 \cdot 10^{-3} \text{M}$) до тех пор, пока водный слой не станет бесцветным. Объединенные органические экстракты разбавляют хлороформом до определенного объема и промывают порциями 0,5 *N* раствора NH_4OH по 3 мл (последняя порция должна быть бесцветной). Оптическую плотность экстракта измеряют при длине волны 665 м.м.к [1140].

2. Приблизительно 10 мл анализируемого раствора помещают в делительную воронку и доводят рН до 8. Прибавляют избыточное количество $6 \cdot 10^{-3} \text{M}$ раствора

Таблица 47

Молярные коэффициенты погашения дитизонатов никеля и чувствительность реакции

	λ , м.м.к		
	480	950	665
ϵ	27 000	10 300	8200
Чувствительность, в мкг/см ²	2	6	7

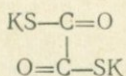
Примечание. Значение ϵ и чувствительность вычислены из данных работы [1140].

дитизона в CCl_4 и содержимое воронки встряхивают 30 сек. Удваивают объем органического растворителя добавлением раствора CCl_4 , устанавливают рН 6 и еще раз встряхивают 30 сек. Оптическую плотность экстракта измеряют при 620 мк. Погрешность определения $\pm 5\%$ [862].

Молярные коэффициенты погашения и чувствительность по Сенделу указаны в табл. 47.

Дитиооксалат калия

Дитиооксалат калия



применяется как реагент на никель [812] с 1909 г. Это соединение было использовано для определения малых количеств никеля в биологических материалах [647]. Реагент достаточно устойчив в растворах, с никелем образует соединение NiA_2 голубого цвета, при низких концентрациях никеля растворимое в воде. Для окрашенных растворов соблюдается закон Бера в интервале концентраций 0,1—1 мкг/мл [1296].

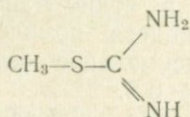
Реагент чувствителен, но не избирателен. Определению мешают Sb^{III} , Bi^{III} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} , Hg^+ , Ag^+ , Sn^{II} , Sn^{IV} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Zn^{2+} , Ce^{IV} , Au^{III} , Tl^{III} , Ti^{III} , UO_2^{2+} и VO^{2+} .

Максимум поглощения окрашенных растворов комплекса никеля находится при 500 мк [946]. Окрашенное соединение образуется в широком интервале кислотности от рН 7 до 0,1 N HCl. Предельное разбавление 1 : 250 000 000.

Дитиооксалат используется также для определения никеля в виде комплексной соли тиооксалата никеля и трифенилметиларсония $(\text{Ph}_3\text{MeAs})_2\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2\text{O}_2)_2$. Эта комплексная соль экстрагируется при рН водного раствора 4,0—5,0 смесью метилфенилкетона и хлороформа (55 : 45). Экстракт окрашен в красный цвет ($\lambda_{\text{макс}} = 505$ мк). Определению не мешают Sb^{III} , Bi^{III} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Pd^{2+} , Pt^{IV} , Zn^{2+} , Ce^{IV} , Au^{III} , Tl^+ , Ti^{IV} и VO^{2+} [529].

S-замещенные тиомочевины

Никель можно обнаружить действием на его соли сульфатом S-метилмочевины (метилмеркаптид) [1150]



При взаимодействии получается окрашенное в оранжевый цвет (рис. 23) малорастворимое в воде соединение, которое дает в воде очень устойчивую суспензию. Для окрашенных растворов соблю-

дается закон Бера в интервале концентраций 1,0—7,0 мкг/мл . Область рН образования соединения зависит от избытка реагента.

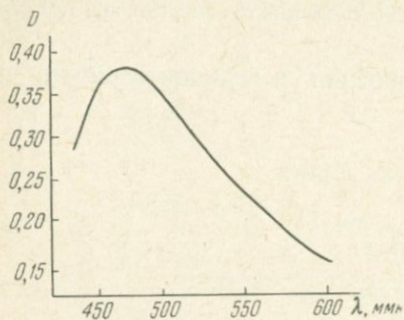


Рис. 23. Светопоглощение S-метил-меркаптидата никеля

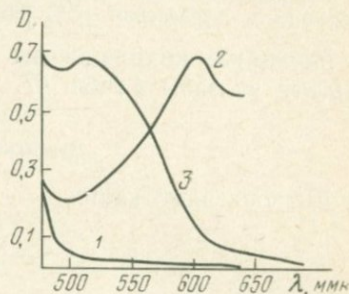
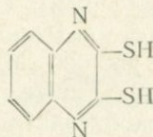


Рис. 24. Светопоглощение хиноксаминдитиола (1) и его комплексов с никелем (2) и кобальтом (3)

При 180-кратном избытке эта область составляет 8,75—9,70, а при 40-кратном 9,14—9,51 [1148, 1149]. Чувствительность метода 0,45 мкг/мл . Реагент не избирателен; особенно сильно мешает кобальт.

Хиноксаминдитиол



Этот реагент синтезирован сравнительно недавно [983]. Первая работа по определению никеля появилась в 1958 г. [1129]. Хиноксаминдитиол оказался очень чувствительным реагентом на никель, но как все серусодержащие реагенты — малоизбирателен. Определению никеля мешает кобальт. Возможно совместное качественное [560] и количественное [519] спектрофотометрическое определение этих двух элементов. Кобальт образует с реагентом комплексное соединение красного цвета ($\lambda_{\text{макс}} = 510 \text{ мкм}$), а никель — синего ($\lambda_{\text{макс}} = 656 \text{ мкм}$) (рис. 24).

Реакция выполняется в водно-этанольной среде (80—95%-ной), поскольку образующиеся комплексные соединения мало растворимы в воде. Максимальное светопоглощение растворов наблюдается при рН $3,0 \pm 0,5$.

Для окрашенных растворов соблюдается закон Бера в интервале концентраций 0,2—1,4 мкг/мл Co и 0,5—3,0 мкг/мл Ni. Состав образующихся соединений отвечает формулам NiA_2 и CoA_2 .

Молярные коэффициенты погашения и чувствительность по Сенделу указаны в табл. 48.

Таблица 48

Молярные коэффициенты погашения и чувствительность реакции с хиноксаминдитиолом на никель и кобальт

	λ , мкм	
	510	658
$\epsilon_{\text{кобальта}}$	36400	1240
$\epsilon_{\text{никеля}}$	5520	17500
Чувствительность для Co^{2+} (в мкг/см^2)	1,7	—
Чувствительность для Ni^{2+} (в мкг/см^2)	—	3,4

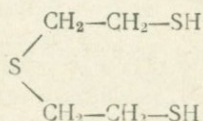
Для совместного определения никеля и кобальта берут раствор с их суммарным содержанием 5—14 мкг (в расчете на конечный объем 25 мл). Железо удаляют экстракцией его в виде ацетилацетоната хлороформом при pH 1,5 (5 мл ацетилацетона + 5 мл CHCl_3). Кислая среда создается добавлением в делительную воронку 4 мл 0,5 N HCl . Экстракт отделяют, затем добавляют к водному раствору 5 мл 0,5 N NaOH (pH ~ 2,5) и новой порцией смеси ацетилацетона и хлороформа удаляют медь и оставшееся железо; pH водного раствора доводят до 3,0 \pm 0,5 по 2,4-динитрофенолу, затем добавляют раствор реагента и разбавляют до объема 25 мл . Оптическую плотность измеряют при 510 и 656 мкм .

Содержания никеля и кобальта вычисляют по формулам:

$$617 [\text{Co}] + 94 [\text{Ni}] = D_{510};$$

$$21 [\text{Co}] + 298 [\text{Ni}] = D_{656}.$$

2,2-Тиобисэтантиол [1134]



Хлороформный раствор этого реагента экстрагирует комплексное соединение никеля NiA_2 из аммиачной среды при pH 10—11, экстракт окрашен в красный цвет. Оптическую плотность экстракта измеряют при 520 мкм ; соединение в хлороформе устойчиво 2—3 недели. Медь, кобальт, палладий мешают определению.

Раствор, содержащий никель, помещают в делительную воронку емкостью 50—100 мл , добавляют NH_4OH до pH 10—11 и затем прибавляют 5—10 мл 0,2 M раствора реагента в CHCl_3 . Встряхивают содержимое воронки несколько минут и отделяют экстракт. Экстрагирование повторяют трижды в указанных условиях и затем проводят еще одну экстракцию чистым хлороформом (5—10 мл). Объединяют все экстракты и доводят общий объем до 50 мл хлороформом. Светопоглощение измеряют при 520 мкм относительно чистого хлороформа.

Молярный коэффициент погашения равен 1200¹. Чувствительность 0,8 мкг/см².

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ В ВИДЕ ПИРИДИНРОДАНИДА

Реакция ионов двухвалентных металлов с роданид-ионами и пиридином (Py) была открыта в 1922 г. Спакю [1176]. Ионы никеля образуют в присутствии этих двух реагентов малорастворимый в воде осадок, $NiPy_2(SCN)_2$, используемый для его гравиметрического определения [1178]. Этот осадок растворим в хлороформе. Спектр представлен на рис. 25.

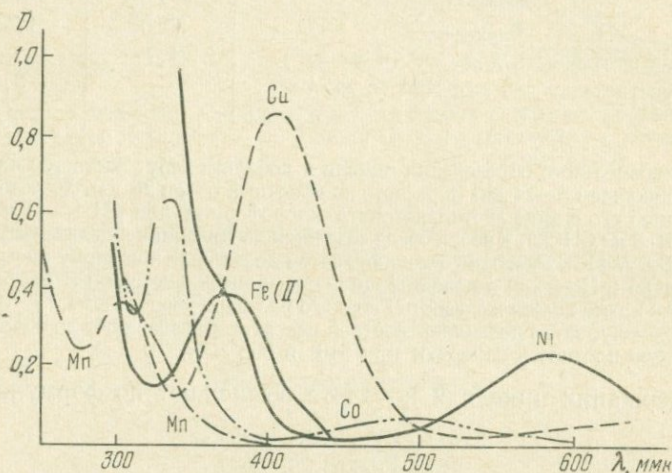


Рис. 25. Светопоглощение пиридинроданидов металлов в хлороформе

Это свойство пиридинтиоцианатов было использовано для определения металлов [794].

К 100 мл водного раствора, содержащего 20—60 мг Ni, добавляют раствор реагента, содержащий 8 мл пиридина, 8 мл 10%-ного раствора KSCN и доводят рН до 5—7 добавлением едкого натра. Затем экстрагируют соединение никеля тремя порциями хлороформа по 10 мл каждая, переводят экстракты в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют до объема 40 мл хлороформом.

Если экстракт не прозрачен, то для его просветления добавляют 1 мл ацетона и доводят до метки чистым хлороформом. Оптическую плотность измеряют при 360 мкм относительно чистого хлороформа.

Для экстрактов пиридинтиоцианата никеля в хлороформе соблюдается закон Бера. Молярные коэффициенты погашения² равны 24,5 и 11,1 при 360 и 580 мкм соответственно. Чувствительность по Сенделу равна 0,24 и 0,54 мг/мл при этих же длинах волн.

¹ Молярный коэффициент погашения вычислен из данных работы Сегалла [1134].

² Коэффициенты вычислены из данных, приведенных в работе [794].

Рекомендуется брать растворы, содержащие 50—170 мг никеля. Кроме того, возможно [431] совместное спектрофотометрическое определение Cu, Ni, Co, Fe, Mn. Оптическую плотность экстрактов измеряют в этом случае при 450, 360, 335, 375, 300 мкм.

Для определения никеля используют 2-бензотиазолилгидразоны 2-бензотиазолкарбоксальдегида и 2-нафтотиазол-2-карбоксальдегида [1237]. С обоими реагентами ионы никеля дают оранжевые комплексные соединения в водно-диоксановых средах. $\lambda_{\text{макс}} = 468$ и 474 мкм соответственно.

Приводятся чрезвычайно высокие значения молярных коэффициентов погашения этих соединений: для первого $\epsilon = 60240$, для второго — $\epsilon = 63950$.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЗОСОЕДИНЕНИЙ И ДРУГИХ РЕАГЕНТОВ

Органические реагенты, содержащие азогруппу

В связи с развитием методов комплексонометрического титрования никеля изучен ряд азосоединений как индикаторов и как реагентов для его спектрофотометрического определения.

К этой группе следует отнести пиридилазонафтол (PAN). Реагент очень чувствителен на ионы никеля и пригоден для определения его малых количеств ($\epsilon = 50\,000$, $\lambda_{\text{макс}} = 570$ мкм [605, 1142]). Соединение никеля легко экстрагируется хлороформом, четыреххлористым углеродом, бензолом при pH 4—10; хлороформные экстракты имеют полосы максимального поглощения при 530 и 570 мкм (рис. 26). Образующееся соединение NiA_2 довольно устойчиво. В слабкокислой среде при pH 4 только ионы меди, железа и кобальта мешают определению никеля. Но медь легко маскируется тиосульфатом, железо — пирофосфатом. Если присутствует кобальт, то его количество может быть учтено, так как максимум светопоглощения соединения кобальта находится при 630 мкм. Для определения никеля в присутствии кобальта сначала измеряют оптическую плотность при 630 мкм, а затем при 570 мкм (сумма Ni + Co); после вычитания оптической плотности, отвечающей содержанию кобальта, вычисляют количество никеля. Ионы кадмия, цинка, марганца и хрома образуют соединения только в слабощелочной среде (pH 3).

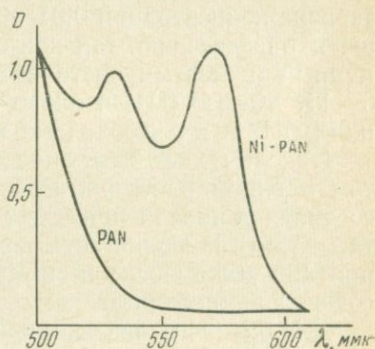


Рис. 26. Светопоглощение пиридилазонафтола (PAN) и его комплекса с никелем в хлороформе

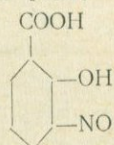
Титруют 10 мл аммиачного испытуемого раствора 0,02%-ным раствором мурексиды до появления оранжево-желтого окрашивания и сравнивают окраску с серией стандартов, которые готовят следующим образом: в 10 пробирок с плоским дном и притертыми стеклянными пробками вносят по 10 мл стандартного раствора соли никеля с содержанием в 1 мл соответственно 0,5; 1,0; 1,5... 5 мкг Ni. Затем в каждую пробирку прибавляют по 1 мл 0,5%-ного раствора NH₄OH и перемешивают содержимое пробирки. Прибавляют в каждую пробирку от 1 до 10 мл 0,2%-ного водного раствора мурексиды и снова перемешивают.

Обнаруживаемый минимум 0,2 мкг/мл. Определению мешают железо (II и III), кобальт, свинец и марганец, если присутствуют в больших количествах. Соли цинка и магния мешают даже при малых концентрациях.

Никель может быть определен формальдоксимом [281], который образуется в растворе при взаимодействии формальдегида и гидроксилamina.

К 10 мл сернистого раствора, содержащего 0,1—4 мг Ni, добавляют одну каплю реагента (смесь 3,75 мл 40%-ного формалина, 3,5 мл гидроксилamina и 3,75 мл воды; нагревают до кипения) в присутствии 0,4—1,0 N NaOH. Измеряют оптическую плотность зелено-желтых растворов.

Для фотометрического определения никеля используется также нитрозосалициловая кислота [594]



Никель образует с этим реагентом окрашенное в красный цвет растворимое в воде соединение с максимумом светопоглощения при 500 мкм (обычно оптическую плотность этого соединения измеряют при 520 мкм, так как при этом не мешает избыток реагента). Окраска растворов стабильна при pH от 5,0 до 5,8 в течение недели.

Многие катионы мешают определению никеля, также образуя окрашенные комплексы. Кобальт мешает, если его количества превышают 1 мг; медь следует удалять или, измерив поглощение раствора, получающегося в кислой среде (pH 4), затем вычитать его из суммарной оптической плотности раствора меди и никеля при pH 5,0—5,8.

Определению не мешают Ag⁺, Ca²⁺, MnO₄⁻, K⁺, Na⁺, Cr₂O₇²⁻, Al³⁺, Cd²⁺, Cl⁻, NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, Hg²⁺, Mg²⁺, C₂O₄²⁻ и PO₄³⁻. Для растворов комплекса никеля соблюдается закон Бера в интервале концентраций 2—0,13 мг/100 мл.

Ионы никеля образуют с оксамидом [905] NH₂COCONH₂ в щелочной среде окрашенное в желтый цвет соединение. Интенсивность окраски увеличивается с прибавлением этанола или эфира. Реакции мешают катионы, образующие в щелочной среде окрашенные гидроксиды. Возможно фотометрическое определение никеля в виде соединения с оксамидом. Имеется работа по фотометрированию комплексоната никеля [1003].

Определение никеля неорганическими реагентами

Никель в растворах его чистых солей определяют спектрофотометрически (по зеленой окраске). При высокой концентрации никеля рекомендуется работать с раствором перхлората никеля [450], определяя его методом дифференциальной спектрофотометрии [761, 863]. В анализируемом материале может содержаться 98—100% никеля (спектрографический и электролитический никель). Точность результатов $\pm 0,05\%$.

Перхлорат никеля имеет два отчетливых максимума поглощения при 395 и 720 мкм (рис. 27). В области коротковолнового максимума определению мешает ион хромата, но не мешают медь и кобальт.

Кроме перхлората может быть также использован сульфат никеля, характеризующийся такими же полосами максимального поглощения.

Метод анализа смесей никеля и кобальта основан на том, что максимальное поглощение сульфата кобальта лежит при 510 мкм, а никеля— 395 и 720 мкм [1175].

Никель можно определять и в виде хлорида [1143], спектр раствора которого [383] аналогичен спектрам сульфата или перхлората никеля. При концентрации хлорида > 3 М спектр раствора меняется. Определению никеля в виде сульфата и хлорида мешают хлорид аммония, борная кислота, сульфат натрия [1192].

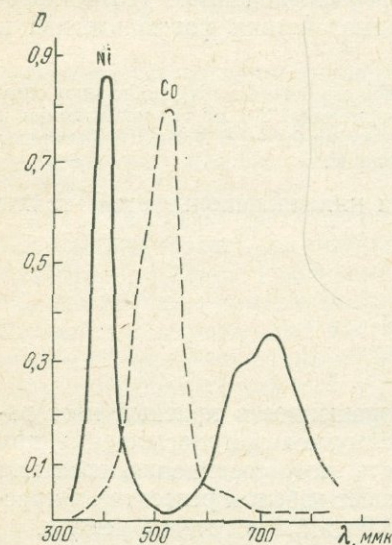


Рис. 27. Светопоглощение перхлоратов никеля и кобальта

Довольно широко применяется метод фотометрического определения никеля при помощи аммиака [432, 702, 945].

Окрашенный комплекс $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ был предложен для определения никеля в сталях и рудах [432]. Оптимальные концентрации никеля 200—2000 мг/мл. Однако с изменением концентрации аммиака изменяются интенсивность и характер окраски растворов. Сравнительно постоянна оптическая плотность растворов при 2,5 N NH_4OH (фиолетовый цвет) и 1,5 N NH_4OH (голубой цвет). Ионы, образующие окрашенные аммиакаты, мешают определению. Измерения на спектрофотометре проводят при длине волны 582 мкм [944]. Этот метод применяется для определения никеля в стали [432].

Окраска растворов аммиаката никеля устойчива до 4 недель [945].

Содержание NiO в стекле определяют непосредственно по поглощению света этим стеклом [570].

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Для определения никеля применяют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты. Оптическую плотность растворов никеля измеряют при $\lambda = 1000$ мкм [495]. Соединения большинства металлов с комплексом III не поглощают лучистой энергии в этой области. Таким образом, никель можно определять в присутствии алюминия, бериллия, кальция, кадмия, хрома, железа (III), ртути, марганца, свинца, стронция, тория и циркония. Только кобальт, медь и железо (II) мешают определению (их отделяют хроматографически на амберлите IRA-400).

Если из примесей присутствует один только кобальт, то его можно маскировать нитрозо-R-солью. Кроме того, определению мешают церий, висмут, серебро, барий и ванадий.

При отсутствии мешающих металлов ошибка метода составляет $\pm 0,06$ мг. Минимально определяемое количество никеля равно 2 мг.

Определение никеля по инфракрасному спектру его соединения с антралиловой кислотой производят при 9,35 мк [996]. Этот метод удобен для анализа бинарных смесей никеля с медью, цинком, кобальтом, кадмием, железом, марганцем или ртутью, так как антралилату каждого элемента присуща своя полоса поглощения в инфракрасной области спектра.

Ионы никеля и одного из названных элементов осаждают антралилатом натрия; отфильтрованные осадки высушивают и измеряют поглощение в ячейке из бромида калия. Ошибка определения не превышает 2—5%.

Глава VII

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ

Ионы никеля восстанавливаются в водных растворах на капельном ртутном электроде на фоне солей щелочных металлов, а также в растворах его комплексных соединений — аммиаатов, роданидов, пиридинатов и др.

Потенциал полуволны для ионов гексагидрата никеля $E_{1/2} = -1,1$ в (насыщ. KCl). При этом наблюдается хорошо выраженный диффузионный ток, величина которого пропорциональна концентрации никеля в присутствии желатины, метилового красного или других поверхностно активных веществ, добавляемых для подавления максимума на полярограммах.

Гидратированные ионы никеля восстанавливаются необратимо. Хотя полярографическому поведению никеля посвящено большое число работ [175, 1184], однако эти методы редко используются для качественного обнаружения никеля, но имеют большое значение для его количественного определения.

Ионы никеля дают хорошо выраженную волну в присутствии аммиака. В качестве поверхностно активных веществ применяют агар-агар, столярный клей, желатину и др. При этом потенциал полуволны слегка зависит от концентрации аммиака (табл. 49).

Таблица 49

Значение $E_{1/2}$ в аммиачных растворах [1184]

Концентрация веществ	$E_{1/2}$, в
Аммиак 1N Хлорид аммония 1N (Na_2SO_3 + желатина)	-1,135
Аммиак 0,1N Хлорид аммония 0,2N (0,005 M CaCl_2 ; 0,01%-ный агар-агар; Na_2SO_3)	-0,90

Аммиачный фон удобен для совместного определения никеля и цинка [239]. В отсутствие аммиака $E_{i/2}^{Zn} = 1,002$ в, $E_{i/2}^{Ni} = 1,0$ в. Однако такое определение возможно в присутствии аммиака, если содержание обоих элементов приблизительно одинаково [175].

На фоне аммиака также разделяются полярографические волны никеля и кобальта, поэтому никель можно определять в присутствии последнего [164].

Было изучено влияние различных добавок на высоту волны никеля в аммиачной среде [193]. На фоне 0,1 *N* ацетата аммония, к которому добавлены аммиак (рН 8,5—9,5) и метиловый фиолетовый, можно получать хорошие раздельные волны никеля и цинка.

Волна никеля в концентрированных растворах хлоридов сдвигается к более положительным значениям потенциалов полуволн, что указывает на образование комплексного хлорида [1026].

Если раствор содержит пиридин и хлорид пиридиния, то никель можно определять в присутствии больших количеств кобальта, так как потенциалы полуволн этих элементов различаются на 0,3 в ($E_{i/2}^{Ni} = -0,8$ в; $E_{i/2}^{Co} = -1,11$ в) Можно определять никель в продуктах кобальтового производства [268]. Пиридин, содержащий раствор нитрата бария, применялся как фон для определения никеля в чугунах и сталях [848]. На фоне пиридина, хлорида и роданида калия ионы никеля дают хорошо выраженную волну [277].

В 1 *N* растворе KCN потенциал полуволны никеля равен $-1,44$ в. С увеличением концентрации KCN потенциал полуволны сдвигается к более положительным значениям [78, 773]. Цианидный фон удобно использовать при определении никеля в присутствии меди и цинка, так как последние не дают волны восстановления.

Определение малых количеств никеля в растворах, содержащих большое количество меди, рекомендуется производить на фоне 1 *N* KCl + 1 *N* NaOH, при добавлении Na_2SO_3 и желатины [956].

На фоне роданида калия полярограмма для никеля имеет сложный характер [1218]. При низких концентрациях роданид-ионов (0,02—0,01 *M*) на полярограмме появляется вторая волна. Значение $E_{i/2}$ для первой волны наиболее положительно в 0,2 *M* раствора KSCN и становится более отрицательным с увеличением и с уменьшением концентрации KSCN. На фоне KSCN + KNO_3 с общей концентрацией электролитов 2*M* при добавлении 0,005%-ного раствора желатины получают такие же результаты, как и на фоне KSCN + KCl.

Хорошо выраженная волна для никеля получается на фоне раствора 0,1 *N* ацетата аммония + 0,025 *N* KSCN; на этом фоне можно определять никель в присутствии примерно равных количеств цинка и кобальта. Этот фон использовался для определения никеля в растительном материале [1195].

Роданидный комплекс никеля восстанавливается необратимо [588].

При сочетании роданидного (0,1 М KSCN) и тартратного (0,04 М) фона никель может быть определен в присутствии железа [830], например в ферритах.

В 1 N растворе оксалата и в 1 N растворе тартрата в отсутствие роданида ионы никеля не восстанавливаются, но при одновременном присутствии аммиака появляется четкая волна, которую можно использовать [837] для определения никеля в растворах, содержащих марганец.

На фоне сульфосалициловой кислоты с добавкой аммиака ($\text{NH}_4\text{OH} + 1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$) или пиридина (0,5 М Py и 1 М NH_4Cl) легко определяется никель в присутствии железа [1036]. Потенциалы полуволн приведены в табл. 50.

Т а б л и ц а 50

Потенциалы полуволн (в) для никеля и железа

Среда	Железо	Никель
Аммиачная	-0,6	-1,0
Пиридин	-0,2	-0,8

До 0,05 мкг/мл никеля в присутствии 100-кратных количеств меди и 400-кратных количеств кобальта можно определить методом дифференциальной полярографии [72]. Был предложен осциллографический вариант этого метода [137].

Каталитические волны при восстановлении на ртутном капельном электроде некоторых органических веществ в присутствии ионов никеля [490—500] или кобальта использованы для полярографического определения малых количеств никеля [317].

Микроконцентрации никеля (до 10^{-7} М) определяют с накоплением на ртутной капле. Сущность метода описана в обзорах Стромберга [305], Кублика [874], Неба [997], Синяковой [294].

Впервые Кемуля [829] получил анодные зубцы никеля на фоне 0,01 N KCl методом амальгамной полярографии с накоплением на ртутной капле. Впоследствии такие зубцы были получены на фоне 0,1 М KSCN [110].

В последние годы опубликованы работы по полярографическому определению никеля в ряде биологических объектов: в растениях [1213], маргарине [337], кормах [520, 1165].

Определение никеля в сталях. Никель в сталях и сплавах определяют [1062] в растворе, содержащем хлорид пиридиния и хлорид аммония. Потенциал полуволны для никеля равен — 0,5 в.

0,1 г стали помещают в коническую колбу емкостью 100 мл и кипятят сначала с 5 мл HNO_3 (1 : 1) и затем с 5 мл HCl (1 : 1). После растворения стали раствор выпаривают досуха. Остаток растворяют в 5 мл HCl (уд. в. 1,19), прибавляют

0,25 г сернистого гидразина и снова выпаривают. К остатку приливают 3 мл HCl (1 : 1), 50 мл воды, раствор нагревают и, не охлаждая, переливают в мерную колбу емкостью 100 мл. К раствору добавляют 5 мл пиридина, 3 г хлорида аммония, 5 мл 1%-ного раствора желатинны, доводят объем до метки водой и тщательно перемешивают; часть раствора отфильтровывают, помещают в электролизер и полярографируют.

Содержание никеля находят методом добавок или сравнением с нормальными стали или сплава. Продолжительность определения 45—50 мин.

Известны методы определения никеля в ферритах [830], в твердых магнитных сплавах [589], в жаропрочных сталях [1146].

Определение никеля в металлической меди [295, 1213]. Медь растворяют в азотной кислоте и большую часть меди выделяют электролизом. В растворе после электролиза определяют никель.

Раствор после отделения меди переводят в стакан, выпаривают до появления паров H_2SO_4 и сухой остаток слегка прокаливают. К остатку приливают 4—5 мл HCl (1 : 3) и нагревают его до растворения солей. После этого к раствору приливают 25 мл воды, переносят его в мерную колбу емкостью 50 мл, нейтрализуют концентрированным NH_4OH по индикатору, приливают еще 5 мл NH_4OH и доводят объем до метки водой. Полученный раствор тщательно перемешивают. Отбирают 20 мл раствора, прибавляют 0,5—0,7 г сульфата натрия, 5 капель 1%-ного клея, перемешивают и полярографируют.

Имеются работы по определению никеля в черновой меди [787] и ее сплавах [95].

Определение никеля в металлическом кобальте и его солях [903]. Анализируемый материал растворяют в азотной кислоте, соли переводят в хлориды и полярографируют на фоне хлорида пиридиния, не отделяя кобальт. Преимуществом метода является его быстрота [268].

К остатку хлоридов приливают 30—50 мл воды, переносят в мерную колбу емкостью 200 мл, доводят объем до метки водой и хорошо перемешивают. Отбирают пипеткой 25 мл раствора в мерную колбу емкостью 50 мл, прибавляют 2 мл точно разбавленной (1 : 1) HCl, 2,5 мл пиридина, 2,5 мл 0,2%-ного раствора желатинны, доводят объем до метки водой, перемешивают. 20 мл раствора отфильтровывают через сухой фильтр, помещают в электролизер и после пропускания течение 15—20 мин. водорода полярографируют.

Опубликован ряд работ по полярографическому определению никеля в уране [783, 1099], золоте [1043], кремнии [1042], цирконии [427, 1215] и его сплавах [385, 427], а также в легких сплавах на основе алюминия [640], в магнии [219], в электролитических ваннах [579], сточных водах [1052] и других промышленных отходах.

Определение никеля в горных породах, почвах, животных и растительных организмах. Метод определения никеля в указанных объектах, разработанный Малюгой [198, 199], основан на его отделении от железа, титана, алюминия, марганца и других металлов рubeановодородной кислотой в присутствии лимонной кислоты с

последующим полярографированием на фоне 0,02 N NH_4Cl , 0,1 N NH_4OH и 0,005 N CaCl_2 . Обычно одновременно определяют медь, кадмий, цинк, кобальт. Кобальт мешает определению цинка, поэтому вводят еще операцию отделения кобальта 1-нитрозо-2-нафтолом.

Породу или почву сплавляют с Na_2CO_3 , продукты органического происхождения (растения, животные ткани) озоляют в муфеле при температуре не выше 900°C , золу растворяют в HNO_3 или HCl [295].

Солянокислый раствор после отделения кремнекислоты переносят в стакан емкостью 300 мл, прибавляют 5 мл 10%-ного раствора лимонной кислоты и NH_4OH до слабощелочной реакции. Затем приливают 5 мл 0,5%-ного раствора рубеоноводородной кислоты и оставляют стоять до выпадения осадка. Выпавший хлопьевидный осадок рубеоанатов металлов (меди, кадмия, никеля, кобальта) отфильтровывают через плотный фильтр и промывают 1%-ным раствором NH_4Cl .

Фильтр переносят вместе с осадком в маленькую кварцевую чашку, слегка подсушивают и сжигают на плитке. К сухому охлажденному осадку приливают 2 мл HNO_3 (уд. в. 1,40), 2 мл H_2SO_4 (1 : 1) и нагревают до выделения паров H_2SO_4 . После этого чашку с сухим остатком помещают в муфель и прокалывают при 450°C .

По охлаждении остаток растворяют в 2 мл HCl (1 : 1) и раствор выпаривают досуха. В чашку приливают 2—3 мл воды, переносят раствор в стакан емкостью 50 мл и добавляют 5 мл 80%-ного раствора уксусной кислоты, 0,5 мл 30%-ного раствора 1-нитрозо-2-нафтола и разбавляют раствор до 10 мл. Затем стакан покрывают часовым стеклом и раствор нагревают 1 час на водяной бане при 80°C .

По охлаждении приливают 1 мл 12%-ной HCl для растворения соединений никеля (и других металлов), которые могли выпасть в осадок. Осадок отфильтровывают через беззольный фильтр, который затем промывают 2 раза раствором HCl указанной концентрации и 3—4 раза горячей водой. Фильтрат упаривают до небольшого объема, приливают 2,5 мл H_2SO_4 (уд. в. 1,84), упаривают до появления паров H_2SO_4 и разлагают оставшиеся органические соединения несколькими каплями HNO_3 .

Осадок вместе с фильтром помещают в тигель, подсушивают на плитке и затем прокалывают в муфельной печи. Тигель охлаждают, растворяют содержимое в 2,5 мл HCl и раствор выпаривают досуха.

К сухому остатку после охлаждения приливают 5—7 мл воды и кипятят до растворения солей. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, нейтрализуют концентрированным NH_4OH (по конго красному) и прибавляют 2,5 мл NH_4OH . Раствор охлаждают, доводят объем до метки водой, тщательно перемешивают и полярографируют.

Глава VIII

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ

1. СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ХИМИКО-СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Эмиссионный спектр никеля состоит из большого числа линий в ультрафиолетовой и видимой областях [834]. Никель — тугоплавкий металл, поэтому для полного его испарения из объекта требуется несколько минут.

Качественное обнаружение никеля производят по линиям 3414,7; 3101,5; 3050,8 Å, которые появляются в дуговом спектре при содержании около $10^{-3}\%$ Ni. За линию никеля 3414,7 Å могут быть приняты близкие линии других элементов при повышенном их содержании: 3415,5; 3413,1 Å (железо); 3414,7 Å (кобальт); 3414,6 Å ($\sim 1\%$ циркония).

Обнаружению никеля по линии 3050,8 Å мешают: $\sim 0,1\%$ ванадия (3050,89 и 3050,5 Å); $\sim 10\%$ церия (3050,58 Å); $\sim 1\%$ кобальта (3050,93 Å); $\sim 10\%$ тантала (3050,10 Å); $\sim 10\%$ алюминия (3050,08 Å); $\sim 10\%$ тория (3050,99 Å).

Количественное определение никеля производится по тем же линиям, что и качественное. В интервале концентраций 10^{-3} — $10^{-1}\%$ при определении никеля по линии 3114,6 Å наблюдается прямолинейная зависимость между логарифмом концентрации и величиной относительного почернения. Повышенные концентрации никеля (0,5—2,0%) в некоторых объектах рекомендуется определять [138a] по линии 2992,5 Å. Порядок появления линий никеля описан в работе [186].

При определении никеля в однотипных железных рудах используют аналитические пары Ni 3414,66 — Fe 3417 или 3415 Å.

Обзор количественных методов определения никеля до 1956 г. в геологических объектах приведен в монографии Катченкова [138] и работе Ициксона [127]. Позже было опубликовано также большое число работ по определению никеля в рудах [116, 117, 1164], минералах и силикатах [228, 941, 1244].

Ряд работ посвящен определению никеля в следующих объектах.

Объект	Литература	Объект	Литература
Сталь и чугуны	[12, 52, 99, 272, 628, 1108]	Арсенид галлия	[1016]
Металлические пленки	[164]	Металлический таллий	[373]
Чистый металлический магний	[90]	Германий и двуокись германия	[61]
Магниево-сплав	[41, 176]	Металлический свинец	[133]
Высокоочищенный бериллий	[898]	Металлическое олово	[374, 375, 1156]
Окись бериллия	[982]	Металлическая сурьма	[368]
Окись алюминия	[1021]	Металлический висмут [166, 675]	[75]
Железная губка	[1171]	Металлический селен	[75]
Металлический кобальт	[209, 322]	Нептуний	[1274]
Сплавы кобальта	[92, 1101]	Серебро	[902]
Металлическая медь	[1272]	Золото	[88, 1302]
Сплавы на основе меди	[285, 751, 950]	Платина и палладий	[87]
Окись меди	[91]	Иридий и родий	[181]
Цинковые электроды	[111]	Кремний	[60, 114, 115, 212, 1241]
Сульфид цинка	[140]	Соединения кремния	[60, 204]
Кадмий и его соединения	[379]	Сера	[286]
Металлический титан	[55]	Мышьак	[939]
Двуокись титана	[119]	Катодный графит	[1259]
Металлические цирконий и гафний	[108]	Вода	[30, 104, 143, 145]
Двуокись тория	[992]	Биологические материалы	[126 374, 885, 1197]
Металлический ванадий	[536]	Топливо	[206a]
Металлический хром	[747]	Полимеры	[223]
Металлический молибден [11, 382]	[318]	Зола	[1111]
Молибдат аммония	[318]	Переокись водорода	[275]
Металлический вольфрам [211, 382, 875]	[89]	Нитраты и хлориды щелочных металлов высокой чистоты	[587]
Трехокись вольфрама	[89]		
Металлический индий	[525, 616, 766, 776]		

2. РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД

Этим методом определяют как высокие концентрации (до 14%), так и следовые количества (до $10^{-6}\%$) никеля. Метод описан в работах Мокнеса [987], Кордови [574], Лосева с сотр. [187], Момотки [972] и Ведерполя [1261].

Этот метод дает более высокую воспроизводимость по сравнению со спектральным методом и удобен тем, что анализируемый материал сохраняется. Ошибки в случае больших количеств никеля могут достигать нескольких процентов. Но в большинстве случаев

они не превышают 1%. Возможен анализ как твердых, так и жидких образцов. Простота рентгеновских спектров и самое главное быстрота выполнения позволяют широко применять этот метод для экспресс-анализов.

Этим методом успешно определяют никель в сталях [844, 933, 953, 973, 1144, 1152], в геохимических объектах [1261], в сплавах [503, 693, 760, 1216], в железо-никелевых пленках [1242], в чистом металлическом бериллии [532, 1137], в ваннах для гальванических покрытий [463], в нефти и продуктах ее крекинга [620, 731, 1095, 1147] и других объектах [1131, 1234].

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИЕЙ

Этот метод опубликован в 1955 г. [1254]. Для никеля наиболее чувствительной является полоса поглощения 2320,0 Å; она была рекомендована для анализа [408].

Чувствительность метода с использованием в качестве источника излучения лампы, наполненной гелием, составляет 0,2 мкг/г Ni [699]. В другой работе указана чувствительность 0,13 мкг/г [407]. Чувствительность метода с лампой, наполненной аргоном, равна 0,40 мкг/л [840]. Метод с успехом применялся при определении Ni в биологических объектах [1279], сельскохозяйственных продуктах [406], железе и стали [840].

Глава IX

ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ РАДИОАКТИВАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Радиоактивационный метод был предложен в 1936 г. [752]. Сущность метода описана в ряде обзоров [112, 388, 488, 947, 1040, 1166].

Этим методом никель может быть определен в виде ряда изотопов. Облучение, как правило, производят тепловыми нейтронами, Колеман [567] предлагает использовать нейтроны с энергией 14 Мэв. При этом возможны реакции: $\text{Ni}^{61} (n, p) \rightarrow \text{Co}^{61}$ ($T_{1/2} = 99$ мин.); $\text{Ni}^{58} (n, 2n) \rightarrow \text{Ni}^{57}$ ($T_{1/2} = 36$ час.). При использовании первой реакции чувствительность метода составляет 10 мке, второй — 0,3 мкг Ni. Другие элементы не мешают определению никеля.

При определении никеля используется ядерная реакция $\text{Ni}^{64} (n, \gamma) \rightarrow \text{Ni}^{65}$ ($T_{1/2} = 2,56$ часа). Теоретически можно определять $6 \cdot 10^{-7}$ г Ni при облучении потоком $0,5 \cdot 10^{12}$ нейтр/см²/сек и продолжительности 3 часа [224]. Но из-за потерь во время выделения радио химически чистого никеля и за счет распада этого короткоживущего изотопа чувствительность практически равна $5 \cdot 10^{-5}$ г. При определении никеля в соединениях лития (1 г) чувствительность составляет $7,0 \cdot 10^{-6}$ % [225].

Описан метод определения следов никеля в металлическом селене [1278]. Чувствительность составляет $5 \cdot 10^{-6}$ %. В высокочистом кремнии никель определяют с чувствительностью $1 \cdot 10^{-6}$ % [1019], в полупроводниковой сурьме — $1 \cdot 10^{-6}$ % [178]. Можно определять и большие количества никеля, например в высоколегированных сталях, содержащих 0—2% никеля [722], или в морских осадочных породах, метеоритах [1167], в которых содержание никеля составляет несколько микрограммов на 1 г.

Определение никеля с использованием реакции $\text{Ni}^{58} (n, p) \rightarrow \text{Co}^{58}$ имеет значительные преимущества, поскольку Co^{58} — долгоживущий изотоп ($T_{1/2} = 72$ дня). Чувствительность определения никеля достигает $6,5 \cdot 10^{-8}$ г [928].

Разработан метод без выделения радиохимически чистого никеля при определении его в бериллии высокой чистоты [890].

Суммарная активность получившихся после облучения изотопов непосредственно измеряется на гамма-спектрографе. Чувствительность определения никеля по Co^{58} (0,8 Мэв) составляет $5 \cdot 10^{-8}$ г.

2. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ

Индзима и Хасимото [797] предложили определять никель по каталитической реакции окисления *n*-фенетидина феррицианидом калия. Чувствительность составляет $6 \cdot 10^{-2}$ мкг/мл. Определению мешают медь, кобальт, железо и др.

Для определения никеля используют реакцию тайрон — дифенилкарбазон — перекись водорода [94]. При изучении этой реакции как каталитической на кобальт было обнаружено, что никель мешает уже в количестве $1 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл [483]. Поэтому оказалось возможным определять никель по величине ингибиторного действия на реакцию тайрон — дифенилкарбазон — перекись водорода в присутствии известного количества кобальта. Мешают кобальт и другие переходные металлы. Поэтому необходимо никель отделять диметилдиоксимом.

Глава X

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ В ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТАХ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ В СТАЛЯХ, СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И В ФЕРРИТАХ

При анализе сталей никель определяют гравиметрическими, титриметрическими и фотометрическими методами. При арбитражных анализах чаще всего применяют гравиметрический диметилдиоксиадный метод. Стали и чугуны обычно растворяют в смеси соляной и азотной кислот [386].

Определение никеля в сталях (чугунах) гравиметрическим методом

В зависимости от марки стали и наличия или отсутствия кобальта рекомендуется тот или иной метод растворения образца и подготовки раствора к осаждению никеля. Приводим пропись для определения никеля, которая имеется в проекте ГОСТа (взамен ГОСТа 2604—44)¹. Метод основан на осаждении никеля диметилдиоксидом из слабоаммиачного раствора в присутствии винной кислоты и последующем взвешивании диметилдиоксидата никеля.

Определение никеля в стали, не содержащей кобальта и меди

Навеску стали 0,1 г (при содержании $\geq 30\%$), 2 г (при содержании от 0,1 до 2%) помещают в стакан емкостью 400—500 мл, приливают 20—50 мл HCl (уд. в. 1,19), стакан накрывают часовым стеклом и умеренно нагревают до полного растворения навески. Затем, слегка сдвинув часовое стекло, осторожно по каплям приливают HNO₃ (уд. в. 1,40) до прекращения вспенивания раствора и избыток ее 5—7 мл. Раствор продолжают нагревать и выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 10 мл HCl (уд. в. 1,19) и снова выпаривают досуха. Эту операцию повторяют еще 2 раза. Затем приливают 10—20 мл HCl (уд. в. 1,19) и содержимое стакана нагревают до растворения солей. К раствору приливают 150—200 мл горячей воды, нагревают до 80—90° С, обмывают часовое стекло водой, отфильтровывают осадок кремневой кислоты (вольфрамовой, ниобиевой и др.) через два фильтра «белая лента» и промывают 5—6 раз горячей HCl (1 : 100). Фильтрат и промывные воды сохраняют (основной раствор).

¹ Проект разработан в Центральном научно-исследовательском институте черных металлов под руководством доктора хим. наук П. Я. Яковлева.

Если в осадке присутствует вольфрамовая кислота, последнюю растворяют на фильтре 50 мл горячего 5%-ного раствора NaOH, фильтр промывают 5—7 раз горячей водой и раствор отбрасывают, а фильтр с остатком обрабатывают 5—7 раз горячей HCl (1 : 1) и отбрасывают. Промывной раствор собирают в стакан емкостью 250—300 мл и выпаривают досуха. Содержимое стакана смачивают 5 мл HCl (уд. в. 1,19) и снова выпаривают досуха. Соли растворяют в 5—8 мл HCl (уд. в. 1,19), к раствору приливают 80—100 мл горячей воды, нагревают до 80—90° С. Выпавший осадок кремневой (ниобиевой) кислоты отфильтровывают на фильтр «белая лента» с фильтробумажной массой, осадок на фильтре промывают 5—6 раз горячей HCl (1 : 100) и фильтр с осадком отбрасывают. Полученный фильтрат и промывные воды присоединяют к основному раствору.

К полученному раствору приливают 20—25 мл насыщенного раствора NH_4Cl , 20—40 мл 50%-ного раствора винной кислоты и раствор нейтрализуют 25%-ным раствором NH_4OH до pH 8—9 по универсальному индикатору. К раствору прибавляют по каплям HCl (уд. в. 1,19) до pH 2—3 по универсальному индикатору. Раствор разбавляют горячей водой до 350—400 мл, нагревают до 50—70° С, приливают 1%-ный этанольный раствор диметилдиоксима из расчета 10 мл на каждые 0,01 г Ni, после чего приливают 25%-ный раствор NH_4OH до pH 8—9 по универсальному индикатору. Раствор с осадком оставляют стоять при 50—70° С не менее 4 час. Затем осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента», промывают 3—5 раз раствором NH_4OH (1 : 100) и 5—6 раз водой. При содержании < 0,5% никеля в стали раствор с осадком оставляют стоять 12 час.

Осадок на фильтре растворяют 50 мл горячей HCl (1 : 1), промывают 5—7 раз горячей водой, собирая фильтрат и промывные воды в стакан, в котором производилось осаждение. К раствору приливают 5 мл 50%-ного раствора винной кислоты, 25%-ный раствор NH_4OH до pH 8—9 по универсальному индикатору, HCl (уд. в. 1,19) до pH 2—3 по универсальному индикатору и разбавляют горячей водой до 350—400 мл. Раствор нагревают до 50—70° С и никель вновь осаждают диметилдиоксिमом, как описано выше.

Полученный осадок диметилдиоксимата никеля количественно переносят в стеклянный фильтрующий тигель № 3, предварительно высушенный при 100° С до постоянного веса. Осадок в тигле промывают 3—5 раз NH_4OH (1 : 1000), 5—6 раз водой и 3—4 раза этанолом (1 : 3). Тигель с осадком высушивают до постоянного веса при 110° С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Одновременно проводят холостой опыт с применявшимися реактивами.

Определение никеля в сталях, содержащих кобальт и медь

Навеску стали растворяют, как рекомендовано при определении никеля в стали, не содержащей кобальта и меди.

К полученному солянокислому раствору приливают 25 мл насыщенного раствора NH_4Cl , 20—40 мл 50%-ного раствора винной кислоты, нейтрализуют 25%-ным NH_4OH до pH 9—10 по универсальному индикатору и приливают 5 мл избытка NH_4OH . Затем приливают 20 мл 20%-ного раствора персульфата аммония, раствор кипятят 10—12 мин. и разбавляют водой до 350—400 мл. Раствор нагревают до 50—70° С, приливают 1%-ный этанольный раствор диметилдиоксима до прекращения выпадения осадка диметилдиоксимата никеля и после этого приливают еще 30—40 мл раствора диметилдиоксима для образования растворимой соли диоксимата кобальта.

Раствор с выпавшим осадком диметилдиоксимата никеля оставляют стоять при 50—70° С не менее 4 час. Затем осадок переносят на фильтр «белая лента» и промывают 7—8 раз водой. При содержании < 0,5% никеля в анализируемой стали раствор с осадком оставляют стоять 12 час.

Осадок растворяют на фильтре в 50 мл горячей HCl (1 : 1), фильтр промывают 5—6 раз горячей водой, собирая фильтрат и промывные воды в стакан, в котором производилось осаждение. Приливают 25 мл насыщенного раствора NH_4Cl , 5 мл 50%-ного раствора винной кислоты, раствор нейтрализуют 25%-ным NH_4OH до pH 9—10 по универсальному индикатору, разбавляют водой до 350—400 мл,

нагревают до 50—70° С и вторично осаждают никель 1%-ным этанольным раствором диметилдиоксима, как указано выше, с последующим прибавлением 0,5—1 мл 25%-ного NH_4OH .

Осадок количественно переносят в тигель с фильтрующим дном № 3, предварительно высушенный до постоянного веса при 110° С, промывают 7—8 раз водой и 3—4 раза этанолом (1 : 3). Тигель с осадком высушивают до постоянного веса при 110° С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Одновременно проводят холостой опыт.

Рекомендует также гравиметрический метод определения никеля в виде диметилдиоксимата [96] для определения его в сталях и чугунах, связывая железо в комплексное соединение оксикислотами. Диметилдиоксимат никеля взвешивают или переводят его в NiO . Для этого осадок отфильтровывают через бумажный фильтр, осторожно заворачивают осадок с фильтром в другой бумажный увлажненный фильтр, высушивают его и обугливают на асбестовой сетке. После этого, не допуская воспламенения, прокаливают осадок 20—30 мин. до постоянного веса в муфеле при 800—825° С и взвешивают. Окись NiO как весовая форма часто использовалась в более ранних работах [1258].

Осаждая никель в аналогичных условиях, в качестве весовой формы рекомендуют также диметилдиоксимат никеля [300].

Для арбитражных и маркировочных анализов сталей с высоким содержанием никеля используют в качестве весовой формы диметилдиоксимат никеля [323]. При выполнении маркировочных анализов сталей рекомендуют определять никель методом электролиза.

При определении никеля в черных металлах в присутствии больших количеств кобальта осадок диметилдиоксимата никеля пересаждают [182].

Можно восстанавливать железо (III) сульфитом до железа (II) и медь (II) до меди (I) и осаждают никель диметилдиоксимом из раствора, содержащего тартрат и аммиак, в отсутствие меди или из ацетатного буферного раствора — в ее присутствии [437]. В сталях, не содержащих кобальт, определяют никель диметилдиоксимом, связывая железо винной кислотой [600]. Осадок отфильтровывают через 30 мин.; в присутствии меди рекомендуется отделять осадок через несколько часов. При анализе сталей, содержащих кобальт, используют различную устойчивость цианидов никеля и кобальта; никель осаждается диметилдиоксимом.

Сапир [291] для определения никеля в сталях предлагал заменять этанольный раствор диметилдиоксима водным раствором. Кирчик [841] при определении никеля диметилдиоксимом в сталях, содержащих кобальт, экстрагировал железо(III) из солянокислого раствора изопропиловым спиртом, а затем использовал различную устойчивость цианидов кобальта и никеля.

Описаны аналогичные методы гравиметрического определения никеля диметилдиоксимом [167, 648].

Титриметрические методы определения никеля в сталях (чугунах)

Определение 10,5—45,0% никеля производят различными титриметрическими методами.

Цианидный метод (см. гл. титриметрические методы).

После растворения навески, как это описано при гравиметрическом определении никеля, и отделения от SiO_2 , WO_3 , графита [96, 387] фильтрат переводят в коническую колбу емкостью 500 мл, добавляют 75 мл горячей воды, 70—50 мл 10%-ного раствора тартрата натрия — калия или винной (лимонной) кислоты (для навески 1—0,5 г)¹.

В дальнейшем поступают по одному из двух следующих вариантов: с предварительным выделением никеля диметилдиоксिमом и без осаждения никеля.

По первому варианту осадок диметилдиоксимата никеля растворяют в HNO_3 (1 : 2), выпаривают раствор до объема 10—15 мл, охлаждают, добавляют 80—100 мл воды и 2—3 капли концентрированной HCl . Из бюретки добавляют 2—3 мл раствора AgNO_3 (с известным титром) и постепенно по каплям раствор NH_4OH (1 : 1) до полного растворения осадка хлорида серебра. Приливают 7 мл 2%-ного раствора KJ и растворяют осадок иодида серебра добавлением титрованного раствора KCN до получения прозрачного раствора; вновь добавляют 1 мл AgNO_3 и титруют раствором цианида калия до получения прозрачного раствора [387].

Второй вариант применим для определения никеля в сталях, содержащих не более 0,05% кобальта и меди.

Навеску стали растворяют и готовят раствор, как при первом варианте. После добавления комплексообразующих веществ без разбавления раствор нейтрализуют 25%-ным NH_4OH до появления слабого запаха, охлаждают его и титруют, как при первом варианте. Если для маскировки железа(III) добавлялся тартрат калия — натрия, то титруют при 60—70° С с предварительным разбавлением раствора до 100 мл [387].

Небольшие видоизменения (в концентрации используемых растворов) рекомендуют рядом авторов [96, 394]. Такой метод опубликован в ряде работ [66, 67, 71, 323, 380, 909, 1022, 1174]. Кроме обычного визуального титриметрического метода, предложен потенциометрический вариант с применением серебряно-го индикаторного электрода [335, 336, 486, 757, 1266].

Определение никеля диметилдиоксिमом [17]

Раствор стали (чугуна) для определения никеля готовят, как указано на стр. 146. Полученный раствор титруют 0,5%-ным раствором диметилдиоксима (см. стр. 97).

Комплексонометрическое определение никеля [739]

2 г стали (при содержании никеля ~ 1%) растворяют в 30 мл HCl (1 : 1), окисляют железо (II) добавлением HNO_3 и связывают его лимонной кислотой. Из раствора, при слабом подщелачивании его аммиаком, осаждают никель добавлением 40 мл 1%-ного раствора натриевой соли диметилдиоксима. Осадок отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают его горячей водой и растворяют на фильтре в 30 мл 9N HCl ; фильтр промывают горячей водой. Фильтрат упари-

¹ Можно прибавлять 150—200 мл 7%-ного раствора пиррофосфата соответственно для навески 0,5—1 г.

вают до объема 2—3 мл и разбавляют водой до 50 мл. Полученный раствор подщелачивают аммиаком до появления синей окраски аммиаката никеля, прибавляют 0,2 г мурексида с хлоридом натрия и титруют раствором комплексона III.

Флашка [663] рекомендует после растворения осадка диметилдиоксимата никеля в HCl прибавить избыток раствора комплексона III и после подщелачивания аммиаком оттитровывают этот избыток раствором сульфата магния в присутствии эриохромчерного Т. Этот метод пригоден для определения никеля в сплаве Cr—Ni—Fe [1059]. При определении никеля в ферритах после растворения объекта в смеси HCl и HNO₃ экстрагируют железо (III) эфиром, а к аликвотной части добавляют избыток комплексона III, доводят pH раствора до 5—6, добавляют смесь гексаметилентетрамина и метилтимолового синего и оттитровывают избыток комплексона III 0,05 M раствором нитрата свинца [1058]. В случае определения никеля в сплавах Fe—Co—Cu железо маскируют триэтаноламином, медь — тиогликолевой кислотой [1060]. В одной порции раствора можно оттитровать вместе кобальт и никель. В другой порции кобальт при добавлении H₂O₂ и KCN переводят в устойчивое комплексное соединение и титруют один никель.

Никель может быть выделен диметилдиоксимом и после разложения оттитрован раствором комплексона III [543, 897].

При анализе ферритов никель предварительно выделяют диметилдиоксимом [843]. Осадок промывают и растворяют в горячей HNO₃ (1 : 1), избыток кислоты нейтрализуют NH₄OH (1 : 1) до pH 4, добавляют ацетат натрия, разбавляют до объема 150 мл, добавляют избыток комплексона III и оттитровывают его раствором соли цинка в присутствии PAN.

Разработаны методы прямого комплексометрического титрования никеля при pH 9—10 с применением мурексида [48, 1081].

Фотометрические методы определения никеля в сталях (чугунах)

Никель определяют фотометрическим методом в сталях (чугунах) в виде окрашенного соединения никеля (III) с диметилдиоксимом в щелочной среде в присутствии окислителей. Железо маскируют винной кислотой. Кобальт (до 1,5%), титан и ванадий (до 12%), хром (до 20%) [386] не мешают определению. Медь должна или отсутствовать, или соединение диметилдиоксимата никеля следует предварительно отделять экстракцией хлороформом [393]. Влияние меди можно устранить также цементацией. Для этого в анализируемый раствор, содержащий HCl (1 : 2), опускают на 10—15 мин. свинцовую пластинку в виде спирали. После этого пластинку с выделившейся медью осторожно вынимают и промывают водой [757]. По проекту ГОСТа (взамен ГОСТа 2604¹) определение проводят в следующих условиях.

¹ Проект разработан в Центральном научно-исследовательском институте черных металлов под руководством доктора хим. наук П. Я. Яковлева.

0,1 г стали помещают в стакан емкостью 100 мл, приливают 15 мл HCl (уд. в. 1,19), стакан накрывают часовым стеклом и умеренно нагревают до растворения навески. Затем осторожно приливают HNO₃ (уд. в. 1,40), слегка сдвинув часовое стекло, до прекращения вслепления раствора и вводят ее избыток 3—5 мл. Раствор продолжают нагревать, затем выпаривают его до объема 5—10 мл, охлаждают, приливают 50—60 мл воды и переливают в мерную колбу емкостью 200 мл, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата.

Две аликвотные части раствора по 10 мл помещают в мерные колбы емкостью по 100 мл и приливают в каждую колбу по 10 мл 20%-ного раствора тартрата калия — натрия, 10 мл 5%-ного раствора NaOH, 10 мл 10%-ного раствора персульфата аммония. В одну из колб приливают 5 мл 1%-ного щелочного раствора диметилдиоксида; раствор в другой колбе служит раствором сравнения. После прибавления каждого реактива содержимое мерных колб перемешивают.

Через 3—5 мин. после прибавления диметилдиоксида растворы в колбах доливают водой до меток, перемешивают и измеряют оптическую плотность полученных растворов на фотозлектроколориметре с зеленым светофильтром (область пропускания 520—530 мкм) в кювете с толщиной рабочего слоя 50 мл (при содержании никеля в образце от 0,1 до 1,5%) или в кювете с толщиной рабочего слоя 20 мм (при содержании никеля в образце от 1,5 до 5%).

Содержание никеля в образце находят по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика для определения от 0,1 до 1,5 % никеля. В 9 стаканов емкостью 100 мл помещают по 0,1 г углеродистой стали, не содержащей никеля, или спектрально чистого (электролитического) железа. Приливают последовательно 1; 2; 4; 6; 8; 10; 12; 14 и 16 мл стандартного раствора нитрата никеля, содержащего 0,1 мг/мл Ni, что соответствует 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8% никеля в образце. Далее анализ проводят, как описано выше.

Построение калибровочного графика для определения от 1,5 до 5% никеля. В 9 стаканов емкостью 100 мл помещают по 0,1 г углеродистой стали, не содержащей никеля, или спектрально чистого (электролитического) железа и приливают последовательно 18, 20, 25, 35, 40, 45 и 50 мл стандартного раствора нитрата никеля, содержащего 0,1 мг/мл Ni, что соответствует 1,8; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 и 5% никеля в образце. Далее поступают так же, как при построении калибровочного графика в случае определения от 0,1 до 1,5% никеля.

Оптическую плотность растворов измеряют в кювете с толщиной слоя 20 мм. По найденным значениям оптической плотности растворов строят калибровочный график.

Применение персульфата аммония в качестве окислителя рекомендовано рядом автором [25, 96, 300]. Как окислитель также широко используется для определения никеля в сталях бром [293, 300, 601, 920, 1181], иод [197, 257, 571], гипохлорит [809].

Представляет интерес дифференциальный фотометрический метод определения больших количеств никеля в сталях [24].

Сравнительно редко производится предварительное отделение железа. После осаждения Fe(OH)₃ в фильтрате определяют никель фотометрически диметилдиоксидом, используя бром как окислитель [203].

Следует упомянуть бесстружковый метод анализа высоколегированных сталей, где никель также определяется фотометрически [188].

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ В ЛЕГКИХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

Определение никеля в меди и сплавах на основе меди и алюминия

При определении никеля в бронзах и сплавах на основе меди олово отделяют в виде оловянной кислоты, медь и свинец — электролизом в кислой среде; никель или осаждают электролизом [35, 691а, 1217], или определяют гравиметрически диметилдиоксимом [154, 216, 333, 802, 810, 814, 820, 854]; используются также титриметрические методы. По методу Мора никель предварительно выделяют диметилдиоксимом и в дальнейшем поступают, как сказано на стр. 90 [216], или титруют раствором комплексона III [129, 130] в присутствии мурексида; медь связывают тиосульфатом. Довольно широко распространены фотометрические методы [861].

Некоторые авторы экстрагируют диметилдиоксимат никеля хлороформом [545, 1201, 1275] или четыреххлористым углеродом [165] и измеряют оптическую плотность экстракта; медь из экстракта удаляют раствором аммиака. В ряде работ медь отделяют другим способом и определяют никель диметилдиоксимом в присутствии окислителей. Медь отделяют электролизом [1200], на хроматографической колонке [703, 822], связывают комплексон III [131].

Для определения никеля в свинце и бронзах, содержащих свинец и олово [969], и типографских сплавах [141] рекомендуется экстрагировать диметилдиоксимат никеля и измерять оптическую плотность экстракта. При определении никеля в кобальте [339] последний отделяют экстракцией высокомолекулярными амминами и в водной фазе определяют его фотометрически с использованием РАН. Для определения никеля в присутствии кобальта и железа последнее отделяют экстракцией изопропиловым эфиром из 6—8 *N* HCl, кобальт связывают в комплексное соединение с KCN, никель экстрагируют хлороформом [1049]. Из хлороформного экстракта никель извлекают 0,5 *N* HCl и в водном растворе определяют фотометрическим методом диметилдиоксимом в присутствии брома в щелочной среде.

Для определения никеля в сплавах на основе магния и алюминия используют главным образом фотометрические методы. Многие авторы применяют диметилдиоксим в присутствии окислителей в щелочной среде [491, 572, 1130], α -фурилдиоксим, экстрагируя его соединение с никелем и затем измеряя оптическую плотность [697, 698]. Иногда экстрагируют соединение никеля 5%-ным раствором пирролидиндитиокарбамината в хлороформе и измеряют оптическую плотность экстракта [710]. В кальции определяют никель в виде суспензии с ниоксимом [650]. Никель выделяют диметилдиоксимом, используя для комплексообразования кальция

и железа глюконо- δ -лактон [690]. При определении никеля в бериллии [1252] экстрагируют хлороформом соединение никеля с диметилдиоксимом, связывая бериллий в комплекс лимонной кислотой, рекстрагируют соединение никеля соляной кислотой и в водном растворе определяют никель диметилдиоксимом в присутствии иода в щелочной среде. В случае определения никеля в уране получают окрашенные растворы при действии диметилдиоксима в присутствии окислителей в щелочной среде [426, 745, 981, 1088] или экстрагируют диметилдиоксимат никеля хлороформом и измеряют оптическую плотность экстракта [985, 1206].

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ В РУДАХ И МИНЕРАЛАХ *

Методы определения никеля в этих объектах описаны в ряде монографий по анализу минерального сырья, руд и продуктов металлургического производства [8, 39, 273, 327, 328, 391]. Никель содержится в горных породах в небольших количествах, его определяют всегда из отдельной навески, после разложения породы серной и фтористоводородной кислотами [8]. При осаждении полуторных окислов аммиаком никель переходит в фильтрат. Если содержание никеля в породе (и особенно в руде) велико, полуторные окислы осаждают пиридином или бензоатом аммония [273].

Силикатные породы вскрывают серной и фтористоводородной кислотами (обычно силикаты, содержащие никель, легко растворимы в этих кислотах). Нерастворившийся в кислотах остаток сплавляют с карбонатом натрия или пиросульфатом калия. При вскрытии сульфидных и арсенидных минералов и руд для удаления большей части мышьяка и серы сначала подвергают их обжигу. Подготовленную таким образом руду растворяют при нагревании в HNO_3 или смеси HNO_3 и HCl . Хромиты лучше сплавлять с Na_2O_2 , NaOH или NaNO_3 . Аналогично вскрывают никелевые штейны, гипезы, никелевые шлаки и никелевый скрап.

Для отделения металлов группы сероводорода последние осаждают в виде сульфидов в кислой среде. Никель чаще всего выделяют диметилдиоксимом, но если содержание его очень велико, то применяют электролитическое осаждение никеля. От урана, ванадия, фосфора, хрома и цинка лучше всего отделять никель осаждением в виде гидроокиси действием Na_2O_2 и Na_2CO_3 или NaOH и H_2O_2 . Если в руде или минерале много железа, то последнее удаляется экстракцией эфиром [39]. Для отделения и одновременного концентрирования малых количеств никеля применяют экстракцию диметилдиоксимом [477], дитизоном [1186], салициламином [7]; осаждение рубеоноводородной кислотой [185], соосаждение с $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [743]; хроматографические [287, 899] и другие методы. При высоком содержании никеля в минералах и рудах используют гравиметрические и титриметрические методы определения, метод электролитического осаждения (например при анализе про-

дуктов обогащения руд). Гравиметрический метод — осаждение диметилдиоксिमом — наиболее удобен, поскольку является селективным. Этот метод с успехом применяется и для микроопределения никеля [81]. Из титриметрических методов распространены комплексонометрический, цианидный методы и метод с применением диметилдиоксима в его амперометрическом или обычном варианте [298]. Малые количества никеля могут быть определены полярографически [175, 198, 199, 957], фотометрически диметилдиоксिमом [185, 197, 778], α -фурилдиоксिमом [486, 743] и спектральным методом.

Гравиметрическое определение никеля диметилдиоксिमом в железных рудах [273]

1 г руды помещают в стакан емкостью 100 мл, приливают 15—20 мл концентрированной HCl и умеренно нагревают на электрической плитке или песчаной бане. Затем приливают несколько капель H_2O_2 и нагревают еще некоторое время. Когда растворение закончится, раствор выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают 2—3 мл концентрированной HCl и снова выпаривают досуха. Хромиты разлагаются HCl; в этом случае приливают несколько миллилитров H_2SO_4 и выпаривают до появления паров H_2SO_4 .

После охлаждения сухой остаток смачивают 3—5 мл HCl, нагревают для растворения солей и фильтруют через фильтр с красной лентой. Нерастворимый остаток промывают горячей водой, подкисленной HCl, и отбрасывают.

Если нерастворимый остаток содержит неразлагаемые соляной кислотой силикаты, содержащие никель или хромшпинелиды, которые также могут содержать небольшие количества никеля, то его прокалывают и обрабатывают в платиновом тигле или чашке смесью $H_2F_2 + H_2SO_4$ до появления обильных паров SO_2 . Избыток серной кислоты удаляют осторожно на газовой горелке и остаток сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия. Плав растворяют в 1%-ной HCl при нагревании и раствор присоединяют к ранее полученному фильтрату. При небольшом нерастворимом остатке разложение навески руды можно производить непосредственно сплавлением с пиросульфатом калия.

К раствору прибавляют немного бумажной массы, перемешивают и фильтруют; остаток на фильтре промывают горячей 1%-ной HCl и отбрасывают.

К полученному тем или иным путем солянокислому или сернокислому раствору объемом 150—200 мл прибавляют 5—7 г лимонной или винной кислоты и нейтрализуют NH_4OH до слабощелочной реакции по лакмусу. Раствор при этом должен остаться прозрачным. В случае помутнения или выпадения осадка полуторных окислов раствор подкисляют, увеличивают количества оксикислот на 1—0,5 г и раствор вновь нейтрализуют. Затем подкисляют 1—2 мл HCl, нагревают до 70—80° С, прибавляют 10—25 мл 1%-ного этанольного раствора диметилдиоксима и нейтрализуют NH_4OH до слабого запаха при тщательном перемешивании раствора. Через 3—4 часа осадок отфильтровывают и растворяют его на фильтре в HCl (1:1).

Из полученного раствора никель вновь осаждают в присутствии 0,5—0,3 г оксикислот. Осадок отфильтровывают через взвешенный стеклянный тигель № 3 или 4, высушивают при 110—120° С и взвешивают.

Электровесовое определение никеля в файнштейнах [321]

Медь и кобальт осаждают электролизом на катоде. Эти металлы определяют в отдельных навесках и вычитают их вес из веса выделенных металлов на катоде.

Для определения никеля 1 г тонкоизмельченного файнштейна растворяют при нагревании в 40 мл концентрированной HCl. После растворения к сиропообразному остатку приливают 10 мл H₂SO₄ и нагревают до выделения SO₃. Затем раствор охлаждают, приливают к нему 70 мл воды, нагревают вновь для растворения солей и фильтруют в стакан емкостью 300 мл.

К полученному сернокислому раствору приливают 70 мл NH₄OH и выделяют никель (вместе с медью и кобальтом) на взвешенном платиновом сечетом электроде током 3—3,5 а в течение 1 часа. Во время электролиза раствор перемешивают воздухом. По истечении 1 часа испытывают на полноту выделения никеля, для чего на бумажку, пропитанную диметилдиоксिमом, наносят 2—3 капли раствора. Если на бумаге через 2—3 мин. появляется красное пятно, то электролиз продолжают еще 15 мин.

После окончания электролиза убирают из-под электрода стакан и обмывают электрод водой, этанолом и сушат в сушильном шкафу при 100—105° С в течение 15 мин., затем охлаждают и взвешивают.

Титриметрическое определение никеля в рудах

Метод применяется для анализа продуктов никелевого производства, содержащих не менее 1% никеля [935].

0,5 г руды растворяют в HNO₃, прибавляют 5 г хлората калия, выпаривают досуха и ту же операцию повторяют с HCl. Остаток извлекают HCl и водой, фильтруют, дважды осаждают NH₄OH и бромной водой; оба фильтрата объединяют и подкисляют HCl. После этого прибавляют еще 10 мл HCl и осаждают сероводородом сульфиды.

Фильтрат кипятят, добавляют бромную воду и удаляют избыток брома кипячением, добавляют 15 мл 10%-ной лимонной кислоты, нейтрализуют NH₄OH, прибавляют избыток его 10 мл. К этому раствору приливают титрованный раствор KCN до исчезновения голубого окрашивания, и затем еще 5—10 мл. Добавляют несколько капель KJ и титруют раствором AgNO₃ до появления желтого окрашивания¹.

Фотометрическое определение никеля в горных породах, бедных никелем [1186]

1—0,5 г породы, размельченной в ступке, обрабатывают 20 мл 40%-ной H₂F₂ и 3 мл 60%-ной HClO₄. Раствор выпаривают на водяной или песчаной бане, остаток слегка прокаливают для удаления HClO₄ и обрабатывают 3 мл HCl (1 : 1) и 10 мл воды. Содержимое тигля переводят в стаканчик из боросиликатного стекла, который помещают на водяную баню для растворения всех солей.

После охлаждения к раствору добавляют 20—25 мл цитратного буферного раствора, приготовленного следующим образом: 200 г трехзамещенного цитрата натрия и 10 г солянокислого гидросиламина растворяют в 800 мл воды и нейтрализуют NH₄OH по тимоловому синему, затем примеси металлов экстрагируют раствором дитизона в CCl₄ до тех пор, пока окраска дитизона не будет оставаться неизменной. Значение pH доводят NH₄OH до 10—11,5 и разбавляют раствор до 1 л.

Полученный цитратный раствор породы переносят в делительную воронку емкостью 150 мл и экстрагируют следы металлов 0,015%-ным раствором дитизона в CCl₄ дважды, контролируя перед второй экстракцией значение pH. Если оно ниже 8,9, то раствор следует подщелочить NH₄OH.

¹ Конечная точка титрования может быть установлена и потенциометрически [32], после выделения меди тиосульфатом или лучше после выделения никеля диметилдиоксिमом. В последнем случае гораздо удобнее определять никель комплексометрически.

Объединенные экстракты переносят в стакан емкостью 100 мл, выпаривают раствор досуха, добавляют 2 мл концентрированной H_2SO_4 и 1 мл 60%-ной $HClO_4$ для разрушения дитизонатов, затем нагревают на песчаной бане до полного обесцвечивания и выпаривают досуха. Сухой остаток при помощи 3 мл 0,6 N HCl переносят в мерную колбу емкостью 10 мл и разбавляют водой до метки.

Для определения никеля берут 2 мл этого раствора, помещают в пробирку из боросиликатного стекла, куда приливают 5 мл цитратного буферного раствора и 1 мл 0,3%-ного раствора α -фурилдиоксима в смеси этанола и бензола (1 : 9). Пробирку закрывают притертой пробкой и встряхивают 2 мин.

Бензольный слой пипеткой переносят в другую пробирку, содержащую 5 мл цитратного буферного раствора. Экстрагируют 1 мин. и сравнивают окраску экстракта с приготовленным стандартным рядом, содержащим 0; 0,25; 0,50; 1,00... 5,0 мкг никеля.

Оптическую плотность бензольных экстрактов можно измерять на фотометре при 435 мкм в кювете с толщиной слоя 1 см.

Описано определение никеля в породах с предварительным концентрированием его электролизом [611].

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ВАННАХ

Методы определения никеля в электролитных ваннах известны более ста лет. Никель определяли титрованием по методу Мора [892]. Этот метод не применяется сейчас.

Определение никеля в электролитах для никелирования методом осаждения диметилдиоксимом [40] описано наряду с другими более экспрессными методами в монографии [106]. Более быстрый метод электролитического осаждения применяется редко [319]. Чаще всего используются метод титрования диметилдиоксимом [319] или комплексоном III [4, 384, 554, 662, 838, 926]. Первым методом определяют никель в присутствии других металлов. Второй метод может быть использован иногда без предварительного выделения никеля [384, 926], но чаще, например, как это рекомендуется при анализе ванн для покрытия цинко-никелевым сплавом, никель вначале отделяют в виде диметилдиоксимата и затем уже определяют комплексометрически [5].

Быстрым является метод фотометрического определения никеля, основанный на измерении поглощения его серноокислого раствора [106, 859]. Кроме того, никель определяют полярографически на фоне хлорида аммония (если содержание никеля невелико) и методом амперометрического титрования ферроцианидом калия или диэтилдитиокарбаминатом [106].

В ваннах для электролитического выделения других металлов содержание никеля обычно невелико. Поэтому определять его рекомендуется фотометрически, чаще всего с использованием диметилдиоксима в присутствии брома [149, 864] или измерением оптической плотности хлороформного экстракта диметилдиоксимата [744].

Гравиметрическое определение никеля диметилдиоксимом в электролитах для никелирования, меднения, покрытия сплавом никель—олово и др. [106]

2 мл электролита переносят пипеткой или бюреткой в колбу емкостью 400—500 мл, разбавляют водой до объема 200—300 мл. Прибавляют 0,2—0,3 г винной кислоты и NH_4OH до щелочной реакции по бумаге конго, а затем 2—3 капли его избытка и 50—60 мл 1%-ного этанольного раствора диметилдиоксима. Раствор подогревают 10—15 мин. до коагуляции осадка, отфильтровывают осадок через беззольный фильтр, тщательно промывают его горячей водой, помещают вместе с фильтром в фарфоровый тигель, подсушивают и осторожно прокаливают до NiO .

Титриметрическое определение никеля комплексном III в никель-цинковых ваннах [5]

20—30 мл анализируемого раствора переносят в стакан, прибавляют 200 мл воды и 30 мл 40%-ного раствора формальдегида (для разрушения цианидов). Через 15 мин. приливают 15—20 мл HCl (1 : 1) до начала изменения цвета бумаги конго, затем добавляют еще 150 мл воды, нагревают раствор до 70—80°С и при pH 5 осаждают никель 1%-ным аммиачным раствором диметилдиоксима. Скоагулировавший осадок отфильтровывают и переосаждают никель из разбавленного горячего раствора, прибавляя NH_4OH до резкого запаха.

Отфильтрованный и промытый осадок растворяют в возможно меньшем количестве 10%-ной HCl , собирая раствор в коническую колбу емкостью 250 мл, и выпаривают до 2—3 мл. После охлаждения раствор разбавляют водой до 100—125 мл, приливают к нему 15 мл 0,05 *N* раствора комплексона III, нейтрализуют 10%-ным раствором NaOH по бумаге конго и еще добавляют несколько капель этого раствора. Приливают 2 мл аммиачного буферного раствора (pH 10—10,5) и титруют 0,05 *N* раствором ZnSO_4 до перехода синей окраски в красно-фиолетовую (индикатор — хромогенчерный ET-00). Разность между объемами добавленного 0,05 *N* раствора ZnSO_4 соответствует количеству никеля (1 мл 0,05 *N* раствора комплексона III соответствует 7,0217 мг $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Фотометрическое определение никеля в ваннах для электролитического получения цинка

К 10 мл электролита, содержащего 5—0,5 мг/мл никеля, помещенного в делительную воронку, прибавляют 10 мл раствора цитрата натрия, приготовленного растворением 14 г лимонной кислоты в 100 мл 2*N* раствора NaOH , 16 мл раствора NH_4OH (уд. в. 0,934), 4 мл 1%-ного этанольного раствора диметилдиоксима и 2 капли 1%-ного раствора солянокислого гидроксилamina. Через 10 мин. прибавляют 10 мл хлороформа и встряхивают содержимое воронки 1 мин.

По разделении фаз слой хлороформа отделяют и повторяют экстрагирование никеля еще 2 раза. Экстракты объединяют и реэкстрагируют никель 10 мл 0,5 *N* HCl , а затем еще дважды 5 мл 0,5 *N* HCl . К реэкстрактам прибавляют 5 мл насыщенной бромной воды, 2 мл раствора NH_4OH (уд. в. 0,934), 2 мл 1%-ного этанольного раствора диметилдиоксима, разбавляют водой до 50 мл и через 10 мин. измеряют оптическую плотность на фотометре с зеленым светофильтром.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ В ВЕЩЕСТВАХ ОРГАНИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ, ПОЧВАХ И ВОДЕ

Определение никеля в почвах и биологическом материале

Никель в почвах и в растительных объектах был обнаружен давно [673], но в связи с тем, что значение его в жизнедеятельности растений и животных выясняется лишь в последнее время, работ по анализу этих объектов немного.

Анализируемый материал переводят в раствор, никель наряду с другими элементами концентрируют и затем определяют его содержание в концентрате.

Почвы обрабатывают смесью фтористоводородной и хлорной кислот [612, 1191], азотной и соляной кислотами [448, 533, 612] или сплавляют с карбонатом натрия [200, 533], разлагая полученный плав соляной кислотой. Иногда растворимые в кислотах соединения никеля и других микроэлементов извлекают растворами соляной кислоты [5, 1112]. Растительные материалы предварительно сжигают при 350—500°С [416]. Животные материалы окисляют смесью серной и азотной кислот [918] или применяют обычное озоление [343]. Затем никель концентрируют осаждением в виде сульфида [769, 1112], рубанатов вместе с рядом металлов [200, 343], экстракцией в виде дитизоната [1194], диэтилдитиокирбамината и в виде диметилдиоксимата [980, 1075]. Рекомендуют также хроматографическое концентрирование никеля [4, 155, 1079].

Определение чаще всего заканчивают фотометрическим методом с использованием диметилдиоксима в присутствии окислителя [293, 980, 1168], полярографическим методом [200], спектральным методом и методом хроматографии на бумаге [576].

Определение никеля в растительных материалах с хроматографическим концентрированием [5]

5 г высушенного растительного материала нагревают в стакане с 50 мл 1*N* HCl 30 мин. на песчаной бане. Экстракт отделяют декантацией и остаток промывают 5 раз водой. Промывные воды объединяют с экстрактом, разбавляют до 1 л и переносят в концентратор, представляющий собой трубку емкостью 1 л (рис. 28), верхний конец которой закрывается резиновой пробкой 2. К патрубку нижнего оттянутого конца в начале концентрирования при помощи резиновой муфты 3 присоединяют пробирку 4 с сорбентом КУ-2 (5). После присоединения к трубке пробирки с катионитом прибор доверху заполняют анализируемым раствором и закрывают пробкой, не оставляя под ней пузырьков воздуха. Затем прибор пере-

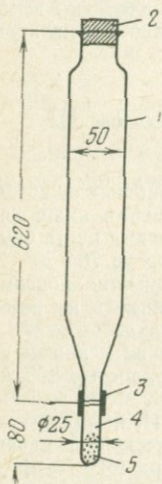


Рис. 28. Концентратор

1 — трубка; 2 — резиновая пробка; 3 — резиновая муфта; 4 — пробирка; 5 — сорбент

ворачивают пробкой вниз. После оседания сорбента вновь переворачивают концентратор. Когда весь сорбент соберется в пробирку, ее отсоединяют.

Ионит переносят из пробирки в стаканчик емкостью 50 мл и обрабатывают 4 раза по 15 мл 4 N HCl и 1 раз промывают водой.

Объединенные промывные жидкости объединяют, упаривают до 2—3 мл с добавлением 2—3 капель 20%-ной H₂O₂. Жидкий концентрат переносят в делительную воронку, в которую добавляют 10—15 мл 10%-ного раствора цитрата натрия, нейтрализуют концентрированным NH₄OH до слабого запаха и затем добавляют еще 1—2 капли его. После этого прибавляют 3 мл 1%-ного этанольного раствора диметилдиоксима и экстрагируют диметилдиоксимат никеля двумя порциями хлороформа по 3 мл в течение 1 мин. Для отделения меди хлороформный раствор промывают 5 мл NH₄OH (1 : 50). Затем никель реэкстрагируют 1 мин. 3 мл 0,5 N HCl. Солянокислый раствор переносят в мерную пробирку емкостью 25 мл и определяют никель фотометрическим методом, как указано на стр. 111.

Определение никеля в биологическом материале (концентрирование диметилдиоксимом) [293, 677]

Анализируемое органическое вещество¹ обрабатывают азотной и хлорной кислотами. Полученный раствор разбавляют до подходящего объема. Отбирают аликвотную часть раствора и помещают ее в делительную воронку, добавляют 2 мл 10%-ного раствора солянокислого гидроксиламина, 5 мл 20%-ного раствора цитрата натрия, 3 капли фенолфталеина и такое количество концентрированного NH₄OH, чтобы раствор стал красным, и затем избыток аммиака 4 капли. Приливают 2 мл 10%-ного этанольного раствора диметилдиоксима, доводят объем раствора примерно до 60 мл и встряхивают последовательно с тремя порциями по 5 мл хлороформа, каждый раз в течение 0,5 мин. Экстракты объединяют и медь из них удаляют встряхиванием с 5 мл NH₄OH (1 : 50) в течение 1 мин. Никель реэкстрагируют при встряхивании экстракта 1 мин. с 10, а затем с 5 мл 0,33 N HCl. Реэкстракты собирают в мерной колбе емкостью 50 мл. Добавляют 2 мл 20%-ного раствора тартрата натрия, 10 мл 4%-ного раствора персульфата калия, 0,6 мл 1%-ного раствора диметилдиоксима в 0,25 N NaOH и 2,5 мл 5N NaOH. Оставляют на 30 мин., а затем измеряют светопоглощение при 465 мкм. Параллельно проводят холостой опыт.

Определение никеля в пиве и пивных дрожжах (концентрирование дитизоном) [831]

В кварцевой чашке выпаривают 100 мл пива досуха (или берут 10 г пивных дрожжей). Затем выпаренный или твердый образец озоляют в муфеле при 500—550° С до тех пор, пока зола не станет белой. Остаток в чашке смачивают 2 мл HCl (1 : 1) и 2 мл воды, выпаривают досуха при 100° С и вновь обрабатывают остаток 1 мл HCl (1 : 9) и 2 мл H₂O.

Затем содержимое чашки разбавляют до 6 мл водой и экстрагируют 4 мл 0,05 %-ного раствора дитизона в CCl₄ до тех пор, пока окраска дитизона не будет оставаться неизменной. Для определения никеля отбирают аликвотную часть раствора концентрата, где после разрушения дитизоната никель определяют фотометрическим методом с использованием диметилдиоксима и бромной воды (см. стр. 111).

Определение никеля в почвах (концентрирование рубеоноводородной кислотой) [200]

2—3 г тонкоизмельченной и подкисленной серной кислотой почвы прокаливает в кварцевой чашке при 450° С в муфеле и затем длительное время обрабаты-

¹ Анализируемое вещество необходимо брать в таком количестве, чтобы в нем содержалось не менее 5 мкг никеля.

вают смесь HCl и HNO_3 до полного обесцвечивания глинисто-песчаного остатка (если остаток будет окрашен, то его следует сплавить с карбонатом натрия и после растворения в HCl проверить на содержание металлов рubeановодородной кислотой).

Полученный раствор после отделения SiO_2 и прибавления 1—2 г лимонной кислоты нейтрализуют избытком концентрированного NH_4OH и к раствору добавляют 2—3 мл 0,5%-ного этанольного раствора рubeановодородной кислоты. Через несколько часов осадок рubeанатов растворяют в горячей 20%-ной HNO_3 . Кобальт отделяют 1-нитрозо-2-нафтолом, а оставшийся раствор полярографируют, как указано на стр. 136.

Описан метод определения никеля в биологических объектах и почвах с использованием метода осадочной хроматографии на бумаге [4].

Определение никеля в нефти и продуктах ее переработки

Нефть озольют и прокалывают остаток при 450—500° С или окисляют смесями серной и азотной [792], или азотной и хлорной кислот [676]. При прокаливании обычно теряется часть никеля, поэтому лучше прокалывать нефть в присутствии элементарной серы [40]. Методы выделения никеля из золы сходны с методами, описанными для биологического материала.

Определяют никель фотометрическим методом с использованием диметилдиоксима в присутствии окислителя [401], α -фурилдиоксимом [676], солохромкрасным ERS [792], или же, как и в почвах, полярографическим [626] или спектральным методом [791].

Определение никеля в нефти солохромкрасным ERS (хроматографическое отделение) [792]

В кварцевой чашке диаметром 9—12 см смешивают 1—5 г нефти с пятикратным количеством H_2SO_4 , покрывают часовым стеклом и нагревают на асбестовой сетке до кипения. Затем осторожно добавляют 2 мл концентрированной HNO_3 из пипетки и нагревают до выделения паров SO_3 . Эту операцию повторяют около 10 раз, пока в кварцевой чашке раствор не станет прозрачным (на 1 г нефти расходуется 40—60 мл HNO_3). Затем остаток прокалывают досуха на открытом огне. По охлаждении к остатку добавляют 10 мл концентрированной HCl и выпаривают на водяной бане досуха, вновь добавляют 10 мл 6 N HCl и 90 мл метанола. Этот раствор пропускают со скоростью 0,5 мл/мин через специально подготовленную смолу дауэкс, промывают 1 N HCl до удаления железа и смесь 5 мл 6 N HCl и 45 мл метанола. Фильтрат, содержащий никель (от 2 до 30 мкг Ni), собирают в колбу емкостью 100 мл.

Для определения никеля к аликвотной части раствора в колбе емкостью 10 мл приливают 0,5 мл 2,5 M раствора ацетата натрия, 1 мл 0,035%-ного раствора солохромкрасного ERS и объем доводят до метки. Одновременно готовят стандартные растворы. Измеряют оптическую плотность при 510 мкм.

Определение никеля в природных водах

В природных водах содержится (за исключением шахтных вод в никелевых рудниках) миллионные доли процента никеля. Первыми на присутствие никеля в водах обратили внимание Малагути

[921] и Форхаммер [673]. Впервые определил никель в природных водах Малюга [197].

Определение никеля в водах возможно после его концентрирования. Наиболее старый метод — выпаривание больших объемов воды [201, 366, 1155]. После упаривания дальнейшее концентрирование и отделение никеля производят с помощью рубеоноводородной кислоты, соосаждения с $Mg(OH)_2$ [366], FeS [366], 8-оксихинолином, тионалидом [1155], экстракцией диметилдиоксिमом [366], диэтилдитиокарбаманатом и 8-оксихинолином [102, 148, 183] или хроматографически [4].

Определение никеля заканчивают спектральным [1155], полярографическим [201] или спектрофотометрическим [366] методом.

Спектрофотометрическое определение никеля в воде

(концентрирование соосаждением) [366]

2—3 л воды, содержащей не менее 1 мг-экв магния, нагревают до кипения и добавляют 20 мл 10%-ного раствора $NaOH$ на каждый литр. После отстаивания осадок декантацией отделяют от раствора и растворяют в HCl при добавлении нескольких кристаллов $KBrO_3$. Избыток брома удаляют добавлением сернокислого гидросульфамина. Вновь переосаждают $Mg(OH)_2$ и осадок растворяют в HCl . К раствору добавляют по ~2 мл раствора соли железа (III) на каждые 50 мл и при кипячении вводят по каплям $(NH_4)_2S$ до прекращения выпадения черного осадка¹.

Отфильтрованный осадок растворяют в HCl с добавлением бромной воды; избыток брома удаляют прибавлением насыщенного раствора сернокислого гидразина. К охлажденному раствору добавляют тартрат натрия — калия или цитрат натрия (0,5 г), концентрированный NH_4OH до появления запаха и 3—4 капли 1%-ного этанольного раствора диметилдиоксима. Диоксимаат никеля экстрагируют тремя порциями хлороформа по 1 мл каждая. Объединенные экстракты промывают раствором NH_4OH (1 : 50).

Экстракты выпаривают, разрушают диоксимаат несколькими каплями концентрированной HCl , охлаждают, приливают небольшой избыток NH_4OH , 0,5—1,0 мл бромной воды и прибавляют 2—3 капли раствора диметилдиоксима. Окраску раствора сравнивают со стандартами.

Определение никеля в воде

с использованием концентрирования методом
хроматографии [4]

Силикагель, размолотый до частиц размером 0,05—0,1 мм и отмытый от железа 10%-ной HCl и дистиллированной водой, высушивают при 380—390° С. Затем обрабатывают не менее 10 раз 1%-ным раствором NH_4OH и промывают водой до тех пор, пока величина pH фильтрата не станет равной ~8.

Концентрирование следов никеля и других ионов производится в концентрате, описанном выше (см. стр. 154). Поглощенные элементы извлекают из сорбента или горячим раствором HCl , или 30%-ным раствором NH_4Cl тремя-четырьмя порциями по 10 мл. Солянокислую вытяжку упаривают до объема 5—10 мл и таким образом получают концентрат, в котором никель определяют спектрофотометрически, как описано на стр. 111.

Описаны методы определения никеля в жирах [120, 833, 1249], и в золе [415] и других объектах [332].

¹ Следует избегать избытка осадителя, так как часть осадка может перейти в коллоидное состояние.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ В ВЕЩЕСТВАХ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛАХ

Наиболее распространенными методами определения никеля в таких веществах явились физико-химические методы, среди которых на первом месте стоят спектрохимический, затем спектрофотометрический и активационный методы.

Анализ веществ высокой степени чистоты предъявляет особые требования к приемам анализа и применяемым реактивам [889]. Эти общие вопросы рассмотрены в ряде работ [241, 1039], поэтому нами будут отмечаться лишь особенности определения никеля в конкретных объектах.

Бланк с сотр. [44] предложил метод определения следов никеля в чистых галогенидах. Сущность метода заключается в концентрировании никеля экстракцией его диметилдиоксимата хлороформом и определении после реэкстракции диметилдиоксимом и бромом в водной среде в присутствии аммиака. Определяемый минимум $1 \cdot 10^{-4}\%$ никеля (5 мкг из навески соли 5 г).

Определение никеля в особочистых солях щелочных металлов

2,5 LiF, NH_4F , CaF_2 помещают в платиновый тигель с крышкой, прибавляют 15 мл HClO_4 (уд. в. 1,5) и нагревают тигель на электроплитке мощностью 800—1000 вт, закрытой асбестом. Содержимое тигля периодически перемешивают, обхватывая его с внешней стороны тигельными щипцами. Нагревают 30—40 мин. после начала выделения паров хлорной кислоты.

Содержимое остывшего тигля растворяют в воде, переносят в делительную воронку, прибавляют каплю фенолового красного, 5 мл цитратного буферного раствора (20%-ный водный раствор трехзамещенного цитрата натрия), 1 мл NH_4OH (1 : 5), 1 мл 1%-ного этанольного раствора диметилдиоксима и экстрагируют никель двумя порциями хлороформа по 5 мл каждая. Объединенный экстракт промывают 5 мл NH_4OH (1 : 50). Аммиачный раствор встряхивают с 2 мл хлороформа, который присоединяют к хлороформному экстракту. Объединенный экстракт встряхивают с HCl (2 порции по 5 мл). К полученному солянокислому раствору, помещенному в мерную колбу емкостью 25 мл, прибавляют 0,2 мл бромной воды, 1 мл NH_4OH (уд. в. 0,91) и 0,5 мл 1%-ного этанольного раствора диметилдиоксима, разбавляют водой до метки и через 15 мин. измеряют оптическую плотность на ФЭК-Н с синим светофильтром в кювете с толщиной слоя 5 см.

Аналогичный способ применяется для определения никеля в каустической соде [184]. Подготовленный для анализа NaOH нейтрализуют HCl и далее поступают, как в предыдущем методе. Чувствительность определения $1 \cdot 10^{-8}\%$ никеля (0,1 мкг из навески 10 г).

Следы никеля определяют в высокочистом металлическом серебре спектральным методом, без концентрирования [902]. Анализируемый образец растворяют в HNO_3 (1 : 1), раствор выпаривают досуха, плавят AgNO_3 и размельченный порошок нитрата серебра помещают в кратер угольного электрода.

В чистом металлическом золоте никель определяют спектрально [88, 1302] или полярографически [1043]. Спектрально никель определяется без обогащения с чувствительностью $5 \cdot 10^{-4}\%$. Чувствительность полярографического определения составляет

$\geq 10^{-5}$ %. Такая чувствительность достигается благодаря концентрированию. Основную массу золота после растворения его в смеси HNO_3 и HCl и удаления HNO_3 отделяют из 3N НВг экстракцией изопропиловым эфиром. Никель полярографируют на аммиачном фоне. Исходная навеска золота равна 0,5 г.

Много работ посвящено определению никеля в металлическом бериллии и его окисле. Никель определяют в бериллии спектрально без концентрирования [136, 898, 982]. Чувствительность такого определения 10^{-3} %. Более высокая чувствительность получается при концентрировании следовых элементов. Для этого основной ацетат бериллия экстрагируют хлороформом, а оставшиеся примеси на небольшом количестве BeO переносятся на угольный электрод [136].

Фотометрические методы определения никеля в высокочистом бериллии основаны на реакциях с оксимами. Один из методов [756] заключается в концентрировании никеля путем соосаждения с Cd -бензотриазолом, дальнейшем хроматографическом отделении от прочих элементов и окончательном определении диметилдиоксимом и окислителем (персульфатом аммония). Чувствительность метода составляет 3 мкг никеля.

Более перспективен метод с α -фурилдиоксимом [1048].

Определение никеля в бериллии α -фурилдиоксимом

1 г металла растворяют в HCl или H_2SO_4 (7 мл H_2SO_4 или 21 мл HCl). Раствор упаривают до минимального объема, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и аликвотную часть (25 мл) раствора помещают в делительную воронку емкостью 125 мл, добавляют 10 мл 30%-ного раствора цитрата натрия, пять капель фенолфталеина и десять капель NH_4OH . Затем добавляют 20%-ный раствор NaOH до появления розовой окраски. После этого добавляют 3 мл 1%-ного водного раствора α -фурилдиоксима и экстрагируют 10 мл хлороформа 1 мин. Экстракцию повторяют еще раз. Объединенные экстракты помещают в колбу емкостью 25 мл, доводят до метки этанолом и измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при 435 мкм в кювете с толщиной слоя 5 см. Чувствительность метода $1 \cdot 10^{-4}$ %.

Никель определяют в бериллии также методом нейтронной активации. Метод Негинной и Замятинной [224] основан на использовании ядерной реакции $\text{Ni}^{64}(n, \gamma)\text{Ni}^{65}$. Из общей массы изотопов, полученных после облучения образца и эталона, никель выделяют сначала экстракцией диэтилдитиокарбамината хлороформом, затем — диметилдиоксимата и определяют его количество по активности осадка диоксимата на торцовом счетчике. Чувствительность метода $5 \cdot 10^{-5}$ %. Теоретическая чувствительность $6 \cdot 10^{-7}$ % не достигается вследствие больших потерь в операциях выделения радиохимически чистого никеля. Этот метод требует контроля радиохимической чистоты изотопа.

Другой метод [888] дает чувствительность $5 \cdot 10^{-6}$ % никеля при анализе 1 г образца. Он быстр, так как после облучения образец бериллия анализируется на γ -спектрографе. Никель определяют по Co^{58} .

В магнии высокой чистоты никель определяют спектрально [90] (без концентрирования) с золотом в качестве внутреннего стандарта. Чувствительность метода составляет $10^{-3}\%$.

В солях магния и кальция, в частности в хлоридах, никель определяют фотометрически. Концентрирование и отделение проводят экстракцией диметилдиоксимата хлороформом; и после реэкстракции в водной фазе определяют никель диметилглиоксимом в присутствии иода как окислителя. Чувствительность $1 \cdot 10^{-5}\%$ [371].

В цинке высокой чистоты никель определяют спектральным методом с предварительной отгонкой цинка при 500°C . Примеси никеля и ряда нелетучих элементов остаются и спектрографируются. Чувствительность метода $10^{-5} - 10^{-6}\%$ [373]. Примесь никеля в сульфиде цинка (люминофор) определяют также спектрально [140].

Никель определяют в высокочистом кадмии и его соединениях спектрофотометрически с использованием диметилдиоксима и персульфата аммония [206]. Концентрирование никеля проводят экстракцией диметилдиоксимата хлороформом. Хлороформный раствор затем упаривают на водяной бане в пробирке под слоем соляной кислоты, остаток нейтрализуют аммиаком и проводят фотометрическую реакцию. Измерение ведут по методу стандартной шкалы. Чувствительность метода $2 \cdot 10^{-6}\%$ (из навески 10 г).

Аналогично определяют никель в хлоридах кадмия и цинка [371] с той разницей, что в качестве окислителя применяют иод.

Никель в сульфиде и селениде кадмия определяют при помощи PAN [241]. Чувствительность метода $4 \cdot 10^{-6}\%$ (из навески 5 г).

Определение никеля в солях кадмия с использованием PAN

5 г CdS растворяют в кварцевом стакане емкостью 100 мл в 25 мл HCl (1 : 1). После полного растворения раствор выпаривают под инфракрасной лампой до суха и сухой остаток растворяют в 20—25 мл воды, подкисленной 2—3 каплями HCl. Одновременно ведут аналогичные операции с холостой пробой. Полученный раствор переносят в делительную воронку, прибавляют 10 мл 2N раствора ацетата натрия, 2 капли бромкрезолового синего и NH_4OH до голубой окраски раствора. Вводят 1 мл 1%-ного этанольного раствора диметилдиоксима и через 15 мин. экстрагируют диоксимат никеля хлороформом двумя порциями по 5 мл. Хлороформные растворы сливают в делительную воронку и дважды реэкстрагируют никель 5 мл 0,5 N HCl.

К солянокислому раствору добавляют 5—10 мл ацетата натрия, 2 капли бромкрезолового синего, NH_4OH до голубой окраски раствора и 2 мл 0,005%-ного этанольного раствора PAN. Через 10 мин. соединение никеля экстрагируют 5 мл хлороформа. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр в кювету длиной 1 см и измеряют оптическую плотность на фотоколориметре ФЭК-М со светофильтром № 5 относительно раствора холостой пробы.

Определение никеля в CdCO_3 по реакции с гептоксимом¹

После растворения 1 г пробы в 1,5 мл 23%-ной HCl pH раствора доводят по универсальной индикаторной бумаге до 4 и раствор переносят в делительную во-

¹ Метод разработан авторами.

ронку емкостью 50 мл, куда добавляют 1 мл 0,03%-ного водного раствора гептоксима. Смесь экстрагируют 5 мл хлороформа 15 мин. Хлороформный экстракт промывают 5—6 мл 1 N NaOH в течение 10 мин., затем помещают в тефлоновую кювету длиной 10 см. Оптическую плотность измеряют на спектрофотометре СФ-4 при 375 мкм.

Аналогично проводят холостой опыт в отсутствие CdCO_3 . Калибровочный график строят по чистой соли никеля в среде фосфатного буферного раствора (рН 5,9) [241], поступая, как описано выше.

Описан спектральный метод определения никеля в кадмии и его соединениях [379], без концентрирования никеля. Чувствительность метода $1 \cdot 10^{-4}\%$.

В галлии и его соединениях никель определяют спектрографическим и спектрофотометрическим методами. Галлий усиливает интенсивность линий примесей, и потому чувствительность метода может составлять $5 \cdot 10^{-6}\%$ [230]. Концентрируя примеси экстракцией галлия эфиром из 6N HCl, можно определить спектрально $2 \cdot 10^{-6}\%$ никеля (из навески 1 г) [1016] в арсениде галлия.

В чистом индии никель определяют спектрально как непосредственно (чувствительность $10^{-3}\%$ при анализе 1 г образца) [776], так и после концентрирования примесей путем отделения индия экстракцией эфиром из бромистоводородной кислоты. Чувствительность определения в этом случае $3 \cdot 10^{-5}\%$ [525].

В катодном графите никель может быть определен спектрально с чувствительностью $5 \cdot 10^{-4}\%$ [1259].

В полупроводниковом кремнии и ряде промежуточных продуктов его получения (SiO_2 , SiCl_4) никель в большинстве случаев определяют спектральным методом как без концентрирования (чувствительность $3 \cdot 10^{-2}\%$) [1241], так и после удаления кремния в виде летучих фтористых соединений [209]. Чувствительность метода в этих случаях $10^{-7}\%$ никеля [114, 115], 10^{-6} — $10^{-7}\%$ [212], 10^{-5} — $10^{-6}\%$ [60].

Радиоактивационный метод определения $10^{-6}\%$ никеля в кремнии предусматривает разделение изотопов примесей хроматографией на бумаге [1019]. Никель в кремнии определяют полярографически [1042] с чувствительностью $10^{-6}\%$ на фоне аммиака. Большую часть кремния удаляют выпариванием с фтористоводородной кислотой.

Определение никеля в SiO_2 и SiHCl_3 с α -фурилдиоксимом¹

5 г SiO_2 и 10 г SiHCl_3 помещают в тефлоновые чашки и обрабатывают H_2F_2 (до 25 мл) с несколькими каплями H_2SO_4 . Затем раствор выпаривают до объема одной капли на воздушной бане при 80°C , после чего остаток растворяют в 10 мл 20%-ной винной кислоты и раствор нейтрализуют в чашке 4N NaOH до рН 9,5 по индикаторной бумаге. Полученный раствор количественно переносят в делительную воронку емкостью 50 мл, споласкивая чашку 5—10 мл воды. Затем добавляют 5 мл 0,2%-ного раствора α -фурилдиоксима и оставляют стоять 5 мин. После этого экстрагируют соединение никеля хлороформом дважды порциями по 2,5 мл. Перед второй экстракцией добавляют еще 5 мл 0,2%-ного раствора

¹ Метод разработан авторами.

α -фурилдиоксима. Хлороформные экстракты объединяют и промывают NH_4OH (1 : 10).

Полученные таким образом растворы сливают в мерные пробирки и доводят объем до 5 мл хлороформом. Раствор сравнения содержит все реагенты.

Калибровочный график строят по чистой соли никеля. Чувствительность метода до $n \cdot 10^{-7} \%$ никеля.

В металлическом германии и двуокиси германия никель определяют спектрально после отгонки четыреххлористого германия [502]. При использовании угольного порошка как основы чувствительность составляет $1 \cdot 10^{-4} \%$, а в присутствии добавки NaCl — $3 \cdot 10^{-5} \%$ [61]. При методе прямого анализа GeO в дуге без концентрирования чувствительность равна $5 \cdot 10^{-3} \%$, с концентрированием $4 \cdot 10^{-5} \%$, а при использовании искры (анализ раствора Ge) она составляет $5 \cdot 10^{-5} \%$ [134].

Предложен метод осциллографической полярографии для определения в германии $n \cdot 10^{-5} \%$ никеля наряду с другими переходными металлами [79].

1 г металла, промытого с поверхности HNO_3 (1 : 1,5), растирают в агатовой ступке и растворяют в 30 мл смеси HNO_3 и HCl в кварцевой колбе, снабженной дефлегматором и холодильником и капельной воронкой. Для отгонки GeCl_4 в колбу вносят 20—30 мл HCl . Отгонку производят до объема 1—0,5 мл. Остаток переносят в кварцевую чашку емкостью 30 мл, споласкивая колбу водой. Затем раствор в чашке нейтрализуют до pH 6—7 NH_4OH приготовленным насыщением тридистиллята. После нейтрализации раствор выпаривают 4—5 раз с водой до суха на водяной бане и остаток разбавляют 3 мл воды, переносят во вторую градуированную на 0,5 мл чашечку, упаривают вновь до $\sim 0,3$ мл, добавляют 0,1 мл 0,1 N KSCN и количественно переносят раствор кварцевой пипеткой в кварцевый электролизер, точно градуированный на 0,5 мл, в котором находится перегнанная ртуть. Стенки чашечки споласкивают и доводят объем до 0,5 мл.

После этого 3—5 мин. через раствор пропускают водород и подвергают электролизу, увеличивая постепенно амплитудное значение пилообразного напряжения до 1,8 в. Подобрав нужную частоту генератора развертки, производят фокусировку электронного луча для получения четких осциллографических волн на экране. Концентрацию никеля находят методом добавок.

Спектрофотометрический метод определения примеси никеля в германии и его тетрахлориде был разработан авторами. Метод заключается в отгонке германия в виде GeCl_4 , растворении всех оставшихся примесей в винной кислоте и экстракции хлороформом α -фурилдиоксимата никеля, как при анализе двуокиси кремния. Чувствительность метода $2 \cdot 10^{-7} \%$ никеля.

Примеси никеля в особоочистом олове определяют спектрально [376, 377, 1156]. Олово отгоняют в токе хлора. Чувствительность метода $5 \cdot 10^{-6} \%$ [376].

Спектральный метод определения никеля и других элементов в свинце особой чистоты предложил Карабаш с сотр. [133]. При прямом спектральном определении никеля чувствительность метода равна $1 \cdot 10^{-3} \%$, с использованием концентрирования — $3 \cdot 10^{-5} \%$. Концентрирование примеси достигается отделением свинца в виде сульфата. Примеси, концентрированные на остатке сульфата свинца, подвергаются спектральному анализу.

Авторами настоящей книги был разработан спектрофотометрический метод определения никеля в **свинце** после удаления большей его части в виде сульфата. Навеска свинца 0,5 г, чувствительность метода $4 \cdot 10^{-5}\%$.

Никель в **титане** и его двуокиси определяют спектральным методом. Прямой метод имеет чувствительность $10^{-4}\%$ при анализе двуокиси титана [119], $3 \cdot 10^{-4}$ — при анализе металла после перевода его в двуокись и с добавкой AgCl [135]. Концентрируя следы элементов (титан удаляя хлорированием), повышают чувствительность до $2 \cdot 10^{-5}\%$ [135].

Спектрофотометрический метод определения никеля в титане, предусматривающий экстракцию никеля в виде диметилдиоксимата и последующее определение его диметилдиоксимом в присутствии бромной воды, предложили Назаренко и сотр. [221]. Чувствительность метода $2 \cdot 10^{-5}\%$ (из навески 1 г).

Авторы разработали более простой вариант спектрофотометрического определения никеля в титане, основанный на непосредственном измерении оптической плотности хлороформного экстракта диметилдиоксимата никеля при 262 ммк. При навеске образца в 0,5 г чувствительность метода равна $1 \cdot 10^{-5}\%$.

В металлическом **цирконии** никель определяют прямым спектральным методом [59, 108]. Чувствительность невелика — $10^{-2}\%$ [59]. Аналогично никель определяют и в **гафнии** [108, 109] с чувствительностью $3 \cdot 10^{-3}\%$. Предложен полярографический метод определения в цирконии никеля наряду с другими элементами после концентрирования диэтилдитиокарбаминатом [1215].

В **двуокиси тория** никель также определяют прямым спектральным методом [992]. В металлическом **мышьяке** никель может быть определен спектральным методом, после отгонки AsCl₃ [939].

В металлической **сурьме** никель определяют спектрально с чувствительностью $6 \cdot 10^{-4}\%$ [368], методом нейтронной активации [178] — с чувствительностью $10^{-6}\%$.

При определении никеля в Sb₂O₃ по методу, разработанному авторами, отгоняют сурьму в виде SbBr₃, получают соединение никеля с α-фурилдиоксимом (чувствительность метода $10^{-4}\%$) или заканчивают его определение кинетическим методом (чувствительность $1 \cdot 10^{-5}\%$).

Спектральным методом определяют никель в металлическом **висмуте** [168, 676]. Метод прямого, без концентрирования, определения имеет чувствительность $1 \cdot 10^{-3}\%$. После концентрирования примесей осаждением висмута в виде иодида чувствительность определения увеличивается до $5 \cdot 10^{-5}\%$ [166].

Предложен спектральный метод анализа чистого **ванадия** на никель и другие примеси [536]. В металлических **тантале** и **ниобии** никель определяют спектрофотометрически [1032]. После растворения 0,5 г образца H₂F₂ и HNO₃ в растворе устанавливают рН 6,0 и никель экстрагируют в виде диметилдиоксимата хлороформом из

аммиачно-тарtratно-борной среды. Никель определяют непосредственным измерением оптической плотности экстракта при 375 мкм. Чувствительность метода $5 \cdot 10^{-4}\%$.

В сере особой чистоты никель определяют прямым спектральным методом с чувствительностью $10^{-5}\%$ [286].

В элементном селене никель определяют спектрально [75], спектрофотометрически после отделения экстракцией диэтилдитиокарбамата или хроматографически [303] (чувствительность $10^{-3}\%$), либо активационным методом [1278] (чувствительность $5 \cdot 10^{-6}\%$).

В высокочистом хrome никель определяют спектрально после отгонки хлорокиси хрома (чувствительность метода равна $5 \cdot 10^{-5}\%$ [747]) или же спектрофотометрически после экстракции из слабоаммиачного раствора диметилдиоксимата никеля путем измерения оптической плотности раствора соединения никеля с диметилдиоксимом в присутствии окислителей [324]. Чувствительность последнего метода равна $10^{-3}\%$.

В молибдене, вольфраме и их соединениях никель определяют главным образом спектральными методами [11, 87, 211, 330, 382]. Спектральное определение никеля в молибдене проводится с чувствительностью $5 \cdot 10^{-5}\%$ [11], в металлическом вольфраме без обогащения — $3 \cdot 10^{-3}\%$ — $3 \cdot 10^{-4}\%$ [87, 211]. Большую часть вольфрама удаляют хлорированием, тогда чувствительность повышается в 4 раза [211]. Используя специальный метод испарения, можно достигнуть чувствительности $5 \cdot 10^{-4}\%$ [330].

Спектрофотометрический метод определения никеля в молибдене и вольфраме [1031] аналогичен указанному выше для тантала и ниобия. Чувствительность его $5 \cdot 10^{-4}\%$ (из навески объекта 0,5 г).

Следы никеля и некоторых других элементов в уране определяют полярографически на фоне аммиачно-тарtratного буферного раствора [783] или пиридина [1099]. В первом случае следы элементов концентрируют экстракцией урана из азотнокислого раствора трибутилфосфатом (чувствительность 0,1—0,01 мкг/мл). Во втором — экстрагируют дитизоном сами примеси, в том числе и никель.

При спектрофотометрическом определении никеля в уране примеси переходных металлов отделяют экстракцией высокомолекулярными аминами [606]. Поддерживая различную кислотность раствора, никель можно отделить избирательно. Определение заканчивают использованием PAN.

В ряде платиновых металлов никель определяют спектрально [87, 181]. Чувствительность $10^{-3}\%$ [181].

При определении следов никеля в высокочистой воде его концентрируют экстракцией в виде диэтилдитиокарбамината и определяют спектральным методом [30, 144] с чувствительностью $2 \cdot 10^{-7}\%$ [30]. Для определения никеля в перекиси водорода хорошие результаты дает прямой метод [275], достигающий чувствительности $10^{-7}\%$.

Спектральный метод анализа высокочистых кислот (фтористоводородной, соляной, азотной) позволяет определять никель с чувствительностью $10^{-7}\%$ [60].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В НИКЕЛЕ
И ЕГО СОЕДИНЕНИЯХ

Анализу никеля на примеси посвящено большое количество работ и обзоров [331, 377, 411, 793, 895, 998, 1212].

Медь в никеле и его солях определяют электролизом после предварительного выделения в виде сульфида [418, 779]. Для определения небольших количеств меди применяют фотометрические методы с использованием аммиака [301], смеси бромистоводородной и фосфорной кислот [419], дитизона [849, 1297], диэтилдитиокарбамината в присутствии комплексона III [566, 1044, 1133], кадмийдиэтилдитиокарбамата [1083], 2,2-дихинолинола [629], *п*-анизида [269]. Известен кинетический метод определения меди в никеле [189].

Цинк в никеле определяют полярографически [1230] или дитизоном [329, 367].

Кадмий определяют обычными фотометрическими методами после хроматографического [240] или экстракционного отделения в виде диантипириринметанроданида [168].

Магний определяют гравиметрическим методом [779] после отделения никеля в виде гексаминперхлората. Применяются комплексометрические методы в присутствии дианида [411, 827] и фотометрические с использованием магnezона [98] и тиазолового-желтого [748].

Алюминий определяют после выделения мешающих элементов электролизом на ртутном катоде [418, 585, 779] и осаждением титана купфером (или экстракции его купфероната). Описаны гравиметрические [585, 779], фотоколориметрические методы с применением алюминона [418, 1136] или эриохромцианина [411].

Углерод, как правило, определяют гравиметрически [418, 779], иногда титриметрически [411].

Кремний определяют гравиметрически [779] или фотометрически в виде кремнемолибденовой сини [328, 416, 418, 698, 913, 963, 1054].

Титан после удаления мешающих металлов электролизом экстрагируют купфером [584, 779]. Определение можно закончить фотометрически 1,2-дигидроксисбензол-3,5-дисульфонатом [1053].

Фосфор определяют экстракционно-фотометрическим методом в виде фосфорованадиймолибдата [191, 328, 630].

Мышьяк определяют фотометрически в виде мышьякмолибденовой сини [191, 328].

Серу определяют из больших навесок либо гравиметрически в виде сульфата [191, 418, 779], либо поглощая выделяющийся сероводород раствором соли цинка [779, 911—914] и кадмия [418].

Вольфрам в никеле определяют редко [411].

Хром отделяют осаждением аммиаком в присутствии перхлората после экстракции мешающих элементов дитизоном, а затем определяют фотометрически дифенилкарбазидом [915].

Марганец после окисления висмутатом определяют титрованием солью Мора [418, 779], фотометрически [76, 514, 775, 1136] по окраске перманганат-иона. Концентрируют марганец соосаждением с Fe_2O_3 [1298], удалением никеля экстракцией цинкдиэтилдитиокарбаминатом [627].

Наибольшее количество работ посвящено определению кобальта в никеле и его соединениях. Наиболее старый метод Фишера [817] — осаждение в виде кобальтинитрита. Из гравиметрических следует упомянуть методы осаждения 1-нитрозо-2-нафтолом [418, 779], роданомеркуриатом аммония и в виде кобальтицианида серебра [274]. Предложен титриметрический метод определения феррицианидом [733], а также полярографический — [1257]. Для фотометрического определения кобальта в никеле используют нитрозо-R-соль [189, 284, 779], 2 нитрозо-1-нафтол [564], 1-нитрозо-2-нафтол [190], 3-метокси-5-нитрозофенол, *n*-нитрозофенилгидразон диэтилмонооксима [410] и комплексон III [1154]. Отделять кобальт рекомендуется хроматографически [828] или экстракцией трибутилфосфатом [428], роданидом диантипирилметана [169, 170].

Железо рекомендуется определять титриметрически после его отделения аммиаком [418, 779] или фотометрически роданидом [195, 189, 419] и с разделением нитрозо-R-солью [410]. Отделять железо лучше всего экстракцией эфиром [410], этил-ацетатом и хлороформом [168] или хроматографически [828].

Золото и платину определяют радиоактивационным методом [113].

Кроме химических, описаны спектральные методы анализа никеля [63, 70, 278, 369, 373, 374, 516, 793, 917, 967, 998, 1212].

ЛИТЕРАТУРА

1. Абуладзе К. Л., Эристави Д. И. Тр. Тбилисск. хим. ин-та АН Груз.ССР, 5, 61 (1942).
- 1а. Авгуль В. Г., Елович С. Ю., Семеновская Т. Д., Чмутов К. В. Ж. физ. химии, 35, 946 (1961).
2. Аглаидзе Р. И., Гофман Н. Т., Левина М. И., Тананаев И. В. Зав. лаб., 12, 243, 245 (1946).
3. Аксельруд Н. В., Фиалков Я. А. Укр. хим. ж., 16, 283 (1950).
4. Алесковский В. Б., Миллер А. Д., Сергеев Е. А. Труды комиссии по аналит. химии, 8 (9), 217 (1958).
5. Алешеева А. А. Зав. лаб., 28, 278 (1962).
6. Алимарин И. П., Архангельская В. Н. Качественный полумикроанализ. М., Госхимиздат, 1952.
7. Алимарин И. П., Коренева В. В. Зав. лаб., 21, 907 (1955).
8. Алимарин И. П., Фрид Б. И. Количественный микрохимический анализ минералов и руд. М., Госхимиздат, 1961.
9. Анализ минерального сырья. Л., Госхимиздат, 1958.
10. Андреев А. С., Азрельян О. П., Поспелова Е. Е. Ж. аналит. химии, 6, 375 (1951).
11. Аникеев Н. П. Спектральный анализ в черной металлургии. М., Металлургиздат, 1960, стр. 179; РЖХим, 1Д162 (1961).
12. Аршанская В. М. Зав. лаб., 28, 686 (1962).
13. Астахова Е. К., Савостина В. М., Пешкова В. М. Ж. неорганич. химии, 9, 817 (1964).
14. Астахова Е. К., Савостина В. М., Пешкова В. М. Вестник МГУ, Химия, № 3, 62 (1964).
- 14а. Астахова Е. К., Савостина В. М., Пешкова В. М. Ж. физ. химии, 38, 2299 (1964).
15. Бабко А. К. Ж. аналит. химии, 3, 284 (1948).
16. Бабко А. К. Наук. зап. Київськ. ун-т, 13, 241 (1956).
17. Бабко А. К., Коротун М. В. Зав. лаб., 11, 896 (1945).
18. Бабко А. К., Михельсон П. Б. Ж. аналит. химии, 6, 267 (1951).
19. Бабко А. К., Михельсон П. Б. Укр. хим. ж., 18, 265 (1952).
20. Бабко А. К., Михельсон П. Б. Укр. хим. ж., 21, 388 (1955).
21. Бабко А. К., Михельсон П. Б. Зав. лаб., 19, 895 (1953).
22. Бабко А. К., Пятницкий И. В. Количественный анализ. М., Госхимиздат, 1956.
23. Бардин М. Б., Ляликов Ю. С. Ж. аналит. химии, 12, 390 (1957).
24. Барковский В. Ф., Вторыгина И. Н. Зав. лаб., 28, 275 (1962).
25. Барковский В. Ф., Вторыгина И. Н. Ж. аналит. химии, 17, 865 (1965).
26. Баусова Н. В. Тр. Ин-та металлургии. Уральск. филиал АН СССР, № 3, 125 (1959).
27. Беленькая И. М. Научные зап. Ужгородск. гос. ун-та, 22, 35 (1957).

28. Беленькая И. М., Шило М. А. Научные зап. Ужгородск. гос. ун-та, 12, 52 (1955).
29. Белоусов А. М., Белоусова А. Г. Ж. прикл. химии, 7, 837 (1934).
30. Беляев В. П., Калинин В. Р., Кузьмин Н. М., Якименко Л. М. Зав. лаб., 28, 685 (1962).
31. Берг Р. Применение 8-оксихинолина в аналитической химии. М., ОНТИ, 1937.
32. Берл-Лунге. Химико-технические методы исследования, т. 1, вып. 1. М.—Л., ГОНТИ, 1938, стр. 207.
33. Берл-Лунге. Химико-технические методы исследования, т. 1, вып. 1. М.—Л., ГОНТИ, 1938, стр. 435.
34. Берл-Лунге. Химико-технические методы исследования, т. 2, часть 2, вып. 1. М.—Л., ГОНТИ, 1938, стр. 88.
35. Берл-Лунге. Химико-технические методы исследования, т. 2, часть 2, вып. 2. М.—Л., ГОНТИ, 1938, стр. 283.
36. Берл-Лунге. Химико-технические методы исследования, т. 2, часть 2, вып. 1. М.—Л., ГОНТИ, 1938, стр. 291.
37. Берл-Лунге. Химико-технические методы исследования, т. 2, часть 2, вып. 1. М.—Л., ГОНТИ, 1938, стр. 86.
38. Берл-Лунге. Химико-технические методы исследования, т. 2, часть 2, вып. 1. М.—Л., ГОНТИ, 1938, стр. 77.
39. Берл-Лунге. Химико-технические методы исследования, т. 2, часть 2, вып. 2. М.—Л., ГОНТИ, 1938, стр. 273.
40. Берл-Лунге. Химико-технические методы исследования; т. 2, ч. 2, вып. 2. М.—Л., ГОНТИ, 1938, стр. 289.
41. Бергер С. И., Яблоник Л. М. Зав. лаб., 26, 576 (1960).
42. Бетгер Б. Основы качественного анализа. М.—Л., Госхимиздат, 1932.
43. Бланк А. Б. Ж. аналит. химии, 17, 1040 (1962).
44. Бланк А. Б., Булгакова А. М., Сизоненко Н. Т. Методы анализа веществ особой чистоты и монокристаллов. Харьков, Госкомитет по химии, НИИ монокристаллов, 1962, стр. 66.
45. Бланк А. Б., Булгакова А. М., Сизоненко Н. Т. Ж. аналит. химии, 16, 715 (1961).
46. Блок Н. И. Качественный химический анализ. М., Госхимиздат, 1952.
47. Богатский В. Д., Дзюба Л. Я., Косая Р. Зав. лаб., 9, 472 (1940).
48. Болдырева А. И., Калинин П. П. Сборник трудов Уральского политехнического института, № 122, 128 (1961); РЖХим, 11Г133 (1963).
49. Бочкова В. М. Кандидатская диссертация. М., МГУ, 1958.
50. Бочкова В. М., Пешкова В. М. Научные доклады высшей школы. Химия и хим. технология, 1, 62 (1958).
51. Бочкова В. М., Пешкова В. М. Ж. неорган. химии, 3, 1131 (1958).
52. Брайнин Э. И. Зав. лаб., 24, 1479 (1958).
- 52а. Бриттон Х. И. С. Водородные ионы. Л., Химтеорет., 1936.
53. Буданова Л. М., Платонова О. П. Зав. лаб., 21, 1294 (1955).
54. Бусев А. И. Ж. аналит. химии, 8, 299 (1953).
55. Буянов Н. В., Полякова Р. С. Сборник трудов Центрального научно-исследовательского института черных металлов, № 19, 82 (1960); РЖХим, 9К75 (1960).
56. Бьеррум Я. Образование амминов металлов в водных растворах. М., ИЛ, 1961.
57. Быков И. Е. Изв. Сиб. отд. АН СССР, № 12, 72 (1961).
58. Быков П. Н. Материалы научно-методической и производственной лаборатории геологического управления Министерства геологии СССР, № 10, 23 (1951).
59. Вайнштейн Э. Е., Ахманова М. В., Куценко Ю. И. Труды Комиссии по аналит. химии, 12, 142 (1960).

60. Василевская Л. С., Кондрашина А. И. Труды постоянн Межинститутск. коллоквиума по твердым фазам переменного состава Физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова (1957—1958), 1959, стр. 8.
61. Василевская Л. С., Хоткина М. А., Садофьева С. А., Кондрашина А. И. Зав. лаб., 28, 678 (1962).
62. Васильев В. П. Автореферат кандидатской диссертации. Иваново, ИХТИ, 1954.
63. Витушкина И. Н., Гинзбург В. Л. Зав. лаб., 22, 438 (1956).
64. Вознесенский С. А. Внутриклеточные соединения и их значение для аналитической химии. М.—Л., ГОНТИ, 1938.
65. Вознесенский С. А., Пазельский М., Цинс И. Тр. Ин-та чистых реактивов, вып. 16, 98 (1939).
66. Волкова Л., Шмулевич Е. Зав. лаб., 5, 668 (1936).
67. Воробьев А. Л. Зав. лаб., 4, 1105 (1935).
68. Гапон Т. Б., Гапон Е. Н. Ж. аналит. химии, 4, 131 (1949).
69. Гапон Т. Б., Гурвич А. М., Рабинович М. С., Струков В. В., Усатова Л. А. Авт. свидет. СССР, 99924 (1954).
70. Гегечкори Н. М., Шварц Д. М. Зав. лаб., 19, 580 (1953).
71. Гельбанд И. Зав. лаб., 3, 129 (1934).
72. Герцева Н. С. Тр. Научно-техн. об-ва черных металлов Укр. республ. правл., 4, 49 (1956); РЖМеталлургия, 11189 (1958).
73. Гиллебранд В., Лендель Г., Брайт Г., Гофман Д. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1957.
74. Гиндин Л. М., Ковба Э. Ф. Зав. лаб., 23, 19 (1957).
75. Гинзбург В. Л., Глуховская Н. П., Лернер Л. А. Зав. лаб., 28, 682 (1962).
76. Гинзбург Л. Б., Лившиц Л. Я. Зав. лаб., 16, 918 (1950).
77. Головатый Р. Н. Укр. хим. ж., 24, 379 (1958).
78. Гохштейн Я. П. Ж. общ. химии, 7, 2486 (1937).
79. Гохштейн Я. П., Вольнец М. П., Юхтанова В. Д. Труды Комиссии по аналит. химии, 12, 5 (1960).
80. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. М., Госхимиздат, 1966.
81. Гурвич А. М. Ж. общ. химии, 27, 40, 316, 578 (1957).
82. Гурвич А. М. Ж. аналит. химии, 11, 437 (1956).
83. Гурвич А. М. Изв. АН СССР, сер. физич., 21, 656 (1957).
84. Гурвич А. М. Материалы V совещ. по люминесценции. Тарту, 1957, стр. 363.
85. Гурвич А. М., Гапон Т. Б. Зав. лаб., 24, 1037 (1957).
86. Гурвич А. М., Гапон Т. Б., Рабинович М. С. Хим. промышл., № 1, 3 (1956).
87. Гутько А. Д., Шурова Е. И. Сб.: «Некоторые вопросы эмиссионной и молекулярной спектроскопии». Красноярск, 1960, стр. 91.
88. Дегтярева О. Ф., Островская М. Ф. Зав. лаб., 26, 564 (1960).
89. Дегтярева О. Ф., Островская М. Ф. Ж. аналит. химии, 18, 245 (1963).
90. Дегтярева О. Ф., Синицына А. Г., Проскуракова А. Е. Ж. аналит. химии, 17, 926 (1962).
91. Дегтярева О. Ф., Федяева Н. В., Островская М. Ф., Астахина Л. Г. Зав. лаб., 27, 844 (1961).
92. Демьянчук А. С., Яковенко А. Л. Зав. лаб., 28, 565 (1962).
93. Доброхотов Г. Н. Ж. прикл. химии, 27, 1056 (1954).
94. Долманова И. Ф., Золотова Г. А., Пешкова В. М. Вестник МГУ, № 2, 50 (1964).
95. Дыброва А. Т., Мазур Л. Ф. Тр. НИИ местной и топливной пром., № 14, 34 (1959).
96. Дымов А. М. Технический анализ руд и металлов. М., Metallurgizdat, 1949.

97. Дымов А. М., Володина О. А. Зав. лаб., 12, 534 (1946).
98. Дымов А. М., Козель Л. З. Сб.: «Производство и обработка стали и сплавов». М., Гос. научно-технич. изд-во по черной и цветной металлургии, № 39, 1960, стр. 450.
99. Евко А. В. Зав. лаб., 27, 857 (1961).
100. Елисеева Г. Д. Труды Комиссии по аналит. химии, 6, 439 (1955).
101. Елисеева Г. Д. Изв. Высших учебных заведений. Химия и хим. технология, 1958, 35.
102. Еременко В. Я. Гидрохим. материалы, 29, 248 (1959).
103. Ерофеев Б. В., Печерская К. А., Стаханова М. С. Ж. общ. химии, 11, 577 (1941).
104. Жаворонкина Т. К. Тр. Морского Гидрофиз. ин-та АН СССР, 19, 38 (1960).
105. Жданов А. К., Цейтлин Р. И. Тр. Среднеазиатск. гос. ун-та им. В. И. Ленина, Хим. науки, 55, 65 (1954).
106. Жендарева О. Г., Мухина З. С. Методы анализа гальванических ванн. М., Оборониздат, 1963.
107. Занько А. М. Тр. Всесоюзн. конференции по аналит. химии АН СССР, 1, 303 (1939).
108. Захария Н. Ф., Турулина О. П. Сб.: «Спектральный анализ в черной металлургии». М., Металлургиздат, 1960, стр. 176; РЖХим, ЗД145 (1961).
109. Захария Н. Ф., Фуга Н. А. Труды Комиссии по аналит. химии, 12, 161 (1960).
110. Захаров М. С., Стромберг А. Г., Степанова О. С., Гурская С. Ф. Методы анализа химических реактивов и препаратов, вып. 5—6. М., Госхимиздат, 1962, стр. 95.
111. Завецина Э. М., Туманов А. К. Зав. лаб., 28, 1333 (1962).
112. Звягинцев О. Е., Кулак А. И. Ж. неорганической химии, 2, 1687 (1957).
113. Звягинцев О. Е., Шамаев В. И. Радиохимия, 1, 717 (1959).
114. Зильберштейн Х. Л., Пирютко М. М., Евтушенко Т. П., Сахарнова И. Л., Никитина О. Н. Зав. лаб., 25, 1474 (1959).
115. Зильберштейн Х. Л., Пирютко М. М., Никитина О. Н., Федоров Ю. Ф. Зав. лаб., 28, 680 (1962).
116. Зотин М. А. Уч. зап. Пермского гос. ун-та, 19, № 1, 135 (1961); РЖМеталлургии 5К10 (1962).
117. Зотин М. А. Материалы III-го Уральского совещания по спектроскопии Гос. научно-техн. изд-ва по черной и цветной металлургии. Свердлов. отделение, 1960. Свердловск, 1962, стр. 133.
118. Иванов В. И., Лещина Н. Я. Труды Комиссии по аналит. химии, 11, 418 (1960).
119. Иванов Н. П., Недлер В. В., Андриканис Е. Н. Зав. лаб., 27, 836 (1961).
120. Иванов С. Л., Кардашев К. П., Юшкевич С. Ф. Изв. ЦНИИ пищевой промышленности, № 3, 48 (1932).
121. Иванчев Г. Дитизон и его применение. М., ИЛ, 1961.
122. Избранные методы для арбитражных анализов. Ленхимсектор, 1931, стр. 169.
123. Ильинский М. А. Chem. Ztg., 19, 1421 (1895).
124. Ильинский М. А. Ber., 17, 2592 (1884).
125. Ильинский М. А., Кнорре Г. Ber., 18, 699 (1885).
126. Ипатов П. П., Токовой И. А., Золотухин Г. Е., Загарских Т. И., Копейкин Ю. А. Некоторые вопросы эмиссионной и молекулярной спектроскопии. Красноярск, 1960, стр. 146; РЖФиз, 6Г138 (1962).
127. Ицксон М. И. Сб.: «Спектральный анализ в минералогии, геологии и при поисках полезных ископаемых». Тр. ВСЕГЕИ, вып. 2, 51 (1950).
128. Какач Б. Сб.: «Хроматография на бумагах». М., 1962, стр. 666.
129. Калинин И. И. Зав. лаб., 24, 266 (1958).

130. Калининченко И. И., Болдырева А. И. Тр. Уральск. политехн. ин-та им. С. М. Кирова, 1960, стр. 161.
131. Калининченко И. И., Князева А. А. Изв. Высших учебных заведений. Химия и хим. технология, 3, 418 (1960).
132. Каминский Н. И., Каминская П. В. Маслободно-жировое дело, 14, 17 (1938).
133. Карабаш А. Г., Бондаренко Л. С., Морозова Г. Г., Пейзулаев Ш. И. Ж. аналит. химии, 15, 625 (1960).
134. Карабаш А. Г., Пейзулаев Ш. И., Морозова Г. Г., Смирнова И. И. Труды Комиссии по аналит. химии, 12, 25 (1960).
135. Карабаш А. Г., Пейзулаев Ш. И., Сотникова Н. П., Сазанова С. К. Труды Комиссии по аналит. химии, 12, 108 (1960).
136. Карабаш А. Г., Пейзулаев Ш. И., Слюсарева Р. Л., Липатова В. М. Труды Комиссии по аналит. химии, 12, 331 (1960).
137. Каргин Ю. М. Теория и практика полярографического анализа. АН Молдавской ССР, Материалы 1-го Всесоюзного совещания, 1962, стр. 243.
138. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические реактивы. М., Госхимиздат, 1955.
- 138а. Катченков С. М. Спектральный анализ горных пород. Л., Гостоптехиздат, 1957.
139. Кертман Л. Качественный химический полумикроанализ. М., Госхимиздат, 1949.
140. Кибисов Г. И., Резвова М. И., Винниченко Е. Н. Физический сборник Львовского Госуниверситета, 1958, стр. 417; РЖХим, 67731 (1959).
141. Киселева Н. А. Сб. научных работ ВНИИ полиграфической промышленности, № 11, 1960, стр. 115.
142. Классен А. Электроанализ. М., Госхимиздат, 1934.
143. Климов И. Т. Гидрохим. материалы, 31, 131 (1961).
144. Климов И. Т., Еременко В. Я. Гидрохим. материалы, 29, 254 (1959).
145. Климов И. Т., Еременко В. Я. Гидрохим. материалы, 31, 191 (1961).
146. Клыгин А. Е., Смирнова И. Д., Никольская Н. А. Ж. неорганич. химии, 4, 2766 (1959).
147. Клячко А. А., Шапиро С. А. Курс химического качественного анализа. М., Госхимиздат, 1961.
148. Коваленко П. Н. Сб. «Физико-химические методы анализа и контроля производства». Ростов-на-Дону, 1961, стр. 51.
149. Коваленко П. Н. Сб. «Электрохимические и оптические методы анализа». Ростов-на-Дону, 1963, стр. 160.
150. Кольцгоф И. М., Сендел Е. Б. Количественный анализ. М., Госхимиздат, 1948.
151. Комарь Н. П. Основы качественного химического анализа. Харьков, Изд-во Харьковского ун-та, 1955.
152. Комарь Н. П., Толмачев В. Н., Рудаков И. А. Тр. хим. ф-та и НИИ химии ХГУ, 12, 147 (1954).
153. Комплексометрия. М., Госхимиздат, 1958.
154. Конкин В. Д., Жихарева В. И. Сборник Трудов Укр. НИИ Металлургии, № 8, 329 (1962); РЖМеталлургия, 12К34 (1962).
155. Концентрирование и отделение микроэлементов. М., Госхимиздат, 1958, стр. 36, 43.
156. Коренман И. М. Ж. аналит. химии, 1, 64 (1946).
157. Коренман И. М. Ж. аналит. химии, 2, 153 (1947).
158. Коренман И. М. Ж. аналит. химии, 3, 52, 313 (1948).
159. Коренман И. М. Микрористаллоскопия. М., Госхимиздат, 1947.
160. Коренман И. М., Дудник В. В. Ж. прикл. химии, 12, 1742 (1939).

161. Коренман И. М., Жененбойм А. Л., Лялюшко С. М. Зав. лаб., 5, 1051 (1936).
162. Коротун М. В. Комплексные соединения диметилглиоксима с некоторыми металлами. Автореферат канд. диссертации, Черновицы, УССР, 1955.
163. Коротун М. В. Укр. хим. ж., 26, 377 (1960).
164. Коршунов И. А., Щенникова М. К. Ж. аналит. химии, 4, 5(1949).
165. Красильникова Л. Н. Сборник трудов ВНИИ цветных металлов № 1, 165 (1956).
166. Крауз Л. С., Карабаш А. Г., Пейзулаев Ш. И., Липатова В. М., Молева В. С. Труды Комиссии по аналит. химии, 12, 175 (1960).
167. Креймер С. Е., Бутылкин Л. П. Зав. лаб., 25, 662 (1959).
168. Креймер С. Е., Стогова А. В., Лопехов А. С. Зав. лаб., 26, 1104 (1960).
169. Креймер С. Е., Стогова А. В., Лопехов А. С. Зав. лаб., 27, 386 (1961).
170. Креймер С. Е., Тужилина Н. В., Головина В. А., Тябина Р. А. Зав. лаб., 24, 262 (1958).
171. Крешков А. П. Основы аналитической химии, т. 1. М., Госхимиздат, 1961.
172. Крешков А. П. Основы аналитической химии, т. 2. М., Госхимиздат, 1961.
173. Крешков А. П., Саюшкина Е. Н. Ж. аналит. химии, 12, 559 (1957).
174. Крупенко Н. С. Зав. лаб., 6, 239 (1937).
175. Крюкова Г. А., Синякова С. И., Арефьева Т. В. Полярнографический анализ. М., Гостехиздат, 1959.
176. Куделя Е. С. Зав. лаб., 26, 1128 (1960).
177. Кузнецов В. И., Банковский Р. А., Иевиньш А. Ф. Ж. аналит. химии, 13, 267 (1958).
178. Кулак А. И. Ж. аналит. химии, 12, 727 (1957).
179. Кульберг Л. М. Ж. аналит. химии, 3, 45 (1948).
180. Кульберг Л. М. Органические реактивы в аналитической химии. М., Госхимиздат, 1950.
181. Куранов А. А., Пономарева В. Д., Ченцова Н. И. Ж. аналит. химии, 15, 476 (1960).
182. Лендель Г., Гофман Д., Брайт Г. Анализ черных металлов. М., Госхимиздат, 1934.
183. Либина Р. И., Марголин Л. С., Миллер А. Д., Сергеев Е. А. Тр. ВНИИ методики и техники разведки, № 3, 317 (1960); РЖХим, 16Д117 (1962).
- 183а. Липчинский А. П., Кулев И. И. Ж. аналит. химии, 19, 357 (1964).
184. Лисецкая Г. С., Рамазанович Н. П., Олефиренко В. П., Камяная К. К. Зав. лаб., 29, 156 (1963).
185. Лодочникова Н. В. Сборник ВНИИ информации, № 3, 116 (1956).
186. Лонцих С. В., Недлер В. В., Райхбаум Я. Д. Спектральный анализ металлометрических проб. М., Госгеолтехиздат, 1959.
187. Лосев Н. Ф., Сmacherова А. Н., Стахеев Ю. И. Зав. лаб., 30, 434 (1964).
188. Лошкарев А. Г. Тр. Свердловского горного ин-та, № 36, 21 (1960); РЖХим, 17Д100 (1961).
189. Лошкарева Г. В. Зав. лаб., 24, 813 (1958).
190. Лошкарева Г. В. Тр. Уральск. политехн. ин-та им. С. М. Кирова, 1960, 146.
191. Лурье Ю. Ю., Филиппова Н. А. Зав. лаб., 15, 771 (1949).
- 191а. Лурье Ю. Ю. Расчетные и справочные таблицы для химиков. М., ГНТИ Хим. лит., Госхимиздат, 1947.

192. Ляликов Ю. С., Сакулов В. И., Ткаченко Н. С. Анализ железных и марганцевых руд. М., Metallurgizdat, 1954.
193. Ляликов Ю. С., Усатенко Ю. И. Зав. лаб., 7, 2259 (1937).
194. Мазур Л. Д., Дыброва А. Т. Тр. НИИ местной и топливной пром., вып. 14, 99 (1959).
195. Мальцев В. Ф. Бюлл. научно-техн. инф. Укр. научно-исслед. трубного ин-та № 6—7, 186 (1959); РЖХим, 5Д85 (1961).
196. Малюга Д. П. Ж. аналит. химии, 10, 107 (1955).
197. Малюга Д. П. Тр. Биохим. лаборатории АН СССР, 5, 91 (1939).
198. Малюга Д. П. Тр. Биохим. лаборатории АН СССР, 7, 86 (1944).
199. Малюга Д. П. Ж. общ. химии, 13, 39 (1943).
200. Малюга Д. П. Докл. АН СССР, 43, 216 (1944).
201. Малюга Д. П. Докл. АН СССР, 48, 2, 119 (1945).
202. Мальяров К. Л. Качественный микрохимический анализ. М. Изд. МГУ, 1951.
203. Мансурова А. И. Зав. лаб., 15, 610 (1949).
204. Мартынов Ю. М., Корнблит И. И., Смирнова Н. П., Джагацпаян Р. В. Зав. лаб., 27, 839 (1961).
205. Марченко З., Минчевский Е. Ж. аналит. химии, 17, 23 (1962).
206. Марченко П. В., Вдовенко М. Е., Набиванец Б. И., Оболончик Н. В., Спиваковская Н. Е. Зав. лаб., 27, 638 (1961).
- 206а. Маширева Л. Г., Зимина К. И. Хим. и технол. топлив и масел, 5, 62 (1960).
207. Методы химического анализа минерального сырья, вып. 6. М., Госгеолтехиздат, 1960, стр. 12.
208. Мигаль П. К., Сычев А. Я. Ж. неорган. химии, 3, 314 (1958).
209. Михайлов П. М., Величко О. З. Зав. лаб., 22, 1307 (1956).
210. Мищенко К. Н. Ж. физ. химии, 26, 1736 (1952); 27, 26 (1953).
211. Молева В. С., Пейзулаев Ш. И. Зав. лаб., 27, 309 (1961).
212. Морачевский Ю. В., Зильберман Х. И., Пирютко М. М., Никитина О. Н. Ж. аналит. химии, 17, 614 (1962).
213. Моррисон Дж., Фрайзер Г. Экстракция в аналитической химии. М., ИЛ, 1960.
214. Музыка И. Д., Молодцова В. А. Укр. хим. ж., 26, 535 (1960).
215. Мустафин И. С., Фрумина Н. С. Ж. неорган. химии, 5, 571, (1960).
216. Мухина З. С., Сухенко К. Н. Зав. лаб., 4, 870 (1935).
217. Мухина З. С. Зав. лаб., 14, 1194 (1948).
218. Мухина З. С. Зав. лаб., 18, 783 (1952).
219. Мухина З. С. Зав. лаб., 18, 1084 (1952).
- 219а. Надеинский Б. П. Теоретические основания и расчеты в аналитической химии. М., изд-во «Советская наука», 1956.
220. Надеждина Л. С., Коваленко П. Н. Ж. общ. химии, 24, 1734 (1954).
221. Назаренко Н. А., Шустова М. Б., Шитарева Г. Г., Ягнатинская Г. Я., Равецкая Р. В. Зав. лаб., 28, 645 (1962).
222. Назарова Л. В. Уч. зап. Кишиневского ун-та, 35, 56 (1960); РЖХим, 15Д90 (1961).
223. Негина В. Р., Дегтярева О. Ф., Федяева Н. В., Астахина Л. Г., Крашениникова Е. Г. Зав. лаб., 28, 444 (1962).
224. Негина В. Р., Замятина В. Н. Ж. аналит. химии, 16, 2, 209 (1961).
225. Негина В. Р., Замятина В. Н., Пренякова М. А., Чикешева Л. А. Радиохимия, 3, 473 (1961).
226. Ненадкевич К. А. Докл. АН СССР, 49, 31 (1945).
227. Ненадкевич К. А., Салтыкова В. С. Ж. аналит. химии, 1, 123 (1946).
228. Никитина О. Н. Зав. лаб., 25, 146 (1959).
229. Нойес А. А., Брей В. Качественный анализ редких элементов. М., ГОНТИ, 1936.

230. Ноткина М. Л., Солодовник С. М., Баранова Л. Л., Лушина В. К., Романцева Т. И. Зав. лаб., 28, 176 (1962).
231. Оленович Н. Л., Морозов А. А., Сирицова Г. Г. Укр. хим. ж., 25, 509 (1959).
232. Ольшанова К. М., Морозова Н. М. Изв. Высших учебных заведений. Химия и хим. технология, 2, 498 (1959).
233. Ордел Л. Введение в химию переходных металлов. М., изд-во «Мир», 1964.
234. Остроумов Э. А. Зав. лаб., 4, 1317 (1935).
235. Остроумов Э. А. Зав. лаб., 7, 20 (1938).
236. Остроумов Э. А., Волков И. И. Ж. аналит. химии, 15, 719 (1960).
237. Остроумов Э. А., Волков И. И. Ж. аналит. химии, 18, 52 (1963).
238. Ощеповский В. В. Ж. аналит. химии, 11, 606 (1956).
239. Павлов П. Н., Павленко Г. С. Ж. общ. химии, 7, 2259 (1937).
240. Павлова В. Н., Стрельникова Н. П. Зав. лаб., 26, 536 (1960).
241. Панталер Р. П. Сб. «Методы анализа веществ особой чистоты и монокристаллов». Харьков, Госкомитет по химии НИИ монокристаллов, 1962, стр. 87.
242. Песис А. С. Ж. аналит. химии, 16, 253 (1961).
243. Пешкова В. М. Зав. лаб., 8, 921 (1939).
244. Пешкова В. М. Уч. записки МГУ, вып. 72, 3 (1945).
245. Пешкова В. М. Вестник МГУ, Химия, 2, 49 (1952).
246. Пешкова В. М. Докторская диссертация. М., МГУ, 1954.
247. Пешкова В. М. Ж. аналит. химии, 10, 86 (1955).
248. Пешкова В. М., Бочкова В. М. Ж. неорганической химии, 3, 1131 (1958).
249. Пешкова В. М., Бочкова В. М. Научные доклады Высшей школы. Химия и хим. технология, 1, 62 (1958).
250. Пешкова В. М., Бочкова В. М. Методы анализа редких и цветных металлов. М., изд. МГУ, 1956, стр. 15.
251. Пешкова В. М., Бочкова В. М., Астахова Е. К. Ж. аналит. химии, 16, 596 (1961).
252. Пешкова В. М., Бочкова В. М., Лазарева Л. И. Ж. аналит. химии, 15, 610 (1960).
253. Пешкова В. М., Ведерникова М. И., Гонтаева Н. И. Ж. аналит. химии, 3, 368 (1948).
- 253а. Пешкова В. М., Гайлис Е. Я. Вестник МГУ, Химия, 3, 61 (1948).
254. Пешкова В. М., Галлай З. А. Ж. аналит. химии, 7, 152 (1952).
255. Пешкова В. М., Гончарова Г. А., Грибова Е. А., Пузыренкова И. В. Ж. аналит. химии, 8, 114 (1953).
256. Пешкова В. М., Грибова Е. А., Назаренко И. И., Пузыренкова И. В. Вестник МГУ, Химия, 2, 49 (1952).
257. Пешкова В. М., Громова М. И. Практическое руководство по спектрофотометрии. М., 2 изд. МГУ, 1965.
258. Пешкова В. М., Зозуля А. П. Труды комиссии по аналит. химии, 11, 69 (1960).
259. Пешкова В. М., Игнатьева Н. Г. Ж. аналит. химии, 17, 1086 (1962).
260. Пешкова В. М., Мельчакова Н. В. Методы анализа редких и цветных металлов. М., изд. МГУ, 1956, стр. 93.
261. Пешкова В. М., Назаренко И. И. Методы анализа редких и цветных металлов. М., изд. МГУ, 1956, стр. 3.
262. Пешкова В. М., Овсяникова Л. А. Зав. лаб., 6, 800 (1937).
263. Пешкова В. М., Савостина В. М., Астахова Е. К. Вестник МГУ, Химия, 2, 43 (1963).
264. Пешкова В. М., Савостина В. М., Астахова Е. К. Тезисы доклада на 9-м Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений. Ташкент, 1963.

265. Пешкова В. М., Шленская В. И., Матюшина А. В. Вестник МГУ, Химия, 2, 109 (1949).
266. Филипенко А. Т. Усп. химии, 25, 1402 (1956).
267. Филипенко А. Т. Наук. зап. Київ. ун-та Хімічний збірник, 7, 267 (1956).
- 267a. Пиртя Т. Ж. аналит. химии, 20 (1965).
268. Плетенев С. А., Арефьева Т. В., Таль Э. М., Дубовецкая Э. И. Зав. лаб., 12, 38 (1946).
269. Подчайнова В. П. Тр. Уральск. Политехн. ин-та им. С. М. Кирова, № 69, 119 (1957).
270. Поздняков А. А., Лаврухина А. К. Труды Комиссии по аналит. химии, 9, 16 (1958).
271. Поляк Л. И. Зав. лаб., 21, 1300 (1955).
272. Полякова Р. С. Сборник Трудов Центрального научно-исследовательского института черных металлов, № 24, 112 (1962).
273. Пономарев А. И. Методы химического анализа минералов и горных пород. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 109.
274. Пономарев В. Д. Ж. общ. химии, 15, 151 (1945).
275. Попков К. К., Штифман Л. М. Ж. аналит. химии, 16, 113 (1961).
276. Преображенский Б. К., Челиховский В. П., Мельников В. М. Радиохимия, 2, 71 (1960).
277. Привалова К. П., Аврутова Х. З., Хлопин И. Я. Зав. лаб., 21, 670 (1955).
278. Прокопьева А. Н., Таганов К. И. Зав. лаб., 15, 299 (1949).
279. Проценко Г. П., Коваленко П. Н. Зав. лаб., 28, 23 (1962).
280. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М., ИЛ, 1960.
281. Райнес М. М. Труды Комиссии по аналит. химии, 7 (10), 295 (1956).
282. Райнес М. М., Ларионов Ю. А. Труды Комиссии по аналит. химии, 7 (10), 295 (1956).
283. Реакции и реактивы для качественного анализа неорганических соединений. М.—Л., ИЛ, 1950.
284. Резник Б. Е., Длугач Р. Е., Рудская Р. Т. Зав. лаб., 24, 1431 (1958).
285. Рудневский Н. К., Калинин Ю. С. Труды по химии и хим. технологии, 2, 582 (1959).
286. Рудневский Н. К., Малкова О. П. Труды по химии и хим. технологии, 3, 367 (1960).
287. Рябчиков Д. И., Борисова Л. В. Ж. аналит. химии, 13, 340 (1958).
288. Салтыкова В. С. Докл. АН СССР, 49, 34 (1945).
289. Савостина В. М., Астахова Е. К., Пешкова В. М. Вестник МГУ, Химия, 2, 43 (1963).
290. Савостина В. М., Астахова Е. К., Пешкова В. М. Ж. неорган. химии, 9, 80 (1964).
291. Сапир А. Д. Зав. лаб., 16, 494 (1950).
292. Селвуд П. Магнетохимия. М., ИЛ, 1949.
293. Сендел Е. Б. Колориметрические методы определения следов металлов. М., изд-во «Мир», 1964.
- 293a. Сердюк Л. С., Бараш Л. У. Научные зап. Днепропетровского ун-та, 43, 99 (1953).
294. Синякова С. И. Автореферат докторской диссертации. М., ГЕОХИ, 1962.
295. Синякова С. И. Докл. АН СССР, 48, 414, 648 (1945).
296. Ситтелс К. Газы и металлы. М., Металлургиздат, 1940.
297. Смирнов И. В. Уч. зап. Казанского ун-та, 90, 1025 (1930).
298. Сонгина О. А. Амперометрическое титрование в анализе минерального сырья. М., Госгеолиздат, 1957, стр. 141.
299. Справочник химика, т. 1. М.—Л., Госхимиздат, 1963 стр. 22.
300. Степин В. В., Силаева Е. В., Плисс А. М., Курбатов

- ва В. И., Крючкова Л. М., Поносков В. И. Анализ черных металлов, сплавов и марганцевых руд. М. Гос. научн.-техн. изд-во по черной и цветной металлургии, 1964.
301. Столяров К. П., Агрест Ф. Б. Ж. аналит. химии, 11, 286 (1956).
 302. Стрельникова Н. П., Лысцова Г. Г. Зав. лаб., 26, 142 (1960).
 303. Стрельникова Н. П., Лысцова Г. Г., Долгорукова Г. С. Зав. лаб., 28, 1319 (1962).
 304. Стромберг А. Г. Ж. физ. химии, 23, 962 (1949).
 305. Стромберг А. Г., Захарова Э. А. Зав. лаб., 20, 261 (1964).
 306. Сырокомский В. С., Губельбанк С. М. Ж. аналит. химии, 6, 207 (1951).
 307. Такаси А. Бунзеки кагаку, 10, 558 (1961); РЖХим, 9Д76 (1962).
 308. Тананаев И. В., Дейчман Э. Н. Зав. лаб., 12, 34 (1946).
 309. Тананаев И. В., Левина М. Е. Ж. аналит. химии, 12, 236 (1946).
 310. Тананаев И. В., Левина М. Е. Зав. лаб., 12, 245 (1946).
 311. Тананаев И. В., Синельников В. Г. Зав. лаб., 12, 140 (1946).
 312. Тананайко М. М., Винокурова Г. Н. Укр. хим. ж., 28, 651 (1962).
 313. Тарасенко М. И., Жердева Н. Т. Сборник научных работ Московского фармацевтического ин-та, 2, 149 (1958—1959).
 314. Терентьев А. П., Рухадзе Е. Г. Ж. аналит. химии, 5, 211 (1950).
 315. Терентьев А. П., Рухадзе Е. Г. Ж. аналит. химии, 6, 186, 209 (1951).
 316. Терентьев А. П., Рухадзе Е. Г., Фадеева З. А. Ж. аналит. химии, 7, 120 (1952).
 317. Торопова В. Ф., Велькис Г. Л. Ж. аналит. химии, 17, 282 (1962).
 318. Туманов В. И., Анিকেева Н. П. Сборник трудов ВНИИ твердых сплавов, № 3, 64 (1960).
 319. Туманов А. А., Глазунова З. И., Сорокина В. М. Труды по химии и хим. технологии, вып. 3, 569 (1959); РЖХим, 92092 (1959).
 320. Файгль Ф. Капельный анализ. М., ОНТИ, 1937.
 321. Файнберг С. Ю., Филиппова Н. А. Анализ руд цветных металлов. М., Металлургиздат, 1963.
 322. Фатеева Г. Я. Зав. лаб., 24, 461 (1958).
 323. Федоров А. А. Определение никеля в высоконикелевых сталях. Свердловск, изд. Дома техники Уральского индустриального ин-та им. С. М. Кирова, 1942.
 324. Федоров А. А., Озерская Ф. Ф., Малинина Р. Д., Соколова З. М., Линкова Е. В. Сборник трудов ЦНИИ черной металлургии, № 19, 7 (1960); РЖХим, 21Д113 (1961).
 325. Ферди-Заде А. А. Тр. Азербайдж. Гос. заочного пед. ин-та, 4, 77 (1957).
 326. Фишер А., Шлейхер А. Электроанализ. Л., Ленхимсектор, 1931.
 327. Филиппова Н. А. Фазовый анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки. М., Научно-техн. изд-во по черной и цветной металлургии, 1963.
 328. Филиппова Н. А., Кузнецов А. И. Зав. лаб., 16, 536 (1950).
 329. Филиппова Н. А., Лурье Ю. Ю. Зав. лаб., 16, 912 (1950).
 330. Филиппова Л. Н., Макулов Н. А., Захарова З. А. Труды Комиссии по аналит. химии, 12, 226 (1960).
 331. Фистул В. И. Труды Комиссии по аналит. химии, 10, 71 (1960).
 332. Фихтенгольц В. С., Золотарева Р. В. Физико-химические методы анализа и исследования продуктов производства синтетического каучука. Л. Госхимиздат, 1961, стр. 88.
 - 332а. Флэгг Д. Ф., Лайн В. Р. Полумикрометод качественного анализа. М., ИЛ, 1947.
 333. Фогельсон Е. И. Зав. лаб., 4, 228 (1935).

334. Хаситани Х. Журнал общества атомной энергии Японии, 4, 287 (1962); РЖХим, 7 Г 126 (1963).
335. Хлопин Н. Я. Зав. лаб., 2, 28 (1933).
336. Хлопин Н. Я. Зав. лаб., 4, 289 (1935).
337. Хлопин Н. Я., Привалова К. П. Вопросы питания, 19, 74 (1960).
338. Цеханович В. Н. Тр. Воронежского гос. ун-та, 57, 81 (1959).
339. Цурумацу Д., Гэнкити Н., Хироко В. Бунзеки кагаку, 11, 654 (1962); РЖХим, 12Г88 (1963).
340. Чернихов Ю. А., Добкина Б. М. Зав. лаб., 15, 1149 (1949).
341. Чивина Ч. А. Новое в практике гидрогенизации жиров. Л., Сборник ВНИИ жиров, 1939, стр. 121.
342. Чирков С. К. Ж. прикл. химии, 18, 699 (1945).
343. Чистяков Н. М., Благовещенская З. И. Сборник научных трудов Ивановского Гос. мед. ин-та, № 22, 486 (1959).
344. Чичибабин Е. А. О продуктах действия галоидных соединений на пиридин и хинолин. М., 1902.
345. Чичибабин А. Е., Рязанцев М. Д. ЖРФХО, 47, 1582 (1915).
346. Чичибабин А. Е., Рязанцев М. Д. ЖРФХО, 50, 513 (1918).
347. Човнык Н. Г., Кузьмин Н. Н. Ж. аналит. химии, 4, 96 (1949).
348. Човнык Н. Г., Кузьмин Н. Н., Галкина А. Н., Старик Б. А. Зав. лаб., 15, 517 (1949).
349. Чугаев Л. А. Ber., 38, 2520 (1905).
350. Чугаев Л. А. Ber., 39, 3382 (1906); 41, 2219 (1908).
351. Чугаев Л. А., Суреньянц Я. С. Ber., 40, 181 (1907).
352. Чугаев Л. А. Ber., 41, 1679, 2219 (1908).
353. Чугаев Л. А. J. prakt. Chem., 76, 88 (1907).
354. Чугаев Л. А. Z. anorg. allg. Chem., 46, 144 (1905).
355. Чугаев Л. А., Глебко А. А. Z. anorg. allg. Chem., 89, 241 (1914).
356. Чугаев Л. А. J. Chem. Soc., 105, 2192 (1914).
357. Чугаев Л. А., Лебединский В. З. anorg. allg. Chem., 83, 1 (1913).
358. Чугаев Л. А. Исследование в области комплексных соединений. М., 1906, стр. 57.
359. Чугаев Л. А. Избранные труды, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 76—77.
360. Чугаев Л. А. ЖРФХО, 42, 1472 (1910).
361. Чугаев Л. А., Орелкин Б. Z. anorg. allg. Chem., 89, 401 (1914).
362. Чугаев Л. А., Хлопин В. Г. Избранные труды, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 440.
363. Чугаев Л. А. Избранные труды, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 56.
364. Чугаев Л. А. Избранные труды, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 65.
365. Чугаев Л. А. J. Chem. Soc., 88, 743 (1905).
366. Чуйко В. Т., Лотарева В. И. Зав. лаб., 17, 1037 (1951).
367. Чуйко В. Т. Зав. лаб., 18, 403 (1952).
368. Чуткина Р. И. Материалы 2-го Уральского совещания по спектроскопии. Свердловск, 1958, стр. 1, 34.
369. Чуткина Р. И. Материалы 3-го Уральского совещания по спектроскопии. Свердловск, 1960, стр. 88.
370. Шапиро М. Я. Ж. аналит. химии, 14, 365 (1959).
371. Шафран И. Г. Материалы 5-го Совещания люминофоров (кристаллофоров). Тарту, Изд-во АН ЭССР, 1956, стр. 373.
372. Шахтактинский Г. В., Турчинский М. Л. Тр. Азербайджанского индустр. ин-та им. М. Азизбекова, № 11, 64 (1955).
373. Шварц Д. М. Зав. лаб., 26, 966 (1960).
374. Шварц Д. М. Зав. лаб., 28, 684 (1962).
375. Шварц Д. М., Конорский Л. Н., Нилова И. С. Спектральный анализ в цветной металлургии. М., Металлургиздат, 1960, стр. 107.
376. Шварц Д. М., Портнова В. В. Спектральный анализ в цветной металлургии. М., Металлургиздат, 1960, стр. 125; РЖХим, 1 Д157 (1961).

377. Шварц Д. М., Портнова В. В. Физический сборник Львовского гос. ун-та, вып. 4 (9), 493 (1958).
378. Шемякин Ф. М., Мицеловский Э. С. Ж. аналит. химии, 3, 349 (1948).
379. Шкловер Л. П. Зав. лаб., 28, 686 (1962).
380. Шкотова С. Н. Зав. лаб., 6, 1010 (1937).
381. Шистерман К. А., Яковлева О. А. Зав. лаб., 15, 782 (1949).
382. Щербаков В. Г., Аникеева Н. П. Труды семинара по жаростойким материалам АН УССР. Киев, Ин-т металлокерамики и специальных сплавов, № 6, 114 (1960).
383. Щукарев С. А., Андреев С. Н., Буркав К. А. Докл. АН СССР, 144, 371 (1962).
384. Юрист И. М., Шахова П. Г. Зав. лаб., 25, 1298 (1959).
385. Яковлев П. Я., Малинина Р. Д. Сборник трудов ЦНИИ черной металлургии, № 247, 140 (1962).
386. Яковлев П. Я., Разумова Г. П. Тиоацетамид — заменитель сероводорода в анализе металлов. М., Металлургиздат, 1963.
387. Яковлев П. Я., Яковлева Е. Ф. Технический анализ в металлургии. М., Гос. научно-техн. изд-во по черной и цветной металлургии, 1963, стр. 112.
388. Яковлев Ю. В. Сб.: «Исследование в области геологии, химии и металлургии». М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 90.
389. Яцимирский К. Б. Ж. аналит. химии, 7, 206 (1952).
390. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Ж. аналит. химии, 11, 536 (1956).
391. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Ж. физ. химии, 30, 901 (1956).
392. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1959.
393. Яцимирский К. Б., Графова З. М. Ж. общ. химии, 23, 935 (1953).
394. Яшина М. Н. Зав. лаб., 27, 131 (1951).
395. Abd El Racheem A. A., Abdel Aziz M. A. Z. anal. Chem., 163, 340 (1958).
396. Abd El Racheem A. A., Abdel Aziz M. A. Z. anal. Chem., 165, 416 (1959).
397. Abd El Racheem A. A., Dokhana M. M. Z. anal. Chem., 168, 165 (1959).
398. Abd El Racheem A. A., Dokhana M. M. Z. anal. Chem., 180, 339 (1961).
399. Albert A. Biochem. J., 54, 646 (1953).
400. Achenza F. Ann. chim. (Roma), 49, 624 (1959).
401. Agazzi E., Burtner D., Crittenden D., Patterson D. Analyt. Chem., 35, 332 (1963).
402. Ahrland S., Rosengren K. Acta chem. scand., 10, 727 (1956).
403. Albert A., Gilson M., Rubba S. Brit. J. Exp. Path., 34, 9 (1953).
404. Alexander O., Godard E., Linden N. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 206 (1946).
405. Allan J. E. Spectrochim. acta, 18, 259 (1962).
406. Allan J. E. III Australian Spectroscopy Conference. Sydney, August, 1961.
407. Allan J. E. Nature, 187, 1110 (1960).
408. Al Mahdi A. K., Wilson C. L. Mikrochem., 36/37, 218 (1951).
409. Anderegg G. Helv. chim. acta, 42, 344 (1959).
410. Andrew T. R. Analyst, 82, 423 (1957).
411. Andrew T. R., Gentry C. Metallurgia, 60, No 357, 51; No 358, 77; No 359, 101 (1959).
412. Angelis De G., Ippoliti P., Pupella A. Rass. chim., 10, 13 (1958); C. A., 53, 1979 (1959).

413. Antikainen P. Y. *Mikrochim. acta*, **1959**, 558.
414. Arden T. V., Burstall F. H., Davies G. K., Levisa I. A., Linstead R. P. *Nature*, **162**, 691 (1948).
415. Armit H. W., Hardin A. *Proc. Royal. Soc.*, **77B**, 420 (1906).
416. Artur D., Motzok J., Branion H. *Canad. J. Forsch.*, **6**, 13 (1954); *РЖХИМ*, 50233 (1954).
417. Ashizawa T. *Bunseki Kagaku* **10**, 558 (1961); *C. A.*, **56**, 19 (1962).
418. A. S. T. M. *Standart Methods for Chemical Analysis of Nickel*, E 39—56.
419. A. S. T. M. *Tentative Methods for Chemical Analysis of Electronic Nickel*, E 107-56T.
420. Attack F. W. *Analyst*, **38**, 318 (1913).
421. Attack F. W. *Chem.-Ztg.*, **37**, 773 (1913).
422. Attack F. W. *J. Chem. Soc. (London)*, **103**, 1317 (1913).
423. Attack F. W. *Z. anal. Chem.*, **53**, 620 (1914).
424. Atanasin I. A. *Z. anal. Chem.*, **85**, 120 (1931).
425. Atanasin I. A., Velculesku A. I. *Bull. Chim. romane chim.*, **34**, 71 (1931); *C. A.*, **26**, 4556 (1932).
426. Athavale V. T., Thakoor R. R., Mahajaw L. M., Varde M. S. *Analyt. chim. acta*, **21**, 491 (1959).
427. Athavale V. T., Dhaheswar R. G., Metha M. M. *Bull. Soc. chim. France*, **12**, 76 (1960); *C. A.*, **55**, 1276 (1961).
428. Athavale V. T., Gilvane S. V., Tillu M. *Analyt. chim. acta*, **23**, 487 (1960).
429. Aubry J., Laplace G. *Bull. Soc. chim. France*, **18**, 204 (1951).
430. Austin G. J. *Analyst*, **65**, 335 (1940).
431. Ayres G. H., Baird S. S. *Talanta*, **7**, 237 (1961).
432. Ayres G. H., Smith F. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **11**, 365 (1939).
433. Azzarello E., Accardo A., Abramo F. *Aluminium Nonferrous Rev.*, **2**, 210 (1937); *Chem-Zbl.* **11**, 3783 (1937).
434. Bailey D., Dowson W. M. *Mikrochim. acta*, **1960**, 12.
435. Bailey R. A., Yaffe L. *Canad. J. Chem.*, **38**, 1871 (1960).
436. Balatre P., Pinkas M. *Chim. analyt.*, **43**, 433 (1961).
437. Balz G. Z. *anorg. allg. Chem.*, **231**, 15 (1937).
438. Banks C. V., Anderson S. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1486 (1962).
439. Banks C. V., Anderson S. J. *Inorg. Chem.*, **2**, 112 (1963).
440. Banks C. V., Barnum D. V. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4767 (1958).
441. Banks C. V., Barnum D. V. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3579 (1958).
442. Banks C. V., Carlson A. *Analyt. chim. acta*, **7**, 291 (1952).
443. Banks C. V., Hooker D. T. *Analyt. Chem.*, **28**, 79 (1956).
444. Banks C. V., Voter R. C. *Analyt. Chem.*, **21**, 1320 (1949).
445. Banks C. V., Laplante J. *Analyt. chim. acta*, **27**, 80 (1962).
446. Barker M. *Chem. News*, **130**, 99 (1925).
447. Barnicoat C. R. *Analyst*, **60**, 655 (1935).
448. Baron H. *Z. anal. Chem.*, **140**, 173 (1953).
449. Barreto H. S., Barreto R. C., Pinto J. P. *J. Chromatography*, **5**, 5 (1961).
450. Bastian R. *Analyt. Chem.*, **23**, 580 (1951).
451. Bauer O., Deiss E. *Chem.-Ztg.*, **37**, 1374 (1913).
452. Bayer W. I. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **10**, 175 (1938).
- 452a. Belcher R., Nutten A. *Quantitative inorganic analysis*, 2ed, London, 1960.
453. Belluocchie I., Corelli R. *Z. anorg. allg. Chem.*, **86**, 88 (1914).
454. Benarie M. M. *Science*, **128**, 1008 (1958).
455. Berg E., McIntyre R. *Analyt. Chem.*, **26**, 813 (1954); **27**, 195 (1955).
456. Berg E., Strassen J. *Analyt. Chem.*, **27**, 1131 (1955).
457. Berg E., Strassen J. *Analyt. Chem.*, **27**, 127 (1955).
458. Berg R. *Pharm. Ztg.*, **71**, 1542 (1926).
459. Berg R. *J. prakt. Chem.*, **115**, 178 (1927).

460. Berg R. Z. anal. Chem., 76, 191 (1929).
461. Berg R. Z. anal. Chem., 76, 195, 199 (192).
462. Berger W., Elvers H. Z. anal. Chem., 171, 185 (1959).
463. Berlin E., Longobusco R. Metal Finishing, 60, 54 (1962); C. A., 57, 1970 (1962).
464. Berndt W., Sara J. Talanta, 8, 653 (1961).
465. Betteridge D., Fernanda Q., Todd P. K., Freiser H. Analyt. Chem., 35, 729 (1963).
466. Bhatki K. Analyst, 82, 24 (1957).
467. Bhatnagar R., Poonia N. Analyt. Chem., 34, 1325 (1962).
468. Bhatnagar R., Shulka R. Analyt. Chem., 32, 777 (1960).
469. Biefeld L., Howe D. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 11, 251 (1939).
470. Biekerdike E., Willard H. Analyt. Chem., 24, 1026 (1952).
471. Bighi C., TrabANELLI G., Pancaldi G. Ann. chim. (Roma), 48, 1128 (1958).
472. Bjerrum J. Metall ammine formation in aqueous solution, Copenhagen, 1941, p. 127.
473. Blasius E., Negwer M. Naturwis., 39, 257 (1952).
474. Bline R. J. Chem. Soc., 1958, 4336.
475. Block E., Gad G., Krüger B. Metall u. Erz., 37, 495 (1940).
476. Block E., Gad G., Krüger B. Metall u. Erz., 38, 325 (1941).
477. Bloom J. Congr. Geol. Intern., 20th Session, Mexico City, Symposium on Geochim. Exploration, 1956, 441 (1959); C. A., 56, 6640 (1962).
478. Blundy P. D., Simpson M. R. Analyst, 83, 558 (1958).
479. Blundy P. D., Simpson M. R. Atomic Energy Research Establ. Gt. Brit. CE/M-215, 1958 Цит. по [478].
480. Bobtelcky M., Welwart Y. Analyt. chim. acta, 9, 281, 374 (1953).
481. Bode H. Z. anal. Chem., 142, 414 (1954).
482. Bode H., Neumann F. Z. anal. Chem., 143, 182 (1954); 144, 90, 165 (1955); 172, 1 (1960).
483. Bognar J., Jellinek O. Acta chim. Hungar., 29, 21, 131, 138, 251 (1960).
484. Bognar J., Sarosi A. Acta chim. Hungar., 19, 41 (1959).
485. Bogoluboff P. Stahl. und Eisen, 30, 458 (1910).
486. Bohnholtzer W. Z. anal. Chem., 87, 401 (1932).
487. Bordoni C. Ann. chim. appl., 33, 244 (1943); C. A., 38, 5469 (1944).
488. Boyd G. E. Analyt. Chem., 21, 335 (1949).
489. Boyle J. Chem. News, 104, 168 (1911).
490. Bozsai J., Grob L. Acta chim. Hungar., 28, 151 (1961).
491. Bradvarov A., Dimitrova M. Mashinostroenie (Sofia), 9, 32 (1960); C. A., 55, 7145 (1961).
492. Brady O., Dunn F. J. Chem. Soc., 123, 783, 2499 (1923).
493. Brady O., Mehta R. J. Chem. Soc., 125, 2297 (1924).
494. Brady O., Muers M. J. Chem. Soc., 1930, 1599.
495. Brake L. D., McNabb W. M., Fred J. Analyt. chim. acta, 19, 39 (1958).
496. Brauer G. Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Bd. II. Stuttgart, 1960.
497. Braun P. G. M., Prue J. E. Proc. Roy. Soc., 232 A, 320 (1955).
498. Brdicka R. Coll. Czech. Chem. Comm., 5, 112 (1933).
499. Brdicka R. Coll. Czech. Chem. Comm., 5, 148 (1933).
500. Brdicka R. Coll. Czech. Chem. Comm., 8, 366 (1936).
501. Britton H. T. S. J. Chem. Soc., 127, 2110 (1925).
502. Brophy V. B., Strock L. W., Peters T. Spectrochim. acta, 6, 246 (1954).
503. Brown P. J. J. Sci. Instr., 37, 394 (1960); C. A., 56, 10891 (1961).
504. Brunk O. Ber., 35, 1871 (1902).
505. Brunk O. Z. angew. Chem., 20, 1847 (1907).

506. Brunk O. Chem. Ztg., 31, 569 (1907).
507. Brunk O. Z. angew. Chem., 20, 834, 1844 (1907).
508. Brunk O. Stahl. und Eisen, 28, 331 (1908).
509. Brunk O. Chem.-Ztg., 36, 1233 (1912).
510. Brunk O. Chem.-Ztg., 37, 1374 (1913).
511. Brunk O. Z. angew. Chem., 27, 317 (1914).
512. Brunner L., Lawadzki J. Z. anorg. allg. Chem., 65, 136 (1910).
513. Brunner L., Lawadzki J. Z. anorg. allg., Chem., 65, 454 (1910).
514. Brut M., Chim. analyt., 29, 59 (1947).
515. Budesinsky B. Chem. Listy, 52, 247 (1958).
516. Bukowski W., Trawinski J. Chem. Anal., 5, 361 (1960).
517. Burger K. Talanta, 8, 253—256 (1961).
518. Burger K., Ruff I. Talanta, 10, 329 (1963).
519. Burke K. W., Yoe J. H. Analyt. Chem., 34, 1378 (1962).
520. Burriel-Marti F., Gallego-Andren R., Perez-Carretero P. Anales Real. Soc. Espan. Fis. y Quim., 57B, 253 (1961); C. A., 56, 2880 (1962).
521. Burstall F. H., Wells R. A. Analyst, 76, 396 (1951).
522. Butts P. G., Gahler A. R., Mellon M. G. Sewage and Ind. Wastes, 22, 1543 (1950).
523. Byrn E. E., Robertson I. H. Analyt. chim. acta, 12, 34 (1955).
524. Callan T., Henderson J. Analyst, 54, 650 (1929).
525. Caldara H. Rev. Chim., 14 (1), 39 (1963); C. A., 59, 4535 (1963).
526. Caloini C. J. Chem. Phys., 13, 507 (1945).
527. Calzolari C., Furlani C. Ann. triest. cura, univ. Trieste sez., 2, 22, 89 (1953); C. A., 47, 4220 (1953).
528. Cameron A. J., Gibson N. A. Analyt. chim. acta, 25, 429 (1961).
529. Cameron A. J., Gibson N. A. Analyt. chim. acta, 24, 360 (1961).
530. Campbell J. J. Am. Chem. Soc., 17, 126 (1895).
531. Campbell R. T., Reilley C. N. Talanta, 9, 153 (1962).
532. Campbell R. T., Shalgovsky H. I. Atomic Energy Research Establ., R. 3335, 6 (1960); C. A., 55, 2350 (1961).
533. Camunas A., Mingarro E., Bru A. Anales Real. Soc. Espan. Fis. y Quim., A56, 121 (1960); РЖХИМ, 14D90 (1961).
534. Candea C., Saucine L. J. Bull. Sci. Ecole polytechn. Timisoara, 5, 108 (1934); Chem.-Zbl., 2, 2554 (1935).
535. Carleson G. Acta chem. scand., 8, 1673 (1954).
536. Carpenter L., Hazen K. U. S. Bur. Mines Rept. Invest., No 6182, 16 (1963); C. A., 59, 13111 (1963).
537. Casey J. B. Chemist-Analyst, 18, 8 (1929).
538. Cattelain E. J. pharm. chim. (8) 2, 455, 525 (1925); C. A., 20, 1365 (1926).
539. Cavell H., Sugden S. J. Chem. Soc., 1935, 621.
540. Cavicchi G. Ann. chim., 40, 158 (1950).
541. Celse Costa A. Chemist-Analyst, 47, 39 (1958).
542. Cerrai F., Testa C. J. Chromatography, 6, 443 (1961).
543. Chang P., Jeung J. A. Geol. Surv. Korea, Techn. Paper, № 3, 227 (1961); C. A., 57, 15797 (1962).
544. Chapman C. J. Chem. Soc., 111, 203 (1917).
545. Charles M. Chim. analyt., 44, 436 (1962); РЖХИМ, 22Г8 (1963).
546. Charles R., Freiser H. Analyt. chim. acta, 11, 101 (1954).
547. Charles G. Bull. Soc. chim. France, 3(5), 324 (1936).
548. Charlot G. Bull. Soc. chim. France, 4(5), 1235, 1247 (1937).
549. Chaberek S., Courtney R., Martell A. J. Am. Chem. Soc., 74, 5057 (1952).
550. Chaberek S., Martell A. J. Am. Chem. Soc., 74, 6228 (1952).
551. Chaberek S., Martell A. J. Am. Chem. Soc., 75, 2888 (1953).
552. Chaberek S., Martell A. J. Am. Chem. Soc., 76, 215 (1954).
553. Cheng K. L., Bray R. H. Analyt. Chem., 27, 782 (1955).

554. Cheng K. L., Goydishi B. *Chemist-Analyst*, **51**, 45 (1962).
555. Chilton J. *Analyt. Chem.*, **25**, 1274 (1953).
556. Chilton J. *Analyt. Chem.*, **26**, 940 (1953).
557. Christopherson P., Hamme H. *Appl. Spectroscopy*, **13**, 7 (1959).
558. Christopherson H., Sandelle E. *Analyt. chim. acta*, **10**, 1 (1954).
559. Chowdhury A. N., Sarma D. D. *Analyt. Chem.*, **32**, 820 (1960).
560. Clark R. E. D. *Analyst*, **83**, 431 (1958).
561. Classen A. Z. *Elektrochem*, **14**, 34 (1908).
562. Classen A., Bastings L. *Recueil trav. Chim.*, **73**, 783 (1954).
563. Classen A., Bastings L. Z. *anal. Chem.* **165**, 354 (1958). Z. *Metallkunde*, **50**, 234 (1959).
564. Classen A., Daamen A. *Analyt. chim. acta*, **12**, 547 (1955).
565. Cluett M. L., Yoe J. H. *Analyt. Chem.*, **29**, 1265 (1957).
566. Cluley H. *Analyst*, **79**, 561 (1954).
567. Coleman R. F. *Analyst*, **86**, 39 (1961).
568. Collahan C., Fernelius W., Block B. *Analyt. chim. acta*, **16**, 101 (1957).
569. Collins P., Diehl H. *Analyt. chim. acta*, **18**, 384 (1958).
570. Constantinescu C. *Ind. uşoară (Bucharets)*, **7**, 30 (1960); C. A., **55**, 14852 (1961).
571. Cooper M. D. *Analyt. Chem.*, **23**, 875 (1951).
572. Cooper M. D. *Analyt. Chem.*, **23**, 880 (1951).
573. Cooper S., Sullivan M. *Analyt. Chem.*, **23**, 613 (1951).
574. Cordovi M. *Steel*, **123**, 88 (1948).
575. Corsini A., Jih I., Fernando Q. *Analyt. Chem.*, **34**, 1090 (1962).
576. Coulson C., Davies R., Luna C. *Analyst*, **85**, 203 (1960).
577. Courtney R., Chaberek S., Martell A. J. *Am. Chem. Soc.*, **75**, 4814 (1953).
578. Cox E., Pinkard F., Waldlaw W., Werster K. J. *Chem. Soc.*, **1935**, 459.
579. Craft A., Schumpelt K. *Plating*, **48**, 277 (1961).
- 579a. Cristopherson H., Sandell E. *Analyt. chim. acta*, **10**, 1 (1954).
580. Csokan P. Z. *anal. Chem.*, **119**, 418 (1940).
581. Cuta F., Ksandr Z., Hejtmank M. *Chem. Listy*, **50**, 1064 (1956).
582. Cutzeit G. *Helv. chim. acta*, **12**, 713 (1929).
583. Dave I. S., Patel A. R. J. *Sci. a. Ind. Res. (India)*, **20B**, 81 (1961); C. A., **55**, 10207 (1961).
584. Davies C. W., Dwyer F. P. *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 180 (1953).
585. Davies J., Holton L. *Metal. Ind.*, **67**, 178 (1945).
586. Dedrut J., Hauss L. *Bull. Soc. chim. France*, [5], **4**, 1136 (1937).
587. Dehm R. L., Dunn W. G., Loder E. R. *Analyt. Chem.*, **33**, 607 (1961).
588. Delahay P. J. *Phys. Coll. Chem.*, **54**, 630 (1950).
589. De Mars K. D. *Analyt. Chem.*, **33**, 342 (1961).
590. Denham H. G. J. *Chem. Soc.*, **93**, 41 (1908).
591. Deniges G. *Compt. rend.*, **194**, 895 (1932).
592. Denk G. Z. *anal. Chem.*, **140**, 103 (1953).
593. Derr P. F., Vosburgh V. C. J. *Am. Chem., Soc.*, **65**, 2408 (1943).
594. Dervoort van G., Fletcher B. S., Perry M. H., Arsen K. B. Z. *anal. Chem.*, **128**, 517, (1948).
595. Deshmukh G. S., Rao A. L. J., Rangaswamy R. *Indian J. Chem.*, **1**, 46 (1963).
596. Develaux G. *Compt. rend.*, **92**, 299 (1881).
597. Devald A. *Acad. rep. populare Romine, Baza cercetari. stiint. Timisoara, Studii cercetari stiint., ser. stiinte chim.*, **5**, 125 (1958); C. A., **55**, 237h (1961).
598. Dewijs H. J. *Rec. trav. chim.*, **44**, 663, (1925).
599. Dick J. Z. *anal. Chem.*, **77**, 352 (1929).

600. Diel H. The applications of the dioximes to analytical chemistry, Iowa State Coll., Iowa, 1940.
601. Dietrich K., Schmidt K. Z. anal. Chem., **109**, 25 (1937).
602. Dobbins J. T., Sanders J. P. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **6**, 459 (1934).
603. Dolezal J., Simon V., Luka J. Chem. Listy, **51**, 880 (1957).
604. Dönges F. Z. anorg. allg. Chem., **253**, 345 (1947).
605. Dono T., Nakagawa G., Wada H. Nippon Kagaku Zassi, **82**, 590 (1961).
606. Dono T., Nakagawa G., Wada H. Bunseki Kagaku, **11**, 654 (1962).
607. Dubsky J., Brychta F. Coll. Czech. Chem. Comm., **1**, 137 (1929).
608. Dubsky J. V., Hauer E. Mikrochemie, **12**, 321 (1933).
609. Dubsky J., Okac A., Okac B., Tritilek J. Z. anal. Chem., **98**, 184 (1934).
610. Dubsky J. Mikrochem., **23**, 24, (1937).
611. Duca A., Bednar-Grigoren V. Studia Univ. Bales-Bolyai Chem., **3**, 133 (1958).
612. Duca A., Stancescu D. Studii si cercetari chim. Acad. P. P. R. Fil. Cluj. **8**, 75, (1957); ПЖХИМ, 46434 (1958).
613. Dueret L. Bull. Soc. chim. France, **12**, 880 (1945).
614. Duffield W. D. Analyst, **84**, 455 (1959).
615. Duflos A., Fischer N. W. Lieb. Ann., **72**, 477 (1847).
616. Duke J. F. Ultrapurification of Semicond. Materials, Proc. Conf. 1961. Boston, Mass., 1962, p. 256; C. A., **57**, 6595 (1962).
617. Duke R. F. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **16**, 750 (1944).
618. Duncan I. F., Thomas F. G. Proc. Australian At. Energy Symposium, **1958**, 637; C. A., **53**, 16798 (1959).
619. Durham E. J., Ryskiewich D. P. J. Am. Chem. Soc., **80**, 4212 (1958).
620. Dwiggins C. W. U. S. Bur. Mines, Rept. Invest., № 6039, 22 (1962); C. A., **57**, 14050 (1962).
621. Dyrssen D., Hennichs M. Acta chem. scand., **15**, 47 (1961).
622. Dyrssen D., Hennichs M. Stability constant and solubilities of the metal dioximes. Transaction of the Royal Institute of Technology Stockholm., Sweden, Pure and Appl. Chem., **26**, № 220 (1964).
623. Dyrssen D., Johanson E. Acta chem. scand., **9**, 763 (1955).
624. Dyrssen D., Krasovec F., Sillen L. G. Acta chem. scand., **13**, 50 (1959).
625. Dyrssen D., Sillen L. G. Acta chem. scand., **7**, 663 (1953).
626. Eckart H., Keil G., Rast A. Freiburger Forschungsh., **A215**, 153 (1962); C. A., **58**, 2304 (1963).
627. Eckert G. Z. anal. Chem., **148**, 14 (1955).
628. Ellenburg J. Y. Analyt. Chem., **34**, 230 (1962).
629. Elwell W. Analyst, **80**, 508 (1955).
630. Elwell W., Wilson H. Analyst, **81**, 136, (1956).
631. Emmert B., Diel R. Ber., **62**, 1738 (1929).
632. Erlenmeyer H., Dahn H. Helv. chim. acta, **22**, 1369 (1939).
633. Erlenmeyer H., Schmidlin I. Helv. chim. acta, **24**, 878, 1213 (1941).
634. Euler von H. Ber., **37**, 2768 (1904).
635. Evans B. S. J. Electrodepositors Techn. Soc., **14**, 8 (1938).
636. Evans B. S. Analyst, **71**, 455 (1946).
637. Evans B. S. Analyst, **72**, 110, (1947).
638. Eve D. J., Strasheim A. J. South. African. Chem. Inst., **9**, 5 (1956); C. A., **50**, 13566 (1956).
639. Farady L., Janosi A. Mag. Kém. Fol., **63**, 19 (1957); C. A., **52**, 14425 (1958).
640. Farsang G., Pungor E. Mag. Kém. Fol., **67**, 344 (1961); C. A., **56**, 6640 (1962).

641. Feigl F. Ber., 57, 758 (1924).
642. Feigl F. Chemistry of specific, selective and sensitive reaction. N. Y., 1949.
643. Feigl F. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 8, 410 (1936).
644. Feigl F. Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1931.
645. Feigl F., Kapulitzas H. Z. anal. Chem., 82, 417 (1930).
646. Feigl F., Kapulitzas H. Mikrochem. 8, 239 (1930).
- 646a. Feinstein U., Freinstein H. Analyt. Chem., 22, 723 (1950).
647. Feirhall, J. Ind. Hygiene, 8, 528 (1926).
648. Feltweiss F. Stahl und Eisen, 45, 1109 (1925).
649. Ferguson R., Banks C. Analyt. Chem., 23, 1486, (1951).
650. Ferguson R., Banks C. Analyt. Chem., 23, 448 (1951).
651. Ferguson R., Banks C. Mikrochem., 38, 11 (1951).
652. Fernando Q., Freiser H. J. Am. Chem. Soc., 80, 4928 (1958).
653. Fernando Q., Phillips J. P. Analyt. Chem., 25, 819 (1953).
654. Fischer E. Ber., 22, 1930 (1889).
655. Fisher H. Wiss. Veröffentl. Siemens Konzern, 4, 158 (1925).
656. Fisher H. Z. angew. Chem., 46, 442 (1933).
657. Fischer H. Z. angew. Chem., 47, 685 (1934); 50, 919 (1937).
658. Fischer H., Leopoldi G. Z. anal. Chem., 107, 241 (1936).
659. Fischer J., Gayard M. Z. anal. Chem., 122, 254 (1941).
660. Fischer N. Pogg. Ann., 71, 545 (1847).
661. Fischer R., Yates M., Batts M. Analyt. chim. acta, 20, 501 (1959).
662. Flaschka H. Mikrochim. acta, B39, 38 (1952).
663. Flaschka H. Chemist-Analyst, 42, 84 (1953).
664. Flaschka H., Abdine H. Chemist-Analyst, 44, 30 (1955).
665. Flaschka H., Abdine H. Chemist-Analyst, 47, 2 (1958).
666. Flaschka H., Püschel R. Z. anal. Chem., 147, 354 (1955).
667. Flaschka H., Sadek F. Mikrochim. acta, 1957, 1.
668. Fleck H., Ward A. Analyst, 58, 388 (1933).
669. Fleischer D. Thesis Univ. Pittsburg. Univ. Microfilms 59—2996, 1953.
670. Fleischer D., Freiser H. Phys. Chem. 66, 389 (1962).
671. Flood H. Tidsskr. Kjemie Bergves, 17 (1937), 20, 111 (1940); 3, 9 (1943). Цит. по [414].
672. Flood H., Loras V. Tidsskr. Kjemie Bergves, 4, 35 (1944); 5, 83 (1945). Цит. по [414].
673. Forhammer J. Pogg. Ann., 95, 90 (1855).
674. Formanek. Ber., 22, 2555 (1889).
675. Forrest J., Finston H. L. Appl. Spectroscopy, 14, 127 (1960); C. A., 55, 6256 (1961).
676. Forrester J., Jones J. Analyt. Chem., 32, 1443 (1960).
677. Forster W. Analyst, 78, 562, 930 (1953).
678. Forsythe J., Magu R., Wilson C. Talanta, 1, 249 (1958).
- 678a. Foulke G. Monthly Rev. Am. Electroplaters Soc., 32, 7 (1945); C. A., 1367 (1945).
679. Franke F. Z. phys. Chem., 16, 463 (1895).
680. Frasson E., Panattoni C. Acta cryst., 12, 1027 (1959).
681. Frasson E., Panattoni C. Acta cryst., 13, 893 (1960).
682. Freiser H. Analyst, 74, 830 (1952).
683. Fresenius H., Bergmann F. Z. anal. Chem., 19, 314, 322 (1880).
684. Fresenius R., Jander G. Handbuch der analytischen Chemie, Bd. 8bd, 1956.
685. Frierson W., Marable K. Analyt. Chem., 34, 210 (1962).
686. Fritz J., Lane W., Ristroff A. Analyt. Chem., 29, 821 (1957).
687. Fritz J., Karraker S. Analyt. Chem., 31, 921 (1959).

688. Fritz J., Abbink J., Payne M. *Analyt. Chem.*, **33**, 1381 (1961).
689. Fritz J., Garralda B. *Talanta*, **10**, 91 (1963).
690. Proctor J., Farwell D. *Analyt. Chem.*, **33**, 1286 (1961).
691. Fronaus S. *Acta chem. scand.*, **7**, 21 (1953).
- 691a. Frugerde M., Allen M. *Analyst*, **85**, 731 (1960).
692. Fujimoto M. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 93, 274, (1958).
693. Fukasawa T., Takeushi T., Ishiryu A. *Bunseki Kagaku*, **10**, 1070 (1961); *C. A.*, **56**, 12303 (1962).
694. Funk H., Ditt M. *Z. anal. Chem.*, **93**, 241 (1933).
695. Furmann N., McDuffie B. Atomic Energy Commission, Clatsford. Report, AECM — 4234.
696. Furman N., Flagg J. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **12**, 738 (1940).
697. Gahler A., Mitchell A., Mellon M. *Analyt. Chem.*, **23**, 500 (1951).
698. Gann W. *Z. anal. Chem.*, **156**, 254 (1956).
699. Gatehouse B., Willis J. *Spectrochim. acta*, **17**, 710 (1961).
700. Gayer K., Garret A. J. *Am. Chem. Soc.*, **71**, 2973 (1949).
701. Gayer K., Woontner L. J. *Am. Chem. Soc.*, **74**, 1436 (1952).
702. Geczy G. *Mag. Kém. Fol.*, **56**, 361 (1950).
703. Gerdes W., Riemann W. *Analyt. chim. acta*, **27**, 113 (1962).
704. Germuth F. *Chemist-Analyst*, **17**, 7 (1928).
705. Germuth F. *Chemist-Analyst*, **19**, 4 (1930).
706. Gillis J., Hoste J., Moffaert Y. *Chim. analyt.*, **36**, 43 (1954).
707. Glasstone S., Speakman J. *Analyt.*, **55**, 93 (1930).
708. Glen K., Schwab R. *Z. angew. Chem.*, **62**, 320 (1950).
709. Goddu R. *Analyt. Chem.*, **30**, 1707 (1958).
710. Gomiscek S. *Rudarsko-Met. Zbornik*, **1961**, 403; *C. A.*, **57**, 11842 (1962).
711. Gordon L., Cally E. *Analyt. Chem.*, **20**, 560 (1948).
712. Goto H. J. *Chem. Soc. Japan*, **54**, 725 (1933); *C. A.*, **27**, 5674, (1933).
713. Gregorowicz Z., Grochowski S., Kubala J. *Chem. analyt.*, **2**, 322 (1957).
714. Gregorowicz Z. *Z. anal. Chem.*, **168**, 241 (1959).
715. Gritting M., Devries T., Mellon M. *Analyt. Chem.*, **19**, 654 (1947).
716. Gross R., Gruder I. J. *Am. Chem. Soc.*, **77**, 3695 (1955).
717. Grossman H., Manheim I. J. *Chem. Soc.*, **112**, (2), 391 (1917).
718. Grossman H., Manheim I. Z. *anal. Chem.*, **30**, 159 (1917).
719. Grossman H., Manheim I. *Ber.*, **50**, 708 (1917).
720. Grossman H., Schnek B. *Chem.-Ztg.*, **31**, 535, 911 (1907).
721. Grossman O. *Chem.-Ztg.*, **54**, 402 (1930).
722. Gruverman I., Henninger W. *Analyt. Chem.*, **34**, 1680 (1962).
723. Guha B., Gyani B. *Indian J. Appl. Chem.*, **21**, 121 (1958); *C. A.*, **43**, 15853c (1949).
724. Haarter K., Bazen J. *Analyt. Chim. acta*, **14**, 409 (1956).
725. Haarter K., Westerfeld W. *Rec. trav. Chim.*, **67**, 71 (1948).
726. Haar W., Voter R., Banks C. J. *org. Chem.*, **14**, 836 (1949).
727. Hahn F. Z. *anal. Chem.*, **39**, 1198 (1926).
728. Hahn R., Sanders C., Gutnikov G. J. *Chem. Educ.*, **37**, 412 (1960).
729. Haim G., Tarrant B. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 51 (1946).
730. Hains R., Ryan D., Cheney G. J. *Am. Chem. Soc.*, **40**, 1149 (1962).
731. Hale C., Kung W. *Anal. Chem.*, **33**, 74 (1961).
732. Hall A., Young R. *Analyst*, **71**, 479 (1946).
733. Hall A., Young R. *Chem. and Ind.*, **1946**, 394.
734. Hall J., Gibson J., Phillips H., Wilkinson P. *Analyt. Chem.*, **27**, 1504 (1955).
735. Hamlin A., Roberts B. *Nature*, **185**, 527 (1960).

736. Handbuch der analytischen Chemie, VIII ba. Berlin — Goettingen — Heidelberg, Springer-verlag, 1956, s. 201.
737. H a n n s J., S e b o r J. Chem. Listy, **35**, 150 (1941).
738. H a r a S. Bunseki Kagaku, **10**, 629 (1961); C. A., **56**, 6 (1962).
739. H a r r i s W., S w e e t T. Analyt. Chem., **24**, 1062 (1952).
740. H a r r i s W., S w e e t T. Analyt. Chem., **26**, 1649 (1954).
741. H a r t k a m p f H. Z. anal. Chem., **178**, 19 (1960).
742. H a r t k a m p f H., S p e c k e r H. Naturwis., **42**, 534 (1955).
743. H a r w o o d H., T h e o b a l d L. Analyst, **58**, 673 (1933).
744. H a s e k Z. Hutnicke Listy, **16**, 281 (1961); C. A., **56**, 926 (1962).
745. H a s l a m J., R u s s e l F., W i l k i n s o n N. Analyst., **77**, 464 (1952).
746. H e c z c o T. Z. anal. Chem., **78**, 325 (1929).
747. H e f f e l f i n g e r R., B l o s s e r R., P e r k i n s O., H e n r y W. Analyst. Chem., **34**, 621 (1962).
748. H e g e d u s A., B a l i M. Mikrochim. acta, **1961**, 721.
749. H e i n F. Chemische Koordinationlehre. Leipzig, Hirzel, 1954, S. 263.
750. H e r e d i a P., B i a n c h i F. Arch. farm. bioquim. Tucuman, **5**, 237 (1950).
751. H e r l i h y J., D e f f e n b a u g h G. Appl. Spectroscopy **16**, 117 (1962); C. A., **58** 1899 (1963).
752. H e v e s y G., L e v i H. B. Danske Videnskab. selskab. Mattys. Medd., **14**, 5 (1936); **15**, 15 (1938); Chem.-Zbl., **1938I**, 4578.
753. H i e b e r W., L e u t e r t F. Ber., **60**, 2296, 2310 (1927).
754. H i e b e r W., L e u t e r t F. Ber., **62**, 1839 (1929).
755. H i g h I. Analyst, **70**, 258 (1945).
756. H i l b i t s J. Talanta, **10**, 181 (1963).
757. H i l t n e r W., G r u n d m a n n W. Arch. Eisenhütten., **7**, 464 (1934).
758. H i n t z E. Z. anal. Chem., **23**, 62 (1884).
759. H i r a n o S., K a m a c h i H., S a t o H. Bunseki kagaku, **9**, 168 (1960); C. A., **55**, 17353 (1961).
760. H i r o k a w a K., G o t o H. Z. anal. Chem., **185**, 124 (1962).
761. H i s k y C. Analyst. Chem., **21**, 1440 (1949); **22**, 1464 (1950); **23**, 1196 (1951); **24**, 342 (1952).
762. H n i l i c k o v a M., S o m m e r L. Coll. Czech. Chem. Comm., **30**, 243 (1958).
763. H o f f m a n K., E h r h a r d U. Ber., **45**, 1457 (1913).
764. H o l l a n d E., R i t c h i e W. J. Assos. Offic. Arg. Chemist, **22**, 333 (1939); C. A., **33**, 6969 (1939).
765. H o l l a r d, B e r t i a u x. Bull. Soc. chim. France, **31**, 102 (1904); Chem. Zbl., **1904 I**, 121.
766. H o l l a r d A. Bull. Soc. chim. France, [3], **29**, 116 (1903).
767. H o o k e r D., B a n k s C. U. S. A. F. C. report, Isc-597 (1955). Yowa state College I. S. C., **597** (1955); C. A., **50**, 11878 (1956).
768. H o o r e m a n M. Analyst. chim. acta, **3**, 635 (1949).
769. H o s k i n g J. Australian Chem. Inst. J. and Proc., **3**, 172 (1936).
770. H o v o r k a V., S y k o r a V. Coll. Czech. Chem. Comm., **10**, 83 (1938); C. A., **32**, 4460 (1938).
771. H u g h e s V., M a r t e l l A. J. Phys. Chem., **56**, 993 (1952).
772. H u l a n i c k i A. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **27**, 41 (1961).
773. H u m e D., K o l t h o f f I. J. Am. Chem. Soc., **72**, 4423 (1950).
774. H u m a n G. Steel, **25**, 97 (1944).
775. H y b b i n e t t e A. Svensk. Kem. tidskr., **57**, 6 (1945).
776. H y m a n H. Appl. Spectroscopy, **14**, 125 (1960); C. A., **55**, 5232 (1961).
777. I b b a t s o n F. Chem. News, **104**, 224 (1911).
778. I e n s e n K. A. Z. anorg. allg. Chem., **252**, 227 (1944).
779. International Nickel Co. Inc., Technical Bulletin T-36, Sept., 1954.
780. I r v i n g H., R o s s o t t i H. J. Chem. Soc., **1954**, 2910.
781. I s h i b a s h i M., F u j i n a g a T., K a w a m u r a K. Bull. Soc. Chem. Japan, **26**, 513 (1953).

782. Ishibashi M., Tetsumoto A. *J. Chem. Soc. Japan*, **56**, 1221, 1228 (1935); *C. A.*, **30**, 2517 (1936).
783. Ishij D., Takeuchi T. *Bunseki Kagaku*, **10**, 272 (1961); *C. A.*, **57**, 26 (1962).
784. Ishikawa K. *Nippon Kagaku Zasshi*, **81**, 460 (1960); *C. A.*, **56**, 437 (1962).
785. Ishimaru S. *J. Chem. Soc. Japan*, **54**, 364 (1933); *C. A.*, **27**, 5025 (1933).
786. Ishimaru S. *J. Chem. Soc. Japan*, **56**, 19 (1935); *C. A.*, **29**, 2880, (1935).
787. Itsuki K., Suzuki F., Sato F. *Bunseki Kagaku*, **8**, 239 (1959); *C. A.*, **55**, 26836 (1961).
788. Jacobs W., Joe J. *Analyt. chim. acta*, **20**, 332 (1959).
789. Jacobs W., Joe J. *Analyt. chim. acta*, **20**, 435 (1959).
790. Jamada S., Tsuchida K. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6351 (1953).
791. Janauer G., Korkisch J. *Z. anal. Chem.*, **177**, 407 (1960).
792. Janauer G., Korkisch J. *Z. anal. Chem.*, **179**, 241 (1961).
793. Jaxa-Bykowsky W. *Acta chim. Hungar.*, **30**, 329, 335 (1962); *C. A.*, **57**, 10517 (1962).
794. Jean M. *Bull. Soc. chim. France*, **12**, 437 (1945).
795. Jena P., Prasad B. *J. Ind. Chem. Soc.*, **33**, 122 (1956).
796. Jensen K. *Z. anorg. allg. Chem.*, **252**, 227 (1944).
797. Jijima S., Hashimoto J. *J. Chem. Soc. Japan*, **74**, 558 (1953); *РЖХИМ*, 55284 (1955).
798. Jilek A., Vrestal J. *Chem. Listy*, **28**, 113 (1934).
799. Job P. *Ann. Chem.*, **6**, 97, (1936).
800. Johnson E., Newman E. *Analyst*, **71**, 554 (1946).
801. Johnson E., Newman E. *Analyst*, **81**, 318 (1956).
802. Johnson R. *Chemist-Analyst*, **18**, 14 (1929).
803. Johnson W. D., Freiser H. *Analyt. chim. acta*, **10**, 1 (1954).
804. Johnson W., Freiser H. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5239 (1952).
805. Johnson W., Simmons M. *Analyst*, **71**, 554 (1946).
806. Johri K. *J. Sci. Ind. Res.*, **18B**, 430 (1959).
807. Jonassen H., Chamblim V., Wagner V., Henry R. *Analyt. Chem.*, **30**, 1660 (1958).
808. Jonassen H., Hurt G., LeBlanc R. *J. Phys. Chem.*, **56**, 16 (1952).
809. Jones B. *Analyst*, **54**, 582 (1929).
810. Jones H. *Chemist-Analyst*, **18**, 7 (1929).
811. Jones H., Monk C., Davies C. *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2693.
812. Jones H. O., Tasker H. *J. Chem. Soc.*, **95**, 1904 (1909).
813. Jørgensen C. *Acta chem. scand.*, **8**, 175 (1954).
814. Joshi M. *Naturwis.*, **43**, 516 (1956).
815. Joung R., Strickland E., Leibowitz A. *Analyst*, **71**, 474 (1946).
816. Juza R., Langheim R. *Z. angew. Chem.*, **50**, 255 (1937).
817. Kallman S. *Analyt. Chem.*, **22**, 1519 (1950).
818. Karaoglanov Z. *Z. anal. Chem.*, **103**, 113 (1936).
819. Kato H. *J. Chem. Soc. Japan*, **55**, 293 (1934); *C. A.*, **28**, 4332 (1934).
820. Kato H. *J. Chem. Soc. Japan*, **55**, 1152 (1934); *C. A.*, **29**, 1029 (1935).
821. Katsura T. *Bunseki Kagaku*, **10**, 370 (1961); *C. A.*, **55**, 23175 (1961).
822. Katsura T. *Bunseki Kagaku*, **10**, 1207 (1961); *C. A.*, **58**, 6170 (1963).
823. Katzin L., Gebert E. *Nature*, **175**, 425 (1955).
824. Kawagaki K. *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **73**, 640 (1952).
825. Kelley G., Conant J. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **8**, 803 (1916).
826. Kember N., Farmer A. *J. Chromatography*, **10**, 106 (1963).
827. Kemula W., Brachaczec W., Halanicki A. *Chem. Anal.*, **9**, 43 (1964); *C. A.*, **60**, 15127 (1964).
828. Kemula W., Breiter K., Cieslik S., Fipinska-Kostrowska H. *Chem. Anal.*, **5**, 229, (1960); *C. A.*, **55**, 2391 (1961).
829. Kemula W., Galus Z. *Bull. Acad. Polon. 7*, 729 (1959); *C. A.*, **53**, 6836 (1959).

830. Kemula W., Rubel S. *Acta Chim. Hungar.*, **27**, 133 (1961).
831. Kenigsberg M., Stork J. *Analyt. Chem.*, **27**, 1339 (1955).
832. Kenttämäa J. *Suomen Kem.*, **29B**, 59 (1956).
833. Kerr R. J. *Ind. Eng. Chem.*, **6**, 207 (1914).
834. Kethelyi J. *Chem. Anal.*, **7**, 135 (1962).
835. Khalifa H., Bishara S. Z. *anal. Chem.*, **183**, 241 (1961).
836. Khopkar S., De A. *Analyt. chim. acta*, **22**, 153 (1960).
837. Kieselbach L. *Polarographische Arbeitsmethoden*. Berlin, Gruyter, 1950.
838. Kinnunen J., Merkanto B. *Chemist-Analyst*, **43**, 13, 4367 (1954).
839. Kinnunen J., Wennerstrand B. *Chemist-Analyst*, **46**, 92 (1957).
840. Kinson K., Belcher C. *Analyt. chim. acta*, **30**, 64 (1964).
841. Kirtchik H. *Analyt. Chem.*, **19**, 95 (1947).
842. Kitagawa H., Shibata N. *Japan Analyst.*, **7**, 284 (1958); *C. A.*, **53**, 3075 (1960).
843. Kitagawa H., Shibata N. *Bunseki Kagaku*, **11**, 358 (1962); *C. A.*, **46**, 14919 (1962).
844. Kitajima I. *J. Chem. Soc. Japan*, **55**, 884 (1934); *C. A.*, **28**, 3941 (1934).
845. Kivalo P., Luoto R. *Suomen Kem.*, **30B**, 163 (1957).
846. Kleber G., *Lab.-Prax.*, **13**, 187 (1961); *РЖХИМ*, 11Д145 (1962).
847. Klemm W., Brandt W., Hoppe R. *Z. anorg. allg. Chem.*, **308**, 179 (1961).
848. Klinger P., Koch W., Blasthezyk G. *Z. angew. Chem.*, **53**, 537 (1940).
849. Кнарр В. *Proc. Am. Electroplaters Soc.*, **1949**, 109.
850. Kobayashi M. *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.*, **76**, 796, (1955); *C. A.*, **50**, 13649 (1956).
851. Kodama M., Shimizu A., Terakado H. *Nippon Kagaku Zasshi*, **81**, 1545 (1960); *C. A.*, **56**, 6647 (1962).
852. Kohane E. *Ann. chim.*, **17**, 175 (1935).
853. Kohlschuetter H., Getrost H., Hoffman G., Stamm H. *Z. anal. Chem.*, **166**, 262 (1959).
854. Kollrepp W. *Chem.-Ztg.*, **52**, 183 (1928); *Ch. Zbl.*, **1928 I**, 1983.
855. Kolthoff I. *Chem. Weekbl.*, **24**, 606 (1927).
856. Kolthoff I., Furmann N. *Volumetric Analysis*, vol. 2. N. Y., 1929, p. 239.
857. Kolthoff I., Stenger V., Mostowitz B. *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 812 (1934).
858. König P. *Chem.-Ztg.*, **37**, 1106, 1224 (1913).
859. Корczyk G. *Galvanotechnik*, **53**, 25 (1962).
860. Koppel J. *Naturwis.*, **5**, 730 (1917).
861. Körbl J. *Chem. a. Ind.*, **1957**, 1624.
862. Korolev F. *Merentutkimuslaitoksen Jolkaisu Havstorsk. Skrift. Helsinki*, **145**, 7 (1950). Цит. no [121].
863. Kortuem G. *Z. angew. Chem.*, **50**, 193 (1937).
864. Kowalczyk M., Ogiolda K. *Rydy i metale niezlel*, **6**, 118 (1961); *РЖХИМ*, 24Д86 (1961).
865. Kozu T. *J. Chem. Soc. Japan*, **56**, 22 (1935); *C. A.*, **29**, 2879 (1935).
866. Kraus K., Moore G. J. *Am. Chem. Soc.*, **75**, 1460 (1953).
867. Krause H. *Z. anal. Chem.*, **129**, 43 (1949).
868. Kraut K. *Z. anal. Chem.*, **19**, 1793 (1906).
869. Krijn G. *Chem. Weekblad*, **54**, 499 (1958); *C. A.*, **53**, 3997 (1959).
870. Krohnke F. *Ber.*, **60B**, 527 (1927).
871. Krüger A. *Z. anal. Chem.*, **93**, 422 (1933).
872. Krüger A. *Z. anal. Chem.*, **114**, 241 (1938).
873. Ksandr Z., Hejtmánek M. *Sborník I. Celostátní Pracovní Konf. Anal. Chemiků*. **1952**, 42 (publ. 1953); *C. A.*, **50**, 3150 (1956).

874. Kublik Z. *Wiadom. Chem.*, **8**, 499 (1961); *C. A.*, **55**, 22668f (1961).
 875. Kucharzewski B. *Chem. Anal.*, **7**, 349 (1962).
 876. Kullgren C. *Z. phys. Chem.*, **85**, 466 (1913).
 877. Kunz J. *Helv. Chim. acta*, **15**, 854 (1932).
 878. Kuras M. *Mikrochem.* **32**, 192 (1944).
 879. Kuras M. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **12**, 198 (1947).
 880. Kuras M., Mollin J. *Chem. Listy*, **52**, 344 (1958).
 881. Kuras M., Ruzicka E. *Chem. Listy*, **45**, 100 (1951).
 882. Lacourt A., Gillard J., van der Waale M. *Mikrochem.*, **35**, 262 (1960).
 883. Lacourt A., Sommerlyns Gh., Degeyndt F., Jacquet O. *Microchem.* **36/37**, 117 (1951).
 884. Laffolie de H. *Arch. Eisenhuettenw.*, **33**, 101 (1962).
 885. Lakanen E. *Maatalouden Tutkimuskeskus Gulkaisu*, **1961**, 26; *C. A.*, **56**, 11939, (1962).
 886. Landry A., Redonado S. *Analyt. Chem.*, **26**, 732 (1954).
 887. Laskowski D., McCrowe W. *Analyt. Chem.*, **23**, 1579 (1951).
 888. Latimer W. *Oxidation Potentials*, 2-e ver., N. Y., 1952, p. 200.
 889. Laug E. P. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **6**, 111 (1934).
 890. Laverbochere J., May S. *Bull. Soc. Chim. France*, **1963**, 457.
 891. Lear J., Mellon M. *Analyt. Chem.*, **25**, 1411 (1953).
 892. Lecouvre Berg. u. Huettenm. *Ztg.*, **1895**, 122.
 893. Lederer M. J. *Chromatography*, **2**, 209, (1959).
 894. Lehrman L., Kabat E., Weisberg H. *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1836 (1934).
 895. Leighton A. *Australian Dept. of Defence Munition Supply Board*, May, 1926, p. 6; *C. A.*, **23**, 55 (1929).
 896. Lewis J., Griffiths J. *Analyst*, **76**, 388 (1951).
 897. Lewis L., Straub W., *Analyt. Chem.*, **32**, 96 (1960).
 898. Lewis R., Earl C., Potter I., Fehler R. *U. S. Bur. Mines Rept. Invest.*, No 6108, 15 (1962).
 899. Lieberman A. *Analyst*, **80**, 595 (1955).
 900. Liebig J. *Ann. Chem. Pharm.*, **41**, 291 (1842); **65**, 244 (1848); **87**, 128 (1853).
 901. Liebig J., Woehler F. *Annal. Phys. Chem.*, **4**, 167 (1832).
 902. Lincoln A., Kohler J. *Engelhart Inds. Inc. Techn. Bull.*, **1**, 103 (1960); *C. A.*, **55**, 13167 (1961).
 903. Lingane J., Kerlinger H. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **13**, 77 (1941).
 904. Lingane J., Page J. *Analyt. chem. acta*, **13**, 281 (1955).
 905. Liska J. *Chem. Listy*, **23**, 402 (1929).
 905a. Lloyd M., Wycherleu V., Monk C. J. *Chem. Soc.* (1951) 1786.
 906. Lofman N. *Z. anorg. Chem.*, **107**, 241 (1919).
 907. Long B., Merkey P., Wheatley R. *Acta Cris.*, **7**, 140 (1954); *C. A.*, **45**, 1923 (1951).
 908. Luce C. *Analyt. Chem.*, **28**, 1276 (1956).
 909. Luce C. *Analyt. Chem.*, **33**, 96 (1961).
 910. Luck W. *Z. Electrochemie*, **65**, 4,355 (1961).
 911. Luke C. *Ing. End. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 602 (1943).
 912. Luke C. *Analyt. Chem.*, **21**, 1369 (1949).
 913. Luke C. *Analyt. Chem.*, **25**, 148 (1953).
 914. Luke C. *Analyt. Chem.*, **29**, 1227 (1957).
 915. Luke C. *Analyt. Chem.*, **30**, 359 (1958).
 916. McDowell B., Meyer A., Feathers R., White J. *Analyt. Chem.*, **31**, 931 (1959).
 917. McKoveney I. P., Vassilaros G. *Z. Anal. Chem.*, **34**, 384 (1962).
 918. McNaught *Analyst*, **62**, 467 (1937); **64**, 23 (1939).
 919. Majumdar A., Singh B. *Analyt. chim. acta*, **19**, 520 (1958).

920. Makepeace G., Craft C. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **16**, 375 (1944).
921. Malaguti D, Sereom E, *Ann. Chim. Phys.* (3), **28**, 129 (1850).
922. Malat M., Suk W., Jenickova A. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **19**, 1156 (1954).
923. Malat M., Suk W., Jenickova A. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **20**, 105 (1955).
924. Malat M., Suk W., Tenorowa M. *Chem. Listy*, **52**, 2405 (1958).
925. Malat M., Tenorowa M. *Chem. Listy*, **51**, 2135 (1957).
926. Malat M., Holecek K. *Chemist-Analyst*, **50**, 115, (1961).
927. Maley L., Mellor D. *Austrian J. Sci. Res.*, **2A**, 92 (1949); *C. A.*, **44**, 10567 (1950).
928. Malvano R., Fasolo G. *Analyt. chim. acta*, **30**, 223 (1964).
929. Mann C., Swanson C. *Analyt. Chem.*, **33**, 459 (1961).
930. Marczenko Z. *Odczykniki organiczne w analizie nieorganicznej*. Warszawa, 1959.
931. Marczenko Z., Kasiura K. *Chem. Anal.*, **6**, 353 (1961).
932. Martell A., Plumb R. J. *Phys. Chem.*, **56**, 993 (1952).
933. Marti W. *Spectrochim. acta*, **18**, 1499 (1962).
934. Martin E. J. *Chromatography*, **7**, 120 (1962).
935. Marriage E. C. D. *Z. anal. Chem.*, **65**, 72 (1924).
936. Masaki K. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **6**, 233 (1931).
937. Masaki K. *Z. phys. Chem.*, **159A**, 223 (1932).
938. Mashima M. *Bunseki Kagaku*, **9**, 262, 272 (1960); *C. A.*, **55**, 20781 (1961).
939. Mask D. *Analyst*, **88**, 481 (1963).
940. Mathur N., Naraug C. *Talanta*, **11**, 647 (1964).
941. Maurel P., Ruppli C. *Bull. Soc. France, Mineral Crist.*, **84**, 363 (1961).
942. Mauzy H., Jellin H. *Metall Progress*, **45**, 689, (1944).
943. Mays R. *Chemist-Analyst*, **35**, 62 (1946).
944. Mehlig J. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **14**, 289 (1942).
945. Mehlig J., Kitson R., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 606 (1943).
946. Mehlig J., Newby B. *Chemist-Analyst*, **41**, 28 (1952).
947. Meinke W. *Science*, **121**, 177 (1955).
948. Meisenheimer J., Lamparter W. *Ber.*, **57**, 276, 282, 289 (1924).
949. Meisenheimer J., Theibacker W. *Lieb. Ann.*, **469**, 133 (1929).
950. Mei-Shen Chang Hau Hsueh shih chieh, **13**, 21 (1948); *C. A.*, **55**, 17351 (1961).
951. Mellor J. *Inorganic and Theoretical Chemistry*, vol. XV. N. Y., 1922.
952. Meyer V. *Ber.*, **11**, 332 (1878).
- 952a. Michaelis C., Tarlano N., Clune J., Yolles R. *Analyt. Chem.*, **34**, 4425 (1962).
953. Michaelis R., Alvarez R., Kilday B. J. *Research. Nat. Bur. Standards*, **65c**, 71 (1961); *C. A.*, **55**, 17351 (1961).
954. Middleton A., Miller H. J. *Am. Chem. Soc.*, **38**, 1705 (1916).
955. Mills R., Vernon M. *Anal. chim. acta*, **23**, 388 (1960).
956. Milner G. *Analyst*, **70**, 468 (1945).
957. Milton R., Waters W. *Methods of Quantitative Microanalysis*, 2 ed., London, 1955, p. 487, 495.
958. Minczewski J., Chwastonska J., Marczenko Z. *Chem. Anal.*, **6**, 509 (1961); *C. A.*, **56**, 7975 (1962).
959. Minczewski J., Foldzinska A. *Chem. Anal.*, **3**, 659 (1958); *C. A.*, **54**, 4237 (1960).
960. Minczewski J., Foldzinska A. *Chem. Anal.*, **5**, 575 (1960).
961. Minczewski J., Foldzinska A. *U.S. At. Energy Comm.*, NP-9641, **8** (1960); *C. A.*, **59**, 8111 (1963).

962. Minczewski J., Karezewska B., Marczenko Z. *Chem. Anal.*, **6**, 501 (1961); *C. A.*, **56**, 2874 (1962).
963. Minster J. *Analyst*, **71**, 424, 428 (1946).
964. Minutulli F., Ruggiere P. *Rassegna Chim.*, **14**, 97 (1962); *РЖХИМ*, 7Г97 (1963).
965. Mironoff J. *Bull. Soc. chim. Belg.*, **45**, 1 (1936).
966. Mitchell A., Mellon M. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 380 (1945).
967. Mitchell G., Orme G. *Metallurgia*, **61**, 185 (1960).
968. Mizuike A., Jida J., Hirano S. *J. Chem. Soc. Japan., Industr. Chem. Sect.*, **61**, 1459 (1958); *C. A.*, **54**, 16276 (1960).
969. Mohr E. *Chem. Techn.*, **12**, 280 (1960); *C. A.*, **55**, 19591 (1961).
970. Moldenhauer W. *Z. angew. Chem.*, **39**, 640 (1926).
971. Moldenhauer W., Ewald K., Roth O. *Z. angew. Chem.*, **42**, 331 (1929).
972. Momoki K. *Bunseki Kagaku*, **10**, 40 (1961); *C. A.*, **58**, 6165 (1963).
973. Momoki K., Hirano S., Koizumi T., Sawai F. *Tetsu to Hagane*, **46**, 988 (1960); *C. A.*, **55**, 19593 (1961).
974. Monacelli R., Tanaka H., Yoe J. *Clin. chim. acta*, **1**, 577 (1956); *C. A.*, **51**, 6751 (1957).
975. Money K., Davies C. *Trans. Faraday Soc.*, **28**, 609 (1932).
976. Monk R. *Analyt. chim. acta*, **28**, 217 (1963).
977. Monnier D., Haerdi W. *Analyt. chim. acta*, **20**, 444 (1959).
978. Moor Th. *Chem. News*, **72**, 92 (1895).
979. Moore G., Krausk A. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 843 (1952).
980. Morgan I. *Brit. J. Ind. Med.*, **17**, 209 (1960).
981. Morimoto Y., Ashizana T., Araya S. *Bunseki Kagaku*, **10**, 1387 (1961); *C. A.*, **57**, 2840 (1962).
982. Morris W. *U.S. At. Energy Comm., UCRL 6639*, 16 (1961); *C. A.*, **57**, 5289 (1962).
983. Morrison D., Furst A. *J. organ. Chem.*, **21**, 470 (1956).
984. Moser L., Behr M. *Z. anorg. allg. Chem.*, **134**, 49 (1924).
985. Motojima K., Hashitani H., Katsuyama K. *Nippon Genshiryoku Gakkaishi*, **3**, 89 (1961); *C. A.*, **56**, 12308 (1962).
986. Moyer H., Remington W. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **10**, 212 (1938).
987. Moxnes N. *Z. phys. Chem.*, **152A**, 380 (1931).
988. Mukjee H. *Z. anal. Chem.*, **167**, 182 (1959); **184**, 170 (1961).
989. Murray W., Ashley S. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **10**, 1 (1938).
990. Nagai H., Muto M., *Nippon Kagaku Zasshi*, **82**, 694 (1961); *C. A.*, **57**, 10514 (1962).
991. Nakagawa G. *Nippon Kagaku Zasshi*, **81**, 444 (1960); *C. A.*, **55**, 15221 (1961).
992. Nakazima T., Fukushima H. *Bunseki Kagaku*, **9**, 830 (1960); *C. A.*, **55**, 19601 (1961).
993. Näsänen R. *Ann. Acad. Sci. Fennicae*, **59A**, No 2, (1942).
994. Näsänen R., Tammin C. A. *Suomen Chem.*, **23B**, 28 (1950).
995. Nascutin T. *Acad. RPR., Studii Cercetari Chim.*, **9**, 719 (1961); *C. A.*, **57**, 11 (1962).
996. Neeb R. *Z. anal. Chem.*, **161**, 161 (1958).
997. Neeb R. *Z. angew. Chem.*, **74**, 103 (1962).
998. Nielsch W. *Metall*, **7**, 513 (1953).
999. Nielsch W. *Z. anal. Chem.*, **140**, 267 (1953).
1000. Nielsch W. *Z. anal. Chem.*, **143**, 273 (1954).
1001. Nielsch W. *Z. anal. Chem.*, **150**, 114 (1956).
1002. Nielsch W. *Z. Metallkunde*, **50**, 234 (1959).
1003. Nielsch W., Boltz G. *Analyt. chim. acta*, **11**, 367 (1954).
1004. Nielsch W., Giefer L. *Mikrochim. acta*, **1956**, 552.
1005. Nuka P. *Z. anal. Chem.*, **91**, 29 (1932—1933).

1006. Numajiri G., Kodama M., Shimizu A. *Nippon Kagaku Zasshi*, **81**, 454 (1960); C.A., **55**, 15222 (1961).
1007. Ochotin V., Suichov A. *Z. anal. Chem.*, **90**, 109 (1932).
1008. Oettel F. *Z. Elektrochemie*, **1**, 194, (1894).
1009. Oka Y. *J. Chem. Soc. Japan*, **59**, 971 (1938); C.A., **33**, 2061 (1939).
1010. Okac A. *Z. anal. Chem.*, **88**, 189 (1932).
1011. Okac A., Simek M. *Chem. Listy*, **43**, 4 (1949).
1012. Okac A., Simek M. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **15**, 978 (1950).
1013. Okac A., Simek M. *Chem. Listy*, **52**, 2285 (1958).
1014. Okac A., Simek M. *Coll. Czech. Chem., Comm.*, **24**, 2709 (1959).
1015. Okac A., Bartusek M. *Z. anal. Chem.*, **178**, 198 (1960).
1016. Oldfield J., Mack D. *Analyst*, **87**, 778 (1962).
1017. Ölschlanger W. *Z. anal. Chem.*, **146**, 339 (1955).
1018. Oncescu T. *Acad. R. P. R., Studii cercetări Chim.*, **7**, 297 (1959); C.A., **54**, 6385 (1960).
1019. Ordogh M., Upor-Juvancz V. *Acta Chim. Hungar.*, **26**, 253 (1961).
1020. Orylski Z., Basinska H. *Chem. Anal.*, **7**, 611 (1962); РЖХИМ, ЗГ 92 (1963).
1021. Owens E. *Appl. Spectroscopy*, **16**, 86 (1962).
1022. Pan L. *Metal Cleaning and Finishing*, **3**, 703 (1931); C.A., **26**, 34 (1932).
1023. Paneth F., Thilo F. *Z. anorg. allg. Chem.*, **147**, 196 (1925).
1024. Paparogli M. *Gazz. chim. ital.*, **9**, 509 (1879).
1025. Parr S., Lingrem I. *Trans. Am. Brass Foundess Assoc.*, **5**, 120 (191).
Цит. по W. W. Satt. *Standart Methods of Chem. Analys.*, **1**, 622 (1918).
1026. Pavlik M. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **3**, 223, 302 (1931).
1027. Paweck H., Stricks W. *Z. anal. Chem.*, **79**, 115 (1930).
1028. Pearse G., Haum R. *Analyt. Chem.*, **32**, 213 (1960).
1029. Pearse G., Pflaum R. *Analyt. Chem.*, **32**, 151 (1960).
1030. Pease B. F., Williams M. *Analyt. Chem.*, **31**, 1044 (1959).
1031. Peg V., Parellada L. *Clin. y lab.*, **63**, 263 (1957); C. A., **55**, 6255 (1961).
1032. Pennier E., Inman W. *Talanta*, **10**, 997 (1963).
1033. Peters F. *Chemist-Analyst*, **26**, 76 (1937).
1034. Pfeiffer P., Richard J. *Ber.*, **61**, 103 (1928).
1035. Pfeiffer P. *Ber.*, **63**, 1811 (1930).
1036. Phillips S., Morgan E. *Analyt. Chem.*, **31**, 146 (1959).
1037. Pinkas M. *Bull. Soc. Pharm. Lille*, **1960**, 93; C.A., **56**, 9401 (1962).
1038. Pirtea T. *Rev. de Chimie (Bucuresti)*, **12**, 91 (1961).
1039. Pittwell L. R. *Appl. Spectroscopy*, **12**, 54 (1958).
1040. Plumb R., Lewis I. *Nucleonics*, **13**, 42 (1955).
1041. Poddar S. *Z. anal. Chem.*, **155**, 327 (1957).
1042. Pohl F., Bonsels W. *Mikrochim. acta*, **1960**, 641.
1043. Pohl F., Bonsels W. *Mikrochim. acta*, **1960**, 314.
1044. Pohl H. *Analyt. chim. acta*, **12**, 54 (1955).
1045. Polland R. *Chim. Anal.*, **33**, 239 (1951).
1046. Pollard F., McOmic W., Elbein I. *J. Chem. Soc.*, **1951**, 470.
1047. Pollard F., McOmic W., Stevens H. *J. Chem. Soc.*, **1951**, 771.
1048. Pollock E., Lopatti L. *Analyt. chim. acta*, **28**, 68 (1963).
1049. Pontet M. *Chim. Analyt.*, **37**, 338 (1955); РЖХИМ, 361709 (1956).
1050. Ponzio G. *Gazz. chim. ital.*, **52**, 1, 285 (1922).
1051. Ponzio G. *Ber.*, **61**, 1316 (1928).
1052. Porter J., Ullman W., Sanderson W. *Purdue Univ. Eng. Bull. Ext. Ser.*, **1959**, 587 (1960 publ.); C. A., **56**, 8486 (1962).
1053. Potter G., Armstrong C. *Analyt. Chem.*, **20**, 1208 (1948).
1054. Potter G. *Analyt. Chem.*, **22**, 1510 (1950).
1055. Prettner. *Chem.-Ztg.*, **33**, 396 (1909).

1056. Pribil R., Kondeba L., Matuska B. Coll. Czech. Chem. Comm., **16**, 80 (1951).
1057. Pribil R., Matuska B. Coll. Czech. Chem. Comm., **16**, 139 (1951).
1058. Pribil R., Vesely V. Chemist-Analyst, **50**, 73 (1961).
1059. Pribil R., Vesely V. Chemist-Analyst, **50**, 100 (1961).
1060. Pribil R., Vesely V. Chemist-Analyst, **52**, 5 (1963).
1061. Product group U.S. Atomic Energy. Autor., **5**, 29(5) 1959; PЖХИМ, 80811 (1960).
1062. Protiva K. Chem. Listy, **48**, 778 (1954).
1063. Prue J., Schwarzenbach G. Helv. chim. acta, **33**, 985 (1950).
1064. Randle R., Banks C. J. phys. Chem., **67**, 508 (1963).
1065. Rao V. Chemist-Analyst, **49**, 40 (1960).
1066. Rao V. J. Sci. Ind. Res., **19B**, 320 (1960).
1067. Rao V. Z. anal. Chem., **180**, 271 (1961).
1068. Rauch E., Smith G., Banks C., Diehl H. J. Org. Chem., **10**, 199 (1945).
1069. Raut E., Smith G., Banks C. J. Org. Chem., **10**, 199 (1945).
1070. Ray A., Ray P. J. Indian Chem. Soc., **37**, 133 (1960); C. A., **55**, 17348 (1961).
1071. Ray P. J. Indian Chem. Soc., **3**, 118 (1926).
1072. Ray P. Z. anal. Chem., **79**, 94 (1929).
1073. Ray P., Chattopadhyaya A. Z. anorg. allg. Chem., **169**, 99 (1928).
1074. Raymond E. Compt. rend., **200**, 1850 (1935).
1075. Recommended Methods for the Analysis of Trade Effluents. Analyst, **81**, 176 (1956).
1076. Reeds S., Banks C., Diel R. J. Org. Chem., **12**, 792 (1947).
1077. Reeds S., Banks C. Proc. Iowa Acad. Sci., **55**, 207 (1948).
1078. Reeves W., Crumpler T. Analyst. Chem., **23**, 1576 (1951).
1079. Reichen L. Analyt. Chem., **23**, 727 (1951).
1080. Remy H. Lehrbuch der anorganischen Chemie, Bd. II. Akademische Verlagsgesellschaft Geest. Leipzig, 1960.
1081. Repas P. Acta chim. Hung., **28**, 243 (1961).
1082. Rhodes F., Hosking H. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **2**, 164 (1930).
1083. Riedel K. Z. anal. Chem., **159**, 25 (1957).
1084. Riley H. J. Chem. Soc., **1933**, 895.
1085. Ringbom A. Solubilities of sulfides Report to Analytical section. I. U. P. A. C., July, 1953.
1086. Ripan-Tilici R. Z. anal. Chem., **118**, 308 (1939).
1087. Rishawikar S., Rishawikar D. Current Sci. (India), **23**, 99 (1954).
1088. Roellig H., Trommer E., Minenko A. Acta chim. Hung., **32**, 159 (1962).
1089. Rollet A. Compt. rend., **183**, 212 (1926).
1090. Rosenheim A., Huldshinsky E. Ber., **34**, 2050 (1901).
1091. Rossini F., Nagman D., Evans Wm. H. Nat. Bur. Stand. Circular, № 500, 1266 (1952); C. A., **46**, 5417f(1952).
1092. Rothe I. Stahl und Eisen, **12**, 1052 (1892).
1093. Rotschild. Chem.-Ztg., **32**, 563 (1908).
1094. Rotschild. Chem.-Ztg., **41**, 29 (1917).
1095. Rowe W., Yoters K. Analyt. Chem., **35**, 368 (1963).
1096. Rundle R. J. Chem. Phys., **20**, 1487 (1952).
1097. Rundle R. Acta Crystallographica, **6**, 487 (1953).
1098. Rydberg J. Svensk. Kém. Tidskr., **65**, 37 (1953); C. A., **47**, 10968 (1953).
1099. Saito K., Takeuchi T. Bunseki Kagaku, **10**, 1129 (1961); C. A., **56**, 12297 (1962).
1100. Sajo I. Magyar. Kém. Folyóirat., **62**, 37 (1956); C. A., **52**, 359 (1958).
1101. Sakai S., Yoshino K. Bunko Kenkyu, **10**, 23 (1961); C. A., **57**, 15787 (1962).

1102. Salesin E., Abramson S., Gordon L. *Talanta*, **5**, 81 (1960).
 1103. Salesin E., Abramson S., Gordon L. *Talanta*, **9**, 699 (1962).
 1104. Salesin E., Gordon L. *Talanta*, **2**, 1392 (1959).
 1105. Sanchez J. *Bull. Soc. Chim. France*, **5**, [4], 641 (1909).
 1106. Sandell E., Perlich R. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **11**, 309 (1939).
 1107. Sandell E. *Colorimetric Determination of Traces of Metals*. N. Y., 1959.
 1108. Sano S., Matsui H. *Bunko Kenkyu*, **8**, 82 (1960); *C. A.*, **57**, 17 (1962).
 1109. Sartori G., *Gazetta*, **66**, 688 (1936).
 1109a. Sauchez J. A. *Bull. Soc. Chim. France*, **5**, [4], 641 (1909).
 1110. Scharpe A., Wakefield D. J. *Chem. Soc.*, **1957**, 281.
 1111. Scharrer K., Judel G. *Z. anal. Chem.*, **156**, 340 (1957).
 1112. Schieckenthal G. *Z. pflanzenernähr., Düngung u. Bodenk.*, **10A**, 104 (1927); *C. A.*, **22**, 2228 (1928).
 1113. Schikore W., Mueller E. *Z. anorg. allg. Chem.*, **255**, 327 (1948).
 1114. Schleicher A. *Z. anal. Chem.*, **126**, 412 (1944).
 1115. Schoeller W. *Analyst*, **69**, 9 (1944).
 1116. Schuster G. *Ann. des Falsification*, **23**, 485 (1930); *Chem. Zbl.*, **1931**, 1, 320.
 1117. Schuster G. *J. pharm. chim.*, **11**, [8], 97 (1930).
 1118. Schwab G., Ghosh A. *Z. angew. Chem.*, **53**, 39 (1940).
 1119. Schwab G., Polydoropoulos K. *Z. anorg.allg. Chem.*, **274**, 234 (1953).
 1120. Schwarzenbach G. *Helv. chim. acta*, **31**, 331 (1948).
 1121. Schwarzenbach G., Ackerman H. *Helv. chim. acta*, **31**, 1029 (1948).
 1122. Schwarzenbach G., Anderegg C., Schnieder W., Senn H. *Helv. chim. acta*, **38**, 1147 (1955).
 1123. Schwarzenbach G., Biedeman W. *Helv. chim. acta*, **31**, 456 (1948).
 1124. Schwarzenbach G., Gourtney R., Martell A. J. *Am. Chem. Soc.*, **74**, 5057 (1952).
 1125. Schwarzenbach G., Freitag E. *Helv. chim. acta*, **34**, 1503 (1951).
 1126. Schwarzenbach G., Freitag E. *Helv. chim. acta*, **34**, 1492 (1951).
 1127. Schwarzenbach G., Gut R., Anderegg G. *Helv. chim. acta*, **37**, 937 (1954).
 1128. Schwarzenbach G., Zobrist A. *Helv. chem. acta*, **35**, 1291 (1952).
 1129. Scood D., Zai M., Furst A. *Analyt. Chem.*, **30**, 365 (1958).
 1130. Seaman H. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **16**, 354 (1944).
 1131. Seaman H., Schmidt G., Stavanow F. *Z. Naturforsch.*, **16A**, 25 (1961).
 1132. Sedivec V., Vasak V. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **15**, 52 (1950).
 1133. Sedivec V., Vasak V. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **15**, 260 (1950).
 1134. Segall I., Ariel M., Shorr L. *Analyst*, **88**, 314 (1959).
 1135. Selbin J., Junkin J. J. *Am. Chem. Soc.*, **82**, 1057 (1960).
 1136. Serfass E., Levine W. *Monthly Review Am. Electroplaters Soc.*, **34**, 320 (1947).
 1137. Shalgosky H. *U. S. At. Energy Authority. Prod. Group., PG Rept.* **171**, 128 (1960).
 1138. Shatterjee R. *Science and Culture*, **3**, 443 (1938); *Chem.-Zbl.* **1938**, **11**, 2310.
 1139. Sherma J., Evans G., Frame H., Strain H. *Analyt. Chem.*, **35**, 224 (1963).
 1140. Sherwood R., Chapman F. *Analyt. Chem.*, **27**, 88 (1955).
 1141. Shibata S. *Anal. chim. acta*, **23**, 367 (1960); **28**, 388 (1960).
 1142. Shibata S. *Anal. chim. acta*, **25**, 348 (1961).

1143. Shigematu T., Yamamoto Y., Tabushi M., Kitagawa T. *Bull. Inst. Chem. Research Kyoto Univ.*, **38**, 307 (1960); *C. A.*, **55**, 18443 (1961).
1144. Shimura S., Takasu M. *J. Iron and Steel Inst. (Japan)*, **16**, 961 (1930); *C. A.* **25**, 4198 (1931).
1145. Shinagawa M., Kiso Y. *Nippon Kagaku Zasshi*, **82**, 1019, 1024 (1961); *C. A.*, **58** 6168 (1963).
1146. Shiobara Y., Bunseki Kagaku, **11**, 664 (1962); *C. A.*, **57**, 65293 (1962).
1147. Shott J., Thomas Y., Garland J., Clark R. *Analyt. Chem.*, **33**, 506 (1961).
1148. Siddhanta S., Banarjee S. *J. Indian Chem. Soc.*, **35**, 547 (1958).
1149. Siddhanta S., Banarjee S. *Science and Culture*, **19**, 573 (1954).
1150. Siddhanta S., Kundu R. *Science and Culture*, **19**, 506 (1954).
1151. Sillen L. *Acta chem. scand.*, **8**, 299 (1954).
1152. Silverman L., Houk W. U. S. Atomic Energy Comm., NAA — SK — 1788, 12 (1957); *C. A.*, **51**, 12743 (1957).
1153. Silverstone N. *Metallurgia*, **65**, 99 (1962).
1154. Silverstone N. Bach B. *Metallurgia*, **63**, 205 (1961).
1155. Silvey D., Brennan R. *Analyt. Chem.*, **34**, 784 (1962).
1156. Simoni O. *Anales Direc. Nacl. Quim.*, **13**, 24 (1960); *C. A.*, **57**, 6595 (1962).
1157. Singh A. *Res. Bull. Panjab Univ.*, **47**, 59 (1954); *C. A.*, **48**, 10478 (1954).
1158. Singh B., Singh A., Kapur S. *Res. Bull. Panjab Univ.*, **41**, 205 (1953); *C. A.*, **47**, 2628 (1953).
1159. Singh D., Varma A. *Z. anal. Chem.*, **188**, 6 (1962).
1160. Singh E., Dey A. *J. Chromatography*, **2**, 95 (1959).
1161. Singh E., Dey A. *Z. anal. Chem.*, **178**, 356 (1961).
1162. Singh E., Dey A. *J. Sci., Ind. Research.*, **20B**, 388 (1961).
1163. Singleton W. *Ind. Chem. a. Chem. Man.*, **3**, 406 (1927).
1164. Siroki M. *Kem. Ind.*, **10**, 473, (1961); *C. A.*, **57**, 2844 (1962).
1165. Skulmowski J., Wiercinski J. *Ann. Univ. Mariae Curie Sklodovska, Lublin, Polonia*, **14DD**, 267 (1959); *C. A.*, **56**, 13312 (1962).
1166. Smales A. *Atoms*, **4**, 55 (1953).
1167. Smales A., Mapper D., Wood A. *Analyst*, **82**, 75 (1957).
1168. Snell F. D., Snell C. T. *Colorimetric Methods of Analysis*, vol. 2. Van Nostrand Company Inc. Toronto, New York and London, 3rd Ed., 1949.
1169. Sogani N. C., Bhattacharjya S. *C. A. Analyt. Chem.*, **28**, 1616 (1956).
1170. Solaja B. *Arhiv. Hem. Farm.*, **2**, 136 (1928); *C. A.*, **23**, 1837 (1929).
1171. Soudny M., Malinek M. *Hutnicke Listy*, **16**, 438 (1961).
1172. Soos P., Virf L., Blazsek A. *Acad. R. P. R., Studii cercetâri Chim.*, **8**, 231 (1957); *C. A.*, **53**, 8927 (1959).
1173. Soule A. *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 981 (1925).
1174. Soule A. *Chemist-Analyst*, **18**, 7 (1929).
1175. Spaccamela - Marchetti E. *Atti. acad. sci. Torino classe sci. fis. mat. e. nat.*, **88**, 326 (1953); *C. A.*, **48**, 7485 (1954).
1176. Spacu G. *Bull. Soc. Stiinte, Cluj.*, **1**, 284 (1922); *C. A.*, **17**, 3848 (1923).
1177. Spacu G., Armeanu V. *Bul. Soc. Stiinte, Cluj.*, **8**, 206 (1935); *C. A.*, **30**, 1685 (1936).
1178. Spacu G., Dick I. *Z. anal. Chem.*, **71**, 442 (1927).
1179. Spacu G., Vasilescu C. *Analele univ. C. I. Parhon Bucuresti, ser. stiint. nat.*, No 10, 55 (1956); *C. A.*, **52**, 16122 (1956).
1180. Spain J. *Analyt. Chem.*, **32**, 1622 (1960).
1181. Specker H., Hartkamp H. *Z. anal. Chem.*, **145**, 260 (1955).
1182. Spinola Costa A. *Anais assoc. brasil quim.*, **19**, 21 (1960); *C. A.*, **55**, 13164 (1961).
1183. *Stability constants*, London. The Chemical society, Burlington House, 1957.
1184. Stackelberg V. M., Klinger P., Koch W., Krath E. *J. Soc. Chem. Ind.*, **62**, 42 (1943).

1185. Stanton R., Coop J. Bull. Inst. Min. Met. Trans., 68, 9 (1958).
1186. Stanton R., McDonald A., Carmichael I. Analyst, 87, 134 (1962).
1187. Stary I. Analyt. chim. acta, 28, 132 (1963).
1188. Stebinger R. Chem. Ztg., 42, 242 (1918).
1189. Stebinger R. J. Chem. Soc., 114, (2), 243 (1918).
1190. Stenstrom W., Goldsmith N. J. Phys. Chem., 30, 1683 (1926).
1191. Stetler A., Exler H. Naturwis., 42, 45 (1955).
1192. Stone G. Metal Finishing, 49, 44 (1951); C. A., 45, 3286 (1951).
1193. Stone I. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 3, 325 (1931).
1194. Stone L., Gray P. Am. Soc. Brewing Chemists, Prociding, 1955, 145.
1195. Stout P., Levy J. Coll. Czech. Chem. Comm., 10, 136 (1938).
1196. Strafford N., Wyatt P., Kershaw F. Analyst, 70, 232 (1945).
1197. Strelow F. Analyt. Chem., 33, 994 (1961).
1198. Strelow F. Analyt. Chem., 33, 542 (1961).
1199. Strominger D., Hollender I., Seaborg G. Rev. Modern Phys., 30, 585 (1958); C. A., 52, 16047 (1958).
1200. Strudlar K., Janousen I. Chemist-Analyst, 50, 36 (1961).
1201. Struszynski M. Przem. Chem., 19, 48 (1935); Chem. Zbl., 1935, 2306.
1202. Subrahmayam J., Sastri M. Z. anal. Chem., 189, 175 (1962).
1203. Sugden S. J. Chem. Soc., 1932, 246.
1204. Suk W., Malat M., Ienickowa A. Chem. Listy, 49, 1798 (1955).
1205. Suk W., Malat M., Ienickowa A. Coll. Czech. Chem. Comm., 21, 1257 (1962).
1206. Suzuki M., Takenchi T. Bunseki Kagaku, 9, 708 (1960); C. A., 57, 4025 (1962).
1207. Svoboda V. Talanta, 4, 201 (1960).
1208. Sweetser P., Bricker C. Analyt. Chem., 25, 253 (1953).
1209. Swift E., Backus H. J. Am. Chem. Soc., 54, 61 (1932).
1210. Swift F., Barton R. J. Am. Chem. Soc., 54, 2219 (1932).
1211. Swift E., Barton R. J. Am. Chem. Soc., 54, 4155 (1932).
1212. Szakacs O. Ann. Univ. Sci. Budapest, Rolando Eotvos nominatae, Sect. Chim., 2, 373 (1960); C. A., 55, 26834 (1961).
1213. Szurman I. Roczniki Nauk Polniczuch, 73A, 429 (1956); C. A., 55, 873 (1961).
1214. Takahashi I., Robinson R. Analyt. Chem., 32, 1350 (1960).
1215. Takeuchi T., Suzuki M., Ito H., Nishimura T. Kogyo Kagaku Zasshi, 65, 1339 (1962); C. A., 56, 912 (1962).
1216. Tamizawa S., Kawahara M. Bunseki Kagaku, 11, 826 (1962); C. A., 57, 9539 (1962).
1217. Tanaka M. Bunseki Kagaku, 8, 508 (1959); C. A., 55, 13165 (1961).
1218. Tanaka N. Bull. Chem. Soc. Japan, 23, 253 (1950); C. A., 44, 9825 (1950).
1219. Taurins A. Z. anal. Chem., 97, 27 (1934).
1220. Taylor C. Analyst, 81, 369 (1956).
1221. Terreil A. Compt. rend., 62, 139 (1866); Z. anal. Chem., 5, 113 (1866).
1222. Testa C. J. Chromatography, 5, 236 (1961).
1223. Thiel A., Gessner H. Z. anorg. allg. Chem., 86, 1 (1914).
1224. Thilio E., Friedrich K. Ber., 62, 2998 (1929).
1225. Tillu M. J. Indian Chem. Soc., 20, 139 (1943).
1226. Thilo F., Heilborn H. Ber., 64, 1441 (1931).
1227. Tife J. Analyst, 61, 681 (1936).
1228. Tolg G. Z. anal. Chem., 190, 161 (1962).
1229. Tougarinoff A. Ann. soc. sci. Bruxelles, 54B, 314 (1934); C. A., 29, 1748 (1935).
1230. Towndrow E., Hutchinson R., Webb H. Analyst, 85, 769 (1960).
1231. Tradwell W. Electroanalytische Methoden. Berlin, 1915, S. 195.
1232. Tripathi K., Banerjia D. Z. anal. Chem., 176, 91 (1960).
1233. Truebsbach G. J. phys. Chem., 16, 708 (1895).

1234. Turner A. Chem. Eng. Mining. Rev., 20, 361 (1948), C. A., 43, 8615 (1949).
1235. Turner J., Philp R., Day R. Analyt. chim. acta, 26, 94 (1962).
1236. Uhlig Z., Freiser H. Analyt. Chem., 23, 1014 (1951).
1237. Uno T., Akihama S. Bunseki Kagaku, 10, 822, 828 (1961); C. A., 56, 7986 (1962).
1238. Uzumasa J., Kayama I. J. Chem. Soc. Japan, 60, 839 (1939); C. A., 34, 343 (1940).
1239. Uzumasa J., Waschizuko S. Bull. Chem. Soc., Japan, 29, 403 (1956); C. A., 50, 12741 (1956).
1240. Van-Uitert L., Fernelius W. J. Am. Chem. Soc., 76, 375 (1954).
1241. Vecsernyes L. Z. anal. Chem., 182, 429 (1961).
1242. Verderber R. Norelco Repr., 10, 30 (1963); C. A., 58, 6521 (1963).
1243. Verma M., Gupta P. Current Sci., 30, 10 (1961).
1244. Voinovitch I., Liodec N., Vilnat J., Lowrier J. Trans. Intern. Ceram. Congr. 7th (London, 1960), 1961, p. 443; C. A., 56, 9394 (1962).
1245. Vorisec J. Chem. Listy, 29, 288 (1935).
1246. Voters R. Analyt. Chem., 23, 12, 1730 (1951).
1247. Voters R., Banks C., Diehl H. Analyt. Chem., 20, 458 (1948).
1248. Voters R., Banks C. Analyt. Chem., 21, 1320 (1949).
1249. Wagenaar M. Pharm. Weekblad., 63, 570 (1926).
1250. Wagenmann K. Z. anal. Chem., 55, 348 (1916).
1251. Wagner H. Metallwaren — Ind. Galvana Techn., 27, 231 (1929).
1252. Walkden J. Rept. Atomic Energy Res. Establ., AM22, 3 (1959); PЖХИМ, 8, 1'2 (1960).
1253. Wallach O. Ann. Chem., 437, 148 (1924).
1254. Walsh A. Spectrochim. acta, 7, 108 (1955).
1255. Washizuka S. Bunseki Kagaku, 12, 20 (1963); C. A., 58, 10707 (1963).
1256. Watters J., Dewitt R. J. Am. Chem. Soc., 82, 1339 (1960).
1257. Watters J., Kolthoff I. Analyt. Chem., 21, 1466 (1949).
1258. Wdowiszewski H. Stahl und Eisen, 28, 960 (1908); C. A., 2, 3207 (1908).
1259. Webb M., Cotterill J., Jones T. Analyt. chim. acta, 26, 548 (1962).
1260. Weber H. Z. anal. Chem., 47, 155 (1908).
1261. Wedepohl K. Z. anal. Chem., 180, 246 (1961).
1262. Weeldenburg I. Rec. trav. chim., 43, 465 (1924).
1263. Wehber P. Z. anal. Chem., 166, 186 (1959).
1264. Weidmann G. Can. J. Chem., 37, 830 (1959).
1265. Weidmann G. Can. J. Chem., 38, 459 (1960).
1266. Weihrich R. Arch. Eisenhuettenwes., 14, 55 (1940); C. A., 35, 5058 (1941).
1267. Welcher F. Organic Analytical reagents, vol. 3. Toronto, New York, London, van Nostrand company Inc., 1947.
1268. Wenger P., Duckel R. Helv. chim. acta, 24, 889 (1941).
1269. Wenger P., Monnier D., Bachman-Chapnis W. Analyt. chim. acta, 15, 473 (1956).
1270. Wenger P., Monnier D., Kapetanidis I. Helv. chim. acta, 41, 1548 (1958).
1271. Wenger P., Monnier D., Ruscon I. Analyt. chim. acta, 1, 190 (1947).
1272. Werner O. Metall, 16, 1062 (1962).
1273. Whealy R., Colgate S. Analyt. Chem., 28, 1897 (1956).
1274. Wheat J. Appl. Spectroscopy, 16, 108 (1962); C. A., 57, 10516 (1962).
1275. Wiedmann H. Z. Metallkunde, 49, 545 (1958).
1276. Wilkins D. Analyt. chim. acta, 23, 309 (1960).
1277. Wilkins D., Smith G. Talanta, 8, 138 (1961).
1278. Williams A. Analyst, 86, 172 (1961).
1279. Willis I. Analyt. Chem., 34, 614 (1962).
1280. Woehler F. Poggend. Annal. Phys. Chem., 3, 177 (1825).
1281. Woehler F. Lieb. Ann., 70, 256 (1849).

1282. Woelbling H., Steiger B. *Mikrochemie*, **15**, 295 (1934).
1283. Woellner R. J. *pract. Chem.*, (2) **29**, 129 (1884).
1284. Worthington R., Dibber H., Mason H., Seytaug A., Swallow D. U. K. At. Energy Authority, Ind. Group. Hdq., SCS-R-75, 1959, p. 35; C. A., **54**, 11851 (1960).
1285. Wunschendorf H., Valier P. *Bull. Soc. Chim. France*, **1** [5], 85 (1934).
1286. Wyatt P. *Analyst*, **78**, 656 (1953).
1287. Xavier J., Ray P. J. *Indian Chem. Soc.*, **35**, 432 (1958).
1288. Xavier J., Ray P. J. *Indian Chem. Soc.*, **35**, 633 (1958).
1289. Xavier J., Ray P. *Science and Culture*, **20**, 455 (1955).
1290. Xavier J., Ray P. *Science and Culture*, **21**, 170 (1956).
1291. Xavier J., Ray P. *Science and Culture*, **21**, 694 (1956).
1292. Yamasaki K., Matsumoto C. *Nippon Kagaku Zasshi*, **77**, 111 (1956); C. A., **50**, 11156 (1956).
1293. Yamasaki K., Matsumoto C. *Nippon Kagaku Zasshi*, **78**, 833 (1957); C. A., **52**, 2636 (1958).
1294. Yamasaki K., Matsumoto C. *Sci. Repts. Osaka Univ.*, **2**, 25 (1953); C. A., **53**, 13861 (1959).
1295. Yamasaki K., Noda J., Ito R. *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.*, **77**, 651 (1956); C. A., **51**, 17579 (1957).
1296. Yoe J., Wirsing F. J. *Am. Chem. Soc.*, **54**, 1866 (1932).
1297. Yokosuka S. *Japan Analyst.*, **4**, 103 (1955).
1298. Yokosuka S. *Japan Analyst.*, **5**, 282 (1956).
1299. Yokota S., Shimada J. *Nippon Kagaku Zasshi*, **79**, 1144 (1958); C. A., **53**, 8927 (1959).
1300. Yoshida H., Yamamoto M., Hikime S. *Bunseki Kagaku*, **11**, 197 (1962); C. A., **56**, 14913 (1962).
1301. Young R., Strickland E., Leibowitz A. *Analyst*, **71**, 474 (1946).
1302. Zelle A., Fijalkowaki J. *Chem. Anal.*, **7**, 317 (1962); C. A., **57**, 11842 (1962).
1303. Zurumazu D., Genkiti N., Hiroko W. *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.*, **82**, 590, 1961; РЖХим, **11Д108** (1962).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аммиакаты никеля 13
 Атомно-абсорбционная спектроскопия 139
 Атомный вес 5
 Внешний вид металла 6
 Гептоксим 19 сл.
 Гидролиз гидратированного иона никеля 7
 Гидроокиси никеля двухвалентного 7 трехвалентного 8
 Гравиметрические методы определения никеля 70 сл.
 Двуокись никеля 7
 Диоксим 1,2-циклогександиона см. Ниоксим
 Диоксим 1,2-циклогептандиона см. Гептоксим
 Изотопы 5
 Инфракрасная спектрофотометрия 131
 Каталитические методы определения 141
 Качественные реакции 46 сл.
 Комплексные соединения с аммиаком 13 аминокарбоновыми кислотами (комплексонами) 40, 83 сл. антраниловой кислотой 80 галогенидами 11 гидразином 14 диметилдиоксимом 17 в присутствии окислителей 31 α -диоксимами 15 сл. дитизоном 39 дитилдитиокарбаминатом натрия 39 монооксимами 33 нитрознафталами 33 8-оксихинолином 36 пиродифосфатами 11 роданидами 12 рубанововодородной кислотой 38 фосфатами 11 цианидами 12 Константы кислотной диссоциации α -диоксимов 20
 Металлохромные индикаторы азоксин 89 ализарин 87 глицинафтол фиолетовый 85 ксиленоловый оранжевый 86 мурексид 88 пиридилазонафтол 88 пиридилазорезорцин 89 пирогалловый красный 86 пирокатехиновый фиолетовый 85 хромазурол 87 эриохром черный Т 84
 Методы определения никеля 70 сл.
 Методы отделения никеля без экстракции α -диоксимами 55 образованием гексанитрокобальтата калия 55 применением ряда окислителей 55 сульфидами 54 цианидами 55 электролизом 56 различными осадителями ацетатом натрия 55 бензоатом натрия 55 гидразинкарбонатом 55 карбонатом аммония и бария 55 регулированием рН 55 уротропином 55 с использованием ионообменной хроматографии 63 осадочной и адсорбционной хроматографии 63 хроматографии на бумаге 65 экстрагированием α -диоксимами 57

- в присутствии оксикислот 59
 - дитизоном 61
 - диэтилдитиокарбаминатом натрия 62
- Обнаружение никеля**
- аммиаком 46
 - α -бензилдиоксимом 50
 - гидрокарбонатом 47
 - 1,2-диаминотетраантрахион-3-сульфокислотой 51
 - диизонитрозоацетоном 51
 - диметилдиоксимом 48
 - дициандиаминдисульфатом 51
 - монооксимом диацетила 51
 - ниоксимом 50
 - оксалдиурамидоксимом 51
 - оксамиддиоксимом 51
 - тиокарбонатом калия 47
 - ферроцианидом калия 47
 - цианидом калия 47
- Окислительный потенциал 6**
- Окислы никеля**
- двухвалентного 7
 - трехвалентного 7
- Определение никеля в**
- бериллии 159
 - биологических материалах 154
 - ванадии 164
 - ваннах для электролитического получения цинка 153
 - ваннах никель-цинковых 153
 - веществах особой чистоты 158
 - висмуте 164
 - воде 157
 - гальванических ваннах 152
 - гафнии 163
 - германии и его тетрахлориде 162
 - горных породах 151
 - двуокиси кремния 161
 - двуокиси тория 163
 - железных рудах 150
 - кадмия солях 160
 - меди и сплавах на основе меди и алюминия 148
 - молибдене, вольфраме и их соединениях 164
 - нефти и продуктах ее переработки 156
 - олове 162
 - почве 155
 - растительных материалах 154
 - свинце 162
 - сере 164
 - сталях, чугунах методами гравиметрическими 142 сл.
 - титриметрическими 145 сл.
 - фотометрическими 146 сл.
- сурьме и ее трехокиси 163
 - титане и его двуокиси 163
 - трихлорсилане 161
 - уране 164
 - файнштейнах 150
 - щелочных металлах, особо чистых 152
- Полярографические методы 132**
- Порядковый номер 5**
- Потенциал полуволны 132**
- Произведение растворимости соединений никеля**
- гидроокиси 8
 - диоксиматов 23
 - роданида 12
 - сульфида 9
 - цианида 12
- Радиоактивационные методы определения 140**
- Радиус иона 6**
- Растворимость**
- диметилдиоксима в воде и других средах 21
 - α -диоксиматов никеля
 - в воде 22
 - в органических растворителях 25
 - α -диоксимов
 - в воде 21
 - в CHCl_3 22
 - дитизона в органических растворителях 39
- Рентгеноспектральный флуоресцентный метод 138**
- Соли никеля**
- галогениды 11
 - нитраты 11
 - роданиды и цианиды 12
 - сульфаты 10
 - сульфида 9
 - фосфаты и пирофосфаты 11
- Сплавы 6**
- Титриметрические методы определения 83 сл.**
- Устойчивость комплексных соединений никеля с**
- амминами 44
 - аммиаком 13
 - галогенидами 11
 - гидразином 14
 - гидроксил-ионом 8

α -диоксимами
pH титрование 27
метод распределения 26
метод растворимости 26
комплексонами 40
нитрознафталами 36
органическими кислотами 42
пирофосфатами 12
сульфат-ионом 10
фосфатами 11

Фотометрические методы определения
100 сл.
азосоединениями 127
 α -бензилдиоксимом 104
гептоксимом 108
диметилдиоксимом 100 сл.

в присутствии окислителей 110
диоксимами другими 111
дитизоном 121
диэтилдитиокарбаминатом натрия
113
S-замещенными тиомочевинами 123
меркаптокарбоновыми кислотами
120
неорганическими реагентами 130
ниоксимом и его производными 106
рубенововодородной кислотой 116
 α -фурилдиоксимом 104

Электролитические методы определе-
ния никеля 81

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редколлегии	3
Предисловие	4
<i>Глава I.</i> Химико-аналитическая характеристика никеля	5
<i>Глава II.</i> Обнаружение никеля	46
1. Химические методы обнаружения никеля	46
2. Обнаружение никеля в присутствии других элементов	52
<i>Глава III.</i> Методы отделения никеля от сопутствующих элементов	53
1. Отделение никеля осаждением	53
2. Отделение никеля электролизом	56
3. Отделение никеля экстракцией	57
4. Хроматографические методы отделения никеля	63
<i>Глава IV.</i> Гравиметрические методы определения никеля	70
1. Органические реагенты для гравиметрического определения никеля	70
2. Электровесовое определение никеля	81
<i>Глава V.</i> Титриметрические методы определения никеля	83
1. Методы, основанные на реакциях комплексообразования	83
2. Титриметрические методы определения никеля с использованием диметилдиоксима	93
3. Другие титриметрические методы	97
<i>Глава VI.</i> Фотометрические методы определения никеля	100
1. Определение никеля с использованием оксимов	100
2. Определение никеля серусодержащими органическими реагентами	113
3. Определение никеля в виде пиридинроданида	126
4. Определение никеля с использованием азосоединений и других реагентов	127
5. Определение никеля методом инфракрасной спектрофотометрии	131
<i>Глава VII.</i> Полярографическое определение никеля	132
<i>Глава VIII.</i> Спектральные методы определения никеля	137
1. Спектральные и химико-спектральные методы	137
2. Рентгеноспектральный флуоресцентный метод	138
3. Определение никеля атомно-абсорбционной спектроскопией	139

<i>Глава IX. Другие методы определения никеля</i>	140
1. Определение никеля радиоактивационным методом	140
2. Каталитические методы определения никеля	141
<i>Глава X. Определение никеля в природных и промышленных объектах</i>	142
1. Определение никеля в сталях, сплавах на основе железа и в ферритах	142
2. Определение никеля в легких и цветных металлах и сплавах	148
3. Определение никеля в рудах и минералах	149
4. Определение никеля в гальванических ваннах	152
5. Определение никеля в веществах органического происхождения, почвах и воде	154
6. Определение никеля в веществах особой чистоты и полупроводниковых материалах	158
Приложение	165
Литература	167
Предметный указатель	199



Валентина Моисеевна Пешкова, Валентина Михайловна Савостина

Аналитическая химия никеля

Утверждено к печати

*Институтом геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Академии наук СССР*

Редактор *М. П. Волинец*

Технические редакторы *Г. Н. Шевченко, И. Н. Дорохина*

Сдано в набор 9/VIII-1966 г. Подп. к печати 2/XI-1966 г. Формат 60×90¹/₁₆.
Печ. л. 12,75. Уч.-изд. л. 13,3. Т-14252 Тираж 3700 экз. Изд. № 1179. Тип. зак. № 1207

Цена 1 р.

Издательство «Наука»

Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука»

Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
28	22 сн.	рН ~ 4,41	рН ~ 2,46
50	6 сн.	кобальта	никеля
77	21 сн.	диметилдиоксимом	α -бензилдиоксимом
78	21 св.	20 мг	20 мл
105	12 сн.	α -фурилдиоксимом	α -бензилдиоксимом
122	табл. 47	950	550
122	19 сн.	нейтрализует	нейтрализуют

10260