

Spektrochemické stanovenie hlavných a vedľajších zložiek vápencov

M. MATHERNY, N. PLIEŠOVSKÁ

*Katedra chémie Hutníckej fakulty Vysokej školy technickej,
Košice*

Vypracovala sa roztoková spektrografická metóda na stanovenie hlavných a vedľajších zložiek vápencov. Emisné atómové spektrá sa budia v oblúku striedavého prúdu za pomoci kapilárnych elektród. Výber analytických čiar a čiar vnútorného štandardu, ako aj výkonnosť vypracovanej metódy sa hodnotí na základe štatistického vyhodnotenia.

Stanovenie vápnika, ako aj obsahu vedľajších zložiek (Al, Fe, Mg, Si) vo vápencoch a v príbuzných uhlíčitánových materiáloch je pre ich technickú dôležitosť stále aktuálnou analytickou otázkou. Stanovenie zložiek klasickými chemickými gravimetrickými metódami je zdĺhavé a nemožno jednoznačne odmietnuť možnosť výskytu systematickej chyby [1]. Obzvlášť stanovenie hliníka a horčíka v koncentračnej oblasti 0,10 — 2 % je pri rádovom nadbytku vápnika ako pri gravimetrických metódach, tak aj pri chelátometrických titračných stanoveniach značne sporné.

V konkrétnom prípade dolná hranica stanovenia koncentrácie vedľajších zložiek neprekročila hodnotu 0,10 % s výnimkou hliníka, kde táto bola až $4 \cdot 10^{-2}$ %. Horná hranica koncentračného rozpätia stanovení bola pri horčíku 3 %, kým pri ostatných prvkoch až 10 %. Koncentračné rozpätie pre stanovenie vápnika kolísalo v rozsahu 30—60 %.

Relatívna reprodukovateľnosť stanovenia sa vopred zvolila na hodnotu minimálne ± 5 % vo vzťahu k priemernej 1 % analytickej koncentrácii. Vzhľadom na tieto obmedzujúce podmienky, ktoré predstavujú účinné koncentračné rozpätie a toleranciu metódy, zvolila sa roztoková experimentálna technika a budenie v oblúku striedavého prúdu, pretože roztokové spektrochemické metódy vo všeobecnosti vykazujú v priemere najvýhodnejšiu reprodukovateľnosť [2, 3]. Takéto riešenie nastoleného analytického problému má aj tú výhodu, že obchádza všetky ťažkosti, ktoré vznikajú pri intenzívnom termickom rozklade uhlíčitánov pri spektrografickom oblúkovom budení z krátera nosnej elektródy.

Experimentálna časť

Z bežných roztokových postupov sa zvolila metóda kapilárnych elektród [4] v úprave podľa T. H. Zinka [5], lebo ich prevádzková použiteľnosť je veľmi jednoduchá a bola už predmetom zovšeobecňujúcich štúdií [6, 7].

Voľba roztokovej metódy si vyžiadala predovšetkým riešenie takého uvádzania vzorky

do roztoku, aby sa kyslíčnik kremičitý, resp. kyselina ortokremičitá trvale udržali v rozpustnej forme po uvedení vzorky do roztoku. V rámci predbežných pokusov a skúseností z uvádzania bauxitov do roztoku [8] sa overilo, že najvýhodnejším tavidlom pre danú

Tabuľka 1
Experimentálne podmienky spektrálnych analýz vápencov

A. Všeobecné a optické údaje	
Spektrograf	PGS-2, jednoduchý prechod; $m = 1$; $\alpha = 5,80$
Druh zobrazenia	trojšoškovkové s medzizobrazením
Medzizobrazovacia clona	5 mm
Štrbina	0,04 mm
Elektrodový materiál	grafit, Kablo, n. p., Závod Elektrokarbon, Topoľčany
Nosná elektróda	SU-401
Protielektróda	SU-202
Vzdialenosť elektród	4 mm
Fotografická emulzia	ORWO, Blau-Hart, WU-2
Vývojka	ORWO, F-43 (Agfa-Final-Feinkorn) 10'/20 °C
B. Budiace podmienky	
Druh budenia	oblúk striedavého prúdu s vysokofrekvenčným zapáľovaním
Generátor	DG-1, 250 Ω predradený tlmiaci odpor
Sieťové napätie	220 V
Intenzita prúdu	11—12 A
Predexpozícia	2 \times 15"
Osvetlenie	4 \times 15"; po každej expozícii sa zásobník znova doplnil roztokom

Tabuľka 2
Parametre použitých spektrálnych čiar

Prvok	Vlnová dĺžka [nm]	Intenzita v oblúku Cu	Ionizačné napätie [eV]	Budiace napätie [eV]	Koeficient b
Al I	257,51	48	5,99	4,81	0,57
Ca I	300,69	7	6,11	6,02	0,45
Co I	304,89	22	7,88	4,24	0,50
Co I	271,60	10	7,88	6,60	0,66
Fe I	302,11	160	7,86	4,16	0,56
Fe I	274,41	30	7,86	4,64	0,52
Mg I	277,98	90	7,65	7,00?	0,55
Si I	288,16	260	8,15	5,08	0,60
Si I	251,61	360	8,15	4,95	0,48

matrix je zmes sódy a bórxu o čistote p. a. Vyskúšali sa pomery od 1 : 1 až do 1 : 6 a nakoniec sa zvolila zmes 3 : 2. Ďalej sa overilo, že pri vylúžení taveniny zriedenou kyselinou chlorovodíkovou p. a. nie je potrebné pridávať ešte i citrátový tlmivý roztok ako pri uvádzaní bauxitov do roztoku [8].

Definitívny analytický postup prípravy vzorky na odpaľovanie je nasledujúci: 200 mg vzorky sa zmieša so zmesou 400 mg bórxu a 600 mg sódy. Homogenizovaná zmes sa 20 minút taví v platinovom kelímku. Tavenina sa po ochladení vylúži objemom 50 ml destilovanej H₂O a 10 ml HCl. Do tohto objemu sa pridá 5 ml 5 % roztoku CoCl₂ p. a. a doplní sa po značku na objem 100 ml. Takto pripraveným roztokom sa plní kalištek kapilárnych elektród a roztok sa budí za podmienok uvedených v tab. 1.

Pri voľbe vzájomného pomeru doby predpaľovania a odpaľovania sa využili poznatky

Tabuľka 3

Porovnanie vypočítaných štatistických parametrov pre vnútorný štandard Co 304,89

Prvok	Vlnová dĺžka [nm]	r	w_{orth}	w_a	w_{st}	$\psi \cdot 10^{-1}$	$\varrho \cdot 10^{-1}$	$s_{AY} \cdot 10^{-1}$
Al I	257,51	0,80	0,64	1,14	0,56	0,16	0,05	0,40
Ca I	300,69	0,94	0,95	1,05	0,85	0,19	0,03	0,22
Fe I	302,11	0,19	3,74	0,14	0,26	0,19	0,13	1,02
Fe I	274,41	0,91	0,99	0,92	0,90	0,20	0,05	0,39
Mg I	277,98	0,81	0,82	0,94	0,69	0,18	0,06	0,39
Si I	288,16	0,87	0,76	1,11	0,69	0,18	0,04	0,33
Si I	251,61	0,72	1,42	0,56	0,93	0,22	0,08	0,59

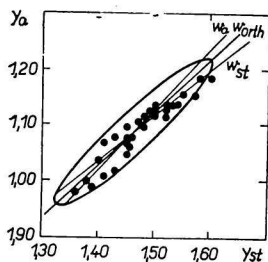
Tabuľka 4

Porovnanie vypočítaných štatistických parametrov pre vnútorný štandard Co 271,60

Prvok	Vlnová dĺžka [nm]	r	w_{orth}	w_a	w_{st}	$\psi \cdot 10^{-1}$	$\varrho \cdot 10^{-1}$	$s_{AY} \cdot 10^{-1}$
Al I	257,51	0,81	0,61	1,21	0,54	0,16	0,05	0,42
Ca I	300,69	0,88	0,84	1,04	0,76	0,19	0,05	0,33
Fe I	302,11	0,22	2,90	0,17	0,29	0,20	0,14	1,02
Fe I	274,41	0,89	0,93	0,93	0,83	0,21	0,04	0,33
Mg I	277,98	0,92	0,81	1,13	0,75	0,19	0,04	0,28
Si I	288,16	0,79	0,70	1,11	0,59	0,18	0,04	0,45
Si I	251,61	0,59	1,42	0,48	0,73	0,23	0,06	0,71

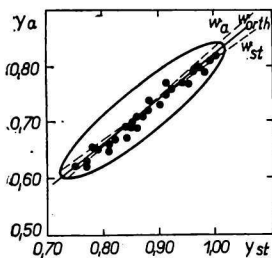
získané pri vypracovaní analytického stanovenia india za pomoci kapilárnych elektród [9]. V tab. 2 sú uvedené spektrálne čiary, ich parametre prevzaté z literatúry [10] a smernice pracovných (kalibračných) priamok, tzv. koeficient b .

Opodstatnenosť výberu analytických dvojíc sa kontrolovala rozptylovými diagramami a kompletným štatistickým posúdením [11, 12]. Výsledky sú v tab. 3 a 4, niektoré rozptylové diagramy sú znázornené na obr. 1 až 5. Počet jednotlivých meraní N analytických dvojíc pre štatistické posúdenie sa pohyboval v rozmedzí 32—42 a počet skup g sa vždy rovnal jednotke. Symboly uvedené v texte i v tabuľkách, ako aj postup výpočtov je



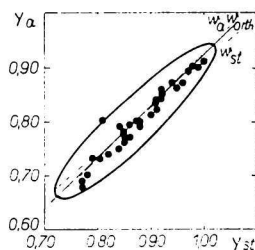
Obr. 1. Rozptylový diagram analytickej dvojice Ca/Co, predstavujúci najlepšie dosiahnuté parametre.

$N = 35$; Ca I 300,69; Co I 304,89.



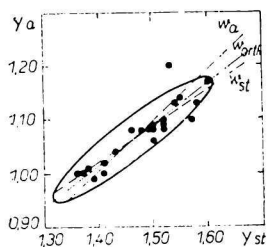
Obr. 2. Rozptylový diagram analytickej dvojice Mg/Co, predstavujúci plne vyhovujúce parametre.

$N = 36$; Mg I 277,91; Co I 271,60.



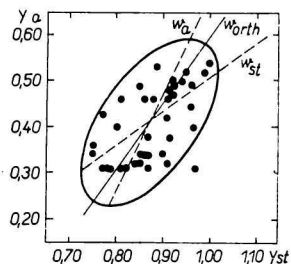
Obr. 3. Rozptylový diagram analytickej dvojice Fe/Co, predstavujúci vyhovujúce parametre, ale so zníženou reprodukovateľnosťou.

$N = 35$; Fe I 274,41; Co I 271,60.



Obr. 4. Rozptylový diagram analytickej dvojice Si/Co, predstavujúci vyhovujúce parametre.

$N = 34$; Si I 288,10; Co I 304,89.



Obr. 5. Rozptylový diagram analytickej dvojice Si/Co, predstavujúci mimoriadne nevyhovujúce parametre.

$N = 38$; Si I 251,61; Co I 271,60.

v súlade s prácami [11, 13]. Hodnota medze stanoviteľnosti sa neurčovala, lebo výber analytických čiar zďaleka nevyčerpal potenciálne možnosti, dané existenciou intenzívnejších spektrálnych čiar jednotlivých stanovovaných prvkov.

Diskusia

Na to, aby kapilárne elektródy poskytovali reprodukovateľné výsledky, musia použité roztoky ešte vo väčšej miere než roztoky pripravované pre metódu rotačného disku zachovávať konštantnú viskozitu a povrchové napätie [3, 7]. Meraním viskozity výluhov tavením sa zistilo, že až po hranicu použitých koncentrácií zložiek taviacej zmesi sa viskozita nemení. Naproti tomu povrchové napätie roztokov, obsahujúcich vylúženú taviacu zmes, v porovnaní s povrchovým napätím destilovanej vody sa znížilo z $72,3 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ na $63,8 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$, čo takisto nie je podstatná zmena. Pomer vzorky k taviacej zmesi preto netreba úzkostlivo dodržiavať na konštantnej hodnote a stačí navážiť taviacu zmes s presnosťou $\pm 1 \text{ mg}$.

Za vnútorný štandard sa zvolil kobalt, lebo už pri hodnotení výberu vnútorných štandardov pre syntrovaný magnezit [14] sa dokázalo, že je vhodným na stanovenie Al, Ca, Fe a Si.

Pre voľbu konečných analytických dvojíc sa vopred vymedzili tieto výberové kritériá:

1. Odchýlka vypočítaného korelačného koeficienta r od jednotky v nijakom prípade nesmie byť pre 95 % štatistickú istotu signifikantná na odmietnutie.

2. Odchýlka vypočítaného ortogonálneho regresného koeficienta w_{orth} od jednotky môže byť aj signifikantná pre zamietnutie, ale hodnoty w_c , w_T a w_{orth} musia aspoň čiastočne splniť E. Plškóm [15] vymedzené kritériá pre homologičnosť; za rešpektovania prvých dvoch kritérií treba ešte prihliadnúť na optimálnu hodnotu reprodukovateľnosti, vyjadrenú členom s_c/c .

Výber optimálnych dvojíc na analytické stanovenie, rešpektujúci vyššie vymedzené výberové kritériá, je v tab. 5, kde sú uvedené vypočítané hodnoty w_c a w_T ; hodnoty relatívnej reprodukovateľnosti sú vyjadrené členom s_c/c .

Opodstatnenosť takéhoto výberu analytických dvojíc čiar vyplýva z nasledujúceho zhodnotenia údajov získaných vyhodnotením rozptylových diagramov. V prípade vápnika možno na základe vzájomného testovania hodnôt reprodukovateľnosti a korelačných koeficientov akceptovať obidve kombinácie čiar, ale použitie čiar Co 304,89 za vnútorný štandard je výhodnejšie, lebo fluktuácia pomeru intenzít tejto dvojice je iba z 10 % ovplyvnená teplotnými zmenami počas procesu budenia, kým fluktuácia intenzít pri druhej dvojici až zo 70 %. Pri výbere analytickej dvojice na stanovenie horčíka z hľadiska reprodukovateľnosti sa testovaním potvrdilo, že za vnútorný štandard je

výhodnejšie použiť čiaru Co 271,60, lebo v tomto prípade fluktuáciu pomeru intenzít ovplyvňujú iba koncentračné zmeny počas procesu budenia.

V prípade výberu analytickej dvojice pre hliník možno na základe vzájomného testovania hodnôt reprodukovateľnosti a korelačných koeficientov považovať obidve kombinácie za rovnako vyhovujúce. Keďže však veličiny w_c a w_T sú v obidvoch prípadoch väčšie než w_{orth} , pôsobia teplotné a koncentračné zmeny v rovnakom smere na výslednú fluktuáciu pomeru intenzít, dôsledkom čoho je hodnota reprodukovateľnosti tesne na hranici tolerancie.

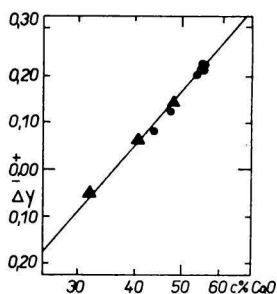
Tabuľka 5

Výber analytických dvojíc a ich spektrochemické parametre

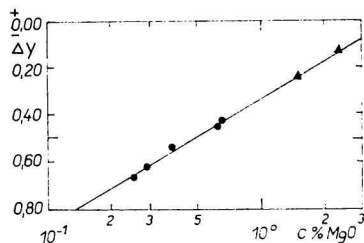
Analytická dvojica		r	w_{orth}	w_c	w_T	$\frac{s_c}{c}$ [%]
Al Co	257,51 271,60	0,81	0,61	0,73	0,75	$\pm 4,93$
Ca Co	300,69 304,89	0,94	0,95	1,42	0,90	$\pm 2,53$
Mg Co	277,91 271,60	0,92	0,81	1,06	0,84	$\pm 3,54$
Fe Co	274,41 304,89	0,91	0,99	1,09	1,03	$\pm 4,54$
Si Co	288,10 304,89	0,87	0,76	1,19	1,20	$\pm 4,55$

Za vnútorný štandard sa odporúča predsa len čiara Co 271,60, lebo pri nej je rozdiel medzi veličinou w_T a w_{orth} menší než za použitia čiary Co 304,89. V prípade výberu analytických dvojíc pre kremík a železo bolo potrebné už na základe predbežných pokusov vyskúšať viac kombinácií. Kombinovaním čiary Si 288,16 s kobaltovými čiarami sa dosiahla podstatne výhodnejšia korelácia, regresia, ba aj reprodukovateľnosť než použitím čiary Si 251,61. Z kobaltových čiar sa pre vnútorný štandard vybrala čiara Co 304,89. Táto kombinácia čiar dosiahla signifikantne výhodnejšiu reprodukovateľnosť, ale vzhľadom na to, že veličiny w_c a w_T sú zasa podstatne vyššie než w_{orth} , teplotné a koncentračné zmeny pri procese budenia sa navzájom nekompenzujú, ale pôsobia v totožnom smere. Kombinácie čiary Fe 302,10 s kobaltovými čiarami sú vonkoncom nevhodné, lebo odchýlky hodnôt nameraných korelačných a regresných koeficientov od jednotky boli vždy signifikantné. Aj pre veličiny w_c , w_T a w_{orth} sa nedosiahla nijaká zhoda a reprodukovateľnosť prevýšila hranicu $\pm 5\%$ o viac než dvojnásobok. Kombinácie čiary Fe 274,41 s kobaltovými čiarami poskytli vhodné analytické dvojice, z ktorých

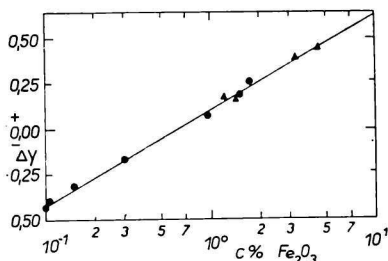
sa zvolila kombinácia s čiarou Co 304,89. Odchýlka regresného koeficienta od jednotky nebola ešte signifikantná. Kombinácia uvedená v tab. 5 splnila pri vyhovujúcej reprodukovateľnosti podmienky pre optimálnu regresiu



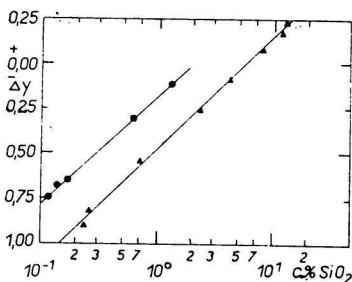
Obr. 6. Pracovný diagram analytickej dvojice Ca/Co.
● vápenec; ▲ dolomitický vápenec, znečistený ca 5 % SiO₂.
Ca I 300,69; Co I 304,89.



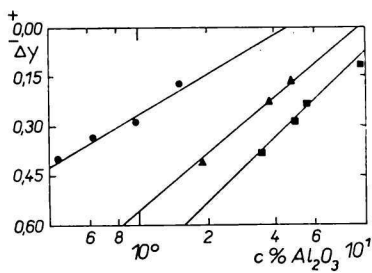
Obr. 7. Pracovný diagram analytickej dvojice Mg/Co.
● vápenec; ▲ dolomit znečistený ca 6 % SiO₂.
Mg I 277,98; Co I 271,60.



Obr. 8. Pracovný diagram analytickej dvojice Fe/Co.
● vápenec; ▲ dolomitický vápenec znečistený kremeňom a ílovými bridlicami.
Fe I 274,41; Co I 304,89.



Obr. 9. Pracovný diagram analytickej dvojice Si/Co.
● vápenec; ▲ vápenec znečistený kremeňom a ílovými bridlicami.
Si I 288,16; Co 304,89.



Obr. 10. Pracovný diagram analytickej dvojice Al/Co.
● vápenec, ca 1 % Fe₂O₃, ca 3 % SiO₂; ▲ stredne znečistený vápenec, ca 3 % Fe₂O₃, ca 10 % SiO₂; ■ vápenec silne znečistený kremeňom a ílovými bridlicami.
Al I 257,51; Co I 271,60.

najvýraznejšie. Pre túto kombináciu je typické, že fluktuácia pomeru intenzít je až z 83 % vyvolaná teplotnými zmenami počas procesu budenia.

Záverom experimentálnych prác sa podrobil spektrochemickým analýzám väčší počet vzoriek s rozdielnym mineralogickým zložením. Okrem mineralogicky jednotvárných vápencov sa analyzovali aj vápence s obsahom kremeňa a ílových bridlíc. Vybrané vzorky sa však vopred podrobili opakovaným (ca 3—7) chemickým analýzám na mokrej ceste [16]. Z priebehu pracovných diagramov, znázorňujúcich funkčnú závislosť $\Delta Y = f(c)$ týchto vzoriek, možno usudzovať na charakter a mieru matrix efektu [17]. Pracovné krivky vápnika (obr. 6), horčíka (obr. 7) a železa (obr. 8) dokazujú, že zmeny v zložení matrix neovplyvnia ich priebeh, lebo sa nerozpadávajú vo viaceré, ako je to v prípade pálených magnezitov [18]. Naproti tomu z priebehu pracovných diagramov kremíka (obr. 9), najmä však hliníka (obr. 10) je zrejmé, že tieto veľmi citlivo reagujú na zmeny matrix. Matrix efekt v prípade budenia kremíka vyvolávajú pravdepodobne alkálie z ílových bridlíc a v prípade hliníka aj kolísanie obsahu kremeňa, resp. kyseliny kremičitej v odpaľovaných roztokoch. Rušivý vplyv vyvolaný kolísaním zloženia matrix je pri posledných dvoch prvkoch zvýraznený aj tým, že ich korelačné koeficienty sú v priemere o 0,15 a regresné koeficienty až o 0,32 menšie, než je jednotka, ba ani s veličinami w_c a w_T sa nedosiahla zhoda. To však znamená, že matrix efekt je ovplyvnený aj druhom a charakterom zvolených analytických dvojíc.

СПЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛАВНЫХ И ПОБОЧНЫХ СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ ИЗВЕСТНЯКОВ

М. Матерны, Н. Плишовска

Кафедра химии Metallургического факультета Политехнического института,
Кошице

В предложенной работе описывается спектрохимический растворный метод для определения кальция, магния, железа, алюминия и кремния в известняках. Концентрация кальция изменяется в интервале от 20 % до 60 %, средний нижний предел концентраций у остальных элементов находится около 0,10 %, верхний предел у магния 3 %, а для остальных элементов 10 %. Спектры испускания были получены в дуге переменного тока с помощью капиллярных электродов. Перед разработкой метода определился ± 5 % предел для значения воспроизводимости, который и был достигнут у всех элементов. Выбор аналитических пар контролировался с помощью диаграмм рассеяния и полной статистической оценки, включая и соответствующие проверки. В заключении с помощью природных образцов с переменным минералогическим составом изучался матрикс-эффект. Растворный метод устранил постороннее влияние, которое, как правило, возникает при возбуждении порошкообразных карбонатов из кратера электрода носителя. В случае кремния и алюминия в результате того, что их аналитические пары имеют менее выгодное соотношение и регрессию, чем остальные

пары элементов, обнаружился значительный матрикс-эффект. Он был вызван, очевидно, главным образом присутствием щелочей из илестых сланцев и частично повышенным содержанием кремневой кислоты в исследуемых растворах.

Preložila T. Dillingerová

SPEKTROCHEMISCHE BESTIMMUNG DER HAUPT- UND NEBENBESTANDTEILE VON KALKSTEINEN

M. Matherny, N. Pliešovská

Lehrstuhl für Chemie an der Hüttenmännischen Fakultät der Technischen Hochschule,
Košice

In der vorliegenden Arbeit wird eine lösungsspektrochemische Methode für die Bestimmung von Calcium, Magnesium, Eisen, Aluminium und Silicium in Kalksteinen beschrieben. Der Konzentrationsbereich für Calcium befindet sich in der Spannweite von 20 % bis 60 %, die durchschnittliche untere Konzentrationsgrenze der übrigen Elemente liegt bei 0,10 %, die obere Grenze für Magnesium bei 3 %, und für die übrigen Elemente bei 10 %. Die Atom-Emissionsspektren wurden im Wechselstrombogen mit Hilfe von Kapillarelektroden angeregt. Vor der Ausarbeitung der Methode wurde die Toleranz mit ± 5 % für den Wert der Reproduzierbarkeit festgelegt, der auch bei sämtlichen Elementen erzielt wurde. Die Wahl der analytischen Paare wurde mit Hilfe von Streudiagrammen und einer kompletten statistischen Wertung, einschließlich der entsprechenden Tests, kontrolliert. Anschließend wurde mittels natürlicher Proben mit veränderlicher mineralogischer Zusammensetzung der Matrix-Effekt untersucht. Die Lösungsmethode beseitigt störende Einflüsse, die in der Regel beim Abbogen von Carbonaten in Pulverform aus dem Krater der Trägerelektrode in Erscheinung treten. Infolge des Umstands, daß beim Silicium und Aluminium deren analytischen Paare eine weniger vorteilhafte Korrelation und Regression aufweisen wie die übrigen Elementenpaare wird bei jenen ein markanter Matrix-Effekt sichtbar. Dieser wurde wahrscheinlich hauptsächlich durch die Anwesenheit von Alkalien aus Tonschiefern und teilweise auch durch einen erhöhten Gehalt an Kieselsäure in den zu analysierenden Lösungen hervorgerufen.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Filo O., Matherny M., Valentová M., *Sborník vedeckých prác VŠT*, 21. Košice 1963.
2. Matherny M., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **30**, 399 (1962).
3. Matherny M., *Chemia Analytyczna* **7**, 75 (1962).
4. Eichhoff H. J., Pickard K., *Spectrochim. Acta* **7**, 396 (1955).
5. Zink T. H., *Appl. Spectroscopy* **13**, 75 (1962).
6. Rüssmann H. H., Brooks R., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **42**, 1 (1964).
7. Matherny M., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **48**, 203 (1966).
8. Kriváň V., Matherny M., *Acta Geol.-Geograph. Univ. Comenianae (Geologica)*, Nr. 6, 443 (1959).
9. Koller L., Matherny M., *Chem. zvesti* **20**, 561 (1966).

10. Meggers W. F., Corliss Ch. H., Scribner B. F., *Tables of Spectral-Line Intensities*. NBS Monograph 32, Part I, Washington 1961.
11. Holdt G., Strasheim A., *Appl. Spectroscopy* **14**, 64 (1960).
12. Holdt G., *Emissionsspektroskopie* **1964**, 63.
13. Kaiser H., Specker H., *Z. anal. Chem.* **149**, 46 (1956).
14. Matherný M., *Z. anal. Chem.* **209**, 293 (1965).
15. Plško E., *Collection Czech. Chem. Commun.* **30**, 1246 (1965).
16. Sajó I., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **28**, 259 (1961).
17. Matherný M., *Chemia Analýtyczna* **11**, 1053 (1966).
18. Matherný M., Pliešovská N., Rybárová Ž., *Collection Czech. Chem. Commun.* **30**, 1303 (1965).

Do redakcie došlo 16. 9. 1966

Adresa autorov:

Doc. Ing. Mikuláš Matherný, CSc., Ing. Natália Pliešovská, Katedra chémie Hutníckej fakulty VŠT, Košice, Švermova 5, Pavilóny.