

新 版

鐵鋼化學分析全書

第 6 卷

宗宮尙行等編集

日本学術振興会製鋼第19委員会編

新 版

鉄鋼化学分析全書

第6卷

コバルト アルミニウム チタン

ヒ素 スズ アンチモン 亜鉛 鉛

日刊工業新聞社

新版 鉄鋼化学分析全書 6

871-1963

昭和38年9月30日 発行

○編者 日本学術振興会
製鋼第19委員会
発行者 増田頤邦
印刷所 新日本印刷株式会社
東京都新宿区市ヶ谷本村町27

発行所 日刊工業新聞社
東京都千代田区飯田町1の1
電話 東京(301) 3111(大代表)
振替 口座 東京 186076

乱丁・落丁本はおとりかえいたします。

製本・三和製本所

第6卷 執筆者一覧 (執筆順)

住友金属工業株式会社	荒川三千夫
日本钢管株式会社	井樋田睦
"	高野陽造
日本特殊鋼株式会社	森脇和男
"	榎 隆
富士製鉄株式会社	安田和夫
"	塚田実
東都製鋼株式会社	若松茂雄
大同製鋼株式会社	足立敏夫

編集委員長

東京大学名誉教授 宗宮尚行

編集幹事

東洋大学教授	平野四藏
東京大学教授	鎌田仁

編集委員

京都大学名誉教授	沢村 宏	東京大学教授	仁木 栄次
成蹊大学助教授	飯田 芳男	東京大学教授	松下幸雄
八幡製鉄株式会社	神森 大彦	東京大学助教授	水池敦朗
明治大学助教授	貴家恕夫	工学院大学教授	山村徹
東京大学助手	鈴木 健一	富士製鉄株式会社	上田和夫
東京大学助教授	田中誠之	慶應義塾大学教授	柳沢三郎
東京大学講師	土屋 正彦		

序 文

現在の日本学術振興会製鋼第19委員会が、故俵国一博士によって創立されたのが昭和9年10月のことであるから、この委員会は誕生後すでに約29年の歴史を重ねたことになる。その間研究成果をまとめて公表した刊行書の数は38の多きに達しているのであるが、そのうち鉄鋼化学分析に関する刊行書の数は15である。これらはいずれも現在の製鋼第19委員会が創立された時と同じくしてその下部組織として設置された鉄鋼化学分析関係の第1分科会のたゆまざるご努力の賜である。昭和26年7月と同27年3月に出版された「鉄鋼化学分析全書 上巻、下巻」はその白眉ともいべきものである。

この書は第1分科会が出版当時までにあげた研究成果を根幹として、これに一般化学分析、とくに鉄鋼化学分析に関するあらゆる知見が加えられて編さんされたものであって、これがわが国における鉄鋼化学分析者のみならず、広く一般化学分析者の座右の書として重宝がられ、引いてはわが国の鉄鋼工業に貢献したところがすこぶる大なるものがあったのである。

ところが化学分析法も他の科学の例にもれず日進月歩の勢で進歩する。その速度は近年とみに著しいものがある。

そこで同分科会は、昭和32年その後の研究成果を網らした「鉄鋼迅速分析法（解説付）」を刊行して斯界の要望にこたえたのであるが、今回さらに前記「鉄鋼化学分析全書 上巻、下巻」の改訂を企て、その発刊の運びになったことは欣快にたえない次第である。

この新版は10分冊に分けられ、総ページ数 約3000ページのぼうなものであって、製鋼第19委員会が発足して以来今日にいたる、約29年間にわたる第1分科会の研究業績の蓄積であり、その内容の充実、豊富な点において他に類がないといってよく世界に誇るに足るものである。本書が完成した暁には必

07355

らずや初版と同様に鉄鋼の現場作業に、またその研究に欠くべからざる指導書として用いられ、わが国鉄鋼工業の将来の発展に大いに役立つであろうことを信じて疑わない。

最後に今回の改版はいうまでもなく第1分科会主査、東京大学名誉教授宗宮尚行博士と同分科会幹事、前東京大学教授平野四藏博士を中心として、同分科会委員各位のご協力により遂行されたものであって、関係各位のご努力とご労苦に対し満絶の敬意を表するとともに、これによってわが製鋼第19委員会が着々としてその使命を達成しつつある証拠を如実に示していただいたことに対し衷心からお礼を申し上げる次第である。

1963年6月

日本学術振興会製鋼第19委員会

委員長 沢 村 宏

さ
く

目 次

38. コバルト

38.1 定量法概説	1
38.2 重量法	5
38.3 容量法	11
38.3.1 シアン化カリウム滴定法	11
38.3.2 EDTA滴定法	13
38.3.3 フェリシアン化カリウム滴定法	14
38.4 吸光光度法	17
38.4.1 ニトロソR塩吸光光度法	17
38.4.2 フェリシアン化カリウム吸光光度法	23
38.4.3 抽出吸光光度法	26
38.5 電解法	35
38.6 その他の方法	38
参考文献	38

39. アルミニウム

39.1 定量法概説	47
39.2 標準法	49
39.2.1 鉄および鋼	49
39.2.2 フェロアロイ	61
39.2.3 アルミニウム地金	64

39.3	迅速法および鉄鋼中のアルミニウムの形態別定量法	66
39.3.1	オキシンベンゼン抽出吸光光度法	66
39.3.2	鉄鋼中のアルミニウムの形態別定量法について	68
39.4	その他の方法	69
39.4.1	鉄 お よ び 鋼	69
39.4.2	フェロアロイ	76
	参考文献	80

40. チ タ ン

40.1	定量法概説	89
40.2	標準法	92
40.2.1	鉄 お よ び 鋼	92
40.2.2	フェロチタン	98
40.3	迅速法	100
40.3.1	鉄 お よ び 鋼	100
40.4	その他の方法	106
40.4.1	吸光光度法	106
40.4.2	容量法	107
40.4.3	重量法	107
40.4.4	ポーラログラフ法	108
	参考文献	108

41. ヒ 素

41.1	定量法概説	113
41.2	標準法	114
41.2.1	鋼 お よ び 鋼	114
41.2.2	フェロタングステン	118

41.3	迅 速 法	120
41.3.1	モリブデン青法	121
41.3.2	次亜リン酸ナトリウム還元比濁法	122
41.3.3	硫酸・過酸化水素水分解・塩化第一スズ還元ヨウ素滴定法	124
41.4	その他の方法	125
41.4.1	次亜リン酸ナトリウム・ヨウ化ナトリウム還元比濁法	125
41.4.2	硫化物共沈分離モリブデン青吸光光度法	126
41.4.3	ポーラログラフ法	126
41.4.4	低温還元法	127
	参考文獻	127

42. ス デ

42.1	定量法概説	135
42.2	容 量 法	137
42.2.1	標 準 法	137
42.2.2	迅 速 法	142
42.2.3	その他の方法	143
42.3	吸 光 度 法	144
42.3.1	標 準 法	144
42.3.2	迅 速 法	149
42.3.3	その他の方法	150
42.4	ポーラログラフ法	152
42.4.1	標 準 法	152
42.4.2	その他の方法	154
	参考文獻	156

43. アンチモン

43.1	定量法概説	159
------	-------	-----

43.2 吸光光度法.....	161
43.2.1 標準法.....	161
43.2.2 その他の方法.....	164
43.3 ポーラログラフ法.....	166
参考文献.....	167

44. 亜鉛

44.1 定量法概説.....	171
44.2 重量法.....	172
44.2.1 アクリジン法.....	172
44.3 吸光光度法.....	173
44.3.1 ジチゾン法.....	173
44.3.2 シンコン法.....	175
44.4 ポーラログラフ法.....	177
44.4.1 直流ポーラログラフ法.....	177
44.4.2 交流ポーラログラフ法.....	178
参考文献.....	179

45. 鉛

45.1 定量法概説.....	183
45.2 標準法.....	185
45.2.1 重量法.....	185
45.2.2 吸光光度法.....	189
45.3 迅速法.....	194
45.3.1 ジチゾン吸光光度法.....	195
45.3.2 ジチゾン吸光光度法.....	196

45.3.3 EDTA 滴定法	198
45.4 その他の方法	200
45.4.1 重量法	200
45.4.2 容量法	203
45.4.3 吸光度法	204
45.4.4 電解法	205
45.4.5 ポーラログラフ法	206
45.4.6 機器分析法	207
45.4.7 検出法	208
参考文献	209

索引

38. コ バ ル ト

序

沢 村 宏

コバルトは製鉄原料中にほとんど共存しないが、もし存在する場合には全部還元されて鉄に入る。鋼の合金元素としての機能はニッケルとかなり異なり、コバルトの添加量に応じて焼入れ性は減少するし、鋼の機械的性質の改良効果は少ないのでこの目的で利用されることはない。しかしこバルトを添加すると高温の硬度が高くなるので高速度鋼に3~20% 添加される。また耐熱鋼および耐熱合金の高温強度を高めるためにコバルトを10~20% 添加される。磁石鋼の特性を改善するためにコバルトを5~35% 添加されることがある。さらに最近強力ステンレス鋼に2~3%、超強韌鋼に7~15% 程度コバルトを添加してその性質を著しく向上させている。

38.1 定量法概説

荒川三千夫

鉄鋼中のコバルト定量方法には他元素の定量法と同様、重量法、容量法、吸光光度法を始め、放射化分析法まで種々な方法がある。普通重量法および容量法は吸光光度法に比し多量のコバルトを取り扱うが近時吸光光度法もまた多量にいたるまで利用が拡大している。重量法においては対象コバルト量によって定量形の問題が生ずる。すなわち重量法では電解法、1-ニトロソ-2-ナフトール法、硫酸コバルト法、リン酸アンモニウムコバルト法、オキシン法、アンスラニル酸法などがあり、1-ニトロソ-2-ナフトール法以外は、他の金属に対する制約が厳しく、通常純コバルト溶液とした後に応用される。この点分離定量が最も簡単迅速な酸化亜鉛-1-ニトロソ-2-ナフトール四三酸化コバルト法が最も一般によく使用され、日本工業規格法としても採用されている。しかしこの方法は沈殿量が多くなると灼熱生成物が一定となりにくい欠点があり、0.02~0.03g以上のコバルト定量は電解法その他の方法によらなければならぬ。電解法は最も精密で信頼性があるとされているが、実際にはかなりの時間を要することおよび0.25g以上のコバルト定量以外誤差は無視しえないといわれる。電解法以外の方法も硫酸コバルト法が優れているといわれるが、定量可能なコバルト量に制約がありこの点その他の定量法もほぼ同様であり迅速性、精度などの問題があり鉄鋼分析法として

はあまり利用されない。

容量法には EDTA* 法, シアン化カリウム法, フェリシアン化カリウム法, 1-ニトロソ-2-ナフトール法などがある。このうち終点判定を肉眼で行ないうるのは EDTA 法とシアン化カリウム法で他の方法では一般に電位差滴定法あるいは電流滴定法が用いられるので、これらの方法ではその測定装置を必要とする。EDTA 法はシアン化カリウム法と異なり pH 3~10 にわたって定量的に反応が進行しかつ指示薬もその pH 範囲全域にわたって選択できるので比較的自由に行なえる利点がある。しかし滴定前に共存する金属を除去または隠蔽するか、または pH 調節により反応を防止する必要があるとともに、EDTA とコバルトの反応生成物が吸光光度定量に用いられるほど濃い暗赤紫色を呈することより指示薬変色確認が困難となるため、コバルト量に制限をうける。シアン化カリウム法は鉄などを除去せず、迅速に定量できまたコバルト量も比較的多量のものまで定量できるが、共存するニッケル、銅も反応するため滴定後これを補正する必要があるとともに、その反応が化学量論的でない欠点を有している。フェリシアン化カリウム法と 1-ニトロソ-2-ナフトール法はかなり多量のコバルトに利用でき、反応も定量的に行なわれるが、液温の一定化、沈殿の完結時間などに難点がみられる。

吸光光度法（抽出吸光光度法を含む）には非常に多くの方法が発表されている。そのうち迅速性と対象コバルト量などの点から現在広く用いられているのはニトロソ R 塩法、2-ニトロソ-1-ナフトール法である。ニトロソ R 塩法は共存元素の許容範囲および対象コバルト量がかなり広く迅速性および精度の点でも優れている。しかし 0.01% 以下のコバルトに対しては共存する鉄などの妨害などから定量が困難となる。これら微量コバルトに対してはニトロソ R 塩法でもあらかじめ酸化亜鉛分離し微量の鉄を捕集剤として、1-ニトロソ-2-ナフトールで沈殿分離する方法もあるが、微量に対しては 2-ニトロソ-1-ナフトール法がその優れた感度より抽出吸光光度法として広く用いられている。本法は操作も迅速簡便で精度もよくニトロソ R 塩法とともに日本工業規格法に制定されているものである。

その他炎光分析法、ポーラログラフ法、放射化分析法などもあげられ、これらは微量コバルト定量に優れた方法であるが、鉄鋼中のコバルト定量法としては前二者は常に前処理を必要とすることより後者は将来の問題として期待されるが、特殊装置を必要とすることその他より特殊な場合のほかあまり使用されていない。

試料の分解 コバルトを含む試料は一般に合金鋼であるが普通鋼でも微量にコバルトを含んでおり、これらの定量も近時要求が増している。普通鋼および低合金鋼は塩酸または希

* EDTA エチレンジアミン四酢酸。

硫酸(1+5)に溶解し硝酸で酸化するか王水で溶解する。ニッケル80%合金、クロム20%合金18-8ステンレス鋼などは王水に溶解し過塩素酸を加えて蒸発白煙を発生させる。コバルト鋼は一般にニッケル鋼より溶解しやすく塩酸または硫酸を用いて分解し硝酸で酸化する。ステライトその他の高合金鋼では鋼製乳棒で粉碎して過酸化ナトリウムと溶融すると最も良く分解される。これに対し王水+硫酸、王水+臭素、塩酸+臭素、王水単独も用いられるが分解に長時間を要する。また過酸化水素と塩酸、シュウ酸(試料1g)に対して過酸化水素(30%)30ml、水50ml、塩酸10ml、シュウ酸(結晶)3g)を用いて迅速に分解することができる¹⁾。

硬質切削合金は希硝酸に濃フッ酸を滴加して分解する。

分離法

鉄鋼中のコバルト定量のための妨害元素除去に対する分離法は非常に多い。代表的なものには酸化亜鉛法、塩基性酢酸塩法、炭酸バリウム法、アンモニア法、亜硝酸コバルチ塩法、硫化アンモニウム法、エーテル分離法、クペロン法、抽出法、イオン交換法などがある。このうちクペロン法までの方法はかなり古くから用いられてきた方法であり抽出法、イオン交換法は比較的新しい分離法として使用してきた。これらの方法はおのおの特長があり共存元素の種類、コバルト量、および後続定量法によって選択することが必要である。

(1) 酸化亜鉛法 酸化亜鉛の懸濁液はほぼpH5.5で、とくに硫酸または硫酸塩を含む溶液から鉄、アルミニウムなどを沈殿しコバルトより分離するのに有用でコバルト定量法に広く用いられているものである。この方法の長所はコバルト、ニッケル、マンガンを除くほとんど全部の成分を一操作で沈殿分離できることでコバルト含量約15%までの試料に適用される。しかしコバルト含量が1~5%の場合この方法によると0.2~0.5%のコバルトを、15%コバルト試料では全体の3%までのコバルトが損失するといわれ、つねに若干のコバルトが共沈するため再沈殿を行なう必要がある。

(2) 塩基性酢酸塩法 酸化亜鉛法と同様広く用いられる方法で、十分中和した試料の冷溶液に酢酸塩を冷溶液または温溶液として添加し鉄、アルミニウム、クロムなどを沈殿させ分離する方法である。クロムは鉄量の20%以下であれば定量的に沈殿するが、クロム含量が高いと定量的でない。また酢酸塩添加前、中和点が確実に認められるようにタンクステンはあらかじめ析出させ除去するのがよい。

(3) 炭酸バリウム法 本法はマンガン、亜鉛、ニッケル、コバルトから三価の鉄、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、クロムなどを冷溶液または熱溶液で沈殿分離する方法

1) 川村弘一：分析化学，2，347(1953)。

で、ほとんど中性の塩化物または硝酸塩溶液（硫酸塩を含まない）に過剰の炭酸バリウムを懸濁液として添加して行なう。溶液 100 ml 中に塩化アンモニウム 3~5 g を含むときはニッケル、コバルトの共沈はないといわれる。懸濁液はつねに新らしいものが良く（活性）、36 g の炭酸ナトリウム（無水）および 90 g の結晶塩化バリウムを 1 l 中に含むものが良好でこのものは混合したとき pH 約 7.25 となる。沈殿分離後コバルトを定量する前に汎液中のバリウムは硫酸バリウムとして除去することができる。

(4) 亜硝酸コバルチ塩法 本法は古くからコバルトの分離法として使用されている方法であるが、沈殿に長時間を要しとくにコバルト量が少ない場合不完全になりやすいため現在あまり使用されていない。

(5) 硫化アンモニウム法 本法は鉄、アルミニウム、チタン、クロムなどの水酸化物として沈殿しやすい元素と共存するコバルト分離に、酒石酸またはクエン酸共存で用いられる。しかし本法も試薬の不安定性と沈殿の取扱いが面倒なためあまり使用されていない。

(6) エーテル分離法およびクペロン法 エーテル法では鉄およびモリブデンが除去でき、クペロン法ではほかにチタン、バナジウム、銅なども分離できる。酸化亜鉛法などで多量の試料をはかりとるとき、多量の沈殿が生成して取扱いに不便な場合などに利用して有効である。

(7) 抽出法 コバルト抽出法に使用される試薬にはジチゾン、ジエチルジチオカルバミン酸塩、チオシアノ酸塩、2-ニトロソ-1-ナフトール、PAN*などがあり、この抽出液はまたコバルトの吸光度測定にも利用できる。しかし選択性のよい 2-ニトロソ-1-ナフトールはコバルト量に制限があり、また比較的多量に処理できるチオシアノ酸塩、ジエチルジチオカルバミン酸塩は選択性に難点があるうえに試薬の分解、溶媒の除去などが必要となり、分離法としては満足なものといいがたい。

(8) イオン交換法 K. A. Kraus²⁾ らが強塩基型陰イオン交換樹脂によりクロロ錯イオンとして鉄、コバルト、銅、ニッケル、などの分離が良好に行なわれることを発表して以来、クロロ錯イオンとしての分離が耐熱合金磁石合金の分析に利用されている。この分離法は多くの共存元素、とくにニッケルとの分離が良好であるが溶離および濃縮に長時間を要する難点がある。

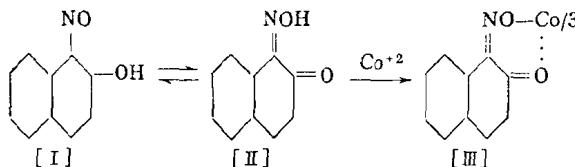
* PAN 1-(2-ビリジルアゾ)-2-ナフトール。

2) K. A. Kraus and G. E. Moore: J. Am. Chem. Soc., 75, 1460 (1953).

38.2 重 量 法 (1-ニトロソ-2-ナフトール法) (JIS 法 G 1222)

本法は試料を酸にて処理完全に溶解後酸化亜鉛法またはエーテル法との併用により鉄その他の有害元素を除去した後、塩酸酸性にて 1-ニトロソ-2-ナフトールによりコバルトを第 2 コバルトナフトールとして沈殿させ沪過分離後灼熱して四三酸化コバルト (Co_3O_4) としてひょう量してコバルトを定量する方法である。

本法の沈殿剤である 1-ニトロソ-2-ナフトールは 1884 年 Ilinsky³⁾によって作られ、コバルトおよび鉄の沈殿剤として認められてから少量のコバルト定量に使用されてきた。この試薬は融点 109.5°C のオレンジ色柱状または板状結晶で水、石油エーテルに難溶であるがベンゼン、二硫化炭素、冰酢酸、アルカリには容易に溶けエチルアルコールには 42 部に 1 部溶ける。その化学構造は [I] で示され [II] の構造と平衡している。弱塩酸性、酢酸性、アンモニア性溶液 (pH 8.7 以下) でコバルトを酸化するとともに [II] の構造で反応して [III] を生ずるとされている。



この沈殿の組成について C. Mayr と F. Feigl⁴⁾ は 3 倍コバルトの酢酸性溶液から紫赤色の $\text{Co}[\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{NO})\text{O}]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ をえたと報告したが、I. M. Kolthoff⁵⁾ らは電流滴定で酢酸性コバルト溶液からこの試薬のカリウム塩溶液によって $\text{Co}[\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{NO})\text{O}]_2 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{NO})$ をえたと報告しており決定的なことはわかっていない。

この試薬によるコバルトの沈殿は一度生成すると酸、アルカリ、酸化剤、還元剤にきわめて安定であり^{6,7)}、石炭酸、アニリンには著しく溶けるが、濃アルコールにはわずかしか溶けず希塩酸にもごくわずかしか溶けない。また鉄、銅、ソウ鉛、銀、クロム、ジルコニウムチタン、バナジウム、スズおよび硝酸が妨害する。アルミニウム、ベリリウム、鉛、カドミウム、マンガン、水銀、ヒ素、アンチモン、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、リン、アンモニウム、クペロンおよびかなりの量のニッケルは妨害しない。しかしこのうち弱酸性溶液

3) M. Ilinsky : Ber., 17, 2592 (1884).

4) F. Feigl and C. Mayr : Z. anal. Chem., 90, 15 (1932).

5) I. M. Kolthoff and A. Larger : J. Am. Chem. Soc., 62, 3172 (1940).

6) F. Feigl : Chemistry of specific, selective and sensitive reactions, p. 252 (1949), Academic Press.

7) G. E. F. Lundell, et. al : Applied Inorganic Analysis, 2nd ed., 421 (1953), John Wiley & Sons.

においては3価の鉄⁴⁾(pH 1~2 赤色, 二価は pH 7~8 で緑色), 銅 (pH 4~13 かっ色), パラジウム⁵⁾(pH 11 以下赤かっ色), ウラン (黄色) およびジルコニウム⁶⁾(酸性緑黄色) が沈殿する。

一般にコバルトを含有する鉄鋼試料では常に多量の鉄とともにクロム, モリブデン, タングステン, バナジウムなどを含むのが通常である。したがってまずこれらの妨害元素を分離する必要があり、この分離法としては酸化亜鉛法が使用される。J. I. Hoffman¹⁰⁾は硝酸で十分に酸化した溶液中に酸化亜鉛を加えると鉄(三価), バナジウム, クロム(三価), ウラン, ジルコニウム, チタン, アルミニウム, スズが完全に、また鉄が十分共存するとタングステン, リン, ヒ素も完全に沈殿し、銅, モリブデン, ケイ素, アンチモン, 鉛もほとんど完全に沈殿するがごく少量が汎液に入る。またこれら銅, モリブデンの存在のさいには酸化亜鉛中へのコバルト吸着は強いといわれる。液温は分離にあまり影響しないといわれこのようにコバルト鋼に含有されかつ 1-ニトロソ-2-ナフトールに対し干渉する元素のほとんど全部が一操作で完全またはほとんど完全に分離でき非常に有効である。しかし酸化亜鉛にて分離するさい、これらの沈殿中にコバルトが吸着して損失を招くおそれがあり日本工業規格法でも通常2回の再沈殿が規定されている。とくに微量コバルトに対してはあらかじめエーテル分離を行なった後に酸化亜鉛分離を行なうようになっている。

試薬はリン酸溶液、水酢酸溶液、希酢酸溶液(50% v/v)またはアルコール溶液として添加されている。リン酸溶液¹¹⁾では三価の鉄が沈殿しないといわれるが、鉄の分離は他法によって比較的容易に行なわれるのであまり利用されない。

沈殿の生成は酢酸または塩酸の弱酸性において行なわれる。とくにニッケル、亜鉛が共存するときは塩酸が適しており通常 5~10 ml/300 ml から 5 ml/100 ml の濃度になるように添加されている。

本法で取扱うコバルト量は 0.1 g 程度までとされているが沈殿を灼熱して酸化コバルトとする場合その灼熱条件によって CoO , Co_3O_4 など種々な化合物が種々の割合で生じ、これはまた沈殿の量および沈殿の存在状態により影響をうける。一般には Co_3O_4 としてひょう量するが、そのさい灼熱温度を 750~850°C¹²⁾ の狭い範囲で行なう必要がある。沈殿量が多いと酸素を通じつつ灼熱しないと完全に Co_3O_4 とすることはできない。このように組成が一定になりにくいので、沈殿量は 50 mg までとすることが望ましく、それ以上のコバルトで

8) W. Schmidt: Z. anorg. allgem. Chem., 80, 335 (1913).

9) L. Ballucci and G. Sovia: C.A., 18, 3333 (1924).

10) J. I. Hoffman: J. Research Natl. Bur. Standards, 7, 883 (1931); 8, 659 (1932).

11) B. S. Evans: Analyst, 62, 363 (1937).

12) H. Brinzingher and B. Hesse: Z. anal. Chem., 122, 241 (1941).