

# DEMİR (III) SÜLFAT ORTAMINDA KALKOPİRİTİN ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ SIRASINDA OLUŞAN SERBEST KÜKÜRDÜN OLUMSUZ ETKİSİNİN GİDERİLMESİ

Hüseyin ÖZDAĞ (\*)

## ÖZET

*Kalkopiritin asitlendirilmiş demir (III) sülfat ortamında çözündürülmesi işlemlerinde tepkime sonucu oluşan serbest kükürdün tepkimenin ilerlemesini yavaşlattığı ve/veya engellediği bilinmektedir. Bu çalışmanın amacı oluşan serbest kükürdün olumsuz etkisini deney ortamında gidermek için yöntemler geliştirmektir. Kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki yöntem üzerinde laboratuvar düzeyinde çalışmalar yapıldı. Bunlara ilişkin sonuçlar değerlendirildi ve yorumlandı.*

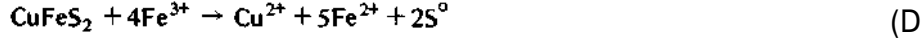
## ABSTRACT

*It has been reported that when chalcocoprite dissolved in acidified ferric sulphate solutions, reaction product elemental sulphur which creates a diffusion barrier was formed. The aim of this study was to develop a method in order to remove the retarding effect of elemental sulphur by chemical and mechanical ways. Silver ions were introduced to the reaction vessel and it was observed that the reaction rate increased significantly. On the other hand an attrition mechanism has produced higher reaction rates than that of unattrited leaching. Related results and implications have been discussed.*

(\*) Dr. Maden Yuk. Muh. Maden Muh. Bol. Anadolu üniversitesi, ESKİŞEHİR

## 1. GİRİŞ

Sülfürik asit + demir (III) sülfat ortamında, kalkopirit aşağıdaki tepkimeye göre çözünür:



Tepkime (1)'in stokiyometrisi birçok araştırmacı tarafından gözlenmiştir(1-7). Bu gözlemlerle çelişen ilk çalışma Sullivan(8) ve son yıllardaki diğer bir çalışma Jones ve Peters(9) tarafından yapılmıştır. Çalışmalar göstermiştir ki 363K (90°C) bakırın kalkopiritten çözünmesi deneylerin hemen başlarında oldukça hızlıdır(1-3). Ancak tepkime süresi ilerledikçe tepkimeye girmemiş, kalkopirit taneciklerinin etrafında bir kükürt tabakası oluşmakta ve tepkimenin hızını azaltmaktadır.

Bazı araştırmacılar (MO) tepkime hızının yüzey tepkimeleri tarafından kontrol edildiğini belirtirlerken, diğerleri(1-4-6) tepkime hızının tepkime sonucu oluşan serbest kükürt tabakası tarafından belirlendiği savını ileri sürmektedirler. Munoz ve diğerleri(3), tepkime ürünü kükürdün diffüzyon engeli oluşturduğu ve tepkime hızının, iyonların oluşan bu tabakadan diffüzlenmesi tarafından sınırlandırıldığı zaman oldukça yüksek aktivasyon enerjilerinin gözlemlendiğini ileri sürmektedirler. Bu görüş pek çok araştırmacı tarafından paylaşılmamasına rağmen kükürdün engelleyici etkisini ortadan kaldırmak veya azaltmak için yeterli kadar çaba gösterilmediği anlaşılmaktadır. Her ne kadar literatürde, mekanik ve kimyasal yollarla kükürdü tepkime ortamında etkisiz duruma getirmek için bazı çalışmalardan söz ediliyorsa da, bu yolların ve kullanılan organik çözücülerin neler oldukları hakkında yeterli bir bilgi verilmemektedir.

Çözünebilir gümüş tuzlarının asidik demir (III) sülfatla birlikte kullanılması, kalkopiritin çözünme hızını-önemli ölçüde arttırdığı gözlenmiştir(7-11). Yapılan çalışmalarda, ortama eklenen gümüş iyonlarının katalitik bir etki yaptığı, gümüş iyonları ile serbest kükürdün arjantit (Ag<sub>2</sub>S) oluşturduğu ve tepkime süresince arjantitin demir (III) iyonları ile aşağıdaki şekilde tepkimeye girerek ortama gümüş iyonları ile serbest kükürt verdiği anlaşılmaktadır.



Snell ve Morgan(11), deney sonunda, ortama eklenen gümüş iyonlarının metalik gümüşe dönüşerek tepkime artışı içerisinde yer aldığını belirtmektedirler. Miller ve Portillo(12) ise deney süresince aldıkları ölçümlerden çözeltideki gümüş iyonları miktarında zamana bağlı olarak değişimler olduğunu ve giderek azaldığını vurgulamaktadırlar. Katalizör amacıyla ortama eklenen bir maddenin değişiminin, tepkime dengeye ulaştığı andan itibaren sürekli olarak sabit kalması ve tepkime sonunda da eklenmeden önceki yapıda geri elde edilebilmesi gerekmektedir. Diğer bir önemli konu ise katalize edilen bir tepkimenin aktivasyon enerjisi, katalize edilmeyen tepkimeninkine göre daha düşük olmasıdır(13).

Anlaşıldığı kadarıyla gümüş iyonlarının çözünme ortamına verilerek kükürdün tepkimeyi engelleyici etkisini gidermek veya azaltmak konusunda yapılan çalışmalar tepkime mekanizmasını yeteri kadar aydınlatamamıştır.

Tepkime mekanizmasını aydınlatmak ve ayrıca asidik demir (111) sülfat liçi sırasında tepkime (1)'e göre oluşan serbest kükürdü fiziksel bir yolla etkisiz bir duruma getirmek amacıyla bu çalışma yapıldı.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMA

### 2.1. Örneğin Hazırlanması ve Tanımlanması

Çalışma konusu olan örnek Çayeli bakır-kurşun-çinko yatağından alınmıştır. Bu örnek alındığı haliyle amaca uygun olmadığından gerekli işlemlerden geçirilerek olabildiği kadar saf kalkopirit boyut fraksiyonları elde edildi(14). Kalkopirit fraksiyonlarının özellikleri Çizelge 1'de sergilenmiştir.

Çizelge 1- Kalkopirit fraksiyonlarının özellikleri

Tane boyu mikron	53/45	63/53	75/63	106/75
özellikler				
%Cu	30,88	29,64	30,01	32,42
%Fe	30,40	29,42	29,63	31,60
%Zn	2,46	2,53	2,26	1,01
%Gang	1,33	3,38	2,61	0,42
Özgül Yüzey alanı m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	0,25	0,21	0,18	0,16
Yoğunluk	4,28	4,13	4,17	4,10

### 2.2. Kimyasal Maddeler ve Analiz Yöntemleri

Demir (III) sülfat hariç, kullanılan bütün kimyasal maddeler reaktif saflığındaydılar (reagent grade). Demir (III) sülfat analiz edildi ve %21,7 demir (III) içerdiği saptandı. Bütün deneylerde damıtık su kullanıldı.

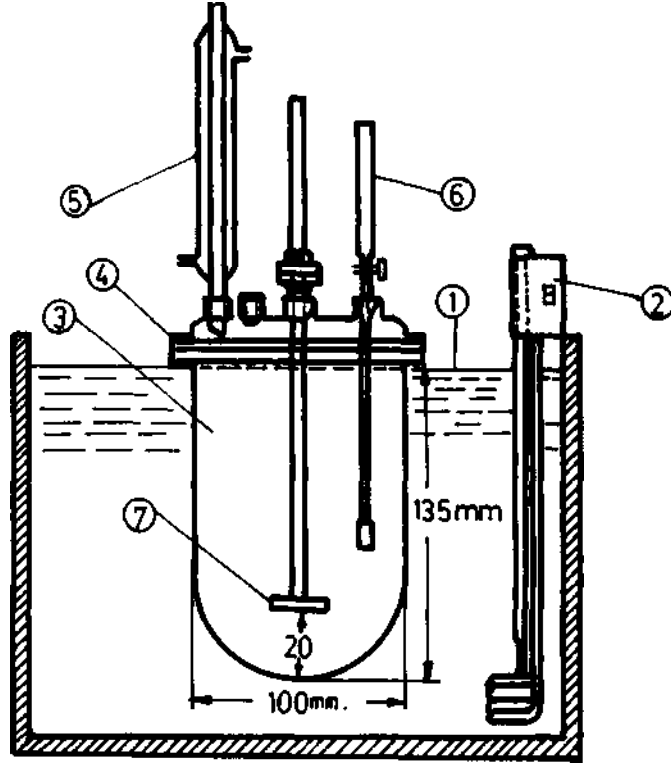
İlgili elementlerden Cu, Zn ve Ag analizleri Instrumentation Laboratory Inc. AA/AE Spectrophotometer 751 otomatik absorpsiyon cihazı kullanılarak yapıldı. Demir, titrasyon yöntemiyle, potasyum di kromat kullanılarak, analiz edildi. Kalkopitin yapısındaki kükürt Kolthoff ve Sandel(15) tarafından tanımlandığı şekilde, tepkime sonucu serbest kükürt ise Scott- ve Furman(16) tarafından geliştirilen yöntem kullanılarak analiz edildi.

### 2.3. Deney Düzenegi

#### 2.3.1 .Gümüslü Liç Deney Düzenegi

Deneyler atmosfer basıncında, sabit sıcaklıktaki bir su banyosunda doldurulan, dört girişli, 700 ml'lik, yuvarlak dipli bir tepkime kabında sürdürüldü. Girişlerden birine cam bir karıştırıcı, ikinci girişe örnek alma borusu, üçüncü girişe buhar yoğunlaştırıcı geçirildi. Dördüncü giriş ise çözelti ilavesi için kullanıldı (Şekil 1). Deney boyunca sıcaklık de-

ğışimi + 0,5 K olarak saptandı. Tipik bir deney için katı örnek tepkime kabına su banyosuna daldırılmadan önce eklendi. Asitlendirilmiş demir (III) sülfat çözeltisinin sıcaklığı deney kabına eklenmeden önce su banyosunda ısıtılarak deney sıcaklığına kadar çıkarıldı. 750 devir dakikalık bir karıştırma hızı bütün deneylerde sabit olarak tutuldu. Ortama eklenen gümüş iyonları, gümüş sülfatın derişik sülfirik asitte, karanlık bir yerde, çözüldürülmesiyle hazırlandı.



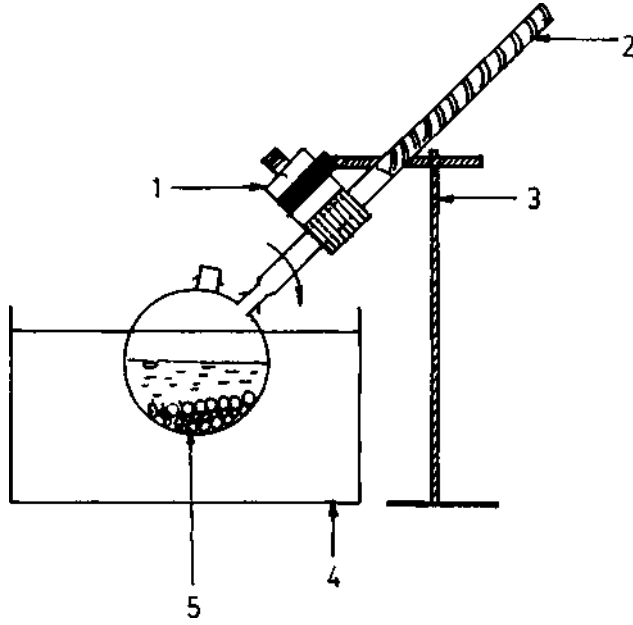
Şekil 1— Liç Düzeneği

1. Su banyosu, 2. Sabit sıcaklık düzeneği, 3. Cam tepkime kabı,
4. Kapak tutucu, 5. Kondanser, 6. örnek alma düzeneği, 7. Karıştırıcı pervanesi

### 2.3.2. Aşındırma/Liç Deney Düzeneği

Bir litrelik, iki girişli, yuvarlak cam bir tepkime kabı kullanıldı. Katı örnek ve seramik bilyalar tepkime kabına eklendi. Hava soğutmalı buhar yoğunlaştırıcı orta girişe takıldı. Tepkime kabı 45 derecelik bir eğimle sabit sıcaklıktaki su banyosuna daldırıldı (Şekil 2). Önceden deney sıcaklığına kadar yükseltilmiş 500 ml. sülfirik asit + demir (III) sülfat çözeltisini tepkime kabına ilave edildikten sonra bütün sistem 71 devir/dakikalık bir hızla döndürüldü. Her örneklemede sistem durduruldu ve tekrar döndürüldü.

- 1 Motor
- 2 Kondanser
- 3 Tutucu
- 4 Su banyosu
- 5 Seramik bilyalar



Şekil 2— Aşındırma — Liç deney düzeneği

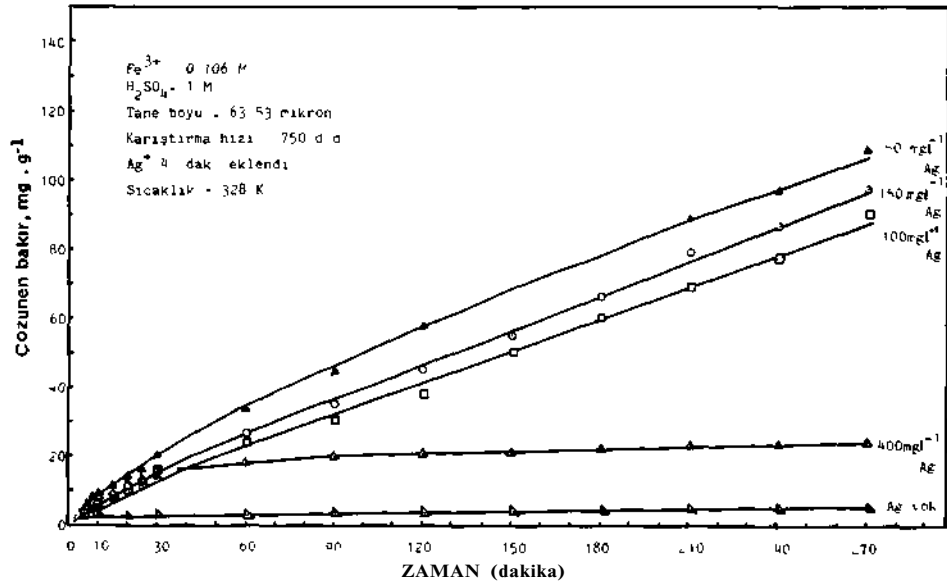
### 3. SONUÇ VE TARTIŞMA

#### 3.1. Gümüşlü Liç Deneyleri

Gümüş iyonları derişiminin demir (III) sülfatın varlığında ve yokluğunda, kalkopiritin çözünürlüğü üzerine olan etkisi değişik sıcaklıklarda çalışıldı.

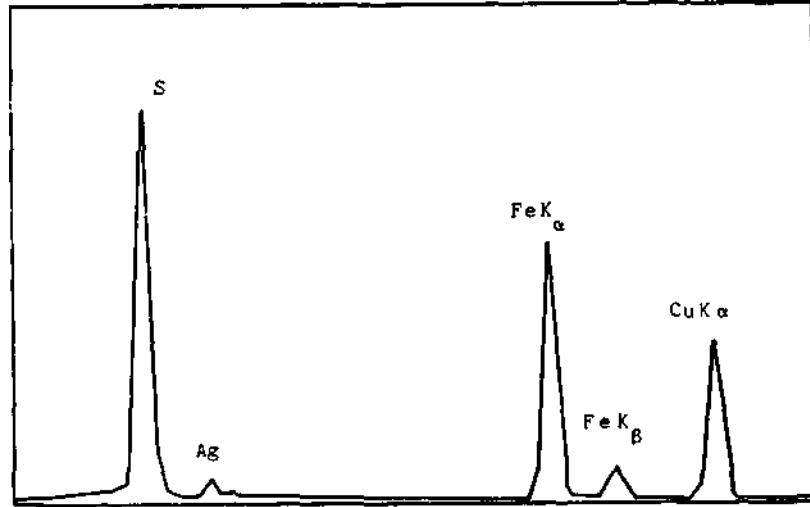
##### 3.1.1. Gümüş İyonları Derişiminin Etkisi

Bakırın kalkopiritten çözünmesi  $250 \text{ mg l}^{-1}$  gümüş derişimine kadar artarken, daha yüksek derişimlerde tepkimeyi hızlandırıcı bir etkisi gözlenmiştir (Şekil 3). Bu davranış Miller ve diğerleri(12) tarafından, fazla miktardaki gümüşün tepkimeyi sınırladığı şeklinde önerilmektedir.



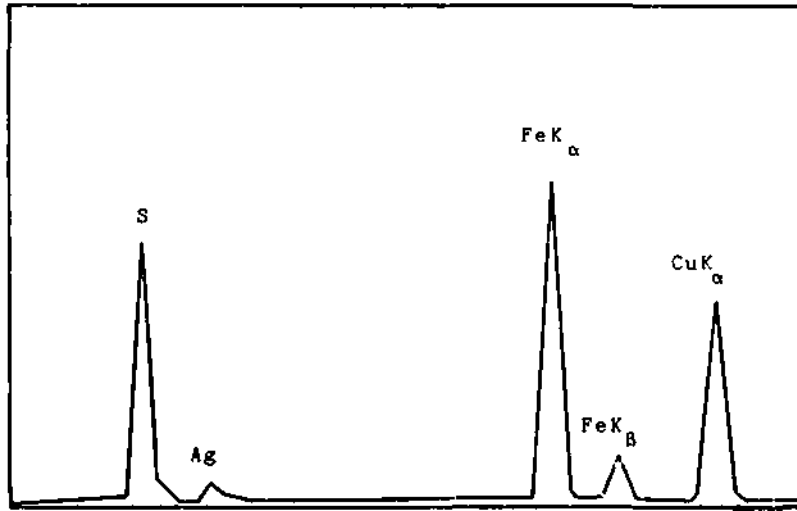
Şekil 3— Gümüş iyonları derişiminin kalkopiritin çözünürlüğüne etkisi

328 K'de yapılan deneyden sonra, tepkime artığı süzöldü ve içinde serbest gümüş iyonları kalmaması için seyreltik sülfirik asitle iyice yıkandı. Deney artığının bir kısmı alınarak, tepkime sonucu oluşan serbest kükürt çözöndürölerek ortamdan uzaklaştırıldı. Kükürtlü ve kükürtsüz örnekler SEM (Scanning Elektron Microscopy) kullanılarak incelendi. Tepkime artığının yüzey analizi (Şekil 4) az miktarda gümüşün varlığını göster-



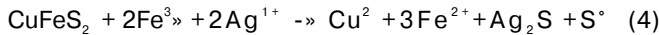
Şekil 4 — Gümüşlü ortamda çözöndürölmüş kalkopirit artıklarının yüzey analizi, 50 saniye, 30 , 4K.

meğdir. Kükürdü giderilmiş artığın yüzey element analizi (Şekil 5), kükürt miktarında önemli oranlarda bir azalma olduğunu ortaya koymaktadır. Bu durum iki şekilde açıklanabilir; tepkime ürünü serbest kükürt tabakasının çok kalın olması sonucu gümüş iyonları bütün tabakayı geçip kükürtle tepkimeye girmemekte ve serbest kükürt kalkopirit tanesi üzerinde kalmaktadır, veya çözelti ortamında yetersiz miktarda gümüş iyonlarının bulunması sonucu, kükürt tepkimeye girmeden kalmaktadır. Deney sonunda yapılan ölçümlerden çözelti içinde  $1.3 \text{ mg l}^{-1}$  gümüşün belirlenmesi ikinci açıklamayı desteklemektedir. Gümüş sülfat çözeltisi deney ortamına eklenir eklenmez mavimsi siyah renkte bir ürünün oluştuğu gözlemlendi. Literatürde, bu ürünün Arjantit ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) (7) olduğu, ancak X-ışınları analizi sonucu Akantit ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) olabileceği ortaya çıktı.

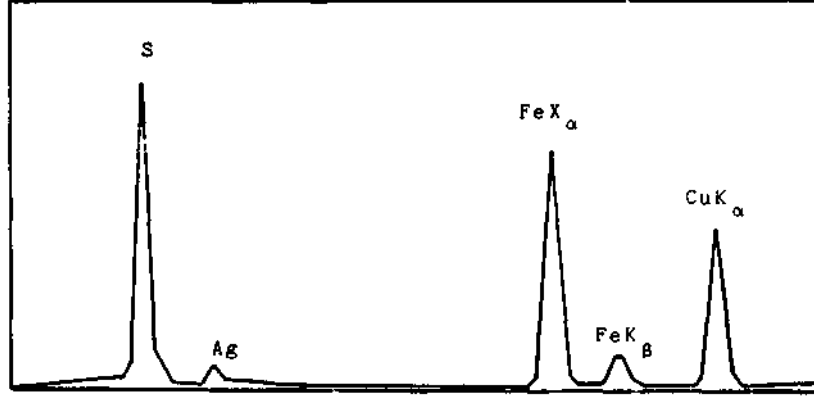


Şekil 5— Gümüşlü ortamda çözündürülmüş kalkopirit artıklarının serbest kükürt giderildikten sonraki yüzey analizi, 50 saniye, 30°, 4K.

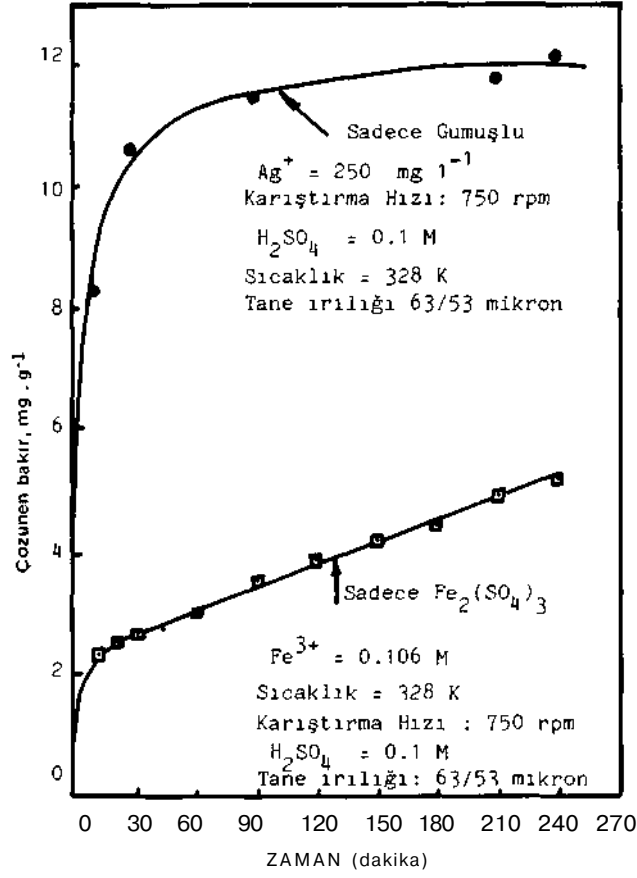
Gümüşün bir katalizör gibi mi yoksa yalnızca bir yükseltgen gibi mi davrandığını ortaya koymak için, demir (III) sülfat çözeltisi kullanılmaksızın gümüş sülfat çözeltisiyle deneyler yapıldı. Artık analizi ve gümüş dağılım haritası gümüşün kalkopiritle tepkimeye girdiğini ve mavimsi siyah renkte bir ürün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 6). Çözelti analizi, kalkopiritten çözünen bakır miktarının, yalnızca demir (III) sülfat kullanıldığında çözünen bakır miktarından çok daha fazla olduğunu ortaya koymaktadır (Şekil 7). Bu sonuç gümüşün bir katalizör gibi değil, çözücü bir madde gibi davrandığını kanıtlamaktadır. Literatürde(7), oluşan mavimsi siyah renkteki tepkime ürününün demir (III) iyonları ile, tepkime (2)'ye göre tepkimeye girdiği, gümüş, demir (II) iyonları ile serbest kükürt verdiği belirtilmektedir. Ancak serbest enerji hesaplamaları, bu tepkimenin kendi kendine oluşamayacağını göstermektedir ( $+44,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ )- Kalkopirit, demir (III) ve gümüş iyonları arasındaki tepkime şu şekilde önerilebilir;



Bu tepkimenin  $-170,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  olarak hesaplanan serbest enerjisi, tepkimenin soldan sağa ilerlemesinin termodinamik açıdan mümkün olduğunu göstermektedir. Böyle bir tepkime oluşuyorsa, serbest kükürdün akantit tabakası üzerinde yer alması doğaldır.

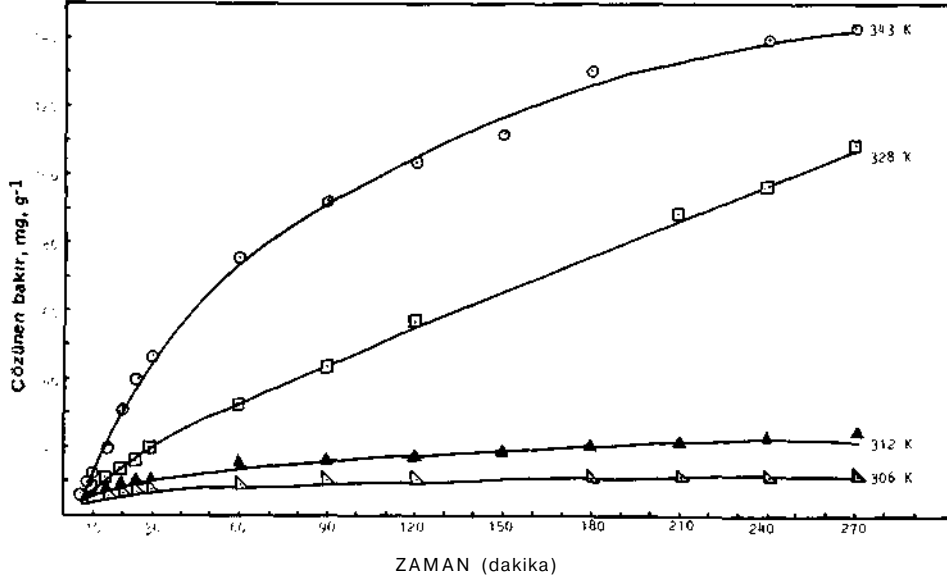


Şekil 6 — Demir (III) sülfat kullanılmaksızın gümüşlü ortamda çözündürülmüş kalkopirit artıklarının yüzey analizi, 50 saniye, 30 , 4K.

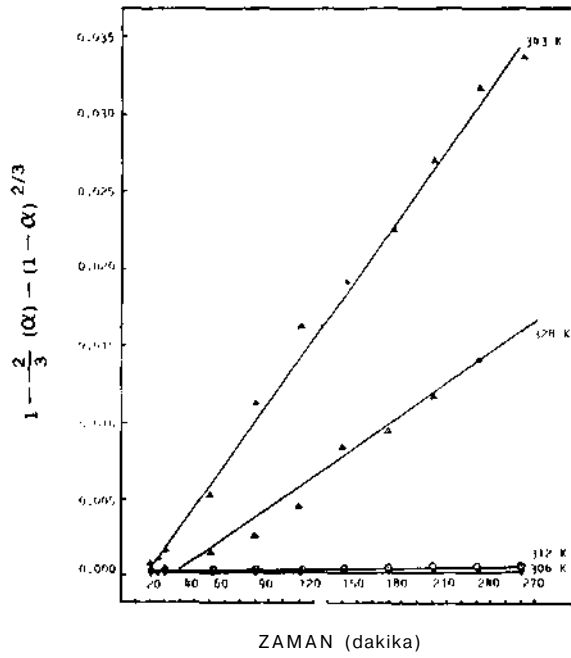


Şekil 7— 63/53 mikronluk kalkopiritin gümüşlü ve demir (III) sülfatı ortamlarda çözünürlüğü





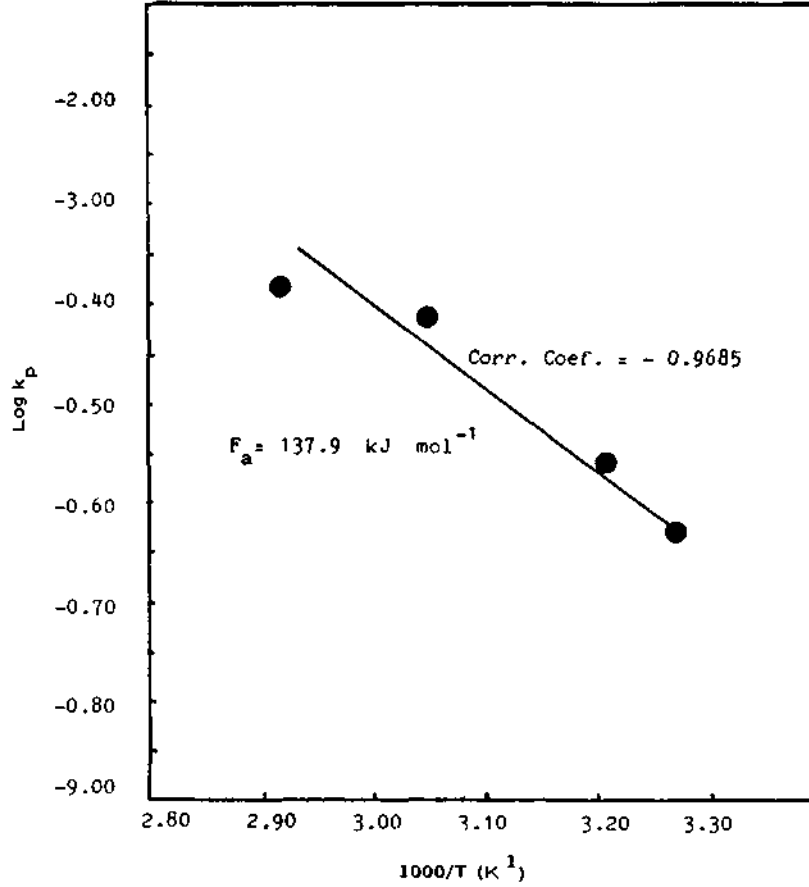
Şekil 8— Gümüşlü ortamda, sıcaklığın kalkopiritin çözünürlüğüne etkisi. (Koşullar Şekil 3'deki gibi)



Şekil 9— Gümüşlü ortamda yapılan çözündürme deneylerinin parabolik kinetiğe göre grafiği

### 3.1.2.Sıcaklık Etkisi

Dört farklı sıcaklıkta yapılan deneylerin çözünme eğrileri Şekil 8'de görülmektedir. İki belirgin çözünme aşaması gözlenmektedir; ilki hemen deneyin başlangıcından başlamakta, düşük sıcaklıklarda (306 K ve 312 K) 20. dakikaya, yüksek sıcaklıklarda ise 10. dakikaya kadar sürmektedir. İkinci ise tepkime süresine daha az bağımsız olup, eğriler hemen hemen doğrusaldır. İlk aşama hiç bir kinetik bağıntıya uygunluk göstermezken, ikinci aşama büzülen çekirdek modelinin (Shrinking Core model) parabolik kinetiğine  $(1 - x)^2 / 3 = \text{çözültiyeye geçen bakır oranı}$  uyum sağlamaktadır (Şekil 9). Tepkimenin aktivasyon enerjisi Arrhenius grafiği kullanılarak (Şekil 10) hesaplandı ve  $137,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  olarak bulundu. Bu değer gümüş kullanılmaksızın elde edilen aktivasyon enerjisinden ( $102,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) daha yüksek olup, tepkimenin katalize edilmediğinin göstergesi olarak alınabilir. Bu sonuç tepkime 4'ün serbest enerjisi ile bağıntılı olarak değerlendirildiğinde, gümüş iyonlarının katalizör gibi davranmadıkları, sadece yükseltgen bir madde gibi rol oynayarak tepkimenin hızını arttırdıkları şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 10—Gümüştü ortamda çözünen kalkopirit için Arrhenius grafiğı

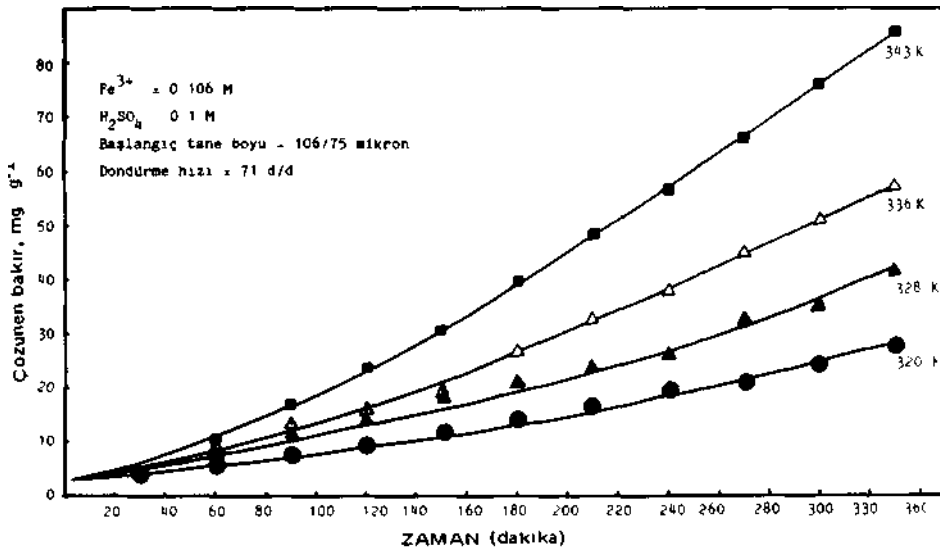
### 3.1.3. Gümüş Eklenmesi Sırasının Etkisi

Gümüş kullanılmaksızın asidik demir (III) sülfat çözeltisiyle yapılan çözündürme deneylerinde, tepkimenin hemen başlamasından sonra, kalkopirit tanecikleri etrafında kükürdün koruyucu bir tabaka oluşturduğu ve tepkimenin devamını engellediği gözlenmiştir(14). Bu tabakanın oluşumunun önlenmesi için, tabakanın giderek kalınlaşıp gümüş iyonları ile kalkopirit yüzeyi arasındaki teması kesmesinden önce gümüş iyonlarının liç ortamına eklenmesi gerekir. Bu nedenle gümüş iyonlarının ortama ekleneceği aşama çok önemli olmaktadır. Bunu saptayabilmek için dört ayrı deney yapıldı. Kalkopirit ile demir (III) sülfat arasındaki tepkimenin başlamasından dört dakika sonra yapılan ekleme en yüksek tepkime hızını verdi.

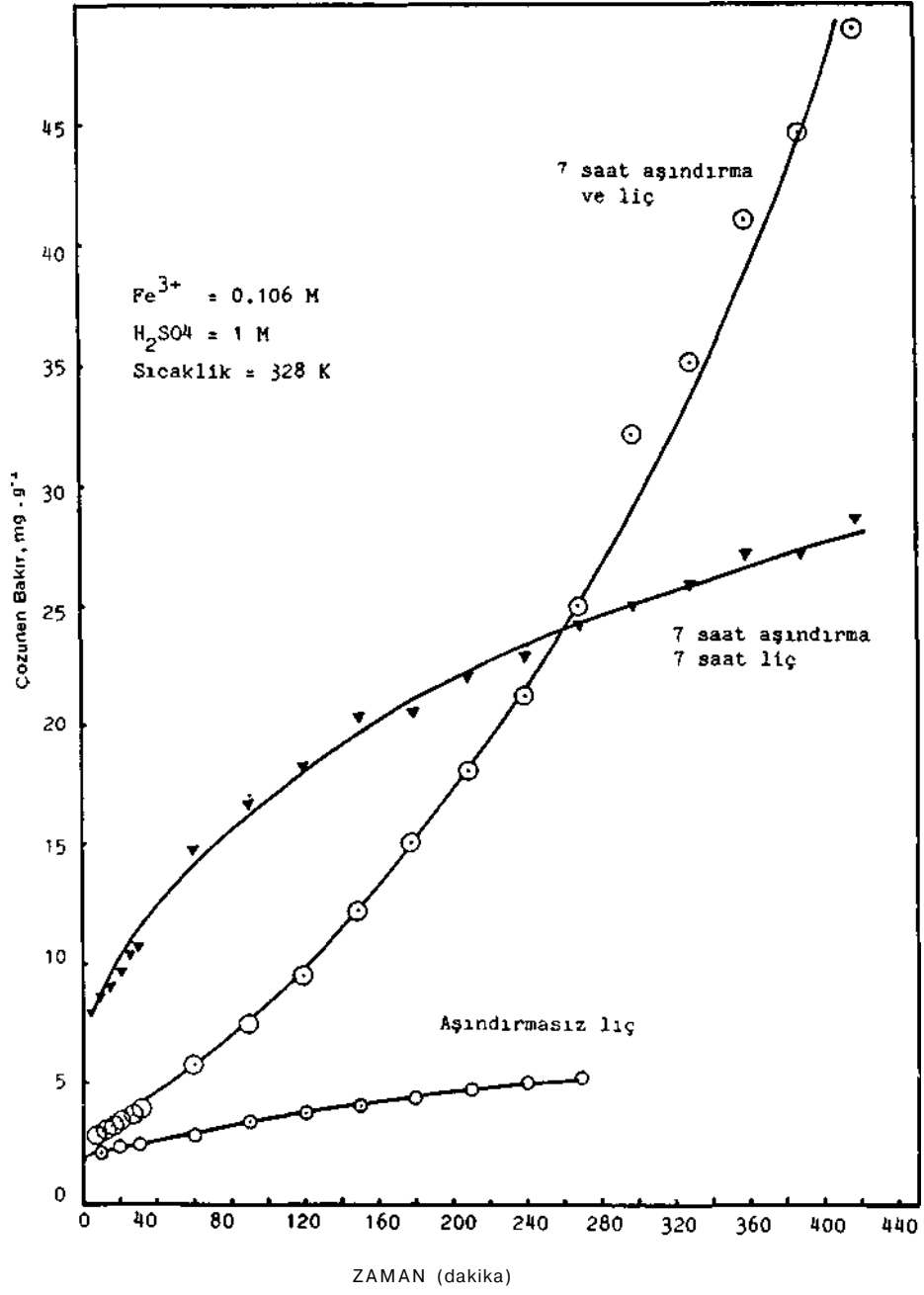
### 3.2. Aşındırma/Çözündürme Deneyleri

Aşındırmanın 106/75 mikronluk kalkopirit üzerindeki etkisi 0.106 M  $Fe^{3+}$  ve 0.1 M sülfürik asit kullanılarak farklı sıcaklıklarda çalışıldı (Şekil 11). Çözünme eğrilerinden, bakırın kalkopiritten çözüme geçme hızının yüksek sıcaklıklarda arttığı, ancak düşük sıcaklıklarda durumun belirgin olmadığı görülmektedir. Her deneyden sonra yapılan incelemelerde boyut küçülmesinin çok büyük olduğu ve yapılan ölçümlerden deney artığının özgül yüzey alanının, başlangıç örneğindekiinden 25 kez daha büyük olduğu saptandı.

Tepkime ürünü serbest kükürdün deney sırasında tane yüzeylerinden giderilip giderilmediğini saptamak amacıyla, deney artığının yüzey alanı artıktaki serbest kükürt ortamdan atılmadan ve atıldıktan sonra ölçüldü, ölçüm sonucu, kükürdü giderilmiş artığın yüzey alanının 3 kez daha büyüdüğü belirlendi. Bu sonuç, serbest kükürdün deney sırasında tanecik yüzeyinden tamamen giderilemediğini, büyük olasılıkla çatlaklara ve gözeneklere sıkıştırıldığını ortaya koymaktadır.



Şekil 11—Aşındırma ortamında, sıcaklığın kalkopiritin çözünürlüğüne etkisi



Şekil 12—106/75 mikronluk kalkopiritin aşındırma sırasında liçi ile aşındırmadan sonra liçinin karşılaştırılması

Bu grup deneylerde, artan çözünmüş bakır miktarının sadece boyut küçülmesinden mi ileri geldiğini, yoksa bunun yanısıra gerçekten kükürdün engelleyici etkisinin seramik bilyalar tarafından giderilmesinden mi kaynaklandığını belirlemek için, bir kalkopirit örneği, çözücü kullanılmaksızın su ortamında, deney koşullarında yedi saat süreyle aşınmaya tabi tutuldu. Aşındırılmış örnek, kurutulduktan sonra yedi saat süreyle asidik demir (III) çözeltisinde çözülmeye tabi tutuldu. Elde edilen sonuç, aşındırma/çözündürme işleminin beraberce yapıldığı deney sonucu ile karşılaştırmalı olarak Şekil 12'de görülmektedir. Beklenildiği gibi deneyin ilk aşamalarında önceden aşındırılmış örneğin çözünme hızı yüksek iken, yaklaşık 260 dakika sonra durum tersine dönmekte ve önceden aşındırılmış örnekten çözünen bakır miktarı, aşındırma çözündürme'dekinden daha az olmaktadır. Bu durum şöyle izah edilebilir; ilk deneyde tepkime ürünü serbest kükürt kalkopirit taneciklerinin yüzeylerini kaplamakta ve tepkimenin ilerlemesini güçleştirmektedir. İkinci deneyde boyut küçülmesi deney süresince devam etmekte ve yeni yüzeyler açığa çıkarak sürekli olarak çözeltiyle temas etmekte, aynı zamanda oluşan serbest kükürdün bir kısmı aşındırılmaktadır. Bu çifte etkiden dolayı çözünme hızı giderek artış göstermektedir.

#### KAYNAKLAR

1. BECKSTEAD, L.W., MUNOZ, P.B., SEPULVEDA, J.L., HERBST, J.A., MILLER, J.D., OLSON, F.A., WADSWORTH, M.E.: "Acid Ferric Sulphate Leaching of Attritor-Ground Chalcopynte Concentrates". Intern. Symp. On Copper Extraction and Refining, Las Vegas, Nevada, 1976, Vol. 11, pp. 611-633
2. DUTRIZAC, J.E., MACDONALD, R.J.C. and INGRAHAM, T.R.: "The Kinetics of Dissolution of Synthetic Chalcopynte in Aqueous Acidic Ferric Sulphate Solutions". Trans. of the Met. Soc. of AIME, 245, 1969, pp. 955-959
3. MUNOZ, P.S., MILLER, J.D. and WADSWORTH, M.E.: "Reaction Mechanism for the Acid Ferric Sulphate Leaching of Chalcopynte". Metallurgical Trans. B., 10 B, 1979, pp. 149-158
4. LINGE, H.B.: "A Study of Chalcopynte Dissolution in Acidic Ferric Nitrate by Potentiometric Titration". Hydrometallurgy, 2, 1976, pp. 51-64
5. LOWE, D.F.: "The Kinetics of the Dissolution Reactions of Copper and Copper-Iron Sulphide Minerals Using Ferric Sulphate Solutions". Ph. D. Thesis, University of Arizona, Tuscon, Arizona, 1970
6. BAUR, J.P., GIBBS, H.L. and WADSWORTH, M.E.: "Initial-stage Sulphuric Acid Leaching of Chalcopynte Using Radiochemical Techniques". Metallurgical Society of AIME, 72-B-96, 1972, off print.
7. MILLER, J.D., McDONOGH, P.J. and PORTILLO, H.O.: "Electrochemistry in Silver Catalysed Ferric Sulphate Leaching of Chalcopynte". Process and Fundamental Considerations of Selected Hydrometallurgical Systems. AIME, New York, 1981, Ed. KUHN, MoCo, pp. 327-338
8. SULLIVAN, J.D.: "Chemical and Physical Features of Copper Leaching." Trans. Am. Inst. Mm. Metall., 106, 1933, pp. 515-546
9. JONES, D.L. and PETERS, E.: "The Leaching of Chalcopynte With Ferric Sulphate and Ferric Chloride". Intern. Symp. on Copper Extraction and Refining, 1976, Las Vegas, Nevada, Vol. 11, pp. 633-654
10. ATWOOD, G. E. and CURTIS, C.H.: "Hydrometallurgical Process for the Production of Copper" U.S. Patent No. 3,785, 944, Jan. 1974
11. SNELL, G.J. and MORGAN, C.: "New Oxidative Leaching Process Uses Silver to Enhance Copper Recovery". E/MJ Second Operating Handbook of Mineral Processing 1980, pp. 362-367
12. MILLER, J.D. and PORTILLO, H.Q.: "Silver Catalysis in Ferric Sulphate Leaching of Chalcopynte". 13 th Intern. Mineral Processing Congress, Warsaw, June 4-9, 1979, Part. A, pp. 851-901
13. ASHMORE, P.G.: "Catalysis and Inhibition of Chemical Reactions". Butterworths, London, 1963
14. OZDAĞ, H.: "The Dissolution of Çayeli Ore in Acidified Ferric Sulphate Solutions". Ph. D. Thesis, University of Birmingham, Birmingham, England, 1983
15. KOLTHOFF, I.E. and SANDELL, E.B.: "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis". The MacMillan Company, New York, 1943
16. SCOTT, W.W. and FURMAN, NoH.: "Determination of Free Sulphur in a Mixture". Standart Methods of Chemical Analysis, 1939, pp. 931-932

