

سنجش مقادیر میکرو طلا به روش رسوبی و سنتز برخی اوراتها

عسگر هورفر

دانشیار گروه علوم پایه - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت ۷۹/۷/۱۹، تاریخ تصویب ۷۹/۸/۲۱)

چکیده

می توان مقدار طلا را با دقت بسیار زیاد به صورت کمپلکس، آن تترا فنیل آرسنیوم اوری کلرید رسوب $(C_6H_5)_4As.AuCl_4$ با ضریب آنالیتیک $F_{Au} = 0.2728$ تعیین کرد. از این روش برای اندازه گیری طلا در مقیاس میکرو می توان استفاده کرد. دقت اندازه گیری در نمونه های ۰/۲ تا ۴ میلی گرم طلا برابر ۰/۴٪ تا ۰/۱۶٪ است. در انتهای مقاله بررسی تهیه اوراتهای خالص فلزات قلیایی و قلیایی خاکی و فلزات واسطه و نحوه تجزیه و ترمولیز آنها با ترموبلانس، آنالیز ترمیک دیفرانسیل و بالاخره بررسی IR انجام می گیرد.

واژه های کلیدی: ضریب آنالیتیک (نسبت وزن اتمی طلا به وزن مولکولی تترافنیل آرسنیوم اوری کلرید است)، ترمولیز (آنالیز ترموگراویمتری ATG با ترموبلانس، تغییرات یک نمونه در حد میلی گرم را در جریان گرم شدن به سبب تبخیر یا تجزیه نمونه ثبت می کند)، دستگاه آنالیز ترمیک دیفرانسیل (تقریباً مشابه دستگاه ترموبلانس است با وزن کمتر و کاربریهای بیشتر)

مقدمه

با $F_{Au} = 0.305$ بررسی شده که این ترکیب نیز مشکلات نمونه بالا را دارد. نمک Reinecke به فرمول $[Cr(CNS)_4(NH_3)_2]NH_4.H_2O$ با $F_{Au} = 0.375$ نیز بعد از انتشار مقاله [۹] بدلائل مختلف منجمله عدم دقت برای مقادیر کمتر از ۲/۵ میلی گرم حذف گردید [۱۰].

استفاده از اسید گلی کولیک برای سنجش طلا علاوه بر کمبود معرف در بازار برای ترکیب حاصل ضریب آنالیتیک برابر $F_{Au} = 0.684$ است که جالب نیست [۹] [۱۱].

استفاده از یون تترا فنیل آرسنیوم که به صورت نمک کلرور به مقدار زیاد وجود دارد اولین بار توسط H.H. Affsprung و J.W. Murphy [۱۲] انجام گرفت و یون $AuCl_4^-$ را با کلروفرم جدا کرد. از مزایای این روش دقت بسیار زیاد آن و نیز تابع قانون لامبرییر بودن آن در دامنه ۷-۳۰ میکرو گرم بر میلی لیتر محلول بود. ایریدیوم، پلاتین و پالادیوم روی این آزمایش اثر می کنند، اسیدیته محلول نقشی ندارد و در محیط ۰/۳-۰/۵ مول اسیدکلریدریک بسیار خوب می توان آنرا نگهداشت.

روشی که توسط ما عرضه می شود استفاده از تترا فنیل آرسنیوم کلرید برای رسوب دادن طلا به صورت تترا فنیل آرسنیوم اوری کلرید زرد نامحلول در آب و اسیدهاست. به طوری که می توان آنرا به صورت خالص از محلول جدا کرد. زیادی معرف هیچ اثری بر دقت اندازه گیری ندارد. ضریب آنالیتیک آن بسیار خوب و برابر $F_{Au} = 0.2728$ است. این رسوب تا دمای $200^\circ C$

مطالعه روشهای اندازه گیری طلا در یک نمونه به صورت ترکیب شیمیایی معمولاً منجر به توزین خود فلز می شود که همیشه همراه با خطاست. زیرا فلز طلا از کاهش شیمیایی ترکیبات آن بدست می آید [۱-۶].

در این روش های اندازه گیری، ضریب آنالیتیک برابر $F_{Au} = 1$ است. عیب آن رسوب فلزات قیمتی همراه طلاست. اولین بار Cl. Duval در فرانسه با تیو فنول ترکیب C_6H_5SAu را بدست آورد که منحنی تجزیه حرارتی آن نشان داد که ضریب آنالیتیک آن برابر $F_{Au} = \frac{197}{306} = 0.644$ است و این به مراتب بهتر از توزین طلا می باشد. در همین راستا A.E. Harvey, J.M. Yoe [۷] در محیط اسید برموهیدریک و نمک سدیم:

$(N-N) - (N-Br) - C$ - تترا دسیل بتائینیل) - تترا دسیل بتائین ترکیبی از طلا بدست آورد. محدودیت این روش افزودن مقدار معرف حداکثر ۵-۱۷٪ بیش از مقدار لازم است، دما باید حدود $25^\circ C$ باشد تا جواب قابل قبول بدهد (ضمن آنکه $F_{Au} = 0.1801$ بدست آمده در عمل به جای $F_{Au} = 0.1724$ در تئوری بود). در این روش پلاتین، اسمیوم، پالادیوم، ایریدیوم و جیوه که مزاحم هستند باید ابتدا از محلول طلا حذف گردند. بالاخره اشکال دیگر، معرف بسیار کمیاب است.

ترکیب تترا برمورات - بی - (تری متیل) - دکا متیلن دی آمونیوم [۸] برای سنجش طلا در حضور فلزات واسطه

پایدار است و حرارت دادن آن هیچگونه مسئله‌ای ندارد. این ترکیب در اسیدهای رقیق و غلیظ اسید کلریدریک و اسید نیتریک حل یا تجزیه نمی‌شود و بنابراین می‌توان یونهای مزاحم را در محیط اسیدی حذف نمود.

روش کار - ترکیب

در محیط اسید کلریدریک رقیق یا غلیظ باید مقدار زیادی معرف (۱۰۰ میلی گرم برای ۱ میلی گرم طلا) افزود. رسوب زرد روشن در محلول داغ بهتر تشکیل می‌شود. هرگاه محیط به شدت اسیدی باشد (بیش از ۶N) بهتر است رسوبگیری در سرما انجام گیرد. رسوب روی قیف شیشه‌ای با HCl ۰/۵ نرمال شسته می‌شود. بعد آنرا در آوون 110°C به مدت یک ساعت یا در دمای 150°C به مدت ۱۵-۳۰ دقیقه خشک نموده و بعد توزین می‌گردد. منحنی ترمولیز این ترکیب به صورت شکل ۱ است. سرعت افزایش حرارت در دستگاه ترموبالانس یکنواخت و به مقدار ۲/۵ درجه سانتیگراد در دقیقه یا 150°C در ساعت است. منحنی حاصل از ترموبالانس تا دمای 200°C یک خط مستقیم بوده و ترکیب آن $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}-\text{AuCl}_4 = 722/1$ می‌باشد تجزیه این ترکیب از حدود 220°C شروع می‌شود. از 250°C به بالا سرعت تجزیه زیاد شده و در دمای 550°C طلای فلزی خواهیم داشت. ضریب آنالیتیک آن $F_{\text{Au}} = 0/2730$ با خطای ۰/۱٪ نسبت به ضریب آنالیتیک تئوری $F_{\text{Au}} = 0/2728$ است که بسیار جالب می‌باشد با در نظر گرفتن ۰/۴٪ خطا برای ۴ میلی‌گرم طلا و ۰/۶٪ خطا برای ۰/۲ تا ۱/۵ میلی‌گرم طلا درستی این روش تأیید می‌شود. این روش برای ۱۰۰ میکروگرم طلا با حدود ۱/۴٪ خطا همراه است.

یونهای مزاحم

معرفهای بکار رفته در این روش به جز اسید، ترکیب تترا فنیل ارسنیوم کلرید است. لذا باید یونهایی را که با $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$ رسوب می‌دهند در نظر گرفت مانند:

- یدورها، بیکروماتها

- ترکیباتی با آرایش XO_4^- که در آن $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}, \text{Mn}, \text{Re}$ است
- Hg^{2+} ، Zn^{2+} ، Cd^{2+} ، Sn^{4+} و فلزات قیمتی (پلاتین و ایریدیوم) در حضور مقدار زیادی یون کلر.

- P^{5+} ، As^{5+} ، Si^{4+} و Ge^{4+} در حضور Mo^{6+}

با استفاده از محلول تیزاب $(\text{HCl} + \text{HNO}_3)$ ، کلیه احیاء کننده‌ها و نیز ترکیباتی به فرمول XO_4^- به جز پرکلراتها، در صورت موجود بودن، حذف می‌شوند.

در صورت لزوم می‌توان فلزات قیمتی را قبلاً توسط اتر ایزو پروپیلک در محیط HBr جدا کرد [۱۳].

مقدار نسبتاً زیاد پالادیوم مزاحم نیست. رودیوم، ایریدیوم در مقادیر یکسان با طلا هیچگونه مزاحمتی را ایجاد نمی‌کنند. پلاتین با این معرف رسوبی بینهایت کم محلول در سرما می‌دهد، منحنی ترمولیز آن نشان می‌دهد که ترکیب $\text{PtCl}_4[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2$ کاملاً پایدار است. در حالی که فرمول بدست آمده در محیط HBr به صورت $\text{PtBr}_4[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2$ [۱۴] پایدار نمی‌باشد. بنابراین پلاتین را می‌توان به تنهایی با این معرف سنجش کرد ولی در حضور طلا در صورتی که مقدار آن بیش از طلا باشد و آزمایش در گرما انجام گیرد حتی اگر خوب شسته شود، خطا حدود ۳٪ خواهد بود.

جدول ۱: خطای سنجش طلا در حضور یونهای مزاحم.

طلا (mg)	فلز	فلز طلا	رسوب (mg) تنوری	رسوب بدست آمده (mg)	خطا %
۱/۵۰۰	Sn	۲۴	۵/۴۴۷	۵/۳۲۸	-۲
۱/۵۰۰	Hg	۵۰	۵/۴۴۷	۵/۳۲۰	-۲/۲
۱/۵۰۰	Zn	۳۶	۵/۴۴۷	۵/۵۵۲	+۱/۸
۱/۵۰۰	Cd	۲۴	۵/۴۴۷	۵/۵۵۹	+۲
۱/۵۰۰	شاهد	-	۵/۴۴۷	۵/۴۵۷	+۰/۲
۱/۰۱۰	Pt	۱/۲۰	۳/۷۰۰	۳/۸۰۱	+۲/۷
۱/۰۱۰	Rh	۱/۱۲	۳/۷۰۰	۳/۶۵۲	-۱/۳
۱/۰۱۰	Ir	۰/۸۳	۳/۷۰۰	۳/۷۰۲	۰
۱/۰۱۰	Pd	۱۰	۳/۷۰۰	۳/۷۲۰	+۰/۵

جدول ۲: نتایج بدست آمده با فلزات مختلف با مقادیر بسیار زیاد. (مقدار طلا ۱/۵ میلی گرم است)

M فلز	Ba	Ca	Mg	Cr	Fe	Al	Mn	Co	Ni	Cu
$\frac{M}{Au}$ جرم	۳۸	۱۷	۱۸	۲۰	۲۵	۱۰	۳۷	۱۸	۱۸	۱۷
% خطا	+۱/۵	-۰/۲	+۱/۵	+۰/۸	+۴	+۲/۵	+۲	+۱	+۲/۴	+۲/۵

جدول ۳: فرمول‌های بدست آمده برای انواع اورات‌ها فلزی.

فرمول	طلا فلز	طلا %		فلز %		رنگ
		بدست آمده	محاسبه	بدست آمده	محاسبه	
Ba[Au(OH) ₄] ₂ .H ₂ O	۱/۷	۵۷/۴	۵۷/۴	۲۰	۲۳/۲	سفید کرم
Sr[Au(OH) ₄] ₂ .H ₂ O	۱/۷۱	۶۱/۸۳	۶۰	۱۳/۷	۱۵/۵	سفید کرم
Ca[Au(OH) ₄] ₂ .H ₂ O	۱/۶۵	۶۴/۹	۶۳/۷	۹/۱	۸/۱	سفید کرم
Bio Au(OH) ₄	۱/۱	۴۰/۲	۴۲/۵	۴۲/۶	۴۲/۳	قرمز نارنجی
Hg[Au(OH) ₄] ₂	۲	۵۴	۵۴/۵	۲۷/۴	۲۷	زرد - سبز
Cu[Au(OH) ₄] ₂ .2H ₂ O	۲	۶۲/۶	۶۲/۳	۱۰/۱	۱۰	سبز تیره
Mg[Au(OH) ₄] ₂ .2H ₂ O	۲	۶۶/۶	۶۶/۹	۴/۱۲	۴/۳۲	سفید - زرد
Co[Au(OH) ₄] ₂ .2H ₂ O	۱/۹۶	۶۳/۱	۶۲/۹	۹/۴۱	۹/۷	قهوه‌ای
Ni[Au(OH) ₄] ₂ .2H ₂ O	۲	۶۱/۲	۶۳/۴	۹/۱۳	۹/۰	سبز
Ag Au(OH) ₄ .H ₂ O	۰/۸	۵۰/۵	۴۸/۵	۲۷/۶	۴۳/۲	قرمز
Zn[Au(OH) ₄] ₂ .2H ₂ O	۱/۹۷	۶۲/۴	۶۲	۱۰/۳۳	۱۳/۱	سفید کرم
Al[Au(OH) ₄] ₃	۲/۸۵	۷۰/۵	۷۱/۵	۳/۲	۳/۴	قهوه‌ای
Fe[Au(OH) ₄] ₃ .H ₂ O	۳/۲	۶۸/۰۱	۶۹	۶/۴۳	۶	قهوه‌ای

زیاد بر روی تهیه اورات‌های قلیایی و قلیایی خاکی [۱۷] و [۱۸] و [۱۶] متمرکز بوده است. در این اواخر تحقیقات تازه‌ای توسط G.Krien [۲۱] و [۲۰] و [۱۹] انجام گرفت. روش بکار رفته در این مقاله برای تهیه اورات‌های فلزات جدول تناوبی، همان روش کلی تهیه اورات‌های قلیایی و قلیایی خاکی است ولی اورات‌های فلزی به صورت کاملاً خالص تهیه شده‌اند. بر روی کلیه اورات‌های فلزی تهیه شده منحنی ترمولیز، آنالیز ترمیک دیفرانسیل و نیز طیف IR بدست آمده است.

تهیه اورات پتاسیم خالص

ابتدا محلول اورات پتاسیم خالص از واکنش بین رسوب اسید اوریک با محلول پتاس در حد زیر استوکیومتری و گرم کردن بین مخلوط در یک بالن همراه با مبرد بالا رونده، و در غیاب CO₂ بدست می‌آید. غلظت محلول پتاس ۱N بوده و باید بتدریج وارد بالن گردد؛ محلول زرد کم‌رنگ بدست آمده دارای PH=۹.۱۰/۵

رسوبگیری نمونه طلا در حضور یونهای Hg²⁺ و Zn²⁺ در محیط ۶N HCl انجام می‌گیرد و در حضور Sn²⁺ بهتر است محیط ۵N HNO₃ باشد. لازم است رسوبگیری و صاف کردن در محلول گرم انجام گیرد و بعد رسوب را ۱۰.۵ مرتبه با ۲۰ میلی لیتر اسید رقیق شستشو داد. جدول (۱) سنجش طلا را در حضور یونهای مزاحم نشان می‌دهد.

جدول (۲) نتایج بدست آمده با این روش همراه با بعضی از فلزات متداول را با مقادیر خیلی زیاد نشان می‌دهد بدون آنکه پیش گیریهایی در عمل بکار برده باشیم. مقدار طلا ۱/۵ میلی گرم است. آزمایش نشان می‌دهد شستشوی بیشتر در هر حالت مقدار خطای مثبت مشاهده شده در جدول (۲) را کاهش می‌دهد.

مطالعه اورات‌های فلزی

از زمان آزمایش E.FREMY در سال ۱۹۵۱ [۱۵] برای بدست آوردن اسید اوریک و اورات پتاسیم، مطالعات به مقدار

می‌گیرد تا گاز CO_2 اتمسفر را جذب نکند. باید مراقب pH اورات پتاسیم اولیه بود: در $\text{pH} < 9$ خطر هم رسوبی با $\text{Au}(\text{OH})_3$ وجود دارد که در این صورت طلای اضافی خواهیم داشت، و به عکس برای pH بالاتر از ۱۱ رسوب هیدروکسید فلز را خواهیم داشت که نتیجه آن در فرمول خام، خطای طلا خواهد بود.

ترکیباتی که ما تهیه کردیم زمانی که به مقدار زیادی اورات فلزی نیاز بود (۵۰ میلی گرم برای منحنی ترمولیز) اغلب آغشته به فلز بودند. در این موقع ما مجبور به تهیه نمونه در حد کم (۵۰ میلی گرم) بودیم تا آزمایشهای تجزیه شیمیایی، آنالیز ترمیک دیفرانسیل و طیف جذبی IR را انجام دهیم.

اوراتهای تازه تهیه شده معمولاً دارای رنگ روشن ولی ناپایدار بوده بطوری که بعد از چند روز حتی در دسیکاتور تحت خلاء رنگ آن قهوه‌ای سیر یا خاکستری سیر می‌گردید.

مطالعات ترموآنالیز

فرمول خام اوراتها، طبق نظریه Jander – Krien [۲۱] به صورت زیر است:



منحنی آنالیز ترموگراویمتری (ATG) با دستگاه Thermobalance Chevenard از دست دادن آب در حدود دمای 220°C را در یک مرحله نشان می‌دهد. معهداً یک نقطه تغییر خمش در دمای حدود 160°C برای ترکیبات باریم دیده می‌شود. تمایز آشکاری بین آب چسبیده مستقیماً به طلا و H_2O مولکول سست‌تر به فرمول بالا وجود دارد و بعد یک پله رو به پایین داریم که مربوط به تشکیل $M^{2+}(\text{AuO})_2$ است که احتمالاً مشکل بتوان آنرا به صورت خالص از داخل دستگاه ترموبالانس بدست آورد. بدیهی است بسیار جالب خواهد بود که بتوان طیف IR این مواد در حال تجزیه را مستقیماً با برداشتن از ترموبالانس بدست آورد، ولی ما موفق به این آزمایش نشدیم (شکل ۲).

تجزیه گرمایی پیشرفت می‌کند تا در دمای حدود 380°C به مخلوطی از اکسید فلزی و طلا برسد.

منحنی آنالیز ترمیک دیفرانسیل (A.T.D) برای ۲-۱ میلی گرم نمونه توسط دستگاهی از نوع MAZiERE ثبت می‌شود که نتایج بدست آمده را تأیید می‌کند ولی برای اورات استرنسیوم و منیزیم جدا شدن دو نوع آب کاملاً واضح است با یک قله (بیک) کاملاً مهم در ابتدا، که با حذف آب تشکیل دهنده به یک خمیدگی منجر می‌شود (شکل ۲).

است و هیچگونه KOH اضافه ندارد. برای اطمینان خاطر می‌توان چند قطره HCl یک نرمال بدان افزود. تا pH بین ۹-۱۰ قرار گیرد. محلول را باید یک ساعت جوشاند. و بعد رسوب را جدا کرده و محلول را در غیاب CO_2 نگهداشت. غلظت محلول اورات پتاسیم بدست آمده برابر ۴ گرم بر لیتر می‌باشد. بعد از چند روز در این محلول رسوب اکسید اوریک سیاه رنگ ظاهر می‌شود.

اوراتهای فلزات

برای تهیه اوراتهای فلزی از محلول اورات پتاسیم استفاده می‌شود. اوراتهای تهیه شده فلزات عبارتند:

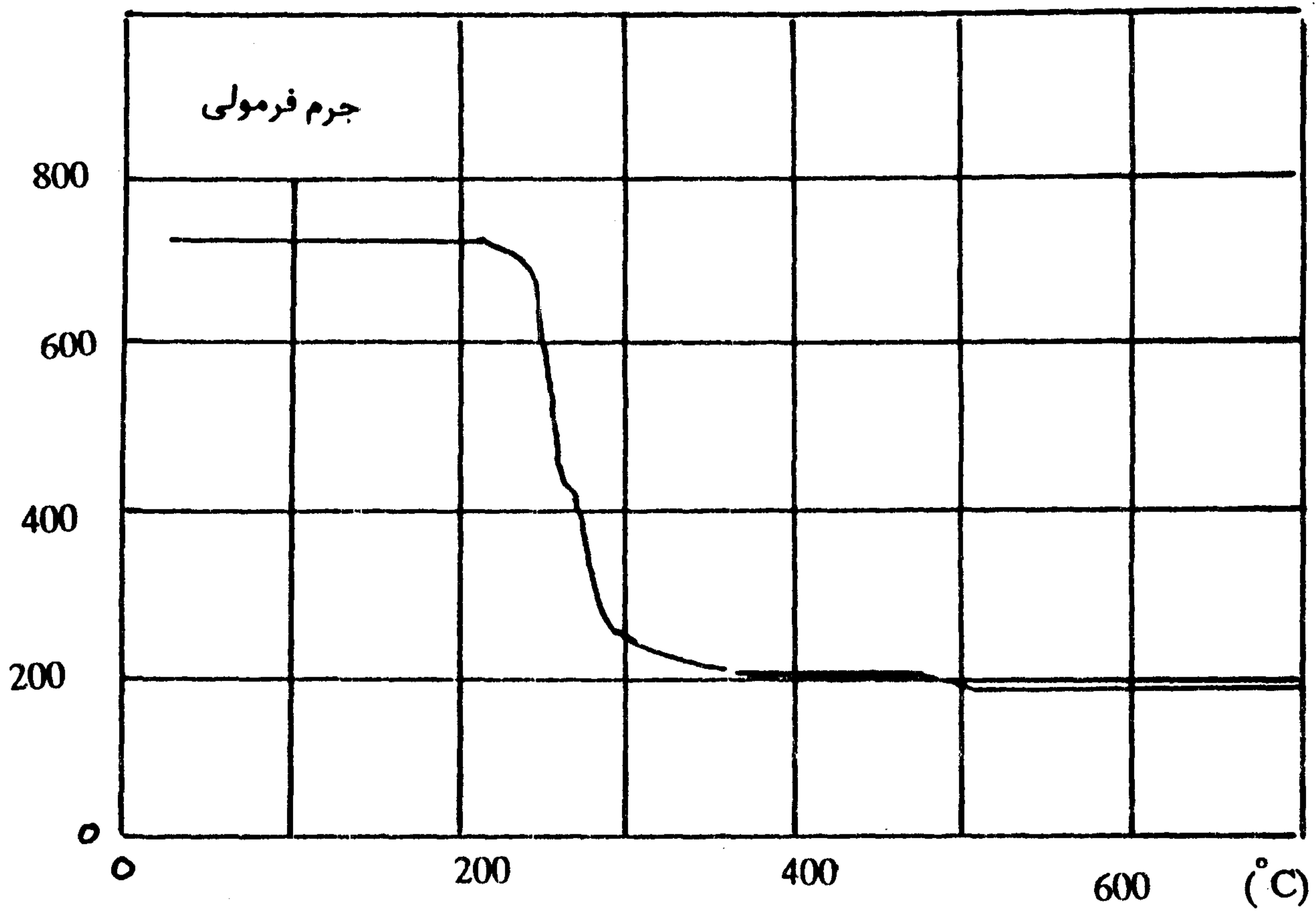


اوراتهای فلزات قلیایی محلولند و نمی‌توان آنها را جدا کرد، ولی در حضور مقدار زیادی استن به صورت خالص جدا می‌شوند. باید خاطر نشان کرد اورات آمونیوم به صورت خشک یک ماده منفجره است.

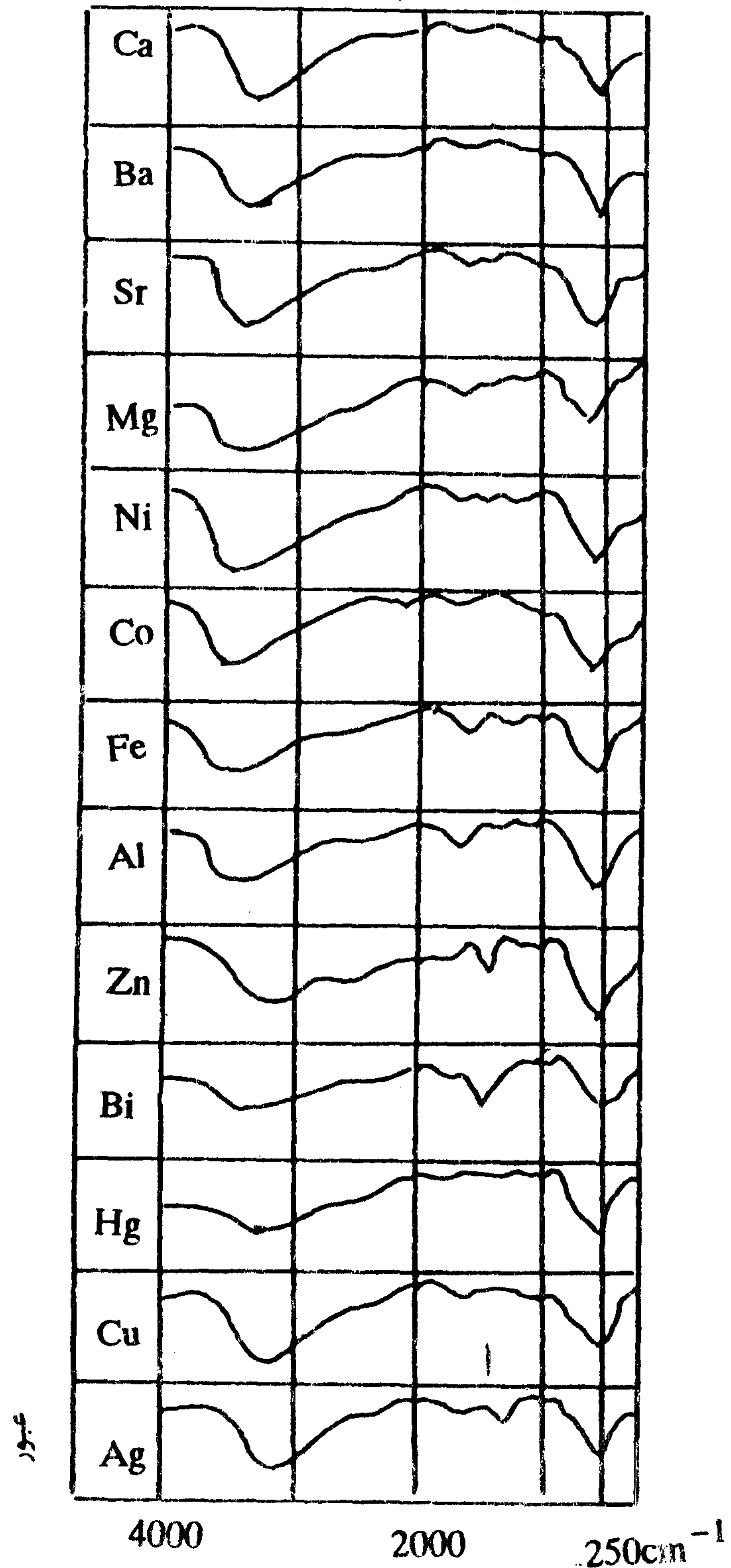
اوراتهای (Mg, Ca, Ba, Sr) نسبتاً محلول بوده و در حضور مقداری استن برای کاهش حلالیت آنها رسوب می‌دهند. شستشوی آنها روی قیف با مقدار کمی آب و بعد استن انجام می‌گیرد و بعد باید تحت خلاء نگهداری شوند. این اوراتها بطرز جالبی بلورین هستند. برای مثال اورات استرنسیوم به صورت بلورهای سوزنی شکل سفید - کرم می‌باشد. اورات منیزیم با اشعه X طیفهایی می‌دهد که دال بر بلورهای نه چندان خوب است. به طور کلی اوراتهای کم محلول بیشتر میل به تشکیل رسوب پر حجم و آمورف - بی شکل با اشعه X دارند و ما آنرا در مورد اوراتهای نیکل و کبالت مشاهده کردیم.

برای تهیه اوراتهای Fe, Al, Ni, Co, Mg از محلول غلیظ تارتارات پتاسیم برای تشکیل کمپلکس فلزات استفاده کردیم تا از تشکیل رسوب هیدروکسید فلزی آنها جلوگیری شود. در این مورد نتایج ما عکس نتایج بدست آمده توسط Jander – Krien [۲۱] بود. ما در تهیه اورات جیوه نیز جیوه اضافی مورد اشاره Jander – Krien را در نمونه‌های خود مشاهده نکردیم و نیز موفق شدیم اورات آلومینیوم را نیز به صورت خالص تهیه کنیم. نمک بکار رفته برای تهیه اورات مس و منیزیم پرکلرات مس و منیزیم و برای بقیه اوراتها نمک کلرید فلزات بود.

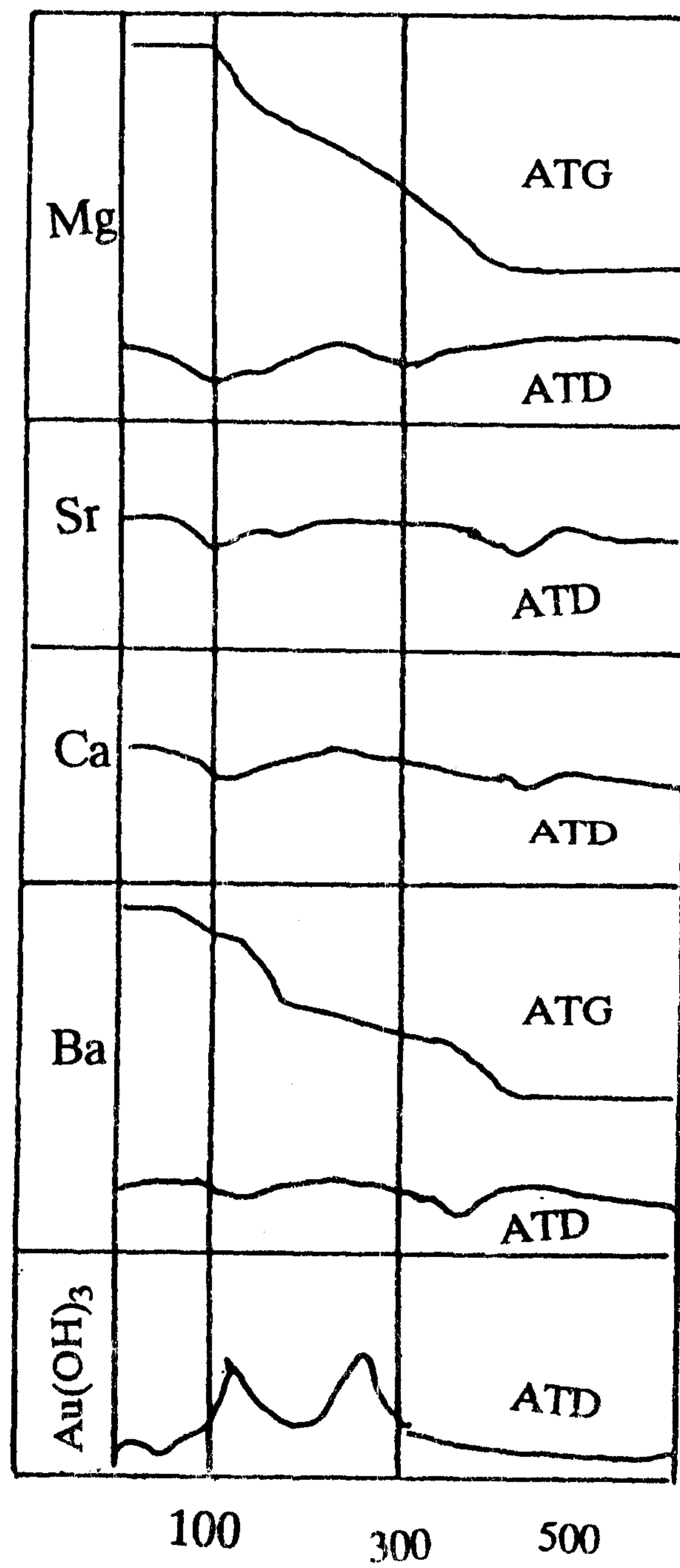
خاطر نشان می‌کنیم مقدار فلز همیشه کمتر از مقدار استوکیومتری باید باشد. صاف کردن در سرما و به سرعت انجام



شکل ۱: منحنی ترمولیز (آنالیز ترموگراویمتری ATG)، تترافنیل ارسینوم اوری کلرید.



شکل ۳: طیف زیر قرمز اوراتھا.



شکل ۲: منحنی ترمولیز (آنالیز ترموگراویمتری ATG) و آنالیز ترمیک دیفرانسیل (ATD) اوراتھا.

نتیجه گیری

سنجش مقادیر میکروطلا نه تنها برای انواع نمونه های طلا خواه معدنی یا آلیاژ بکار می رود بلکه به سبب دقت بسیار بالای جدا کردن و اندازه گیری طلا از نمونه های مورد اشاره برای استخراج طلا از آب دریاچه های شور، معادن و دستگاههای الکترونیکی با مقادیر بسیار کم طلا و ... نظیر تلفن موبایل که حاوی مقادیر کمی طلاست می تواند کاربرد داشته باشد. در ضمن برای اولین بار اوراتهای فلزی به صورت خالص تهیه شدند.

طیف IR بدست آمده از دستگاه مدل ۴۵۷ PeRKiN ELMER باندهای آب نسبتاً سست را در $3000-3500 \text{ Cm}^{-1}$ و 1620 Cm^{-1} نشان می دهد.

بقیه طیف بنظر تطبیق می کند با ساختمان یا آنیون Al(OH)_4^- که از یک اتم طلا احاطه شده با ۴ اتم اکسیژن در رئوس یک مربع، تشکیل شده است این مطالعات تا این تاریخ توسط اینجانب تا اینجا پیش رفته است (شکل ۳) [۲۲]....

مراجع

- 1 - Lenher, V. (1913). *J. Am Chem. Soc.*, Vol. 35, No. 54.
- 2 - Vanino, L. and Guyot, O. (1926). *Arch. Pharm.*, Vol. 364, No. 98.
- 3 - Beamish, F. E. (1937). *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 9, No. 174.
- 4 - Beamish, F. E. (1937). *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 9, No. 421.
- 5 - Bemish, F. E. (1946). *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 18, No. 120.
- 6 - Duval, C. (1951). *Anal. Chim., Acta* 5, No. 277.
- 7 - Harvey, A. E. and Yoe, J. H. (1953). *Anal. Chim., Acta* 8, No. 246.
- 8 - Ziegler, M. and Neygenfind, H. (1965). *Mikrochim., Acta* 4, No. 729.
- 9 - Beamish, F. E. (1961). *Talanta*, Vol. 8, No. 85.
- 10 - Majkowaska, H. and Wawrzyczek, V. (1961). *Z. Anal. Chem.*, Vol. 180, No. 418.
- 11 - Beamish, F.E. (1966). *Talanta*, Vol. 13, No. 773.
- 12 - Murphy, J. W. and Affsprung, H. E. (1961). *Anal. Chem.*, Vol. 33, No. 1658.
- 13 - Mc Bryde, W. A. E. and Yoe, J. H. (1948). *Anal. Chem.*, Vol. 20, No. 1094.
- 14 - Hourfar, A. Viostat, B. (1954). "Bulletin de la Société chimique de France 1981, 11-12, ATP. Champ, P. Fauconnier." *C. Duval, Anal. Chim., Acta* 10, No. 443.
- 15 - Fremy, E. (1851). *Ann. Chim.*, (Paris), Vol. 3, No. 478.
- 16 - Weigand, F. (1906). *Z. Angew. Chem.*, Vol. 19, No. 139.
- 17 - Meyer, F. (1907). *C.R. Acad. Sci.*, Paris 145, No. 805.
- 18 - Costeanu, R. N. (1936). *Bull. Fac. St., Cernauti* 10, No. 57.
- 19 - Krien, G. (1956). *Diplomarbeit Techn. Univ., Berlin*.
- 20 - Jander, G. and Krien, G. (1957). *Z. Anorg. Chem.*, Vol. 291, No. 89.
- 21 - Jander, G. and Krien, G. (1960). *Z. Anorg. Chem.*, Vol. 304, No. 164.
- 22 - Garner, C. D. (1977). L.H. Hill. MaBBS. D.L. Mc FADEEN et A.T. Mc PHALL., J.C.S. Dalton. Vol. 9, No. 853.