

Direkte photometrische Bestimmung von Mikromengen der Elemente seltener Erden mit Arsenazo I in einigen Metallen in Anwesenheit von Kaliumzyanid

A. KOŠTURIK

*Lehrstuhl für Experimentelle Physik der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der P. J. Šafárik-Universität, 041 54 Košice*

Eingegangen am 27. Februar 1979

Zur Publikation angenommen am 27. Juli 1979

Die Arbeit behandelt eine direkte photometrische Bestimmung von Mikromengen der Elemente seltener Erden (SE) mit Arsenazo I (A I) in Metallen, die die stabile Zyanokomplexe bilden. Kaliumzyanid wird zur Eliminierung der störenden Einflüsse eines 10^5 bis 10^6 -fachen Überschusses von Ag(I), Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pd(II), Pt(IV) und Zn(II) gegenüber den SE(III) verwendet. Die störende Wirkung von Al(III) wird durch Zugabe von Natriumsulfosalizylat ausgeschaltet. Die Bestimmung wird durch Einwirkung von Arsenazo I in Triäthanolamin-Pufferlösungen (TÄA) im pH-Bereich von 7,5—9,5 durchgeführt.

The paper deals with a direct photometric determination of microquantities of rare earth elements (RE) with arsenazo I (A I) in metals forming stable cyanocomplexes. Potassium cyanide is used to eliminate the disturbing influences of a 10^5 to 10^6 -fold excess of Ag(I), Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pd(II), Pt(IV), and Zn(II) against RE. The disturbing effect of Al(III) is removed by adding sodium sulfosalicylate. The determination was performed by the action of arsenazo I in triethanolamine buffer solutions (TEA) in the range of pH 7.5—9.5.

Разработан метод прямого фотометрического определения микроколичеств редкоземельных элементов (РЗЭ) с Арсеназо I (A I) в металлах, образующих стабильные цианидные комплексы. Цианистый калий был использован для подавления влияния 10^5 — 10^6 кратного избытка Ag(I), Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pd(II), Pt(IV), Zn(II). Мешающее влияние Al(III) было устранено добавкой сульфосалицилата натрия. Определение было проведено с Арсеназо I в буферных растворах триэтаноламина (ТЭА) при pH 7,5—9,5.

In den letzten Jahrzehnten gewinnen Legierungen aus Elementen der seltenen Erden (SE) mit verschiedenen, insbesondere mit ferromagnetischen Metallen eine immer größere theoretische und praktische Bedeutung. Das erhöhte Interesse für

diese Materialart wird durch ihre besonderen und charakteristischen Eigenschaften bewirkt. Dieser Umstand erfordert die Ausarbeitung einfacher, schneller und hinreichend genauer analytischer Methoden zur Bestimmung der SE in den erwähnten Legierungen.

Wie aus den Arbeiten [1—4] ersichtlich ist, wird zur photometrischen Bestimmung von SE am häufigsten Arsenazo I (Uranon, Neottoron, Neothorin) d. h. ein Natriumsalz der 2-(1,8-dihydroxy-3,6-disulfo-2-naphthylazo)benzolarsonsäure (A I) verwendet. Außer den SE bezieht sich diese Bestimmung jedoch auch auf andere Elemente, insbesondere auf Al, Be, Ca, Ga, Hf, In, Mg, Nb, Pu, Sc, Ta, Th, Ti, U, V und Zr.

Der störende Einfluß von Elementen, die stabile Zyanokomplexe bilden, falls sie in den analysierten Materialien vorhanden sind, kann durch die Elektrolyse auf einer Quecksilber- oder Platinelektrode, durch Anwendung verschiedener Temperaturen und pH-Werte, mittels Extraktion, durch Zugabe verschiedener komplexbildender Reagenzien, durch Ausfällung der störenden Elemente oder der SE [5—13] ausgeschaltet werden.

In früheren Arbeiten [14, 15], die die photometrische Bestimmung von Mikromengen SE in Co und Ni behandeln, wurde gezeigt, daß durch Einwirkung von KCN die Eliminierung des 10^5 bis 10^6 -fachen Überschusses von Co und Ni gegenüber SE ermöglicht wird.

Zweck der vorliegenden Arbeit war es zu zeigen, daß die Wirkung von KCN auch die Eliminierung eines 10^5 — 10^6 -fachen Überschusses an Ag(I), Cd(II), Cu(II), Pd(II), Pt(IV) und Zn(II) gegenüber den SE ermöglicht.

Experimenteller Teil

Apparate und Chemikalien

Die spektrophotometrischen Messungen wurden mit einem Perkin—Elmer Spektrophotometer, Typ 402, im Bereich der Wellenlängen von 510—750 nm durchgeführt. Die absorbierenden Schichten der verwendeten Küvetten waren 1, 2, bzw. 4 cm dick.

Für die Messungen wurden Triäthanolamin-Pufferlösungen von 8,1 pH benützt. Diese wurden durch Auflösen von 75 g Triäthanolamin (1 M) in 500 ml 0,5 M-HNO₃ bereitet und auf 1 l aufgefüllt. Wenn ein genauere Wert dieser Pufferlösungen erforderlich war, wurde durch Zugabe von MNO₃ (1:1), bzw. Triäthanolamin die Genauigkeit geregelt. Ihre pH-Werte wurden mit einem universellen Ausschlags-pH-Meter Typ OP 204 (Radelkis, Budapest) mit einer Genauigkeit von $\pm 0,05$ pH gemessen. Eine gesättigte Kalomelektrode diente als Vergleichselektrode, während als Indikationselektrode eine Glaselektrode verwendet wurde. Von den pH-Messungen wurde der pH-Meter auf die Hydrogenphosphat-Pufferlösung von 7,5 pH (geliefert von Radelkis, Budapest) kalibriert.

Der Großteil der verwendeten Chemikalien war analysenrein und wurde keinem weiteren Reinigungsprozeß unterworfen. Nur Triäthanolamin und einige Chloride bzw. Nitrate der Metalle, aus denen ein Teil der künstlichen Standard SE—Metall bereitet wurde, waren als

rein verwendet. Die Legierungen der SE mit den Metallen wurden in den Schmelzöfen unseres Laboratoriums hergestellt.

Die statistische Aufarbeitung der Messungen erfolgte einesteiis mittels der Methode der kleinsten Quadrate (Regressionslinien) auf einem Minsk Digitalrechner auf Grund trivialer Programme, und anderenteils manuell, auf Grund bekannter Beziehungen für die Berechnung von Meßfehlern, wie in Arbeit [16] angeführt ist.

Arbeitsvorgang

Eine Einwaage von 50—500 mg Metallspänen der SE-Legierung mit dem betreffenden Metall (nach dem angenommenen %-Anteil der SE) wird in einem 50—100 ml Becher in der nötigen Menge der Mischung von HNO_3 und HCl (1 Teil HNO_3 (1 : 1) und 2 Teile HCl (1 : 1)) aufgelöst. Die Mischung wird mäßig erwärmt, wobei zeitweise H_2O und tropfenweise H_2O_2 hinzugegeben wird.

Nach Auflösung der ganzen analysierten Menge werden die überschüssigen Säuren auf ca. 1/3 des Volumens abgedampft, der Inhalt wird mit Wasser verdünnt, wobei gleichzeitig der pH-Wert durch Zugabe einer verdünnten Ammoniaklösung (1 : 1) auf 2—3 gebracht und das Volumen auf 10—100 ml ergänzt wird. Wenn die analysierte Probe Si enthält, wird dieses aus der stark saueren Umgebung, noch vor Abdampfen der Säuren, durch Filtrieren in Form von $\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ entfernt und erst dann wird die verdünnte HN_4OH -Lösung zum Abstumpfen der Azidität der analysierten Vorratslösung hinzugefügt.

Aus der analysierten Vorratslösung wird ein aliquoter Teil der Probe, mit maximal 250 mg SE-Gehalt in ein 25 ml Meßglas pipettiert. Nach Zugabe von 5 ml gesättigtem NH_4Cl , wird tropfenweise NH_4OH hinzugefügt bis eine basische Reaktion der analysierten Lösung (universelles pH-Papier, $\text{pH} > 7$) erreicht wird. Zur basischen analysierten Lösung wird ein Überschuß von KCN gegeben, dann 1—2 Tropfen 0,5%iger alkoholischer Phenolphthaleinlösung. Zur ausgeprägt rot gefärbten Lösung wird CH_3COOH (1 : 1) getropft (bis sich der Indikator entfärbt). Bei der Analyse von Zerium muß ungefähr 1 ml 1%iger wäßriger Lösung von $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ zum Reduzieren von Ce(IV) auf Ce(III) hinzugefügt werden. Danach werden 5 ml der Triäthanolamin-Pufferlösung von 8,1 pH, 0,5—1,0 ml 1%iger wäßriger Natriumsulfosalizylatlösung und 5 ml 0,05%iger wäßriger Arsenazo I-Lösung dazugegeben. Die entstandene Verfärbung wird in einer Küvette von angemessener Dicke gegen eine auf die gleiche Art bereitete Lösung, jedoch ohne SE-Gehalt, photometrisch gemessen, und zwar durch Registrierung der ganzen Absorptionsbande im Bereich der Wellenlängen von 500—750 nm, oder bei 580—585 nm, wo sich das Absorptionsmaximum befindet. Die Verfärbung bleibt mehr als 12 Stunden lang beständig. Der Gehalt an SE wird entweder aus der Kalibrationskurve, oder mittels einer Standardzugabe berechnet. Die Reihenfolge der zugegebenen Reagenzien in die analysierte Lösung darf nicht geändert werden. Auf diese Weise können in den angegebenen Metallen SE von 0,001 bis zu 5% der Menge bestimmt werden.

Diskussion

Bei der photometrischen Bestimmung von SE-Mikromengen in Nickel [14] wurde gezeigt, daß sich im Bereich von 6,5—9,5 pH die Absorbanz der SE(III) -Komplexe mit A I beinahe nicht ändert. Diese Tatsache ist vom Standpunkt der

Tabelle 1

Statistische Aufarbeitung der Ergebnisse einer direkten photometrischen Bestimmung
von Mikromengen seltener Erden mit Arsenazo I in Anwesenheit von Kaliumzyanid

Nr.	Bestimmte SE	Analy- siertes Metall	n	ϱ	s_{ϱ}	q	s_q	S	r
1	La	Ag	17	0,02853	0,00012	-0,109	0,013	0,0518	0,9997
2	Ce	Ag	50	0,02872	0,00026	-0,275	0,024	0,1660	0,9942
3	Eu	Ag	21	0,02778	0,00015	-0,109	0,017	0,0748	0,9992
4	Sm	Ag	16	0,02538	0,00016	-0,010	0,016	0,0615	0,9993
5	Dy	Ag	16	0,02421	0,00009	-0,027	0,010	0,0380	0,9998
6	La	Cd	104	0,02777	0,00022	-0,011	0,018	0,1314	0,9959
7	Ce	Cd	50	0,02802	0,00019	-0,208	0,017	0,1220	0,9967
8	Eu	Cd	69	0,02698	0,00009	-0,066	0,007	0,0586	0,9992
9	Gd	Cd	95	0,02543	0,00018	-0,073	0,010	0,0964	0,9976
10	Dy	Cd	63	0,02333	0,00009	-0,005	0,007	0,0545	0,9990
11	La	Co	31	0,02684	0,00015	-0,057	0,013	0,0758	0,9985
12	Ce	Co	42	0,02628	0,00010	0,001	0,007	0,0479	0,9993
13	Eu	Co	49	0,02661	0,00010	-0,012	0,001	0,0599	0,9991
14	Gd	Co	46	0,02442	0,00009	-0,054	0,007	0,0492	0,9992
15	Dy	Co	49	0,02411	0,00009	-0,064	0,064	0,0445	0,9993
16	La	Cu	31	0,02745	0,00008	-0,075	0,008	0,0418	0,9997
17	Ce	Cu	82	0,02628	0,00010	0,007	0,006	0,0515	0,9988
18	Eu	Cu	93	0,02688	0,00008	-0,113	0,002	0,0608	0,9989
19	Gd	Cu	86	0,02549	0,00007	-0,095	0,005	0,0473	0,9993
20	Dy	Cu	53	0,02555	0,00016	-0,080	0,013	0,0936	0,9977
21	La	Ni	96	0,02743	0,00014	0,100	0,013	0,0804	0,9988
22	Ce	Ni	66	0,02696	0,00009	-0,053	0,010	0,0470	0,9992
23	Eu	Ni	46	0,02541	0,00014	-0,060	0,015	0,1033	0,9983
24	Gd	Ni	103	0,02452	0,00012	-0,033	0,014	0,1001	0,9984

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Bestimmte SE	Analy- siertes Metall	n	ρ	s_{ρ}	q	s_q	S	r
25	Dy	Ni	97	0,02415	0,00006	-0,099	0,006	0,0377	0,9999
26	Sm	Pd	16	0,02513	0,00008	-0,046	0,007	0,0289	0,9998
27	Dy	Pd	12	0,02493	0,00015	-0,049	0,019	0,0643	0,9995
28	Sm	Pt	16	0,02500	0,00008	-0,062	0,006	0,0243	0,9998
29	Gd	Pt	16	0,02543	0,00012	-0,079	0,011	0,0465	0,9996
30	Dy	Pt	12	0,02476	0,00007	-0,051	0,009	0,0296	0,9998
31	La	Zn	15	0,02861	0,00013	-0,144	0,014	0,0545	0,9997
32	Ce	Zn	15	0,02751	0,00008	-0,088	0,008	0,0311	0,9999
33	Eu	Zn	24	0,02504	0,00008	-0,097	0,008	0,0384	0,9997
34	Sm	Zn	16	0,02507	0,00018	0,114	0,018	0,0692	0,9991
35	Dy	Zn	16	0,02298	0,00011	0,075	0,011	0,0428	0,9996

n — Zahl der Bestimmungen; ρ — Gradient; s_{ρ} — Standardabweichung der Gradienten; q — Abschnitt auf der y -Achse; s_q — Standardabweichung für den Abschnitt auf der Achse y ; S — Standardabweichung; r — Korrelationskoeffizient.

praktischen Benützung der Reaktion deshalb von großer Wichtigkeit, weil keine sorgfältige pH-Kontrolle für das Erhalten reproduzierbarer Ergebnisse notwendig ist. Daher kann bei Einhaltung des Arbeitsvorganges für eine eventuelle pH-Kontrolle auch universelles Indikatorpapier benützt werden. Der gewählte pH-Wert von ca. 8 der Triäthanolamin-Pufferlösung ist deshalb vorteilhaft, weil er sich beinahe in der Mitte der Arbeitsskala befindet und gleichzeitig den für die Stabilität der Zyanokomplexe gestellten Erfordernissen entspricht. Man kann daher feststellen, daß die Bestimmung von SE(III) mit A I bei pH 8,0, wie sie die Autoren der Arbeit [7] empfehlen, gleich gut realisiert werden kann, wie bei 7,2 pH, nach dem Beitrag [13].

Die bis nun ausgearbeiteten Arbeitsvorgänge für die Bestimmung von SE(III) mit diesem Reagenz empfehlen nicht nur die Einhaltung der Reihenfolge bei der Zugabe der Reagenzien in die analysierte Lösung, sondern auch, daß die Zugabe von A I in schwach saure Lösungen erfolgt [1, 2, 5—13]. Dieser Umstand hängt wahrscheinlich mit dem Studium der azidobasischen Eigenschaften von A I und der Bildung der Komplexe von A I mit Gd(III) zusammen [17]. Jedoch auch schwach saure Lösungen machen die Benützung von KCN als maskierendes Reagenz unmöglich, obwohl dessen komplexbildende Eigenschaften allgemein bekannt sind [18]. Auch bei dem in dieser Arbeit ausgearbeiteten Vorgang muß die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Reagenzien eingehalten werden, jedoch laut diesen Beobachtungen reagieren SE(III) mit A I in Anwesenheit von Triäthanolamin-Pufferlösung auch in schwach basischen Lösungen, falls die anwesenden Metallionen genügend blockiert sind. Hingegen führt die A I-Zugabe in Lösungen, in denen die Metalle, die stabile Zyanokomplexe bilden, nicht blockiert sind, zu keinen erfolgreichen Analysen. Auch eine nachträgliche weitere KCN-Zugabe ergibt keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Von den störenden Anionen müssen SO_4^{2-} , F^- , Komplexe, Zitate und Tartrate erwähnt werden. Für die Blockierung weiterer störender Ionen, insbesondere von Al(III), kann Sulfosalizylsäure, bzw. Natriumsulfosalizylat angewendet werden. Ein KCN-Überschuß, mit dem in Anwesenheit von Hydroxylaminhydrochlorid oder von Ascorbinsäure gleichzeitig der Einfluß von Fe(II) (bis zu 5 mg) eliminiert werden kann, hat keinen Effekt auf die Ergebnisse der SE(III)-Bestimmung mit A I. Da die Absorbanz von A I im Bereich des Absorptionsmaximums des Komplexes von SE(III) mit A I nicht vernachlässigt werden kann, muß in die Probe wie auch in ein blindes Experiment die gleiche Menge A I hinzugefügt werden.

In der Literatur [7, 17, 19, 20] wird angegeben, daß das Verbindungsverhältnis zwischen SE(III) und A I unter den Bestimmungsbedingungen 1:1 beträgt. Für den (linearen) molaren Absorptionskoeffizienten wird der Wert von $\epsilon = (2,5\text{—}2,7) \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$ angegeben. Die (linearen) molaren Absorptionskoeffizienten ϵ berechnet aus den Gradienten σ der linearen Abhängigkeiten (Tabelle 1) zeigen mit diesen Angaben gute Übereinstimmung. Aus Tabelle 1 ist auch

ersichtlich, daß die Korrelationskoeffizienten r auf die ermittelte Genauigkeit der erhaltenen Ergebnisse wenig empfindlich sind. Hingegen reagiert die residuelle Streuung S empfindlicher auf die erhaltenen Ergebnisse in den einzelnen Serien. Deshalb wurde die residuelle Streuung als eines der Kriterien bei der Wahl der Serie der Bestimmung gewählt, um die Genauigkeit der Bestimmung nach allgemein empfohlenen statistischen Methoden zu testen [16].

Die Ergebnisse der statistischen Aufarbeitung der Bestimmung von Eu(III) in Kobalt sind in Tabelle 2 enthalten. Als genauer Eu-Gehalt wurde der mittels der Methode der kleinsten Quadrate berechnete Wert angenommen. Auf dieser Grundlage wurde der schon berechnete Eu-Gehalt ermittelt und in Tabelle 2, Spalte 3 sind seine mittleren Werte angeführt. Aus diesen ermittelten mittleren Eu-Werten wurden die übrigen statistischen Parameter (Tabelle 2) berechnet. Aus Tabelle 2 ist weiter ersichtlich, daß die Bestimmung von Eu(III) mit A I in Kobalt bei seinem Gehalt von 16—200 μg in der analysierten Lösung mit $\delta < 2\%$ rel. möglich ist. Bei einem Gehalt von 8 μg Eu(III) in der analysierten Lösung ist $\sim 5\%$ rel. und wächst mit sinkendem Eu-Gehalt.

Die erwähnte statistische Aufarbeitung der übrigen Bestimmungsserien führt zu analogen Ergebnissen, wie die analogen Resultate der regressiven Analysen zeigen (Tabelle 1).

Tabelle 2

Statistische Aufarbeitung der Ergebnisse einer direkten photometrischen Bestimmung von Eu(III)-Mikromengen mit Arsenazo I in Kobalt in Anwesenheit von Kaliumzyanid

Nr.	Gegeben μg	Bestimmt μg	n	$\Sigma(\Delta)$ μg	R μg	s μg	δ %
1	200	198,1	3	9,1	7,5	2,29	1,14
2	160	162,9	3	7,0	6,0	1,80	1,12
3	120	121,7	4	10,6	7,5	1,92	1,60
4	80	80,5	5	5,7	4,3	0,76	0,95
5	64	62,3	3	4,3	2,3	1,10	1,72
6	50	50,0	4	4,9	2,4	0,85	1,70
7	40	38,7	8	5,9	2,6	0,31	0,77
8	32	32,4	5	4,4	2,2	0,49	1,54
9	24	23,6	4	1,5	1,1	0,26	1,08
10	16	16,0	5	2,2	1,1	0,26	1,63
11	8	9,34	4	1,96	1,78	0,37	4,63

n — Zahl der Bestimmungen; Δ — Abweichung der einzelnen Bestimmungen von ihrem arithmetischen Mittel; R — Spannweite; s — geschätzter absoluter Wert der Standardabweichung vom arithmetischen Mittel; δ — geschätzter relativer Wert der Standardabweichung.

Tabelle 3

Ergebnisse einer direkten photometrischen Bestimmung einiger SE(III) mit Arsenazo I in realen Legierungen in Anwesenheit von Kaliumzyanid

Nr.	Analysierte Legierung	Bestimmter SE-Gehalt %
1	Co—Ce	1,06 ± 0,012
2	Co—Ce	0,27 ± 0,006
3	Co—Ce	0,042 ± 0,001
4	Cu—Ce	1,05 ± 0,012
5	Cu—Ce	0,28 ± 0,006
6	Cu—Ce	0,041 ± 0,001
7	Ni—Gd	0,22 ± 0,005
8	Ni—Gd	0,093 ± 0,002
9	Ni—Gd	0,044 ± 0,001
10	Ni—Gd	0,016 ± 0,0006
11	Ni—Gd	0,011 ± 0,0005
12	Ni—Gd	0,009 ± 0,0004
13	Ni—Gd	0,006 ± 0,0003

Aus Tabelle 3, in der die Ergebnisse der Bestimmung einiger SE in realen Materialien verzeichnet sind, ist auch zu ersehen, daß die Bestimmung in einer verhältnismäßig breiten Konzentrationsspanne mit relativ großer Genauigkeit durchführbar ist, welcher Umstand zusammen mit der Einfachheit und Schnelligkeit der beschriebenen Methode seine Vorteile bildet.

Literatur

1. Rjabčikov, D. I. und Rjabuchin, V. A., *Analitičeskaja chimija redkozemelnych elementov i ittrija*, S. 191. Izd. Nauka, Moskau 1966.
2. Marčenko, Z., *Fotometričeskoje opredelenije elementov*, S. 313—319. Izd. Mir, Moskau 1971.
3. Malát, M., *Absorpční anorganická fotometrie*, S. 306—321. Academia, Prag 1973.
4. Holzbecher, Z. u. Mitarbeiter, *Organická činidla v anorganické analýze*, S. 411—417. Státní nakladatelství technické literatury, Prag 1975.
5. Banks, S. V., Thompson, J. A. und O'Langhlin, J. V., *Anal. Chem.* 30, 1972 (1958).
6. Bornond, B. J. und Moriarty, J. L., *Anal. Chem.* 34, 871 (1962).
7. Fritz, J. S., Richard, M. J. und Lane, W. J., *Anal. Chem.* 30, 1776 (1958).
8. Ganapolskij, V. I., Barkovskij, V. F. und Ganapolskaja, T. A., *Zavod. Lab.* 30, 267 (1964).
9. Kutejnikov, A. F. und Lanskoj, G. A., *Zh. Anal. Khim.* 14, 686 (1959).
10. Kuznecov, V. I. und Petrovova, T. V., *Zh. Anal. Khim.* 14, 404 (1959).
11. Laktinova, N. V., Krjabin, A. V. und Rjabuchin, V. A., *Zh. Anal. Khim.* 29, 1549 (1974).
12. Zajkovskij, F. V. und Bašmakova, V. S., *Zh. Anal. Khim.* 14, 393 (1959).
13. Onishi, H. und Banks, S. V., *Talanta* 10, 399 (1963).

14. Košturiak, A. und Ninčáková, A., *Ukr. Khim. Zh.* 44, 865 (1978).
15. Košturiak, A. und Kalavská, D., *Acta Fac. Rerum Natur. Univ. Comeniana (Chimia)*, im Druck.
16. Holzbecher, Z. u. Mitarbeiter, *Analytická chemie*. 2. Ausgabe, S. 477—498. Státní nakladatelství technické literatury, Prag 1974.
17. Klygin, A. E. und Pavlova, V. K., *Zh. Anal. Khim.* 14, 167 (1959).
18. Starý, I., *Ekstrakcija chelatov*, S. 44—46. Izd. Mir, Moskau 1966.
19. Hitro, K., Russell, D. S. und Berman, S. S., *Anal. Chim. Acta* 37, 209 (1969).
20. Kuznecov, V. I., *Zh. Anal. Khim.* 7, 226 (1952).

Übersetzt von T. Guttmanová