

BAM-BERICHT Nr. 15

DER BUNDESANSTALT FÜR
MATERIALPRÜFUNG (BAM)

BERLIN

**Studie über Probleme der chemischen
Edelmetall - Analyse**

von Dir. u. Prof. Dr.- Ing. Heinz Pohl

0. Einführung	1
1. Die Silber-Bestimmungen	2
1.1 In Kupfererzen, kupferhaltigen Nickel- und Kobalterzen, siliciumdioxidreichen, kupferhaltigen Erzen	2
1.1.1 Die dokimastische Bestimmung des Silbers	2
1.2 In Kupfererzkonzentraten und Abfällen von photographischen Papieren und Filmen	2
1.2.1 Die Bestimmung des Silbers nach dem Tontiegelverfahren	2
1.2.2 Die Bestimmung des Silbers nach dem Eisentiegelverfahren	2
1.3 In Bleierzen und Bleierzkonzentraten, Wismuterzen, wismuthaltigen Kupfererzen und Konzentraten	2
1.3.1 Die Bestimmung des Silbers nach dem Eisentiegelverfahren	2
1.4 In Antimonerzen und Arsenkies	2
1.4.1 Die Bestimmung des Silbers bei Abwesenheit von Platinmetallen	2
1.5 In Zinkerzen und Zinkerzkonzentraten	3
<i>1-A Bemerkungen zu den dokimastischen Verfahren</i>	<i>3</i>
<i>1-B Störeinflüsse und Fehlerquellen der dokimastischen Edelmetall-Bestimmungen</i>	<i>3</i>
1.50 Titrimetrische Verfahren mit Dithizon für chloridfreie und chloridhaltige Erze	3
1.6 In Rohsilber, Blicksilber, Brandsilber, Güldischsilber	3
1.6.1 Die maßanalytische Bestimmung des Silbers mit elektrometrischer Indikation	3
1.6.2 Die maßanalytische Bestimmung des Silbers nach Gay-Lussac	3
1.6.3 Die maßanalytische Bestimmung des Silbers mit Kaliumjodid	4
1.6.4 Die maßanalytische Bestimmung des Silbers nach Volhard	4
1.6.5 Die gravimetrische Bestimmung des Silbers als Silberchlorid bzw. durch Reduktion zum metallischen Silber	4
1.7 In Blisterkupfer, Anodenkupfer, Schwarzkupfer, Zementkupfer, Kupferstein, Kupferbleistein und Kupfernickelstein	4
1.8 In Werkblei	4
1.8.1 Die dokimastische Bestimmung des Silbers	4
1.9 In Speisen, metallischen Abfällen der Edelmetall-Industrie (Scheidegut)	4
1.90 In Schlämmen von der Kupferelektrolyse und der Kupfersulfat-Gewinnung sowie Edelmetallgekrätze	4
1.90.1 Die dokimastische Bestimmung des Silbers	4

1.91	In Feinsilber und Silberlegierungen	5
1.91.1	Die maßanalytische Bestimmung des Silbers nach Gay-Lussac in Feinsilber	5
1.91.2	Die elektrometrische Bestimmung des Silbers in Silber-Legierungen	5
1.91.3	Die gravimetrische Bestimmung des Silbers in Silber-Legierungen	5
1.91.4	Die dokimastische Bestimmung des Silbers in Silber-Legierungen	5
1.92	Die physikalischen Verfahren zur Silber-Bestimmung und Bestimmung der Edel- und Unedelmetalle	5
1.92.1	Das spektralanalytische Verfahren für die Analyse von Feinsilber, Rohsilber und Silber-Legierungen auf Edelmetalle und Unedelmetalle sowie sonstige Verunreinigungen	5
1.92.2	Die Röntgenfluoreszenz-Analyse von Silber und seinen Legierungen	6
1.92.3	Literaturzitate über Röntgenfluoreszenz-Analysen von Silber (5 Zitate)	6
1.92.4	Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff, Schwefel und Sauerstoff	6
1.92.4.1	Die Kohlenstoff-Bestimmung	6
1.92.4.2	Die Schwefel-Bestimmung	6
1.92.4.3	Die Sauerstoff-Bestimmung	6
1.93	Die massenspektrophotometrische Analyse von Silber und seinen Legierungen	7
1-C	Literaturzitate von photometrischen Silber-Bestimmungen	7
1-C-1	In Erzen (9 Zitate)	7
1-C-2	In Blisterkupfer (1 Zitat)	7
1-C-3	In Edelmetallen (2 Zitate)	8
1-C-4	In photographischen Emulsionen (1 Zitat)	8
1-C-5	Weitere, für die photometrische Silber-Bestimmung bemerkenswerte und interessante Zitate (6 Zitate)	8
1-D	Literaturzitate von atomabsorptions-spektrophotometrischen Silber-Bestimmungen	8
1-D-1	In Erzen und Konzentraten (9 Zitate)	8
1-D-2	In Abbränden, Kupfereisensteinen (2 Zitate)	9
1-D-3	In Kupferkonzentraten, Blisterkupfer, Anodenkupfer (2 Zitate)	9
1-D-4	In Edelmetallen (6 Zitate)	9
1-D-5	In Metallen und Legierungen (9 Zitate)	9
1-D-6	In galvanischen Bädern und photographischen Materialien (2 Zitate)	10
1-D-7	In Wasser und Abwasser (5 Zitate)	10
1-D-8	Allgemeine Arbeiten über Silber-Bestimmungen mit der Atomabsorptions-Spektrometrie (3 Zitate)	10
1-E	Eigene Erfahrungen bei der Silber-Bestimmung in Kupfersteinen durch Atomabsorptions-Spektrometrie	10
2.	Die Gold-Bestimmungen	12
2.1	In Kupfererzen, kupferhaltigen Nickel- und Kobalterzen, siliciumdioxidreichen, kupferhaltigen Erzen	12
2.1.1	Die dokimastische Bestimmung des Goldes	12
2.2	In Kupfererzkonzentraten	12
2.2.1	Die Bestimmung des Goldes nach dem Tontiegelverfahren	12

2.3	In Bleierzen und Bleierzkonzentraten, Wismuterzen, wismuthaltigen Kupfererzen und Konzentraten	12
2.3.1	Die Bestimmung des Goldes nach dem Eisentiegelverfahren	12
2.4	In Antimonerzen und Arsenkies	12
2.4.1	Die Bestimmung des Goldes bei Abwesenheit von Platinmetallen	12
2.5	In Zinkerzen und Zinkerzkonzentraten	12
<i>2-A</i>	<i>Bemerkungen zu den dokimastischen Verfahren</i>	<i>12</i>
<i>2-B</i>	<i>Störeinflüsse und Fehlerquellen der dokimastischen Edelmetall-Bestimmungen</i>	<i>12</i>
2.6	In Rohsilber, Blicksilber, Brandsilber, Guldichsilber, Feinsilber und Silber-Legierungen	13
2.6.1	Die dokimastische Bestimmung des Goldes	13
2.7	In Blisterkupfer, Anodenkupfer, Schwarzkupfer, Zementkupfer, Kupferstein, Kupferbleistein und Kupfernickelstein	13
2.8	In Werkblei	13
2.8.1	Die dokimastische Bestimmung des Goldes	13
2.9	In Speisen und metallischen Abfällen der Edelmetall-Industrie (Scheidegut)	13
2.9.1	Die dokimastische Bestimmung des Goldes	13
2.90	In Schlämmen von der Kupferelektrolyse und der Kupfersulfat-Gewinnung	13
2.91	In Feingold und Gold-Legierungen	13
2.91.1	Die dokimastische Bestimmung des Goldes in Feingold	13
2.91.2	Die Bestimmung des Goldes auf trockenem Wege	13
2.92	Die physikalischen Verfahren zur Gold-Bestimmung sowie Bestimmung der Edel- und Unedelmetalle	14
2.92.1	Das spektralanalytische Verfahren für die Analyse von Feingold und Gold-Legierungen auf Edelmetalle und Unedelmetalle sowie sonstige Verunreinigungen	14
2.92.2	Die Röntgenfluoreszenz-Analyse von Gold und seinen Legierungen	14
2.92.3	Literaturzitate über Röntgenfluoreszenz-Analysen von Gold (9 Zitate)	14
2.92.4	Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel	15
2.92.4.1	Die Kohlenstoff-Bestimmung	15
2.92.4.2	Die Schwefel-Bestimmung	15
2.92.4.3	Die Sauerstoff-Bestimmung	15
2.93	Die massenspektrometrische Analyse von Gold und seinen Legierungen	15
<i>2-C</i>	<i>Literaturzitate von photometrischen Gold-Bestimmungen</i>	<i>15</i>
<i>2-C-1</i>	<i>In Erzen (7 Zitate)</i>	<i>15</i>
<i>2-C-2</i>	<i>In verschiedenen Metall-Konzentrationen (6 Zitate)</i>	<i>16</i>
<i>2-C-3</i>	<i>In Edelmetallen (1 Zitat)</i>	<i>16</i>
<i>2-C-4</i>	<i>In unedlen Metallen (6 Zitate)</i>	<i>16</i>
<i>2-C-5</i>	<i>Weitere, für die photometrische Gold-Bestimmung bemerkenswerte und interessante Zitate (26 Zitate)</i>	<i>16</i>

2-D	Literaturzitate von atomabsorptions-spektrophotometrischen Gold-Bestimmungen	18
2-D-1	In Erzen und Konzentraten (7 Zitate)	18
2-D-2	In Abbränden und ähnlichen Produkten (1 Zitat)	18
2-D-3	In Kupferkonzentraten, Blisterkupfer, Anodenkupfer (0 Zitate)	19
2-D-4	In Edelmetallen (2 Zitate)	19
2-D-5	In Metallen und Legierungen (5 Zitate)	19
2-D-6	In galvanischen Bädern und photographischen Materialien (5 Zitate)	19
2-D-7	In Wasser und Abwasser (2 Zitate)	19
2-D-8	Allgemeine Arbeiten über Gold-Bestimmungen mit der Atomabsorptions-Spektrometrie (6 Zitate)	20
2-E	Eigene Erfahrungen bei der Gold-Bestimmung in Kupfersteinen durch Atomabsorptions-Spektrometrie	20
3.	Die Palladium-Bestimmungen	21
3.1	In Kupfererzen, kupferhaltigen Nickel- und Kobalterzen, siliciumreichen, kupferhaltigen Erzen	21
3.1.1	Anreicherung des Palladiums auf dokimastischem Wege	21
3.1.2	Die naßchemische Bestimmung des Palladiums im Gesamt-Edelmetallkorn	21
3.2	In Gold-Legierungen mit Platinmetallen	21
3.2.1	Die gravimetrische Bestimmung des Palladiums	21
3.3	In Reinpalladium und technisch reinem Palladium sowie in Palladium(II)-chlorid	21
3.3.1	Die gravimetrische Bestimmung des Palladiums	21
3.4	In Scheidegut-Abfällen	21
3.4.1	In Scheidegut-Abfällen mit max. 300 ^o /∞ Platinmetallen	21
3.4.2	In Scheidegut-Abfällen mit über 300 ^o /∞ Platinmetallen	21
3-A	Bemerkungen zu den dokimastischen Verfahren	22
3-B	Störeinflüsse und Fehlerquellen der dokimastischen Edelmetall-Bestimmungen	22
3.5	In edelmetallhaltigen Rückständen, Gekräzten und Schliffen	22
3.5.1	Die dokimastische Anreicherung des Palladiums	22
3.5.2	Die Anreicherung des Palladiums aus Federspitzengekrätz und Schliffen	22
3.6	In Palladium-Aschen	22
3.6.1	Die naßchemische, gravimetrische Palladium-Bestimmung	22
3.7	In Speisen	22
3.7.1	Die dokimastische Anreicherung des Palladiums	22
3.8	In Schlämmen von der Kupferelektrolyse und der Kupfersulfatgewinnung	22
3.8.1	Die dokimastische Anreicherung des Palladiums	23

3.9 Die physikalischen Verfahren zur Palladium-Bestimmung sowie die Bestimmung der Edel- und Unedelmetalle	23
3.9.1 Das spektralanalytische Verfahren für die Analyse von Reinpalladium und Palladium-Legierungen auf Edelmetalle und Unedelmetalle sowie sonstige Verunreinigungen	23
3.9.2 Die Röntgenfluoreszenz-Analyse von Palladium und seinen Legierungen	23
3.9.3 Literaturzitate über Röntgenfluoreszenz-Analysen von Palladium und seinen Legierungen (3 Zitate)	23
3.9.4 Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff, Schwefel und Sauerstoff	23
3.9.5 Die massenspektrophotometrische Analyse von Palladium und seinen Legierungen	24
3-C Literaturzitate von photometrischen Palladium-Bestimmungen	24
3-C-1 In Erzen, Konzentraten und Steinen (3 Zitate)	24
3-C-2 In Metallen (10 Zitate)	24
3-C-3 In Edelmetallen (25 Zitate)	25
3-C-4 Weitere, für die photometrische Palladium-Bestimmung bemerkenswerte und interessante Zitate (22 Zitate)	26
3-D Literaturzitate von atomabsorptions-spektrophotometrischen Palladium-Bestimmungen	28
3-D-1 In Erzen (1 Zitat)	28
3-D-2 In Metallen und Legierungen (4 Zitate)	28
3-D-3 In Edelmetallen (8 Zitate)	28
3-D-4 Sonstige bemerkenswerte und interessante AAS-Bestimmungen für Palladium (4 Zitate)	28
4. Die Platin-Bestimmungen	30
4.1 Die Anreicherung des Platins durch die naß-trockene Methode aus Erzen, Konzentraten und Schlämmen	30
4.2 In Rohkupfer, Anodenkupfer, Zementkupfer, Schwarzkupfer und anderen Metallen	30
4.2.1 Die naß-trockene Bestimmung des Platins	30
4.3 In Speisen	30
4.3.1 Die dokimastische Bestimmung des Platins	30
4.3.2 Der Gold-Gehalt überwiegt den Gehalt an Platin und Palladium	30
4.3.2.1 Die Bestimmung des Platins	30
4.3.3 Der Gehalt an Platin und Palladium überwiegt den Gold-Gehalt	30
4.3.3.1 Die Bestimmung des Platins	30
4.4 In Schlämmen von der Kupferelektrolyse und der Kupfersulfatgewinnung	31
4.4.1 Die Anreicherung des Platins nach dem Tontiegel-Verfahren	31
4.4.1.1 Bei Platin-Gehalten unter 150 g/t	31
4.4.1.2 Bei Platin-Gehalten über 150 g/t	31
4.5 In metallischen Abfällen der Edelmetallindustrie (Scheidegut)	31
4.5.1 Die Bestimmung des Platins	31

4.6	In Edelmetallgekrätze, Federspitzengekrätz und Schlifffen	31
4.6.1	Die Bestimmung des Platins nach dem Tontiegel-Verfahren	31
4.7	In Platinaschen	31
4.7.1	Die gravimetrische, naßchemische Bestimmung des Platins	31
4.8	In Goldlegierungen mit Platinmetallen	32
4.8.1	Die Bestimmung des Platins	32
4.9	In Reinplatin und technisch reinem Platin sowie in Hexachloroplatinsäure	32
4.9.1	Die gravimetrische, naßchemische Bestimmung des Platins	32
4.90	In Kupfer-Platin-Legierungen	32
4.90.1	Die gravimetrische Bestimmung des Platins	32
4.91	Die physikalischen Verfahren zur Platin-Bestimmung und Bestimmung der Edel- und Unedelmetalle	32
4.91.1	Das spektralanalytische Verfahren für die Analyse von Reinplatin, technisch reinem Platin und Hexachloroplatinsäure auf Edelmetalle und Unedelmetalle sowie sonstige Verunreinigungen	32
4.91.2	Die Röntgenfluoreszenz-Analyse von Platin und seinen Legierungen	33
4.91.2.1	Die Röntgenfluoreszenz-Analyse von Edelmetall-Lösungen	33
4.91.3	Literaturzitate über Röntgenfluoreszenz-Analysen von Platin und seinen Legierungen (4 Zitate)	33
4.92	Die massenspektrometrische Analyse von Platin und seinen Legierungen	33
4-A	<i>Literaturzitate von photometrischen Platin-Bestimmungen</i>	33
4-A-1	<i>In Erzen und Konzentraten (2 Zitate)</i>	33
4-A-2	<i>In Ne-Metall-Legierungen (1 Zitat)</i>	33
4-A-3	<i>In Edelmetallen (14 Zitate)</i>	33
4-A-4	<i>Weitere, für die photometrische Platin-Bestimmung bemerkenswerte und interessante Zitate (6 Zitate)</i>	34
4-B	<i>Literaturzitate von atomabsorptions-spektrophotometrischen Platin-Bestimmungen</i>	35
4-B-1	<i>In Erzen und Konzentraten (1 Zitat)</i>	35
4-B-2	<i>In Metallen und Ne-Metall-Legierungen (1 Zitat)</i>	35
4-B-3	<i>In Edelmetallen und ihren Legierungen (9 Zitate)</i>	35
4-B-4	<i>Weitere, bemerkenswerte und interessante Zitate zur Platin-Bestimmung (1 Zitat)</i>	36
5.	Die Iridium-Bestimmungen	37
5.1	Die Anreicherung des Iridiums durch die naß-trockene Methode aus Erzen, Konzentraten und Schlämmen	37
5.2	In Rohkupfer, Anodenkupfer, Zementkupfer, Schwarzkupfer und anderen Metallen	37
5.2.1	Die naß-trockene Bestimmung des Iridiums	37
5.3	In Speisen	37
5.3.1	Die dokimastische Anreicherung des Iridiums	37

5.4	In Schlämmen von der Kupferelektrolyse und der Kupfersulfatgewinnung	37
5.4.1	Die Anreicherung des Iridiums nach dem Tontiegel-Verfahren	37
5.6	In Platin und Platin-Legierungen	37
5.6.1	Die gravimetrische Iridium-Bestimmung	37
5.7	In Iridium-Metall	37
5.7.1	Die gravimetrische Bestimmung des Iridiums als Metall	37
5.7.2	Die Vollanalyse des Iridiums auf Edelmetalle	38
5.8	In Osmiridium	38
5.8.1	Trennung des Iridiums vom Osmium	38
5.9	Die physikalischen Verfahren zur Iridium-Bestimmung	38
5.9.1	Das spektralanalytische Verfahren für die Analyse von Iridium, Iridium-Legierungen und Iridium-Salzen	38
5.9.2	Die Röntgenfluoreszenz-Analyse von Iridium und seinen Legierungen	39
5.9.2.1	Die Iridium-Bestimmung in Edelmetall-Lösungen	39
5.9.2.2	Literaturzitate über Röntgenfluoreszenz-Analysen von Iridium und iridiumhaltigen Legierungen (5 Zitate)	39
5.9.0	Die massenspektrometrische Analyse von Iridium und iridiumhaltigen Legierungen	39
5-A	<i>Literaturzitate von photometrischen Iridium-Bestimmungen (28 Zitate)</i>	39
5-B	<i>Literaturzitate von atomabsorptions-spektrophotometrischen Iridium-Bestimmungen</i>	41
5-B-1	<i>In Erzen und Konzentraten (1 Zitat)</i>	41
5-B-2	<i>In Iridium-Metall und iridiumhaltigen Legierungen (2 Zitate)</i>	41
5-B-3	<i>Weitere, bemerkenswerte und interessante Zitate für die Iridium-Bestimmung (3 Zitate)</i>	41
6.	Die Rhodium-Bestimmungen	42
6.1	Die Anreicherung des Rhodiums durch die naß-trockene Methode aus Erzen und Konzentraten	42
6.2	In Rohkupfer, Anodenkupfer, Zementkupfer, Schwarzkupfer und anderen Metallen	42
6.2.1	Die naß-trockene Bestimmung des Rhodiums	42
6.3	In Speisen	42
6.3.1	Die dokimastische Anreicherung des Rhodiums	42
6.4	In Schlämmen von der Kupferelektrolyse und der Kupfersulfatgewinnung	42
6.4.1	Die Anreicherung des Rhodiums nach dem Tontiegel-Verfahren	42
6.5	In Edelmetall-Gekräuze, Federspitzen-Gekräuz und Schliffen	42
6.5.1	Die Anreicherung des Rhodiums nach dem Tontiegel-Verfahren	42
6.6	In Platin und Platin-Legierungen	42
6.6.1	Die gravimetrische Rhodium-Bestimmung	42

6.7	In Platin-Rhodium-Legierungen	43
6.7.1	Die gravimetrische Rhodium-Bestimmung als Metallschwamm	43
6.8	In Rhodium-Metall und Rhodium-Salzen	43
6.8.1	Die gravimetrische Rhodium-Bestimmung als Metall	43
6.8.2	Die elektrogravimetrische Rhodium-Bestimmung	43
6.8.3	Die Vollanalyse des Rhodium-Metalls auf Edelmetalle	43
6.9	Die physikalischen Verfahren zur Rhodium-Bestimmung und die Bestimmung der Edel- und Unedelmetalle	43
6.9.1	Das spektralanalytische Verfahren für die Analyse von Rhodium, Rhodium-Legierungen und Rhodium-Salzen	43
6.9.2	Die Röntgenfluoreszenz-Analyse von Rhodium und seinen Legierungen	44
6.9.2.1	Die Bestimmung von Rhodium-Schichtdicken auf Unedelmetallen und die Bestimmung des Rhodium-Gehaltes von Platin-Rhodium-Halbzeugen	44
6.9.2.2	Die Rhodium-Bestimmung in Edelmetall-Lösungen	44
6.9.2.3	Literaturzitate über Röntgenfluoreszenz-Analysen von Rhodium und rhodiumhaltigen Legierungen (7 Zitate)	44
6.9.0	Die massenspektrometrische Analyse von Rhodium und rhodiumhaltigen Legierungen	44
6-A	Literaturzitate von photometrischen Rhodium-Bestimmungen	44
6-A-1	In Erzen und Konzentraten (1 Zitat)	44
6-A-2	In Platin-Konzentraten (1 Zitat)	44
6-A-3	In Edelmetallen und ihren Legierungen (20 Zitate)	44
6-A-4	Weitere, bemerkenswerte und interessante Zitate für die Rhodium-Bestimmung (15 Zitate)	46
6-B	Literaturzitate von atomabsorptions-spektrophotometrischen Rhodium-Bestimmungen	47
6-B-1	In NE-Metallen und ihren Legierungen (2 Zitate)	47
6-B-2	In Edelmetallen und ihren Legierungen (3 Zitate)	47
7.	Die Osmium-Bestimmungen	48
7.1	Die Anreicherung des Osmiums aus Erzen	48
7.2	In Federspitzen-Gekrätz, Schliffen und Schlämmen	48
7.2.1	Die Anreicherung des Osmiums nach dem Tontiegel-Verfahren	48
7.3	In Osmium-Pulver und Osmium-Salzen	48
7.3.1	Die gravimetrische Osmium-Bestimmung durch Sulfid-Fällung	48
7.3.2	Die Vollanalyse des Osmiums auf Edelmetalle	48
7.3.2.1	Bei Abwesenheit von Ruthenium	48
7.3.2.2	Bei Anwesenheit von Ruthenium	49
7.4	In Osmiridium	49
7.4.1	Die Trennung des Osmiums vom Iridium	49

7.5 Die physikalischen Verfahren zur Osmium-Bestimmung, die Bestimmung der Edel- und Unedelmetalle	49
7.5.1 Das spektralanalytische Verfahren für die Analyse von Osmium, osmiumhaltigen Legierungen und Osmium-Salzen	49
7.5.2 Die Röntgenfluoreszenz-Analyse von Osmium und osmiumhaltigen Legierungen	49
7.5.3 Die massenspektrometrische Analyse von Osmium und osmiumhaltigen Legierungen	50
7-A Literaturzitate von photometrischen Osmium-Bestimmungen	50
7-A-1 In Erzen und Konzentraten (1 Zitat)	50
7-A-2 In Metallen und Legierungen (3 Zitate)	50
7-A-3 In Edelmetallen und ihren Legierungen (7 Zitate)	50
7-A-4 Weitere, bemerkenswerte und interessante Zitate für die Osmium-Bestimmung (27 Zitate)	51
7-B Literaturzitate von atomabsorptions-spektrophotometrischen Osmium-Bestimmungen (3 Zitate)	52
8. Die Ruthenium-Bestimmungen	54
8.1 Die Anreicherung des Rutheniums aus Erzen	54
8.2 In Federspitzen-Gekrätz, Schliffen und Schlämmen	54
8.2.1 Die Anreicherung des Rutheniums nach dem Tontiegel-Verfahren	54
8.3 In Ruthenium-Pulver und Ruthenium-Salzen	54
8.3.1 Die gravimetrische und titrimetrische Ruthenium-Bestimmung	54
8.3.2 Die Vollanalyse des Rutheniums auf Edelmetalle	55
8.3.2.1 Die Trennung des Rutheniums vom Osmium	55
8.4 In sonstigen Edelmetall-Abfällen	55
8.4.1 Die Anreicherung des Rutheniums nach dem Tontiegel-Verfahren	55
8.5 Die physikalischen Verfahren zur Ruthenium-Bestimmung, die Bestimmung der Edel- und Unedelmetalle	55
8.5.1 Das spektralanalytische Verfahren für die Analyse von Ruthenium, rutheniumhaltigen Legierungen und Ruthenium-Salzen	55
8.5.2 Die Röntgenfluoreszenz-Analyse von Ruthenium und rutheniumhaltigen Legierungen	55
8.5.2.1 Literaturzitate über Röntgenfluoreszenz-Analysen von Ruthenium und rutheniumhaltigen Legierungen (3 Zitate)	55
8.5.3 Die massenspektrometrische Analyse von Ruthenium und rutheniumhaltigen Legierungen	56
8-A Literaturzitate von photometrischen Ruthenium-Bestimmungen	56
8-A-1 In Erzen und Konzentraten (2 Zitate)	56
8-A-2 In Metallen und Legierungen (5 Zitate)	56
8-A-3 In Edelmetallen und ihren Legierungen (8 Zitate)	56
8-A-4 Weitere, bemerkenswerte und interessante Zitate für die Ruthenium-Bestimmung (32 Zitate)	57
8-B Literaturzitate von atomabsorptions-spektrophotometrischen Ruthenium-Bestimmungen (3 Zitate)	59

9. Zusammenfassung

60

10. Literatur-Verzeichnis

61

In dem obengenannten Vertrag wurde zwischen den beiden Vertragspartnern vereinbart, eine Studie über die Probleme der chemischen Analyse von Erzen, Konzentraten und Metallen im Zusammenhang mit der Produktion und Verwendung von Edelmetallen durchzuführen.

Im Auftrage der Bundesrepublik Deutschland, vertreten durch den Bundesminister für Wirtschaft, dieser vertreten durch den Präsidenten Herrn Prof. Dr.-Ing. M. Pfender, der Bundesanstalt für Materialprüfung, 1 Berlin 45, Unter den Eichen 87, habe ich diese Studie bearbeitet.

In Deutschland wurde vom Chemikerausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute, in dem etwa 50 international anerkannte Chemiker der verschiedenen Metallhütten und metallverarbeitenden Werke vertreten sind, die international bekannte Monographie „Analyse der Metalle“ herausgegeben.

Dieses Werk mit seinen vier Bänden „Betriebsanalysen“, 2. neubearbeitete Auflage, 1961 erschienen [1], „Schiedsanalysen“, 3. neubearbeitete Auflage, 1966 erschienen [2], „Probenahme“, 1. Auflage, 1956 erschienen [3] und „Edelmetall-Analyse“, 1. Auflage, 1964 erschienen [4], behandelt in allen Bänden – insbesondere im letztgenannten – die chemische Analyse und Probenahme der verschiedenen Edelmetalle in Erzen, Zwischenprodukten und Schlacken bei der Gewinnung der Edelmetalle und in Metallen. Als nächstes werden Analyseverfahren für die Bestimmung der Edelmetalle und ihrer Legierungen beschrieben. Ein besonderes Kapitel ist der Bestimmung der Edelmetalle in metallischen und nichtmetallischen Abfällen und im Altmaterial der Edelmetalle verarbeitenden Industrie gewidmet. Ferner werden Methoden zur Silber- und Gold-Bestimmung in Edelmetallsalzen und Abfällen von photographischen Papieren, Filmen und Fixierbädern beschrieben. Die Edelmetall-Bestimmungen in kupferreichen Laugen vor der Zementation, in kupferarmen Laugen nach der Zementation und Gold-Bestimmungen in Goldlaugen von Schwefelkiesabbränden beschließen den speziellen Teil dieses hervorragenden Werkes.

Da seit dem Erscheinen dieser Monographien einige Jahre verstrichen sind, werden in einer Literatur-Recherche die neusten photometrischen Methoden und insbesondere die in den letzten Jahren stark in den Vordergrund getretenen atomabsorptions-spektrophotometrischen Verfahren zur Edelmetall-Analyse zusammengestellt.

In den zitierten Büchern [1] – [4] werden über die Genauigkeit der beschriebenen Methoden z. T. nur Erfahrungswerte der an der Ausarbeitung beteiligten Chemiker mit den Zahlenwerten 1, 2 und 3 gemacht. Sie sind ein ungefähres Maß für die Leistungsfähigkeit der Analyse, und zwar bedeuten

1. Die Methode ist als Schiedsanalyse üblich oder entspricht in ihrer Genauigkeit den Anforderungen einer Schiedsanalyse,
2. bedeutet eine Genauigkeit, die für Betriebsanforderungen im allgemeinen ausreicht,
3. deutet darauf hin, daß die Analyse nur Näherungswerte liefert.

Im Arbeitsausschuß „Edelmetalle“ des Chemikerausschusses der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute ist leider bis heute nur eine Gemeinschaftsuntersuchung über die maßanalytische Silber-Bestimmung mit elektrometrischer Indikation in Feinsilber und seinen Legierungen durchgeführt worden. Diese Methode wird unter 1.61 beschrieben.

Ein Ringversuch zum Vergleich der dokimastischen Silber- und Gold-Bestimmung für Gehalte von 600 – 650 g Ag/t und etwa 230 – 250 g Au/t in Kupferstein (Kupfermatte) mit der Atomabsorptions-Spektrophotometrie wird sicherlich bis zum Herbst dieses Jahres abgeschlossen werden. Erste vorliegende Ergebnisse anlässlich verschiedener Schiedsanalysen von Kupfersteinen mit den obengenannten Silber- und Gold-Gehalten zeigten recht gute Übereinstimmung der beiden so unterschiedlichen Verfahren (siehe 1–E).

In den deutschen Metallhütten ist heute noch die dokimastische Methode mit nachfolgender naßchemischer Bestimmung der Edelmetalle in Erzen und Konzentraten die gebräuchlichste Methode. Erste Ansätze zeichnen sich ab, daneben auch physikalische Verfahren wie die Röntgenfluoreszenz-Spektrophotometrie und die Atomabsorptions-Spektrophotometrie für diese Bestimmungen heranzuziehen.

In der edelmetallverarbeitenden Industrie hat sich schon seit etwa 20 Jahren für die schnelle Überwachung der Reinheit der Edelmetalle und ihrer Legierungen neben den sehr viel langsameren, wenn auch genaueren naßchemischen Verfahren, die Spektralanalyse sehr bewährt (siehe 1.92.1).

Es soll Aufgabe der nachfolgenden Studie sein:

1. Etwa vorhandene Probleme aufzuzeigen, die sich auf dem Gebiete der Analyse der Erze, Erzkonzentrate und der Metalle im Laufe der Produktion, der Kontrolle und der industriellen Verwendung der Edelmetalle ergeben.
2. Die Prüfung der zur Zeit angewendeten Verfahren unter Angabe ihrer Vor- und Nachteile hinsichtlich der Schnelligkeit, Empfindlichkeit, Genauigkeit und Störanfälligkeit vorzunehmen.
3. Eine Untersuchung der in der Edelmetallindustrie noch offenstehenden Analysenprobleme speziell im Hinblick auf die Durchführung notwendiger oder nützlicher und gegenwärtig nur schwer oder gar nicht durchführbarer Analysen durchzuführen.

1. Die Silber-Bestimmungen

1.1 In Kupfererzen, kupferhaltigen Nickel- und Kobalterzen, [2] S. 138 – 139, [4] S. 134 sowie in siliciumdioxidreichen, kupferhaltigen Erzen, [2] S. 140

1.1.1 Die dokimastische Bestimmung des Silbers

Grundlage:

Durch Schmelzen mit reduzierenden Flußmitteln und Bleiglätte in Gegenwart von metallischem Eisen im Tontiegel. Bleiregulus wird verschlackt, zum Gesamtedelmetallkorn abgetrieben. Scheiden von Gold und Silber mit Salpetersäure. Gold und Silber direkt gewogen und das Silber aus der Differenz ermittelt.

Anwendungsbereich:

Silbergehalte über 20 g/t

Zuverlässigkeit:

Bei Silber-Gehalten von 20 bis 50 g/t etwa $\pm 10\%$
von 50 bis 500 g/t etwa ± 5 bis $0,5\%$

Dauer:

4 – 6 Std.

1.2 In Kupferkonzentraten, [2] S. 140 und Abfällen von photographischen Papieren und Filmen, [4] S. 188

1.2.1 Die Bestimmung des Silbers nach dem Tontiegelverfahren

Grundlage:

Die Bestimmung erfolgt nach dem unter 1.1.1 angegebenen Verfahren. Wegen des hohen Schwefelgehaltes wird die Flußmittelzusammensetzung geändert und ist ein höherer Zusatz von metallischem Eisen erforderlich.

Anwendungsbereich:

Silbergehalte unter 500 g/t

Zuverlässigkeit:

wie unter 1.1.1

Dauer:

4 – 8 Std.

1.2.2 Die Bestimmung des Silbers nach dem Eisentiegelverfahren, [2] S. 140 – 141

Grundlage:

Probe wird mit reduzierenden Flußmitteln und Bleiglätte durch Schmelzen im Eisentiegel aufgeschlossen und der Bleiregulus nach 1.1.1 weiterverarbeitet.

Anwendungsbereich:

Silbergehalte über 500 g/t

Zuverlässigkeit:

Bei Silbergehalten von 500 bis 1000 g/t etwa $\pm 2\%$
von 1000 bis 3000 g/t etwa $\pm 1\%$
von 3000 bis 6000 g/t etwa $\pm 0,5\%$

Dauer:

4 – 8 Std.

1.3 In Bleierzen und Bleierzkonzentraten, Wismuterzen, wismuthaltigen Kupfererzen und Konzentraten, [2] S. 141 – 142

1.3.1 Die Bestimmung des Silbers nach dem Eisentiegelverfahren

Grundlage:

siehe unter 1.2.2

Anwendungsbereich:

Silbergehalte über 20 g/t

Zuverlässigkeit:

Bei Silbergehalten von 20 bis 50 g/t etwa $\pm 10\%$
von 50 bis 500 g/t etwa ± 5 bis $2,5\%$
von 500 bis 1000 g/t etwa $\pm 2\%$
von 1000 bis 3000 g/t etwa $\pm 1\%$
von 3000 bis 6000 g/t etwa $\pm 0,75\%$

Dauer:

4 – 8 Std.

1.4 In Antimonerzen und Arsenkies, [2] S. 143 – 144

1.4.1 Die Bestimmung des Silbers bei Abwesenheit von Platinmetallen

Grundlage:

Nach Aufschluß der Probe mit Schwefelsäure und Fällen des Silbers in der Lösung als Silberbromid wird das Silber und die anderen Edelmetalle im abfiltrierten Löserückstand dokimastisch bestimmt.

Anwendungsbereich:

Silbergehalte über 20 g/t

Zuverlässigkeit:

Bei Silbergehalten von 20 bis 50 g/t etwa $\pm 10\%$
von 50 bis 500 g/t etwa ± 5 bis $2,5\%$
von 500 bis 1000 g/t etwa $\pm 2\%$
von 1000 bis 3000 g/t etwa $\pm 1\%$
von 3000 bis 6000 g/t etwa $\pm 0,75\%$

Dauer:

etwa 24 Std.

1.5 In Zinkerzen und Zinkerzkonzentraten, [2] S. 144 und [4] S. 136 – 137

Die Bestimmung erfolgt nach dem unter 1.1.1 [2] S. 138 beschriebenen Verfahren.

1–A Bemerkungen zu den dokimastischen Verfahren [4] S. 89 – 91

Erze mit hohen Kupfer-, Nickel- und Kobalt-, Arsen-, Antimon- und Zinngehalten können das dokimastische Verfahren stark beeinflussen, so daß übermäßige Treibverluste entstehen, ein vorhergehendes Abrösten ist nicht empfehlenswert, da mit den Röstgasen unkontrollierbare, wenn auch nur geringe Edelmetallverluste entstehen können. Um alle diese Verluste und zeitraubenden Verschlackungs- und Abtreibarbeiten zu umgehen, wird jetzt der naß-trockenen Methode der Vorzug gegeben.

Für *Erze und Schlämme* werden je nach dem Edelmetallgehalt mehrere 1 bis 5 g-Einwaagen mit etwas Wasser aufgeschlämmt, mit konzentrierter Schwefelsäure im großen Überschuß versetzt und mehrere Stunden bis zum starken Rauchen erhitzt, bis der Rückstand hell geworden ist. Schwer zersetzbare Speisen, Arsenide und Nickel-Kobalterze werden vorher mit einer hinreichenden Menge Salpetersäure gelöst und anschließend mit Schwefelsäure eingeraucht. Der Sulfatbrei wird mit Wasser gelöst, aufgeköcht von noch nicht zersetztem dunklen Rückstand abfiltriert, dieser erneut dem Säureaufschluß unterworfen und dann alle Lösungen vereinigt. Das Silber wird mit geringem Überschuß an Natriumchloridlösung als Silberchlorid in bekannter Weise gefällt, in Lösung gegangene Goldspuren durch Zugabe von schwefliger Säurelösung gefällt und als Sammler – durch Zugabe von etwas Bleiacetat – Bleisulfat gebildet. Antimonhaltige Lösungen müssen mit einer großen Weinsäuremenge versetzt werden, um das Ausfallen von Antimonsäure zu verhindern. Nach dem Absitzenlassen der Fällung (im Dunkeln) über einen längeren Zeitraum, am besten über Nacht, wird durch ein dichtes Filter filtriert, zunächst mit heißem, dann mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Das Filter mit Niederschlag wird in einem Gekrätzprobentiegel getrocknet, dann mit 40 g Bleioxid und 100 g reduzierendem Fluß sowie 2 g Eisenpulver im Tiegelofen geschmolzen. Ist sehr viel Zinndioxid im Probenmaterial vorhanden, wird noch etwas Flußspat vor dem Aufschmelzen zugegeben. Bei hohen Edelmetallgehalten ist es empfehlenswert, die abgeschlagene Schlacke mit 10 g Bleioxid und 40 g Fluß nachzuschmelzen und die Reguli zu vereinigen. Man verschlackt im Ansiedescherben, bis der König zum Abtreiben das passende Gewicht von etwa 20 g erreicht hat.

1–B Störeinflüsse und Fehlerquellen der dokimastischen Edelmetall-Bestimmungen

Die Störeinflüsse der verschiedenen Elemente (Arsen, Antimon, Wismut, Zinn) auf die dokimastische Bestimmung der Edelmetalle sind durch die Anwendung der naß-trockenen Methode praktisch ausgeschaltet. Trotzdem kann die Methode zu großen Streuungen, selbst bei sorgfältiger Probenahme [3] S. 222 ff., führen. Diese Fehler sind von der Erfahrung, der Aufmerksamkeit und dem „Fingerspitzengefühl“ der Probierer stark abhängig. Die Arbeiten an den verschiedenen Öfen sind trotz aller Verbesserungen durch die Beheizungstechnik und Temperaturmeßtechnik auf reiner, langjähriger Erfahrung aufgebaut.

Das gleiche gilt für die anschließende naß-chemische Scheidetechnik. Die Verwendung modernster Halbmikro- bzw. Mikrowaagen mit Empfindlichkeiten von 1 – 2 µg erfordern äußerste Sorgfalt bei den chemischen Arbeiten, wobei häufig die Löslichkeiten der verschiedenen Edelmetalle in den zur Scheidung benutzten Säuren die Grenze anzeigen.

Hier sollten die photometrischen und atomabsorptionsspektrometrischen Verfahren eine Steigerung der Empfindlichkeit und vornehmlich der Genauigkeit und Zuverlässigkeit bringen.

1.50 Titrimetrische Verfahren mit Dithizon für chloridfreie und chloridhaltige Erze, [4] S. 95 – 97

Grundlage:

1 g des unter 0,08 mm gepulverten Erzes wird mit Wasser aufgeschlämmt und mit 20 ml Salpetersäure (D = 1,4) gelöst. Bei Anwesenheit von Chloriden wird mit 10 ml Schwefelsäure (1 + 1) kräftig eingeraucht. Nach Verdünnen mit Wasser und Zugabe von etwas Harnstoff wird mit Dithizonlösung (15 mg in CCl₄), die gegen Silber-Testlösung (1 ml = 6,0 µg Ag) eingestellt ist, durch Extraktions-Titration bis zur Grünfärbung titriert.

Anwendung:

Zur Bestimmung von Silbermengen bis herab von 10⁻⁵ %.

Genauigkeit:

1

Dauer:

etwa 2 Std.

1.6 In Rohsilber, Blicksilber, Brandsilber, Guldichsilber, [2] S. 144 – 145 und [4] S. 94

1.6.1 Die maßanalytische Bestimmung des Silbers

Grundlage:

Das Silber wird in der salpetersauren Probelösung mit Kaliumbromid maßanalytisch mit elektrometrischer Endpunktanzeige bestimmt.

Anwendungsbereich:

Silbergehalte über 980 g/kg

Zuverlässigkeit:

etwa ± 0,05 %

Genauigkeit:

für [4] 1

Dauer:

5 – 25 min

1.6.2 Maßanalytische Bestimmung des Silbers nach Gay-Lussac, [4] S. 92

Grundlage:

Das Silber wird in salpetersaurer Lösung mit Natriumchloridlösung visuell bis zum Klarpunkt titriert.

Anwendungsbereich:

Silbergehalte mit 500 – 1000 ‰ und in Silbersalzen [4] S. 187

Genauigkeit:

1 bzw. 0,05 % vom Silbergehalt

Dauer:

etwa 4 Std. für 10 – 12 Bestimmungen

1.6.3 Maßanalytische Bestimmung des Silbers mit Kaliumjodid, [4] S. 93

Grundlage:

Das Silber wird in Gegenwart eines Oxydationsmittels (z. B. KMnO_4) mit Kaliumjodidlösung und Stärke als Indikator titriert.

Anwendungsbereich:

Zur Bestimmung des Silbergehaltes von Anoden- und Elektrolytsilber, sowie von Silbernitrat, der Gay-Lussac-Methode gleichwertig.

Genauigkeit:

1

Dauer:

etwa 2 Std.

1.6.4 Die maßanalytische Bestimmung des Silbers nach Volhard, [4] S. 93

Grundlage:

Aus salpetersaurer Lösung wird das Silber in Gegenwart von Eisen(III)-ammoniumsulfat als Indikator mit Kalium- oder Ammoniumthiocyanat titriert. Der Endpunkt wird durch die rote Färbung des entstehenden Eisen(III)-thiocyanats angezeigt.

Anwendungsbereich:

Zur Feinghaltsermittlung von Silberlegierungen und zur schnellen Untersuchung von Bädern für die Silberelektrolyse sowie von verbrauchten Fixierbädern.

Genauigkeit:

2

Dauer:

2 – 5 Std. für 10 Bestimmungen

1.6.5 Die gravimetrische Bestimmung des Silbers als Silberchlorid bzw. durch Reduktion zum metallischen Silber, [4] S. 97

Grundlage:

Aus der salpetersauren klaren Silberlösung wird das Silber in bekannter Weise als Silberchlorid gefällt, über Filtertiegel abgesaugt, bei 180°C getrocknet und der Silbergehalt gravimetrisch bestimmt oder das Silberchlorid im Leuchtgasstrom zu Silber reduziert und dieses gewogen.

Anwendungsbereich:

Zur Feinghaltsbestimmung von Feinsilber und zur Bestimmung in Silberlegierungen.

Genauigkeit:

1

Dauer:

6 – 8 Std.

Fehlermöglichkeiten:

Silberchlorid absorbiert leicht andere Metallchloride. In Gegenwart von viel Kupfer- und Nickelsalzen, von Palladium ist ein Umfällen des Niederschlages erforderlich. Quecksilber, Blei und Antimonsalze stören sehr und müssen abwesend sein.

1.7 In Blisterkupfer, Anodenkupfer, Schwarzkupfer, Zementkupfer, Kupferstein, Kupferbleistein und Kupfernickelstein, [2] S. 145 – 146 und [4] S. 144

Die Bestimmung erfolgt nach dem unter 1.4.1 beschriebenen Verfahren. Bei Zementkupfer, Kupferstein etc. erfolgt die Silberbestimmung aus Einwaagen von 25 g Probematerial (Feinheitsgrad 0,16 DIN 4188). Die Einwaage wird mit 75 ml Wasser und 150 ml Schwefelsäure ($D = 1,84$) gelöst. Die Bestimmung wird dann nach 1.4.1 weitergeführt.

1.8 In Werkblei, [2] S. 146 und S. 139

1.8.1 Die dokimastische Bestimmung des Silbers

Grundlage:

Die Probe wird unter Zusatz von Kornblei und Borax auf Ansiedescherven eingeschmolzen, dabei werden die Verunreinigungen verschlackt und die Edelmetalle im Bleiregulus gesammelt und durch Treiben abgetrennt. Durch Scheiden wird das Silber aus der Differenz gravimetrisch bestimmt.

Anwendungsbereich:

Silbergehalte über 20 g/t

Zuverlässigkeit:

Bei Silbergehalten von 20 bis 6000 g/t etwa ± 10 bis 0,75 %. Siehe auch 1.3.1, [2] S. 141 – 142

Dauer:

3 – 4 Std.

1.9 In Speisen, [2] S. 147 und [4] S. 141

In metallischen Abfällen der Edelmetall-Industrie (Scheidgut) [2] S. 151 und [4] S. 179

1.9.1 Bestimmung des Silbers

Grundlage:

Die Probe wird unter Zusatz von Kornblei und Borax nach der Ansiedemethode aufgeschlossen und der gewonnene Bleiregulus in bekannter Weise weiter verarbeitet.

Anwendungsbereich:

Silbergehalte über 20 g/t

Zuverlässigkeit:

Bei Silbergehalten von 20 bis 6000 g/t etwa ± 10 bis 0,75 %.

Dauer:

je nach Probematerial 1/2 – 2 1/1 Std.
Siehe auch 1.3.1, [2] S. 141 – 142

1.90 In Schlämmen von der Kupferelektrolyse und der Kupfersulfat-Gewinnung, [2] S. 148

In Edelmetallgekrätze, [2] S. 151 und [4] S. 184

1.90.1 Die dokimastische Bestimmung des Silbers

Grundlage:

Aufschließen der Probe nach dem Tontiegelverfahren. Abtreiben des Bleiregulus nach dem Grundverfahren (siehe 1.1.1).

Anwendungsbereich:

Bei Silbergehalten von 50 – 500 g/t etwa $\pm 5 - 2,5 \%$
von 500 – 6000 g/t etwa $\pm 2 - 0,75 \%$

Bei Edelmetallgekrätz ist die *Zuverlässigkeit* bei Silbergehalten von 100 g/t etwa $\pm 5 \%$, bei 1000 g/t etwa $\pm 3 \%$ und bei 10 kg/t etwa $\pm 2 \%$.

Dauer:

3 – 5 Std.

1.91 In Feinsilber und Silber-Legierungen, [2] S. 155 und 161, [4] S. 146 – 148

1.91.1 Die maÑanalytische Bestimmung des Silbers nach Gay-Lussac in Feinsilber

Grundlage:

Das in Salpetersäure gelöste Silber wird mit einer eingestellten Natriumchlorid-Lösung maÑanalytisch nach Gay-Lussac bestimmt. Siehe auch 1.6.2 [4] S. 92

Anwendungsbereich:

Silber-Feingehalte über 999,0

Zuverlässigkeit:

etwa $\pm 0,03 \%$

Fehlermöglichkeit:

Direktes Sonnenlicht bei der Titration vermeiden. Laboratoriumsluft muß frei von Salzsäuredämpfen und Ammoniumchloridnebeln sein. Temperatureinfluß durch häufige Titerstellung mit Feinsilber-Testlösungen ausschalten.

1.91.2 Die elektrometrische Bestimmung des Silbers in Silber-Legierungen, [2] S. 161

Grundlage:

Das Silber wird in salpetersaurer Lösung mit Kaliumbromid-Lösung mit elektrometrischer Endpunktanzeige maÑanalytisch bestimmt. Siehe auch 1.6.1, [2] S. 144 – 145.

Anwendungsbereich:

Für Silbergehalte von 8 – 98 % Ag

Zuverlässigkeit:

Bei Silber-Gehalten unter 50 % etwa $\pm 0,1 \%$
über 50 % etwa $\pm 0,05 \%$

1.91.3 Die gravimetrische Bestimmung des Silbers in Silber-Legierungen, [4] S. 148

Grundlage:

Aus der salpetersauren, *klaren* Lösung wird das Silber mit verdünnter Salzsäure ausgefällt und gravimetrisch als Silberchlorid bestimmt. Siehe auch 1.6.5, [4] S. 97.

Anwendungsbereich:

Für Silbergehalte von 8 – 98 % Ag, wenn neben der dokimastischen Methode ein naß-chemisches Ergebnis verlangt oder im Filtrat die Legierungselemente und Verunreinigungen bestimmt werden sollen.

Fehlermöglichkeiten:

Es gelten alle unter 1.6.5 dazu gemachten Bemerkungen!

1.91.4 Die dokimastische Bestimmung des Silbers in Silber-Legierungen, [4] S. 147 – 148

Grundlage:

Ist als bekannt vorauszusetzen.

Anwendungsbereich:

Standardverfahren für Betriebsanalysen und Schnellbestimmung des Silbergehaltes von Silber-Legierungen in Münzen und Schmuck sowie technischen Legierungen.

Zuverlässigkeit:

1 – 2

Fehlermöglichkeiten:

Zu kaltes Treiben gibt ein bleihaltiges, also zu schweres Silberkorn; zu heißes Treiben bringt Silberverluste. Eine parallellaufende synthetische Kontrollprobe gibt den sichersten Anhalt über den im Einzelfall eingetretenen Silberverlust. Gewisse Unedelmetalle wie Nickel und Mangan verschlacken nicht vollständig. Entweder es wird dann die Ansiedeprobe [4] S. 38 oder die nasse Bestimmung durchgeführt.

1.92 Die physikalischen Verfahren zur Silber-Bestimmung und Bestimmung der Edel- und Unedelmetalle

1.92.1 Das spektralanalytische Verfahren für die Analyse von Feinsilber, Rohsilber und Silber-Legierungen auf Edelmetalle und Unedelmetalle sowie sonstige Verunreinigungen

Vorbemerkung: Die Spektralanalyse ist nicht geeignet, hohe Silbergehalte über 10 bis 15 % mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen. Ihre große Stärke liegt in der schnellen Bestimmung kleiner und kleinster Gehalte an Edel- und Unedelmetallen in Feinsilber und allen vorkommenden Silber-Legierungen.

Die Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens und die Steigerung der Nachweisgrenzen durch apparative Verbesserungen zeigen Vergleiche zwischen der Arbeit von W. Köhler (1953) [5] und W. Diehl (1969) [6]. Köhler arbeitete mit einem Spektrographen-, „Qu 24“ mit Abreißbogen. Als Elektroden benutzte er Bleche, Drähte und Stäbe. Diehl arbeitete mit einem 3,4 m-Gitter-Spektrographen mit intermittierenden Wechselstrombogen. Als Elektroden wurden Lösungen, die zusammen mit Kohlepulver eingedampft und dann zu zylindrischen Preßlingen verarbeitet wurden, benutzt. In der *Tabelle 1* sind die Nachweisgrenzen für die verschiedenen Edel- und Unedelmetalle zusammengestellt.

Tabelle 1
Nachweisgrenzen von Fremdelementen bei der Silber-Analyse

Element	Köhler (1953) in ppm	Diehl (1969) in ppm
Au	1	0,3
Pd	x	2
Pt	10	0,3
B	x	2
Bi	x	0,5
Ca	1	1
Cd	5	0,2
Cr	x	1

Element	Köhler (1953) in ppm	Diehl (1969) in ppm
Co	x	5
Cu	1	0,1
Fe	5	0,1
In	x	3
Li	100	20
Mg	1	0,5
Mn	2	0,1
Ni	5	1
P	xx	8
Pb	5	0,5
Si	5	0,5
Sn	2	0,1

x wurden nicht ermittelt

xx kann mit dem „Qu 24“ nicht bestimmt werden

Über die erreichbaren Genauigkeiten gibt die *Tabelle 2* „Nachweisgrenzen von Fremdelementen bei der Gold-Analyse“ unter 2.92.1 Auskunft.

1.92.2 Die Röntgenfluoreszenz-Analyse von Silber und seinen Legierungen

Das Röntgenfluoreszenz-Verfahren für die Untersuchung von Metallen und ihren Legierungen hat in der Metallindustrie erst in den letzten 10 Jahren eine weite Verbreitung gefunden. Die Wichtigkeit dieser neuen Analysen-Methode ist an der großen Zahl der inzwischen erschienenen Veröffentlichungen abzulesen. Leider ist die Zahl der Arbeiten, die sich speziell mit der Röntgenfluoreszenz-Analyse von Edelmetallen beschäftigen, sehr klein, wie die Ausbeute nachfolgender Zitate zeigt.

1.92.3 Literaturzitate von Röntgenfluoreszenz-Analysen für Silber

- 1) J. E. Moore, G. P. Happ u. D. W. Stewart
Anal. Chem. **33** (1961) 61
Die Silber-Bestimmung in photographischen Filmen mittels Röntgenfluoreszenz-Analyse
Die Untersuchung kann direkt und unter Benutzung einer automatischen Transport-Vorrichtung an Filmstreifen vorgenommen werden. Die Standardabweichung wird mit $\pm 0,5\%$ vom Silbergehalt angegeben.
- 2) B. W. Mulligan, H. J. Caul u. a.
J. Research **68 A** (1964) 5 – 8
Die röntgenspektrometrische Analyse von edlen Dental-Legierungen
Es wird die Silber-Bestimmung neben Gold, Palladium und Platin sowie einigen Unedelmetallen als recht genaue und schnelle Methode beschrieben. 9 weitere Literatur-Hinweise in dieser Arbeit sind von Interesse.
- 3) P. A. Verchovodov
Ž. Anal. Chim. **22** (1967) 1214 – 18
Gleichzeitige RF-Analyse von Silber, Palladium, Rhodium und Ruthenium
Es wird die $K\alpha_{1/2}$ -Dublette sowie die gestreute Strahlung bei 300 und 750 XE vermessen. Angaben von Korrekturgliedern zur Eliminierung des gegenseitigen Einflusses werden gemacht.
- 4) S. D. Rasberry, H. J. Caul, A. Yezer
Spectrochim. Acta **23 B** (1968) 345 – 51
RF-Analyse von Silber-Dental-Legierungen mit Korrektur für eine α -Linien-Störung
Eine schnelle RF-Bestimmung für Silber-Amalgam-Legie-

rungen vom Typ 69 % Ag, 26 % Sn, 4 % Cu und 1 % Zn wird beschrieben. Der Variations-Koeffizient für Ag wird mit 0,4 % angegeben. 10 weitere Literatur-Referenzen machen auch die Arbeit interessant.

5) T. Fujii, A. Mizuike

Jap. Analyst **17** (1968) 713 – 22

RF-Analyse von Silber und Gold in Kupfer unter Verwendung von Anionenaustauscher-Papier und Filterpapier

Ag und Au werden aus HCl/HNO₃-Lösung mit Anionenaustauscher-Filterpapier (ϕ 18 mm, Amberlit SB-2) abgetrennt und vermessen. Wenn Ag > 100 μ g wird es als AgCl über eine Filterpapierscheibe, ϕ 18 mm, abfiltriert und Au im Filtrat mit Anionenaustauscher-Papier getrennt. Die Standard-Abweichung für Ag < 100 μ g wird mit $\pm 1 - 2 \mu$ g, für Ag von 100 – 1000 μ g mit $\pm 16 \mu$ g angegeben. 16 weitere Literatur-Zitate machen auch diese Arbeit beachtenswert.

1.92.4 Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff, Schwefel und Sauerstoff in Silber und seinen Legierungen

1.92.4.1 Die Kohlenstoff-Bestimmung

Die Kohlenstoff-Bestimmung in Silber ist völlig problemlos. In der Metall-Industrie und speziell der eisenverarbeitenden Industrie und den Eisenhütten und Stahlwerken sind schon seit einigen Jahren vollautomatische Geräte im Einsatz, die es gestatten, Kohlenstoff-Gehalte von 1 – 2 ppm durch Verbrennen im Sauerstoff-Strom mit einer Streuung von 0,5 bis 1 ppm bei sorgfältiger Eichung zu bestimmen.

Etwas aufwendiger ist die gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor, Selen, Tellur und anderen Verunreinigungen mittels Vakuum-Spektrophotometrie.

1.92.4.2 Die Schwefel-Bestimmung

Auch diese Bestimmung ist in Silber und seinen Legierungen völlig problemlos. Hier gibt es ebenfalls sehr zuverlässige Geräte, die Schwefelgehalte in der Größenordnung von 3 – 5 ppm mit einer Fehlerbreite von $\pm 0,5 - 1$ ppm zu bestimmen gestatten.

In neuerer Zeit sind Geräte im Handel, mit denen die Kohlenstoff- und Schwefel-Bestimmung gleichzeitig aus einer Einwaage durch Verbrennen im Sauerstoff-Strom ausgeführt werden können. Wobei die obengenannten Gehalte, eine sorgfältige Blindwert-Bestimmung vorausgesetzt, mit der genannten Fehlerbreite bestimmbar sind.

1.92.4.3 Die Sauerstoff-Bestimmung

Diese Bestimmung ist in Silber und seinen Legierungen ebenfalls völlig problemlos.

Geräte, die nach dem Heißextraktions-Verfahren die Bestimmung von Sauerstoff-Gehalten in Metallen sowie Eisen und Stählen bis herab zu 1 ppm gestatten, haben sich seit mehreren Jahren in den Laboratorien der genannten Industrien bewährt.

Eine noch größere Sicherheit und Genauigkeit bei der Bestimmung von Sauerstoff-Gehalten um 1 ppm bieten Geräte, die nach der Argon- bzw. Helium-Trägergas-Methode arbeiten. Hier ist es sogar möglich, aus einer Einwaage, wenn erwünscht oder notwendig, den Stickstoff-Gehalt der Probe

in der gleichen Größenordnung mit einer Streuung von $\pm 0,5$ ppm bei sorgfältiger Ermittlung des Blindwertes zu bestimmen.

1.93 Die massenspektrophotometrische Analyse von Silber und seinen Legierungen

Diese Analysetechnik hat sich in den letzten Jahren durch die Entwicklung leistungsfähiger doppelt-fokussierender Massenspektrometer mit Funken-Bogenentladung in der Metall- und Stahlanalyse neben der Spektralanalyse gut bewährt.

Sie hat gegenüber der Spektralanalyse den Vorteil, daß zur Analyse von verschiedenen Legierungen nur eine Standardprobe zur Eichung des Gerätes notwendig ist, während die Spektralanalyse für jede Legierungstyp 3 – 5 verschiedene Proben des gleichen Typs mit abgestuften Gehalten benötigt.

Stark abweichende Gehalte des einen oder anderen Legierungspartners können zu mehr oder minder starken Beeinflussungen der Eich-Parameter führen.

Bei der Massen-Spektrophotometrie liegen diese Bedingungen wesentlich günstiger. Die Eichkurven für die verschiedenen Elemente sind über mehrere Potenzen geradlinig, so daß man mit einer Standardprobe des zur Untersuchung gelangten Legierungstyps auskommt. Die Eichprobe kann auch zur Bestimmung völlig anders zusammengesetzter Proben dienen.

Wir hoffen, im nächsten Jahr ein doppelt-fokussierendes Massenspektrometer der Fa. Varian-MAT für die Bestimmung, insbesondere von Spurenelementen aber auch von hohen Gehalten in reinsten Metallen bzw. verschiedenen Metall-Legierungen und Stählen, einsetzen zu können.

Es besteht dann die Möglichkeit, Vergleichsanalysen zwischen einem ARL-Quantometer und dem genannten Massenspektrometer durchzuführen und die Leistungsfähigkeit sowie die erzielbare Genauigkeit beider Geräte bei der Bestimmung von Spuren (im ppm- und ppb-Bereich) und bei der Bestimmung von Gehalten im 50 – 75 %-Bereich zu ermitteln und statistisch auszuwerten.

Wenn geeignetes Probematerial verschiedener reiner Edelmetalle und Edelmetall-Legierungen vorhanden ist, könnte ohne Schwierigkeiten die Untersuchung auch auf diese ausgedehnt werden und somit zur Klärung vorhandener Probleme bei der Edelmetall-Analyse beitragen helfen.

1-C Literaturzitate von photometrischen Silber-Bestimmungen

Aus 150 verschiedenen Zitaten (aus der Zeit von 1905 bis 1969) sind nachfolgende Angaben für diese Studie ausgewählt worden:

1-C-1 In Erzen

- 1) A. Ringbom u. E. Linko
Anal. chim. Acta **9** (1953) 80 – 85
Kolorimetrische Ag-Bestimmung mit p-Dimethylaminobenzylidinderhodanin
Ag-Komplex in neutraler Lösung gefällt und dieser in KCN gelöst. Störungen durch Schwermetalle mit Komplexon beseitigt. Empfindlichkeit $> 70 \mu\text{g Ag}/50 \text{ ml}$.

- 2) M. Struszynski, T. Nowicka u. a.
Przem. Chem. **32** (1953) 574 – 78
Photometrische Ag-Bestimmung mit Pararin (gleiches Reagenz wie bei 1)
- 3) J. Michal u. E. Pavlikova
Z. anal. Chem. **160** (1958) 277 – 79
Indirekte kolorimetrische Ag-Bestimmung
Der intensiv gelbbraune Cu-Tetraäthylthiuramidsulfid-Komplex wird durch Ag entfärbt.
- 4) W. Kemula, K. Brajter u. a.
Chem. anal. (Warsaw) **5** (1960) 225 – 228
Nephelometrische Ag-Bestimmung
In HNO_3 gelöste mit H_2SO_4 abgerauchte Erzprobe wird über eine mit HCl vorbehandelte Wofatit 150-L-Säule geschickt. Ag mit NH_4OH eluiert und nach dem Versetzen mit HNO_3 und 0,001 n HCl nephelometrisch bestimmt.
- 5) E. J. Bounsall u. W. A. E. McBryde
Can. J. Chem. **38** (1960) 1488 – 1494
Kolorimetrische Ag-Bestimmung mit Dithizon
Lösung der Galeniterze wird nach Vortrennung mit Dithizon von Cu und Hg befreit und anschließend der Ag-Dithizon-Komplex gemessen.
- 6) N. Bukhsh u. A. Khattak
Pakistan J. Sci. ind. Res. **5** (1963) 86 – 90
Kolorimetrische Ag-Bestimmung mit „Pararin“
a) Bestimmung direkt in salpetersaurer Lösung mit dem Reagenz.
b) Fällung des Ag-Komplexes und Lösen in KCN, Messung des befreiten Farbstoffes
- 7) N. Bukhsh u. A. Khattak
Pakistan J. Biol. Agr. Sci. **6** (1963) 37 – 44
Kolorimetrische Ag-Bestimmung mit „Pararin“ (gleiche Angaben wie unter 6)
- 8) V. Patrovsky
Chem. Listy **57** (1963) 268 – 70
Indirekte kolorimetrische Ag-Bestimmung
Methode beruht auf der Reaktion zwischen Ag^+ und Cu(II)-Mercupral. Es werden 0,001 bis 0,2 % Ag bestimmt.
- 9) K. M. S. Bhattathiripad u. R. G. Joshi
Z. anal. Chem. **242** (1968) 247 – 48
Photometrische Ag-Bestimmung durch Extraktion des Ag-p-Dimethylaminobenzylidinderhodanin-Komplex mit CCl_4
Bei 450 nm 0,05 – 6,0 $\mu\text{g Ag}/\text{ml}$ bestimmbar.

1-C-2 In Blisterkupfer

- 1) I. Okumura u. M. Degusi
Jap. Analyst **18** (1969) 651 – 53
Eine Methode zur spektrophotometrischen Ag-Bestimmung in Blisterkupfer
Ag wird durch Fällung mit Tetraphenylboron vom Kupfer und den Begleitelementen getrennt und anschließend als Assoziationskomplex zwischen o-Phenanthrolin und Brompyrogallol photometrisch bestimmt. Die Einmeßkurve reicht von 1 – 10 $\mu\text{g Ag}/10 \text{ ml}$ und zeigt bei 635 nm eine gute Empfindlichkeit. Vergleiche zwischen der photometrischen und dokimastischen Methode für Gehalte zwischen 170 – 1260 g Ag/t zeigten sehr gute Übereinstimmung.

1-C-3 In Edelmetallen

- 1) M. Miyamoto
Jap. Analyst **9** (1960) 869 – 873
Photometrische Ag-Bestimmung mit Dithizon in Gold
Nach Extraktion des AuCl_3 mit Essigsäureäthylester und Reduktion mit Hydroxylamin wird das Ag mit Dithizon extrahiert und gemessen. Bestimmungsgrenze bei 1 g Einwaage 0,5 ppm.
- 2) T. Imai
Jap. Analyst **15** (1966) 109 – 113
Photometrische Ag-Bestimmung mit Dithizon in Palladium
Ag wird nach Extraktion des Ag-Dithizon-Komplexes mit C_6H_6 bei 470 nm bestimmt.

1-C-4 In photographischen Emulsionen

- 1) A. Hulanicki
Przem. Chem. **11** (1955) 149
Kolorimetrische Ag-Bestimmung durch Messung des mit Gelatine stabilisierten, kolloidalen Ag_2S

1-C-5 Weitere, für die photometrische Silber-Bestimmung bemerkenswerte und interessante Zitate

- 1) J. Michal u. J. Zyka
Chem. Listy **51** (1957) 56 – 62
Tetraäthylthiuramidsulfid (Disulfiram) als Reagenz zur photometrischen Ag-Bestimmung
Der gelbbraune, intensiv gefärbte Cu(II) -Disulfiram-Komplex wird durch Ag^+ entfärbt. Eine indirekte Ag-Bestimmung, die nur durch Hg beeinflusst wird, ist möglich.
- 2) J. Xavier u. P. Ray
J. Indian Chem. Soc. **35** (1958) 432 – 444
Rubeanwasserstoff und seine Derivate als kolorimetrische Reagenzien von Ag, Pd, Ru, Co und Ni
Co, Ni und Pd werden mit Rubeanwasserstoffsäure in alkoholischer Pyridinlösung, Ag in wäßriger Lösung bei pH 4 – 4,6 bestimmt. Die gegenseitige Störung der Elemente wird durch Maskierung mit AeDTA, KCN oder Thioharnstoff ausgeschaltet.
- 3) H. Hartkamp
Z. anal. Chem. **184** (1961) 98 – 107
Photometrische Ag-Bestimmung
 Ag^+ kann nur in Gegenwart von Pyridin-2,6-dicarbonsäure durch Oxydation mit Peroxidisulfat in den Bis(pyridin-2,6-dicarboxylato)- Ag(II) -chelate überführt werden. Die olivgrüne Lösung des Chelates wird zur photometrischen Bestimmung kleiner und mittlerer Ag-Konzentration benutzt. Hg, Pb, Zn, Cd, Cu, Bi und Tl stören nicht.
- 4) R. Dagnall u. T. S. West
Talanta **8** (1961) 711 – 19
Spektrophotometrische Bestimmung von Spuren Ag
 Ag^+ bildet in wäßriger Lösung bei pH 7 – 7,5 mit Pyrogallolrot einen Komplex, der bei 390 nm gemessen wird. Störende Kationen werden durch AeDTA maskiert.
- 5) R. Dagnall u. T. S. West
Talanta **11** (1964) 1533 – 41
Eine spezifische und empfindliche Farbreaktion für Ag
0,02 – 0,20 ppm Ag werden in wäßriger Lösung mit

Brompyrogallolrot und 1,10-Phenanthrolin bei 635 nm bestimmt.

- 6) C. Wheeler, J. Andrejack u. a.
Anal. Chim. Acta **44** (1969) 239 – 45
2,3-Naphtotriazol als gravimetrisches, spektrophotometrisches und fluorimetrisches Reagenz zur Ag-Bestimmung
Mit dem Reagenz können gravimetrisch 5 – 100 mg Ag, photometrisch 1 – 30 μg Ag/ml schnell und ohne Störungen durch Halogene u. a. Kationen, fluorimetrisch 0,025 – 0,1 μg Ag/ml bestimmt werden.
Bei der fluorimetrischen Bestimmung sind jedoch Störungen durch einige An- und Kationen möglich.

1-D Literaturzitate von atomabsorptions-spektrophotometrischen Silber-Bestimmungen

1-D-1 In Erzen und Konzentraten

- 1) B. S. Rawling, M. C. Greaves u. a.
Nature **188** (1960) 137 – 38
Ag-Bestimmung durch Atomabsorptions-Spektroskopie in PbS-Erzkonzentraten
Es wird eine Methode beschrieben, die in PbS-Erzkonzentraten in $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ -saurer Lösung eine direkte Bestimmung des Ag durch AAS möglich macht.
- 2) B. Rawling, M. Amos u. a.
Trans. Inst. of Min. and Met. **71** (1961-62) 15 – 26
Ag-Bestimmung in PbS-Erzkonzentraten durch AAS
Es wird eine erprobte Methode beschrieben. Der Störeinfluß der verschiedenen Anionen und auch Kationen in Konzentrationen, die größer sind als sie in den PbS-Erzkonzentraten vorkommen können, wird überprüft. Es wird keine Beeinflussung festgestellt. Vergleiche zwischen der dokimastischen Methode und der AAS werden angestellt, letztere ist genauer. Die Reproduzierbarkeit ist $100\% \pm 1 - 2\%$ (19 Lit.-Hinweise).
- 3) M. C. Greaves
Nature **199** (1963) 552 – 53
Bestimmung von Ag und Au in Lösungen durch Atomabsorptions-Spektroskopie
Es werden Arbeitsvorschriften für die Ag- und Au-Bestimmung beschrieben. Die Ag-Bestimmung in PbS-Erzkonzentraten wird in Gegenwart von Diäthyltriämin durchgeführt (5 Lit.-Hinweise).
- 4) W. L. Ginsburg, D. M. Liwshitz u. a.
J. analyt. Chem. (UdSSR) **19** (1964) 1089 – 93
Ag-Bestimmung durch AAS (neben Au, Pd, Pt und Rh)
Die Bestimmung wird in Gegenwart großer Mengen Cu, Pb und Zn durch AAS ausgeführt (keine weiteren Angaben im Ref.).
- 5) A. G. Coedo u. J. I. J. Seco
Rev. Metallurg. (Madrid) **1** (1965) 158 – 61
Ag-Bestimmung in Mineralien mit AAS
1 – 10 ppm Ag werden bei 328,1 und 338,3 nm durch AAS bestimmt (keine weiteren Angaben im Ref.).
- 6) F. M. Tindall
Atomic Abs. Newslett. **4** (1965) 339 – 40
Ag- und Au-Bestimmung durch AAS
Ag-Bestimmung durch AAS in verschiedenen Cu-Erzkonzentraten im Vergleich mit dokimastischen Bestimmung

gen wurden durchgeführt. Die Werte mit AAS zeigten bessere Übereinstimmung und geringere Fehlerbreite (Originalarbeit vorhanden).

- 7) C. Huffman, J. D. Mensik u. a.
Geol. Survey Res. (1966) B 189 – 191
Ag-Bestimmung in mineralischen Gesteinen durch AAS
Es wird eine schnelle und genaue Ag-Bestimmung durch AAS beschrieben. Probe wird in HNO_3 gelöst, zentrifugiert und in der dekantierten Lösung Ag direkt von 1 – 9000 ppm (0,03 – 250 oz troy/t) ohne Störungen durch hohe Konzentrationen an Begleitelementen mit AAS bei 328,4 nm bestimmt. Vergleiche zwischen dokimastischen Bestimmungen, AAS und geologischen kolorimetrischen Feld-Testen wurden durchgeführt. Die beiden letztgenannten Methoden zeigten gute Übereinstimmung. Die dokimastischen Werte hatten eine größere Streubreite der Ergebnisse (Originalarbeit vorhanden).
- 8) I. Rubeška, Z. Šulcek u. a.
Anal. chim. Acta **37** (1967) 27 – 32
Ag-Bestimmung in sulfidischen Mineralien durch AAS
Die sulfidische Mineralprobe wird in $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ zerstört, anschließend mit Weinsäure versetzt, um ein Ausfallen von Antimonsäure zu verhindern und dann die Ag-Bestimmung mit AAS durchgeführt (18 Lit.-Hinweise).
- 9) D. J. Gracia
Inform. de Quim. Analyt. **23** (1969) 132 – 138
(in spanisch)
Ag-Bestimmung in Erzen durch AAS
Es wird über eine umfangreiche Studie und über Vergleichsanalysen zwischen dokimastischen, kolorimetrischen Methoden und AAS berichtet. Die AAS-Methode ist brauchbar für alle Erzsorten, Schlacken, Steine und Metalle. Sie ist genauer als die dokimastische Methode. Frei von Störungen durch große Mengen Begleitelemente. Statistisch genau, schnell und sehr gut reproduzierbar. 0 – 10 000 g/mt sind bestimmbar bei einer Standardabweichung von $\pm 5,3$ g/mt und einem relativen Fehler von $\pm 0,333$ %.

1-D-2 In Pyrit-Abbränden und Kupfereisensteinen

- 1) H. Spitzer u. G. Tesik
Z. anal. Chem. **232** (1967) 40 – 47
Bestimmung von Ag und Au in Schwefelkiesabbränden und ähnlichen Produkten durch AAS
Die Ag-Bestimmung wird direkt in 7 n salzsaure Lösung durchgeführt, aus der vorher Eisen durch eine Methylisobutylketon-Extraktion entfernt wurde.
Siehe auch die Arbeit:
- 2) G. Heinrich u. H. Spitzer
Z. anal. Chem. **226** (1967) 124 – 27
Ag-Bestimmung in Kupfereisensteinen durch AAS
Es wird die gleiche Arbeitsweise benutzt, wie unter 1) angegeben (5 Lit.-Hinweise).

1-D-3 In Kupferkonzentraten, Blisterkupfer und Anodenkupfer

- 1) N. McN. Galloway
Analyst **83** (1958) 373 – 374
Flammenphotometrische Ag-Bestimmung in Blisterkupfer
Gefälltes AgCl wird in NH_4OH gelöst und bei 338,3 nm flammenphotometrisch bestimmt. Nur Betriebsmethode!

- 2) E. Goodwin
Atom. Absorpt. Newslett. **9** (1970) 95 – 06
Ag-Bestimmung in Kupferkonzentraten und Kupfer-Anoden durch AAS
Es wird eine genaue Ag-Bestimmung in Cu-Konzentraten und Anoden-Kupfer durch AAS beschrieben. Gleichzeitig werden Vergleiche mit der dokimastischen Methode angestellt. Für Cu-Konzentrate werden Gehalte zwischen 1,4 bis 37,80 opt (ounce/t), für Cu-Anoden-Gehalte zwischen 41,20 bis 73,60 opt bestimmt. Die Werte der AAS liegen in den meisten Fällen über denen der Dokimasie. Dies ist durch die immer vorhandenen Treiberluste zu erklären. Die Reproduzierbarkeit ist besser als ± 5 opt. Es wird auf die Arbeiten von L. R. P. Butler, Atomabsorpt. Newslett. **5** (1966) und H. L. Kahn, ibd. **6** (1967) 51 Bezug genommen.

1-D-4 In Edelmetallen

- 1) R. Lockyer u. G. E. Hames
Analyst **84** (1959) 385 – 387
Die quantitative Bestimmung einiger Edelmetalle durch AAS
Es wird die Ag-Bestimmung neben Gold, Palladium, Platin und Rhodium durchgeführt.
- 2) A. C. Menzies
Anal. Chem. **32** (1960) 898
Eine Studie über die Bestimmung von Ag, Au, Pd, Pt und Rh durch AAS
- 3) V. C. O. Schuler, A. V. Jansen u. a.
J. S. African Inst. Mining Met. **62** (1962) 807
Die Entwicklung von AAS-Methoden zur Ag-Bestimmung (+ Cu, Pb, Zn, Fe) in hochreinem Gold
- 4) A. Strasheim, L. Butler u. a.
I. S. A. Inst. Min. et Met. **62** (1962) 796 – 808
Die Bestimmung verschiedener Verunreinigungen in Au durch AAS
Ag-Bestimmung neben Cu, Fe in Gold-Lösungen wird ausführlich durch AAS untersucht (15 Lit.-Zitate).
- 5) A. Strasheim u. G. J. Wessels
Appl. Spectry. **17** (1963) 65 – 70
Die Bestimmung einiger Edelmetalle durch AAS
- 6) L. G. Hickey
Anal. chim. Acta **41** (1968) 546 – 548
Die Ag-Bestimmung in Silberbarren durch AAS
Die Ag-Bestimmung im Konzentrationsbereich von 10 bis 35 ppm wird beschrieben.

1-D-5 In Metallen und Legierungen

- 1) B. M. Gatehouse u. A. Walsh
Spectrochim. Acta **16** (1960) 602
Ag-Bestimmung in metallischen Proben durch AAS
- 2) L. Wilson
Anal. Chim. Acta **30** (1964) 377
Ag-Bestimmung in Al-Legierungen durch AAS
- 3) V. L. Ginzburg, D. M. Livschits u. a.
Zh. Analit. Khim. **19** (1964) 1089
Ag-Bestimmung (+ Au, Pd, Pt, Rh) in NE-Metallen durch AAS

Die Ag-Bestimmung in Cu-Legierung kann mit einer Empfindlichkeit von $0,15 \times 10^{-4} \%$ durchgeführt werden (8 Lit.-Hinweise).

- 4) J. Stupar
Mikrochim. Acta **4 - 5** (1966) 722
Ag-Bestimmung durch AAS in Uran, Wasser und Bodenproben
- 5) J. I. Dinnin u. A. W. Helz
Anal. Chem. **39** (1967) 1489
Eine demontierbare heiße Hohlkathodenlampe für AFS zur Ag-Bestimmung in Metallen
- 6) Anonym
Sth. Anal. Ltd. Anal. Appl. Adv. Ser. Nr. **245 A** (1968) 1
Ag-Bestimmung in Cd-Legierungen durch AAS.
- 7) M. J. Cole
Techtron Mitt. März (1968)
Ag-Bestimmung in Ag-Cd-Legierungen durch AAS
Es werden Ag-Gehalte zwischen 90 – 95 % bestimmt. Die Genauigkeit reicht für innerbetriebliche Kontrollzwecke aus.
- 8) T. S. West u. X. K. Williams
Anal. Chem. **40** (1968) 335 – 339
Ag-Bestimmung in verschiedenen Legierungen durch Atomfluoreszenz-Spektrophotometrie (AFS)
Es wird in einer Studie mit dieser verhältnismäßig neuen Arbeitstechnik über die Ag-Bestimmung durch AFS berichtet. Ag kann leicht in der Größenordnung von 0,01 bis 10 ppm in wässriger Lösung bestimmt werden. Durch Extraktion als Di-n-Butylammonium-Ag-salicylat kann die Bestimmungsgrenze auf 0,5 ng Ag/ml (5×10^{-4} ppm) durch Messung bei 328,07 nm gesenkt werden. Keine Störung durch den 1000fachen Überschuss von Fremdelementen. Elemente, die stabile Oxide bilden können, z. B. Al, verringern die Empfindlichkeit. Eine oxydierende Luft-Propan-Flamme ist die beste Brenngas-Kombination für AAS und AFS zur Ag-Bestimmung (14 Lit.-Zitate werden aufgeführt).
- 9) E. Goodwin
Atom. Abs. Newsl. **9** (1970) 95
Ag-Bestimmung in Cu-Anoden durch AAS
Es werden Ag-Gehalte zwischen 41,20 bis 73,60 ounce/t mit ± 5 opt Fehler bestimmt und Vergleiche zwischen den dokimastisch ermittelten Werten angestellt, letztere liegen wegen Treibverlusten in den meisten Fällen deutlich niedriger.

1-D-6 In galvanischen Bädern und photographischen Materialien

- 1) N. Kunimine u. H. Kawada
Jap. Analyst **16** (1967) 3 u. 185 – 89
Ag-Bestimmung in photographischen Materialien durch AAS
Ag wird mit KCN-Lösung extrahiert und mit einer C_2H_2 -Luft-Flamme bei 328,0 nm durch AAS bestimmt.
- 2) N. Kunimine u. H. Kawada
Bunseki Kagaku **16** (1967) 189
Ag-Bestimmung durch AAS in photographischen Materialien durch AAS

1-D-7 In Wasser und Abwasser

- 1) M. C. Greaves
Nature **199** (1963) 552
Ag-Bestimmung in wässrigen Lösungen durch AAS
Die Ag-Bestimmung durch AAS in stark salzsaurer Lösung greift das Brennersystem stark an. Die Zugabe von Alkyl-Polyaminen verhindert die Korrosion und hält gleichzeitig anwesendes Pb in Lösung. Mit einer Leuchtgas-Luft-Flamme wird bei 238,1 nm eine Nachweisgrenze von 0,05 ppm Ag erzielt (5 Lit.-Zitate).
- 2) J. Stupar
Mikrochim. Acta **4 - 5** (1966) 722
Ag-Bestimmung in Wasser durch AAS
- 3) F. K. West, P. W. West u. a.
Environ. Sci. Technol. **1** (1967) 717
Stabilisierung und Bestimmung von Ag-Spuren in Wasser durch AAS
- 4) T. S. West u. X. K. Williams
Anal. Chem. **40** (1968) 335 – 339
Ag-Bestimmung durch AFS mittels hochintensiver Hohlkathoden-Lampe in Wasser
Ag-Bestimmung in wässriger Lösung im Konzentrationsbereich von 0,01 – 10 ppm mit einer Luft-Propan- oder Luft-Acetylen-Flamme möglich (15 Lit.-Zitate).
- 5) T. T. Chao, M. J. Fishman u. a.
Anal. Chim. Acta **47** (1969) 189 – 195
Bestimmung von Ag-Spuren in Wasser durch Anionenaustausch und AAS
Eine genaue Bestimmung von 0,1 – 1 μg Ag/l Wasser durch AAS wird beschrieben. Ag-Spuren werden an einer Anionenaustauscher-Säule gebunden, Ag mit acetonhaltiger, wässriger HNO_3 eluiert, anschließend als Ag-APDC-Komplex mit MIBK extrahiert und bei 320,1 nm mit Luft- C_2H_2 -Flamme durch AAS bestimmt. Für Ag-Gehalte von 1 – 10 $\mu\text{g}/\text{l}$ ist eine MIBK-Extraktion nicht notwendig. Fe, Zn, Cu und Pb mit Gehalten von 10; 5 und 2,5 mg/l stören nicht (11 Lit.-Zitate).

1-D-8 Allgemeine Arbeiten über Silber-Bestimmungen mit der Atomabsorptions-Spektrometrie

- 1) R. Belcher, R. M. Dagnall u. a.
Talanta **11** (1964) 1257
Eine Überprüfung der Ag-Bestimmung durch AAS
- 2) H. Khalifa, L. Erdey u. a.
Acta Chim. Acad. Sci. Mong. **41** (1964) 187
Die Genauigkeit von Ag-Bestimmung durch AAS
- 3) B. Belchev, St. Beleva u. a.
Rudodobiv. Met. **18** (1964)
Der Gebrauch von einer Wasserstoff-Lampe bei der Ag-Bestimmung durch AAS

1-E Eigene Erfahrungen bei der Silber-Bestimmung in Kupfersteinen durch die Atomabsorptions-Spektrophotometrie

Anlässlich verschiedener Schiedsanalysen von Silber- und Gold-Bestimmungen in Kupfersteinen (Cu-Matten) wurden Versuche angestellt, diese Bestimmungen durch AAS zu lösen. Das Silber wurde aus 8 verschiedenen Einwaagen zu

1,5 g mit 50 ml konzentrierter Salpeter-Salzsäure (3 : 1) über Nacht digeriert und mit 15 ml Schwefelsäure (D= 1,84) eingeraucht. Rückstand nach dem Aufnehmen mit Wasser abfiltriert und nach dem Veraschen mit Fluß-, Salpeter- und Schwefelsäure aufgeschlossen, eingeraucht und mit dem Hauptfiltrat vereinigt. Die Lösung auf 100,00 ml mit Wasser aufgefüllt und damit bei 328,1 nm mit Luft-Acetylen als Brenngasgemisch die AAS-Bestimmung durchgeführt. Wir erhielten aus den 8 Einzelwerten einen Mittelwert von 648,4 ppm Ag bei einer Standard-Abweichung von 16,1 ppm

und einem relativen Fehler von $\pm 2,5 \%$. Die mit dem AAS von der BAM gefundenen Werte lagen etwas über denen, die nach der dokimastischen Methode gefunden wurden. Genaue Werte sind uns leider nicht bekannt.

Zur Ermittlung der Fehlerbreite beider Methoden sollen an ähnlichen Proben eine Gemeinschafts-Untersuchung im Arbeitsausschuß „Kupfer“ der GDMB in nächster Zeit durchgeführt werden. Es wird dann zu gegebener Zeit in der Zeitschrift „Erz-Metall“ darüber berichtet.

2. Die Gold-Bestimmungen

2.1 In Kupfererzen, kupferhaltigen Nickel- und Kobalterzen, [2] S. 138 – 139, [4] S. 134 – 135 sowie in siliciumreichen, kupferhaltigen Erzen, [2] S. 140

von 2 bis 10 g/t etwa ± 10 bis 2,5 %
von 10 bis 100 g/t etwa $\pm 2,5$ bis 0,5 %

2.1.1 Die dokimastische Bestimmung des Goldes

Grundlage:

Für alle unter 2.1 bis 2.90 beschriebenen Methoden gelten die Angaben unter 1.1 bis 1.90

Anwendungsbereich:

Goldgehalte über 0,5 g/t

Zuverlässigkeit:

Bei Goldgehalten von 0,5 bis 2 g/t etwa ± 20 %
von 2 bis 10 g/t etwa ± 10 bis 2,5 %
von 10 bis 100 g/t etwa $\pm 2,5$ bis 0,5 %

Dauer:

4 – 8 Std.

2.2 In Kupfererzkonzentraten, [2] S. 140, [4] S. 134 – 135

2.2.1 Die Bestimmung des Goldes nach dem Tontiegelverfahren

Anwendungsbereich:

Goldgehalte unter 500 g/t

Zuverlässigkeit:

wie unter 2.1.1

Dauer:

4 – 8 Std.

2.2.2 Die Bestimmung des Goldes nach dem Eisentiegelverfahren, [2] S. 140 – 141

Anwendungsbereich:

Goldgehalte über 500 g/t

Zuverlässigkeit:

wie unter 2.1.1

Dauer:

4 – 8 Std.

2.3 In Bleierzen und Bleierzkonzentraten, Wismuterzen, wismuthaltigen Kupfererzen und Konzentraten, [2] S. 141 – 142, [4] S. 136

2.3.1 Die Bestimmung des Goldes nach dem Eisentiegelverfahren

Anwendungsbereich:

Goldgehalte über 0,5 g/t

Zuverlässigkeit:

Bei Goldgehalten von 0,5 bis 2 g/t etwa ± 20 %

Dauer:

4 – 8 Std.

2.4 In Antimonerzen und Arsenkies, [2] S. 143 – 144, [4] S. 137 – 138

2.4.1 Die Bestimmung des Goldes bei Abwesenheit von Platinmetallen

Grundlage:

Naß-trockenes Verfahren, siehe 1.4.1

Anwendungsbereich:

Goldgehalt über 1 g/t

Zuverlässigkeit:

Bei Goldgehalten von 1 bis 10 g/t etwa ± 10 bis 5 %
von 10 bis 20 g/t etwa ± 5 bis 2 %
von 20 bis 50 g/t etwa ± 2 bis 1 %
von 50 bis 100 g/t etwa ± 1 bis 0,5 %

Dauer:

etwa 12 – 14 Std.

2.5 In Zinkerzen und Zinkerzkonzentraten, [2] S. 144, [4] S. 136 – 137

Die Bestimmung erfolgt nach den in 1.1.1 bzw. 2.1.1, [2] S. 138 beschriebenen Verfahren mit den gleichen Zuverlässigkeiten.

2–A Bemerkungen zu den dokimastischen Verfahren, [4] S. 89 – 91

Es gelten die unter 1–A gemachten Angaben und dies um so mehr, da der Goldgehalt oft nur ein Bruchteil des Silbergehaltes beträgt.

2–B Störeinflüsse und Fehlerquellen der dokimastischen Edelmetall-Bestimmungen

Auch hier gilt im verstärkten Maße das unter 1–B geschilderte. Leider lassen sich die Fehlerbreiten der dokimastischen Verfahren nicht durch Modellsubstanzen oder Standard-Referenz-Materialien genau ermitteln, weil die Erze und Konzentrate stets verschieden sind bzw. Standard-Referenz-Materialien z. Z. für diese Untersuchungen kaum oder nur in geringer Zahl zur Verfügung stehen.

Deutsche Hüttenwerke benutzen zur Kontrolle ihrer dokimastischen Laboratorien Erz- und Konzentratproben aus ihrem Aufbereitungsprogramm, die vielfach von verschiedenen Probierern – wenn die Möglichkeit besteht – auch noch mit naßchemischen und physikalischen Methoden auf ihren Edelmetallgehalt in eigenen Laboratorien oder im

Austausch mit einem befreundeten Werk untersucht wurden.

Die Verringerung der Fehlergrenze setzt zusätzlich voraus, daß von der ofentechnischen Seite alle Bedingungen, insbesondere der „Kupellenzug“ und das verwendete Material der Ansiedescherven, Tontiegel und Kupellen möglichst gleichbleiben. Bei der chemischen Scheidung müssen die verwendeten Säuren sehr rein, z. B. die Salpetersäure völlig chloridfrei sein. Der Bestimmung der Blindwerte bei all diesen Prozessen muß bei der Bestimmung der kleinsten Gehalte besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden.

2.6 In Rohsilber, Blicksilber, Brandsilber, Güldischsilber, [2] S. 145, In Feinsilber und Silber-Legierungen, [4] S. 146

2.6.1 Die dokimastische Bestimmung des Goldes

Grundlage:

Das Gold wird im salpetersäureunlöslichen Rückstand der maßanalytischen Silber-Bestimmung dokimastisch nach [2] S. 145 bestimmt.

Anwendungsbereich:

Goldgehalte über 0,1 g/kg

Zuverlässigkeit:

Bei Goldgehalten von 0,1 bis 1 g/kg etwa $\pm 3\%$
von 1 bis 5 g/kg etwa $\pm 1\%$

Dauer:

4 – 5 Std.

2.7 In Blisterkupfer, Anodenkupfer, Schwarzkupfer, Zementkupfer, Kupferstein, Kupferbleistein und Kupfernickelstein, [2] S. 145 – 146, [4] S. 144

Die Bestimmung erfolgt nach dem unter 1.4.1 bzw. 2.2.1 beschriebenen Verfahren.

Bei Zementkupfer, Kupferstein etc. durch das naß-trockene Verfahren. Die Verarbeitung und Gold-Bestimmung erfolgt auf dokimastischem Wege nach 1.4.1 bzw. 2.4.1.

Dauer:

etwa 24 Std.

2.8 In Werkblei, [2] S. 146 u. S. 139

2.8.1 Die dokimastische Bestimmung des Goldes

Anwendungsbereich:

Goldgehalte über 0,5 g/t

Zuverlässigkeit:

siehe unter 2.3.1

Dauer:

3 – 4 Std.

2.9 In Speisen, [2] S. 147, [4] S. 141 – 143, In metallischen Abfällen der Edelmetall-Industrie (Scheidgut), [2] S. 151, [4] S. 180 – 184

2.9.1 Die dokimastische Bestimmung des Goldes

Anwendungsbereich:

Goldgehalte über 1 g/t

Zuverlässigkeit:

Bei Goldgehalten von 1 bis 10 g/t etwa ± 10 bis 5 %
von 10 bis 20 g/t etwa ± 5 bis 2 %
von 20 bis 50 g/t etwa ± 2 bis 1 %
von 50 bis 100 g/t etwa ± 1 bis 0,5 %

Dauer:

etwa 5 Std.

Siehe auch 2.3.1 [2] S. 141 – 142

2.90 In Schlämmen von der Kupferelektrolyse und der Kupfersulfat-Gewinnung, [2] S. 148, In Edelmetallgekrätze, [2] S. 151, [4] S. 184

2.90.1 Die dokimastische Bestimmung des Goldes

Anwendungsbereich:

Goldgehalte über 0,5 g/t

Zuverlässigkeit:

Bei Goldgehalten von 0,5 bis 100 g/t etwa ± 10 bis 0,5 %

Dauer:

5 – 8 Std.

2.91 In Feingold und Gold-Legierungen, [2] S. 154 – 155, [4] S. 151 – 152, 153 – 158

2.91.1 Die dokimastische Bestimmung des Goldes in Feingold

Grundlage:

Das Gold wird mit Silber legiert (quartiert), durch Scheiden mit Salpetersäure wieder abgetrennt und als Metall gewogen.

Anwendungsbereich:

Für Gold-Feingehalte über 999,0

Zuverlässigkeit:

etwa $\pm 0,01\%$

Dauer:

6 Feingoldproben mit Kontrollprobe 4 – 5 Std.

Fehlermöglichkeiten:

Das Einhalten der Temperatur beim Treiben und die rechtzeitige Beendigung des Treibens nach dem Abblicken sind für ein einwandfreies Ergebnis unbedingt erforderlich.

Eine mitgeführte Standardprobe aus Feingold, 999,9 und etwa eingetretene Gewichtsveränderungen der Auswaage gegenüber der Einwaage ist auf das Ergebnis der Analysenproben anzurechnen.

Diese Goldbestimmung setzt für den Probierer lange Erfahrungen voraus.

2.91.2 Die Bestimmung des Goldes auf trockenem Wege

Vorbemerkungen:

Goldlegierungen, die frei von Silber sind, werden vorzugsweise naßchemisch untersucht; für silberhaltige Goldlegierungen ohne und mit Unedelmetall-Zusätzen ist der trockene Analysengang der bequemere und schnellere Weg.

Grundlage:

Ist bekannt.

Anwendungsbereich:

Die dokimastische Gold-Bestimmung ist das Standardverfahren für Betriebsanalysen und schnelle Kontrollbestimmungen der Goldgehalte in (platin-metallfreien) Dental-, Schmuck- und Münzgold aller Karat-Gehalte sowie in Abfällen gleichartiger Zusammensetzung.

Zuverlässigkeit:

etwa $\pm 0,02\%$

Dauer:

je nach Legierung mit Kontrollprobe etwa 5 – 8 Std.

Fehlermöglichkeiten:

Es gelten ohne Einschränkung die unter 2.91.1 gemachten Bemerkungen. Bei Anwesenheit von Eisen, Nickel, Mangan oder Zinn wird mittels Ansiedeprobe aufgeschlossen und der Bleiregulus dann weiterverarbeitet. Gold-Legierungen, die Platin oder Palladium enthalten, können dokimastisch analysiert werden, müssen aber beim Scheiden besonders behandelt werden ([4] S. 155). Solche mit Gehalten an Rhodium, Iridium, Ruthenium und Osmium müssen nach der naßchemischen Methode ([4] S. 158 – 158) untersucht werden.

Diese Abtrenntechnik für die verschiedenen Pt-Metalle setzt eine besondere Erfahrung voraus.

2.92 Die physikalischen Verfahren zur Gold-Bestimmung

2.92.1 Das spektralanalytische Verfahren für die Analyse von Feingold und Gold-Legierungen auf Edelmetalle und Unedelmetalle sowie sonstige Verunreinigungen

Vorbemerkung:

Die Spektralanalyse ist nicht geeignet, hohe Goldgehalte über 10 bis 15 % mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen. Ihre große Stärke liegt in der schnellen Bestimmung kleiner und kleinster Gehalte an Edel- und Unedelmetallen in Feingold und Gold-Legierungen.

Hier dürfte die Lage ähnlich wie bei spektralanalytischen Analysen von Silber und seinen Legierungen sein. Leider finden sich in der unter 1.92.1 zitierten Arbeit von W. Köhler [5] keine Angaben über die mit seinem Gerät und seiner 13 Jahre älteren Arbeitstechnik erzielten Nachweisgrenzen in Gold und seinen Legierungen.

Interessant sind für die heutige Zeit daher die Ergebnisse und Standard-Abweichungen, die W. Diehl [6] erzielte und die in nachfolgender *Tabelle 2* zusammengestellt sind.

Tabelle 2

Nachweisgrenzen von Fremdelementen bei der Gold-Analyse

Element	Diehl (1969) in ppm	Standard-Abweichung in %
Ag	0,1	± 30
Pd	0,1	± 25
Pt	0,1	± 25
Al	0,1	± 30
Bi	2	± 25
Cu	0,1	± 16
Fe	0,2	± 18
Ni	0,2	± 18
Pb	0,5	± 25

Die Standardabweichungen wurden für jedes Element bei einer Konzentration von 10 ppm ermittelt und können als

typische Werte auch für die Anwendung des Verfahrens auf die Analyse von Silber, Palladium, Platin und Rhodium betrachtet werden.

2.92.2 Die Röntgenfluoreszenz-Analyse von Gold und seinen Legierungen

Es gelten auch hier die unter 1.92.2 gemachten Bemerkungen. Zur Zeit sind nur wenige Veröffentlichungen erschienen, die sich mit der Röntgenfluoreszenz-Analyse von Gold und Gold-Legierungen beschäftigen.

Eine frühe Anwendung fand die RF-Analyse zur *Schichtdicken-Bestimmung von Goldauflagen* (1) (2). Die Größenordnung von 0,1 – 4 μm kann mit einem relativen Fehler von $\pm 5\%$ bestimmt werden (1). Als schichtdickenabhängige Meßgrößen werden benutzt:

- Die Intensität der Au- $L_{\alpha 1}$ -Linie,
- die Intensität der Cu- $K_{\alpha 1}$ -Linie der Unterlage,

c) das Intensitätsverhältnis $\frac{\text{Au-}L_{\alpha 1}}{\text{Au-}L_{\beta 1}}$

Die Meßgrößen unter a) und b) liefern etwa gleichwertige Ergebnisse, während die Methode c) nur eine geringe Änderung bei unterschiedlichen Schichtdicken zeigt und deshalb die Ergebnisse weniger gut sind (2). Näheres entnehme man den nachfolgenden Zitaten bzw. Arbeiten.

2.92.3 Literaturzitate von Röntgenfluoreszenz-Analysen für Gold

- A. F. Mohrheim
Z. Metallkunde **54** (1963) 13
- R. H. Zimmermann
Iron Age **186** (1960) 84
Goldspuren lassen sich mit der RF-Analyse bestimmen, wenn man nach (3) die goldhaltige Lösung auf Spezialtütelpapier aufbringt und dann direkt in der RF-Apparatur die Strahlung ausmißt. Die Summe des gesamten Edelmetall-Gehaltes (Au + Pt + Pd) darf 3 mg/ml nicht wesentlich übersteigen. Die Nachweisgrenze liegt bei etwa 1 $\mu\text{g Au/ml}$.
Sollen noch kleinere Gehalte bestimmt werden, so fällt man nach (3) die Edelmetalle mit Eisenpulver aus und benutzt dieses gleichzeitig als Spurenfänger. Nach dieser Methode lassen sich noch 0,1 ppm Au, Pt und Pd aus salzsaurer Lösung bestimmen, wenn die einzelnen Elemente in etwa gleicher Größenordnung vorhanden sind.
- J. E. Moore, G. P. Happ u. a.
Anal. Chem. **33** (1961) 61

Weitere interessante Arbeiten:

- B. W. Mulligan, H. J. Caul u. a.
Röntgenspektrometrische Analyse von edlen Dental-Legierungen
Die Methode soll in kürzester Zeit recht genaue Ergebnisse für die Elemente Au, Ag, Pd, Pt sowie Cu und Zn liefern (9 weitere Lit.-Zitate).
- A. Strasheim u. F. I. Wybenga
Appl. Spectroscopy **18** (1964) 16 – 20
Bestimmung einiger Edelmetalle in Lösungen mittels Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie. 1. Mitt. Bestimmung von Gold, Platin und Iridium

- 6) G. C. Snyman
Intern. J. Appl. Radiation Isotopes **18** (1967) 243
Eine Arbeit über die Bestimmung von Au (keine weiteren Angaben in Review 1968)
- 7) G. H. Glade
Analyst **11** (1968) 185
Der Vorteil der RF-Analyse bei der Au-Bestimmung (keine weiteren Angaben in Review 1970)
- 8) T. Fujii u. A. Mizuike
Jap. Analyst **17** (1968) 713 – 22
RF-analytische Au- und Ag-Bestimmung in Kupfer durch Anwendung von Anionen-Austauscherpapieren und Filterpapier
(siehe auch 1.92.2, Referat-Zitat 5)
Die Standardabweichung für Au-Gehalte $< 100 \mu\text{g}$ wird mit $\pm 1 - 2 \mu\text{g}$ Au angegeben (weitere 16 Literatur-Zitate)
- 9) L. I. Yin
Appl. Spectroscopy **23** (1969) 41
Eine Arbeit über die Bestimmung von Au mittels RF-Spektroskopie (keine weiteren Angaben in Review 1970)

2.92.4 Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel

2.92.4.1 Die Kohlenstoff-Bestimmung

Die Bestimmung selbst kleinster Kohlenstoffgehalte (> 1 ppm) in Gold und seinen Legierungen ist völlig problemlos. Es wird auf die Ausführungen unter 1.92.4.1 verwiesen.

In elektrolytisch abgeschiedenen Goldschichten wird sehr häufig der Einschluß bestimmter organischer Verbindungen, die zur guten Abscheidung der Goldschichten zugesetzt werden müssen, durch Bestimmung des organisch-gebundenen Kohlenstoffes festgestellt. Hierbei handelt es sich meist um Gehalte, die zwischen 0,01 und 0,2 liegen. Diese Gehalte können auch mit einfacheren Geräten bestimmt werden, die auf der volumetrischen Differenz-Messung der Summe von CO_2 und Sauerstoff-Überschuß mit nachfolgender Absorption und chemischer Bindung des CO_2 an starker Kalilauge beruhen. Es ist hier ratsam, durch Zugabe von reinstem Zinn zur Gold-Einwaage bei der Verbrennung im Sauerstoff-Strom den Schmelzpunkt des Goldes herabzusetzen, so daß die flüchtige organische Substanz sofort und bereits bei verhältnismäßig niedriger Temperatur mit dem Sauerstoff zu Kohlendioxid verbrennen kann, wobei gleichzeitig das zugesetzte Zinn als Katalysator dient.

2.92.4.2 Die Schwefel-Bestimmung

Sollte in Gold oder Goldlegierungen die Bestimmung des Schwefels notwendig sein, so wird auf die Ausführungen unter 1.92.4.2 verwiesen. Auch hier ist es zweckmäßig, durch Zugabe von Reinst-Zinn zur Gold-Einwaage bei der Verbrennung im Sauerstoff-Strom die Reaktion zu katalysieren.

2.92.4.3 Die Sauerstoff-Bestimmung

Zur Bestimmung kleinster Sauerstoff-Gehalte (> 1 ppm) in Gold und Gold-Legierungen kann auf die Ausführungen unter 1.92.4.3 zurückgegriffen werden.

2.93 Die massenspektrometrische Analyse von Gold und seinen Legierungen

Auch für diese Analysetechnik gelten die Ausführungen unter 1.93. Es bedarf noch einiger richtungweisender Arbeiten auf dem Gebiete der Gold-Analyse, um zu zeigen, daß die Massenspektrometrie ein verlässliches, genaues und schnelles Analysen-Verfahren darstellt.

2-C Literaturzitate von photometrischen Gold-Bestimmungen

Aus 127 verschiedenen Zitaten (aus der Zeit von 1911 bis 1969) sind nachfolgende Angaben für diese Studie ausgewählt worden.

2-C-1 In Erzen

- 1) L. Erdey u. G. Rady
Z. anal. Chem. **135** (1952) 1 – 10
Kolorimetrische Au-Bestimmung mit Dithizon in Pyriten und Silikaten
- 2) M. Shima
Kagaku Kenkyusho Hokoku **32** (1956) 152 – 157
Mikroanalyse von Edelmetallen. I. Analysenverfahren für Au. Kolorimetrische Au-Bestimmung mit Diphenylthiocarbazon in Erzen
- 3) J. Jankovski
Hutnické Listy **15** (1960) 725 – 726
Eine photometrische Au-Bestimmung in Erzen und Konzentraten
Es werden verschiedene Methoden diskutiert. Das beste Verfahren ist das nach W. A. E. McBryde und J. H. Yoe, Anal. Chem. **20** (1948) 2094 ff. Extraktionsphotometrische Au-Bestimmung als Bromaurat.
- 4) G. Thilliez
Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **32** (1962) 31
Photometrische Au-Bestimmung mit Dithizon in goldarmen Mineralien
- 5) B. N. Pantschew
Bulgar. Akad. Naukite **14** (1965) 231 – 241
Photometrische Au-Bestimmung mit Kristallviolett nach Abtrennung von den Begleitelementen durch Cu-Zementation
Der AuCl_4^- -Kristallviolett-Komplex wird anschließend mit C_6H_6 extrahiert. Au-Gehalte bis 0,0001 % bestimmbar.
- 6) J. Marinenko u. I. May
Anal. Chem. **40** (1968) 1137 – 39
Fluorimetrische Au-Bestimmung in Gesteinen mit Rhodamin B
Die Methode ist empfindlich, genau und schnell. Sie ist 25fach empfindlicher als die Bestimmung mit Atomabsorption.
- 7) N. Jordanov u. St. Mareva
Talanta **15** (1968) 9, 963 – 68
Photometrische Au-Bestimmung in Eisenkies nach Aurat-Extraktion und anschließender Bestimmung mit N,N'-Tetramethyl-o-toluidin

2-C-2 In verschiedenen Metall-Konzentrationen

- 1) I. Ch. K. Tsai, H. L. Li u. a.
Wu Han Ta Hsuch, Tzu Jan K'o Hsuch Hsuch Pao (1959) 12 – 17
Kolorimetrische Au-Bestimmung mit Kristallviolett in Rohmaterialien und Erzeugnissen der Cu-Metallurgie
Extraktion des AuBr₃ mit Äther, Zugabe von Methylviolett mit anschl. Toluol-Extraktion. Messung bei 520 nm
Beer'sche Gesetz für < 5 µg Au/ml erfüllt.
- 2) A. I. Bussew, N. L. Babenko u. a.
J. anal. Chem. (UdSSR) **19** (1964) 1057 – 61
Photometrische Au-Bestimmung in Zwischenprodukten der Cu-Industrie
0,003 – 0,15 % Au werden mit Dichloräthan in Gegenwart von Diantipyrilpropylmethan als Chloro-Komplex extrahiert und photometrisch bestimmt.
- 3) T. Pompowski u. J. Trolkowicz
Chem. analit. (Warszawa) **10** (1965) 1211 – 15
Spektrophotometrische Au-Bestimmung in Cu-Konzentraten
Der Aurat-Rhodamin-B-Komplex wird nach Isopropyläther-Extraktion zur photometrischen Au-Bestimmung herangezogen.
- 4) N. Gančev u. B. Atanasova
Z. Anal. Chim. **22** (1967) 274 – 76
Extraktions-photometrische Au-Bestimmung mit Methylenblau in Produkten der Pb- und Zn-Industrie
Der Aurat-Methylenblau-Komplex wird mit Methyläthylketon extrahiert und zur photometrischen Bestimmung benutzt.
- 5) N. Jordanov St. Mareva u. a.
Talanta (London) **15** (1968) 9, 963 – 68
Photometrische Au-Bestimmung in Cu- und Pb-Konzentraten
Der Aurat-Komplex wird aus salzsaurer Lösung mit Methyläthylketon und CHCl₃ extrahiert und photometrisch mit N,N'-Tetramethyl-o-toluidin bestimmt.
- 6) N. Gantchev u. A. Dimitrova
Mikrochim. Acta (1969) 1257 – 61
Trennung und Au-Bestimmung in Pb-Konzentraten
Eine photometrische Au-Bestimmung von Mikromengen wird beschrieben.

2-C-3 In Edelmetallen

- 1) P. Avinur
Israel J. Chem. **5** (1967) 6, 281 – 87
Direkte photometrische Au-Bestimmung in Ag-Legierungen als Chloraurat
Die Bestimmung wird in Ag-Legierungen (> 80 %) mittels Differenzphotometrie durchgeführt. Kleine Mengen Pt stören nicht.

2-C-4 In unedlen Metallen

- 1) Sh. Hirano u. A. Mizuike
J. chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. **62** (1959) 1497 bis 1499
Trennung und Au-Bestimmung in Cu mit Hg als Kollektor
Die 2 – 6 µg Au/ml enthaltende Cu-Probe wird in HNO₃ gelöst, mit KCl gekocht, mit NH₄OH und 2 ml Hg ver-

setzt. Au-Amalgam ausgerührt, Hg abdestilliert, Rückstand in Königswasser gelöst und Au mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin kolorimetrisch bestimmt. Fehler max. ± 5 % bei 1 – 100 µg Au.

- 2) Sh. Hirano, A. Mizuike u. a.
Jap. Analyst **9** (1960) 164 – 167
Trennung kleiner Au-Mengen von Cu
Durch Aurat-Extraktion mit Äthylacetat, Eindampfen der organischen Phase wird das Au mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin kolorimetrisch bestimmt. 2 bis 500 µg Au/ml sind in 3 – 4 Std. mit einem max. Fehler von ± 10 % bestimmbar.
- 3) Sh. Hirano, A. Mizuike u. a.
Jap. Analyst **9** (1960) 423 – 426
Photometrische Au-Bestimmung in Cu
Au wird mittels Anionen-Austauscher Amberlite IRA 400 in Cl-Form abgetrennt, der Austauscher im Al₂O₃-Tiegel verascht und Au im Rückstand mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin photometrisch bestimmt. Bei Au-Gehalten von 0,5 – 100 ppm mit einer Genauigkeit von ± 5 – 10 %.
- 4) A. Mizuike
Talanta **9** (1962) 948 – 52
Abtrennung und Bestimmung von Mikro- und Submikrogramm-Mengen Au in Cu
Kupferprobe mit 0,1 – 6 µg Au in Königswasser gelöst, mit NH₄OH und Hg versetzt, Au-Amalgam dekantiert und Hg bei 350° unter N₂-Atmosphäre verdampft. Rückstand in Königswasser lösen und Au photometrisch mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin bestimmt.
- 5) A. I. Bussew, N. L. Babenko u. a.
J. analyst. Chem. (UdSSR) **19** (1964) 1057 – 61
Photometrische Au-Bestimmung in Cu
0,003 – 0,15 % Au werden mit Dichloräthan in Gegenwart von Diantipyrilpropylmethan als Chloro-Komplex extrahiert und bestimmt.
- 6) A. Mizuike, Y. Iida u. a.
Anal. Chim. Acta **32** (1965) 428 – 434
Der Gebrauch von Anionenaustauscher zur Bestimmung von Au-Spuren in Cu
Aus salz-salpetersaurer Cu-Lösung lassen sich 0,01 bis 100 ppm Au mit Anionenaustauscher abtrennen und anschließend das Au photometrisch oder radiometrisch bestimmen.

2-C-5 Weitere, für die photometrische Gold-Bestimmung bemerkenswerte und interessante Zitate

- 1) M. Mokranjac u. M. Birmancevic
Ber. chem. Ges. Belgrad **19** (1954) 515 – 520
Kolorimetrische Bestimmung sehr kleiner Au-Mengen durch Co-Reduktion
Durch die Au-haltige Lösung wird bei pH 3,8 – 5,0 langsam CO durchgeleitet und die kolloidale violette Au-Färbung bei 520 – 540 nm gemessen. Ag, Pt, Cu, Pb und Hg werden nicht reduziert und stören deshalb nicht. Die Empfindlichkeit der CO-Reduktion ist größer als die mit SnCl₂.
- 2) H. Onishi
Mikrochim. (1959) 9 – 17
Spektrophotometrische Au-Bestimmung mit Rhodamin B

- Au wird von den Begleitelementen mit SO_2 bzw. $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ und Te als Spurenfänger isoliert und anschließend der Chloraurat-Rhodamin B-Komplex mit C_6H_6 extrahiert und photometrisch bestimmt. Keine Störung durch Sb, Ga, Fe und andere Elemente.
- 3) B. Sem
Anal. Chim. acta **21** (1959) 35 – 40
Photometrische Au-Bestimmung mit Phenyl- α -pyridil-Ketoxim
2 – 16 ppm Au^{3+} ergeben mit dem Reagenz ein gelb-orange gefärbten Chelat-Komplex, der mit CHCl_3 extrahiert und bei 450 nm gemessen wird. Keine Störungen durch übliche Begleitelemente.
 - 4) F. Pantini u. G. Piccardi
Anal. chim. acta **22** (1960) 231 – 36
Spektrophotometrische Au-Bestimmung durch SnBr_2 in HBr neben anderen Edelmetallen
Die verschiedenen Edelmetalle geben mit SnBr_2 in HBr-saurer Lösung verschieden gefärbte Reaktionsprodukte, die sich zur Trennung und Bestimmung verwenden lassen. Mit Ausnahme von Au werden sie mit Isoamylalkohol extrahiert und nach gegebener Vorschrift nebeneinander im Spektralphotometer gemessen.
 - 5) M. Ziegler u. H.-D. Matschke
Z. anal. Chem. **184** (1961) 166 – 169
Extraktionsphotometrische Au-Bestimmung
Mittels Flüssig-flüssig-Extraktion wird Au als Polyäthylenglykol-Bromoaurat von Cu, Pb, Fe bis zum Verhältnis Au : Me = 1 : 10 000 getrennt und in der organischen Phase bei 394 nm gemessen.
 - 6) M. Ziegler
Z. anal. Chem. **182** (1961) 166 – 169
Extraktions-photometrische Trennverfahren für Au. I. Die Extraktion von Au als Polyäthylenglykol-Goldchlorid
Aus der salzsauren Probelösung wird AuCl_4 in Gegenwart von Polyäthylenglykol-400 mit Methylenchlorid extrahiert und bei 320 nm gemessen. Au wird von größeren Mengen der Pt-Metalle sowie von Fe, Ni, Co und Mn abgetrennt
 - 7) F. E. Beamish
Anal. Chem. **33** (1961) 1059 – 66
Ein kritischer Überblick über kolorimetrische und spektrophotometrische Au-Bestimmungs-Methoden
Im Überblick wird auf 89 Literatur-Zitate hingewiesen.
 - 8) K. L. Cheng u. P. F. Lott
Internat. Symp. mikrochem. Arbeitsmeth. Penns. State Univ. 13. – 18. 8. 1961; nach: Angew. Chem. **73** (1961) 708
4,4'-Methylen-bis-(N,N'-dimethylanilin) und verwandte Verbindungen als empfindliche Reagentien zur Au-Bestimmung
siehe Auch: J. Symp. Ser. 2 (1962) 317 – 331
Thio-Michler's Keton zur Extraktion von Au-Spuren durch Messung bei 545 nm.
 - 9) L. Kum-Tatt
Anal. chim. Acta **26** (1962) 478 – 81
Chlorpromazin zur kolorimetrischen Bestimmung von Mikromengen Au
0,5 – 8 $\mu\text{g Au/ml}$ werden mit dem Reagenz in salzsaurer Lösung bei 530 nm bestimmt. Ag, Cu, Fe und Pb stören nicht.
 - 10) J. W. Murphy u. H. E. Afsprung
Anal. chem. **33** (1961) 1658 – 60
Extraktionsphotometrische Au-Bestimmung mit Tetraphenylarsoniumchlorid
Der Aurat-Komplex ist aus 0,3 – 0,5 m HCl mit dem Reagenz durch CHCl_3 extrahierbar.
 - 11) M. Kawahata, H. Mochizuki u. a.
Bunseki Kagaku **11** (1962) 819 – 822
Die Extraktion von Edelmetall-Dithizonate mit Benzol für Ag, Au, Pd, Pt
Es werden die pH-Bereiche zur Extraktion der einzelnen Edelmetall-Dithiozonate angegeben.
 - 12) A. Chow, F. E. Beamish
Talanta **10** (1963) 883 – 90
a) Au-Bestimmung als Bromoaurat,
b) als Au-Komplex mit Methylviolett und Extraktion mit Trichloräthylen.
 - 13) N. P. Finkelstein
J. South African Inst. Mining. Metallurgy **62** (1962) 700 – 701
Ein kritischer Überblick über die Prüf-Methode und Analyse hochreiner Goldbarren
Übersicht über die Bestimmung von Au und der in Au vorkommenden Verunreinigungen.
 - 14) W. B. Holbrook u. J. E. Rein
Anal. Chem. **36** (1964) 2451 – 53
Der Bromoaurat-Trioctylphosphinoxid-Komplex wird mit CHCl_3 extrahiert und bei 395 nm gemessen. Die Empfindlichkeit wird mit $4,3 \cdot 10^{-2} \mu\text{g Au/ml}$ angegeben.
 - 15) Ch. Dajjew u. N. Jordanow
Inst. allg. anorg. Chem. Bulg. Akad. Wiss. Z. (1964) 15 bis 21
Photometrische Au-Bestimmung mit N,N'-Tetramethyl-otolidin („Tetron“)
Au wird durch Mitfällung an Te von den Begleitelementen abgetrennt, abschließend aus HBr-Lösung mit Äther extrahiert und mit „Tetron“ bestimmt.
 - 16) Ch. Dajjew u. N. Jordanow
Talanta **11** (1964) 501 – 506
Eine photometrische Au-Bestimmung mit „Tetron“
Au wird aus Cu-Pb-Konzentraten mit dem Reagenz bestimmt.
 - 17) K. Beyermann
Z. anal. Chem. **200** (1964) 183 – 197
Zur Spurenanalyse von Edelmetallen. II. Verhalten von Nanogramm- und Mikrogramm-Mengen der Edelmetalle bei Aufschlüssen und Abtrennungen
Untersuchungen der Trennmethoden auf trockenem und nassem Wege ergeben, daß sich nur sehr wenige Methoden für diese Zwecke eignen. 55 Literatur-Hinweise.
 - 18) A. Chow, C. L. Lewis u. a.
Talanta **12** (1965) 277 – 280
Untersuchungen über die photometrische Au-Bestimmung in Ag-Körnern aus dokumastischen Anreicherungsverfahren
 - 19) W. J. Holland u. J. Bozic
Anal. Chem. **39** (1967) 109 – 110
Photometrische Au-Bestimmung mit 2,2'-Dipyridil-Ketoxim

- Au bildet mit dem Reagenz einen wasserlöslichen Komplex, der auch mit Dichlormethan extrahierbar ist. Der molare Extinktionskoeffizient des Au-Komplexes in der organischen Phase ist $2 \cdot 10^4$.
- 20) S. Komatsu, T. Nomura u. a.
J. chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **87** (1966) 437 bis 439
Extraktions-spektrophotometrische Au-Bestimmung mit natriumdiäthylthiocarbamat
Au-haltige Lösung wird mit Na-DDTC nach Extraktion mit Tributylphosphat (TBP) bei 405 nm gemessen. Das Beer'sche Gesetz gilt von 4 – 970 $\mu\text{g Au}/10 \text{ ml TBP}$.
 - 21) A. V. Rangnekar u. S. M. Khopkar
Z. anal. Chem. **230** (1967) 425 – 427
Extraktions-photometrische Au-Bestimmung mit 2-Thenoyltrifluoracetone (TTA)
Au erfüllt im Extrakt mit TTA von 5,9 – 10,8 $\mu\text{g Au}/\text{ml}$ das Beer'sche Gesetz.
 - 22) Y. Yamamoto, M. Tsubouchi u. a.
Japan Analyst **16** (1967) 1175 – 80
Extraktions-photometrische Au-Bestimmung des Au(III)-1,10-Phenanthrolin-Fe(II)-Chelates
Au(III) wird nach Bildung des Chelat-Komplexes mit Nitrobenzol extrahiert und bei 516 nm gemessen. Das Beer'sche Gesetz wird von $1,5 - 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ M Au}$ erfüllt.
 - 23) A. J. Christopher
Analyst **94** (1969) 397 – 98
Eine photometrische Au-Bestimmung mit 4,4'-Bis-(dimethylamino)-thiobenzophenon
Au ist im Bereich von 0 – 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ mit dem Reagenz bestimmbar.
 - 24) V. Y. Armeanu u. L. M. Maloiu
Anal. Chim. Acta (Amsterdam) **44** (1969) 1 u. 230 – 32
Spektrophotometrische Au-Bestimmung von Dicyanoaurat mit Astraviolett 3 R
Der $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Komplex mit 1-Methyl-2-(p-diäthylaminostyrol)-3,3'-dimethyl-indolchlorid (Astraviolett) nach Extraktion mit C_6H_6 , CHCl_3 oder Methyläthylketon erfüllt von 0,16 – 8,08 $\mu\text{g Au}/\text{ml}$ das Beer'sche Gesetz.
 - 25) O. Bravo u. R. T. Iwamoto
Anal. chim. Acta **47** (1969) 209 – 14
Extraktions-photometrische Au-Bestimmung
Mikrogramm-Mengen des Au-Chloro-Komplex mit Tributylammoniumperchlorat sind mit CHCl_3 extrahierbar und können bei 312 nm gemessen werden.
 - 26) E. L. Kothney
Analyst **94** (1969) 198 – 203
Spurenbestimmung von Gold, Quecksilber und Thallium mit Kristallviolett
Die Jodide der genannten Elemente bilden mit Kristallviolett Komplexe, die durch Toluol extrahierbar sind, so daß noch 0,1 μg bei 605 nm in 10 mm Schichtdicke in den verschiedensten Materialien nach entsprechender Versuchsführung nebeneinander bestimmt werden können.
- 1) M. C. Greaves
Nature **199** (1963) 552 – 53
Au-Bestimmung in Bleiglanz mit AAS
Au wird als AuBr_4^- -Komplex mit MIBK extrahiert und der organische Extrakt direkt in der AAS-Apparatur zerstäubt (5 Lit.-Hinweise).
 - 2) F. M. Tindall
Atomic Absorpt. Newslett. **4** (1965) 339 – 340
Au- und Ag-Bestimmung in verschiedenen Konzentraten durch AAS
In 14 verschiedenen Konzentraten werden Au-Bestimmungen mit Konzentrationen von 0,0056 bis 0,280 ounces/t durch AAS bestimmt und Vergleiche mit den dokimastischen Ergebnissen angestellt. Die AAS gibt höhere und genauere sowie besser reproduzierbare Werte (2 Lit.-Hinweise).
 - 3) E. C. Simmons
Atomic Absorpt. Newslett. **4** (1965) 281 – 287
Au-Bestimmung in Karbonat-Gesteinen mit AAS
Au wird aus der Gesteinslösung mit heißer NaCN -Lösung ausgeschüttelt, zentrifugiert und direkt durch AAS bestimmt. Die Übereinstimmung bei 0,05 bis 1 oz/t zwischen AAS und Dokimasie im Mittel aus je 3 Werten ist besser als der Mittelwert der 3 dokimastischen Werte. Die AAS-Bestimmung im 0,5 oz/t-Pegel ist auf $\pm 0,005 \text{ oz/t}$ genau.
 - 4) T. Toyoguchi u. H. Shimizu
Bunseki Kagaku **16** (1967) 565
Au-Bestimmung in Erzen durch AAS
Au-Gehalte mit 2 – 30 g/t werden mit einer Standardabweichung von 0,2 – 0,5 g/t bestimmt.
 - 5) H. Spitzer u. G. Tesik
Z. anal. Chem. **232** (1967) 40 – 47
Au- und Ag-Bestimmungen in abgerösteten Pyriten und ähnlichen Produkten mit AAS
 - 6) S. L. Law u. T. E. Green
Anal. Chem. **41** (1969) 1008 – 1012
Au-Bestimmung mit AAS durch Extraktion in Gegenwart emulsionsbildender Rückstände in armen Erzen
Es wird die Extraktionstechnik mit MIBK beschrieben. In der organischen Phase wird Au direkt mit AAS bestimmt (10 Lit.-Hinweise).
 - 7) G. G. Carlson u. J. C. Van Loon
Atomic Absorpt. Newslett. **9** (1970) 90 – 91
Studie über die Au-Bestimmung mit AAS in Lösungen mit hohen Salzkonzentrationen (Erz-Lösungen)
Au-Gehalte von 2,6 ppm in Bodenproben und Erzen werden mit einer Standardabweichung von 0,4 ppm bestimmt (2 Lit.-Hinweise).

2-D-2 In Pyrit-Abbränden und ähnlichen Produkten mit AAS

- 1) H. Spitzer u. G. Tesik
Z. anal. Chem. **232** (1967) 40 – 47
Au- und Ag-Bestimmungen in Schwefelkies-Abbränden durch AAS
Au wird mit MIBK extrahiert und dabei um den Faktor 10 angereichert. Durch die Messung der organischen Phase wird die Empfindlichkeit um den Faktor 4,5 erhöht. Die Nachweisgrenze und erzielte Genauigkeit wird in der Originalarbeit angegeben.

2-D Literaturzitate von atomabsorptions-spektrometrischen Gold-Bestimmungen

2-D-1 In Erzen und Konzentraten

2-D-3 In Kupferkonzentraten, Blisterkupfer und Anodenkupfer

Zur Zeit keine Literatur-Hinweise!

2-D-4 In Edelmetallen

- 1) R. Lockyer u. G. E. Hames
Analyst **84** (1959) 385
Die Au-Bestimmung durch AAS neben Ag, Pd, Pt und Rh
- 2) A. Strasheim u. G. J. Wessels
Appl. Spectroscopy **17** (1963) 65 – 70
Die Au-Bestimmung durch AAS neben einigen Edelmetallen
Eine ausführliche Studie, in der die optimalen Arbeitsbedingungen sowie Störeinflüsse für die Elemente Au, Pd, Pt und Rh ermittelt werden.

2-D-5 In Metallen und Legierungen

- 1) V. L. Ginsburg, D. M. Livshits u. a.
Zh. Anal. Khim. **19** (1964) 1089 – 93
Au-, Ag-, Pd-, Pt- und Rh-Bestimmungen durch AAS in Gegenwart großer Gehalte an unedlen Metallen
Die genannten Edelmetalle werden in geringen Mengen neben großen Überschüssen an Cu, Pb, Zn etc. ohne spezielle Trennverfahren bestimmt (8 Lit.-Hinweise).
- 2) H. Khalifa, G. Svehla u. a.
Talanta **12** (1965) 703 – 711
Die genaue Au- und Cu-Bestimmung durch AAS
Für die Au-Bestimmung wurde der Einfluß von 30 Anionen und Kationen überprüft.
- 3) J. R. Reeves
Econ. Geol. **62** (1967) 426 – 428
Au-Bestimmung durch Lösungsmittel-Extraktion und AAS
Die Proben werden in Königswasser gelöst, zur Trockne gedampft, mit HCl aufgenommen und das Au mit Amylacetat, das p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin enthält, extrahiert und durch AAS bei 242 nm bestimmt. 0,2 µg Au kann noch in Gegenwart von 0,1 g Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Si, Sn, Sr, Te, Th, U und Zn bestimmt werden. 0,5 g PO₄³⁻, Br⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ haben keinen Einfluß. Gehalte von 0,1 – 1000 ppm Au stimmen gut mit der klassischen Methode überein (5 Lit.-Hinweise).
- 4) E. N. Pollock u. S. I. Anderson
Anal. Chim. Acta **41** (1968) 441 – 446
Au-Bestimmung in verschiedenen Metallen durch AAS
Au kann aus salzsaurem Lösung von den meisten Metallen durch Extraktion des Fe(II)-1,10-Phenanthrolin-Tetrabromaurat-Komplexes mit CHCl₃ abgetrennt werden. Messung in der organischen Phase direkt bei 243,3 nm. 1 ppm Au in Cu kann mit einem Fehler von ± 0,25 ppm und bis herauf zu 100 ppm bestimmt werden.
- 5) M. J. Cole
Techtron Mitt. März 1968
Au-Bestimmung in Cu-Legierungen durch AAS
Au-Bestimmung in der Größenordnung von etwa 45 % neben 40 – 45 % Cu durch direkte Messung bei 242,8 nm mit einer Luft-C₂H₂-Flamme. In der gleichen Lösung kann das Cu durch AAS ebenfalls bestimmt wer-

den. Angaben über die Standard-Abweichung wurden leider nicht gemacht. Die AAS-Werte sollen aber eine geringere Streuung als die nach der dokimastischen Methode erhaltenen aufweisen.

2-D-6 In galvanischen Bädern und photographischen Materialien

- 1) H. R. Skewes
Austral. Inst. Min. Met. Proc. **211** (1964) 217
Au-Bestimmung in cyanidischen Lösungen durch AAS
Es wird über eine ausführliche Studie berichtet. Der Einfluß von KCN und NaOH-Konzentration und der Verunreinigungen an Ag, Ca, Co, Cu, Fe, Mg, Te, Zn sowie Cl⁻ und CNS⁻ wird überprüft und keine Beeinflussung festgestellt. 5 – 50 ppm Au können bei 242,8 nm und einer Luft-C₂H₂-Flamme mit einer Standardabweichung von ± 1,32 ppm bestimmt werden (5 Lit.-Hinweise).
- 2) F. W. E. Strelow, E. C. Feast u. a.
Anal. Chem. **38** (1966) 115 – 117
Au-Bestimmung durch Lösungsmittel-Extraktion aus cyanidischen Lösungen mit AAS
Au wird im 0,01 – 0,5 ppm-Bereich nach Oxydation des AuCN zu AuCl₃ nach Extraktion mit MIBK direkt in der organischen Phase durch AAS bestimmt.
- 3) V. C. O. Schüler
J. South Afric. Inst. Min. Met. **67** (1967) 362 – 364
Au-Bestimmung in Cyanidlösungen mit sehr geringen Au-Gehalten
Leider keine näheren Angaben im Referat, siehe zusätzlich C. **140** (1969) Nr. 19 – 1485
- 4) L. R. P. Butler, J. A. Brink u. a.
Inst. Mining Met., Trans/Seet. C **76** (1967) 188
Au-Bestimmung in Cyanidlösungen durch automatische AAS
- 5) Th. Groenewald
Anal. Chem. **40** (1968) 863 – 866
Au-Bestimmung in cyanidhaltigen Lösungen durch Lösungsmittlextraktion und AAS
0,01 – 50 mg Au/l werden mit Diisobutylketon extrahiert und durch AAS direkt in der organischen Phase bestimmt. Es wurden keine Störungen durch andere Elemente festgestellt (10 Lit.-Hinweise). Originalarbeit vorhanden.

2-D-7 In Wasser und Abwasser

- 1) M. C. Greaves
Nature **199** (1963) 552 – 553
Au- und Ag-Bestimmung in Lösungen durch AAS
Es werden Arbeitsvorschriften für die Au-Bestimmung gegeben. Um die Empfindlichkeit der Au-Bestimmung zu erhöhen, wird das Au als Bromaurat-Komplex mit Methylisobutylketon (MIBK) extrahiert und in der organischen Phase direkt mit AAS bestimmt (5 Lit.-Hinweise).
- 2) G. G. Carlson u. J. C. Van Loon
Atomic Absorpt. Newslett. **9** (1970) 90 – 91
Eine Studie über die Au-Bestimmung durch AAS in Lösungen mit hohen Salzgehalten
Es werden umfangreiche Versuche beschrieben über Brenngas-Einflüsse, Brenner-Aufbau (1- u. 3-Schlitz) und Einflüsse von Na, Ca, Mg, Al und Te-Gehalte der Lösungen bei verschiedenen Resonanz-Linien 242,8 und

235,5 nm). 2,6 ppm Au werden bei 12 Bestimmungen mit einer Standard-Abweichung von $\pm 0,4$ ppm bestimmt (2 Lit.-Hinweise).

2-D-8 Allgemeine Arbeiten über Gold-Bestimmungen mit der Atomabsorptions-Spektrometrie

- 1) P. B. Zeeman u. W. J. Naude
Tydskr. Naturwet. (Pretoria) **4** (1964) 193 – 201
Au-Bestimmung im Bereich von 0,02 bis 0,5 ppm und Untersuchung der Nachweisgrenzen anderer Edelmetalle durch AAS
Durch Anwendung organischer Lösungsmittel bei der Bestimmung von Edelmetallen wird die Empfindlichkeit wesentlich erhöht (Siehe auch C. **137** (1966) Nr. 1-2007).
- 2) R. Aswathanarayana u. D. N. Vishnoi
Chem. Age **17** (1966) 532
Au-Bestimmung durch AAS und Studie des Inter-Element-Effektes bei Gold-Analysen
- 3) V. A. Fassel u. D. W. Golightly
Anal. Chem. **39** (1967) 466
Bestimmungsgrenzen von 67 verschiedenen Elementen im Spektrum von vorgemischten Oxy-Acetylen-Flammen
- 4) J. R. Beevers
Econ. Geol. **62** (1967) 426 – 428
Au-Bestimmung mit Hilfe der Lösungsmittel-Extraktion und AAS
- 5) E. N. Pollock u. S. I. Andersen
Anal. Chim. Acta **41** (1968) 441 – 446
Au-Bestimmung durch AAS
Au wird durch Extraktion des Fe(II)-1,10-Phenanthrolin-Tetrabromoaurat-Komplexes mit CHCl_3 von den Begleitelementen abgetrennt und in der organischen Phase direkt mit AAS bestimmt (3 Lit.-Hinweise).
- 6) J. Matoušek u. V. Sychra
Anal. Chim. Acta **49** (1970) 175 – 181
Au-Bestimmung durch Atomfluoreszenz-Spektroskopie (AFS) in vorgemischten Flammen
Über eine sehr umfangreiche Studie mit der AFS unter den verschiedensten Brenngas-Bedingungen wird berichtet. Die höchste Fluoreszenz wird bei 242,8 nm mit einer Sauerstoff-Wasserstoff-Flamme erhalten. Die Nachweisgrenze liegt hier bei 0,005 ppm. Durch Extraktion kann diese Grenze noch herabgesetzt werden. Störeinflüsse werden überprüft und tabellarisch festgehalten. In Minenabwasser kann mit einer O_2 - H_2 -Ar-Flamme 0,045 ppm Au direkt bestimmt werden. Durch Extraktion sind noch 10^{-5} ppm Au bestimmbar.

2-E Eigene Erfahrungen bei der Gold-Bestimmung in Kupfersteinen durch Atomabsorptions-Spektrometrie

Wie schon unter 1-E berichtet, wurden im Rahmen von Schiedsanalysen an Kupfersteinen neben dem Silber-Gehalt auch der Gold-Gehalt durch AAS bestimmt.

8 verschiedene Einwaagen von je 2,5 g Probematerial wurden 2 – 4 Std. mit 15 ml Schwefelsäure ($D = 1,84$) bis zum Verschwinden der Schwefelausscheidungen am Rauchen gehalten und nach dem Abkühlen die Salze mit Wasser gelöst (Lösung 1).

Der Rückstand wurde abfiltriert mit 5 ml Salpetersäure ($D = 1,4$) und 15 ml Salzsäure ($D = 1,19$), in der Wärme digeriert und danach filtriert (Lösung 2).

Der auch in Königswasser unlösliche Rückstand wurde versocht, mit Fluß-Schwefelsäure abgeraucht, der Rückstand schließlich mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen und in 50 ml Wasser gelöst (Lösung 3).

Die dreistufige Aufschluß-Methode war notwendig, zunächst Erfahrungen zu sammeln, wie sich das Gold in den Lösungen und verschiedenen Rückständen verteilt. Es werden weitere Versuche angestellt, diese Aufschlußtechnik zu verbessern, um zu einer sicheren, schnellen und genauen Gold-Bestimmung durch Atomabsorptions-Spektrometrie zu gelangen.

Aus den Lösungen 1 – 3 wurden nacheinander die Edelmetalle mit Dithizon-Lösung (0,3 g/l in CHCl_3) extrahiert und die vereinigten Extrakte mit CHCl_3 auf 50,00 ml aufgefüllt. Eine 10,00 ml-Abnahme dieser Edelmetall-Dithizonatlösung mit Brenn-Spiritus auf 50,00 ml aufgefüllt und die AAS-Messung bei 242,3 nm mit einer Luft- C_2H_2 -Flamme durchgeführt. Der Mittelwert der Gold-Bestimmung aus den 8 untersuchten Proben lag bei 231,8 ppm Au, hatte eine Standard-Abweichung von 3,9 ppm und einen relativen Fehler von $\pm 1,7\%$. Leider sind die dokimastisch gefundenen Werte uns nicht bekannt. Sie sollen etwas unter den Werten der AAS-Bestimmung liegen, was durch „Treibverluste“ zu erklären ist.

Da diese Ergebnisse sehr interessant sind, wurde beschlossen, im Arbeitsausschuß „Kupfer“ der GDMB eine Gemeinschaftsarbeit über die Gold- und Silber-Bestimmung in Kupfersteinen und auch anderen Materialien mit Atomabsorptions-Spektrometrie und Dokimasie durchzuführen, um die Leistungsfähigkeit und Genauigkeit sowie Reproduzierbarkeit beider Verfahren zu ermitteln. Es wird zu gegebener Zeit in der Zeitschrift „Erz-Metall“ darüber berichtet.

3.1 In Kupfererzen, kupferhaltigen Nickel- und Kobalterzen, [2] S. 138 – 139, [4] S. 134 – 135 siliciumdioxidreichen, kupferhaltigen Erzen, [2] S. 140

3.1.1 Anreicherung des Palladiums auf dokimastischem Wege

Das gleiche gilt für alle übrigen Erze, Konzentrate und Zwischenprodukte, wie unter 1.1 bis 1.5 bzw. 2.1 bis 2.5, ferner unter 1.6 bis 1.90 und 2.6 bis 2.90 ausgeführt wurde.

3.1.2 Die naßchemische Bestimmung des Palladiums in Gesamt-Edelmetallkorn, [2] S. 158 – 161

Grundlage:

Die Edelmetalle werden durch Ansieden und Treiben oder durch direktes Treiben mit Bleizusatz als Gesamt-Edelmetallkorn von den unedlen Bestandteilen der Probe abgetrennt. Aus dem Gesamt-Edelmetallkorn werden nach dem Scheiden mit Salpetersäure das Silber und Gold dokimastisch bestimmt, während das Palladium und das Platin aus der Scheidelösung als Palladium-diacetyldioxim-Komplex bzw. Ammonium-hexachloroplatinat getrennt gefällt und nach Überführung in Metallschwamm gewichtsanalytisch bestimmt werden.

Anwendungsbereich:

Palladium-Gehalte von 15 bis 40 ‰ neben den anderen Edelmetallgehalten.

Zuverlässigkeit:

Bei einer mittleren Zusammensetzung an Edelmetallen bei einem Palladium-Gehalt von 20 ‰ etwa $\pm 1\%$.

Fehlerquellen:

Es ist darauf zu achten, daß im Bruttokorn mindestens die 2 1/2fache Menge Gold gegenüber dem Palladium- und Plattingehalt vorhanden ist. Gegebenenfalls muß mit Feingold quartiert werden.

3.2 In Gold-Legierungen, mit Platinmetallen, [2] S. 158 – 161

3.2.1 Die gravimetrische Bestimmung des Palladiums

Grundlage:

Die Edelmetalle werden in bekannter Weise durch Ansieden und Treiben von den unedlen Bestandteilen der Probe abgetrennt. Aus der Silber-Gold-Scheidelösung wird das Palladium als Palladiumdiacetyldioxim-Komplex gefällt und nach dem Verglühen als Metallschwamm gewichtsanalytisch bestimmt.

Anwendungsbereich:

Palladium-Gehalte von 15 bis 40 ‰ neben anderen Edelmetallen.

Zuverlässigkeit:

Bei einer mittleren Zusammensetzung an Edelmetallen bei 20 ‰ Palladium etwa $\pm 1\%$.

Fehlerquellen:

Es gilt das gleiche wie unter 3.1.1 beschrieben.

3.3 In Reinpalladium und technisch reinem Palladium, [2] S. 156, in Palladium(II)-chlorid, [2] S. 164

3.3.1 Die gravimetrische Bestimmung des Palladiums

Grundlage:

Das Palladium wird mit Königswasser gelöst, mit Diacetyldioxim gefällt und gewichtsanalytisch als metallisches Palladium bestimmt.

Anwendungsbereich:

Palladiumgehalte über 99,5 %. Ferner für Palladiumgehalte bis zu 60 % im festen Salz, auch für Tetrachlorpalladate der Alkalien und des Calciums und deren wäßrigen Lösungen.

Zuverlässigkeit:

Bei Palladium-Gehalten von über 99,5 % etwa $\pm 0,3\%$, das gleiche gilt für Palladiumsalze.

Fehlerquellen:

Diese Arbeitstechnik erfordert vom Probierer eine große Erfahrung. Bei höheren Palladium- und Platin-Gehalten ist es nicht mehr statthaft, das Silber als Differenz vom Gesamt-Edelmetallkorn und der Gold-, Palladium- und Platinsumme zu bestimmen. Es ist darauf zu achten, daß im Korn mindestens die 2 1/2fache Menge Gold gegenüber dem Palladium- und Plattingehalt vorhanden ist. Gegebenenfalls muß mit Feingold quartiert werden. Bei größeren Palladiumgehalten des Probegutes muß der aus der Ammoniumchloridfällung erhaltene Platinschwamm zur Sicherheit auf etwa mitgefallenes Palladium geprüft werden.

3.4 In Scheidegut-Abfällen

3.4.1 In Scheidegut-Abfällen mit max. 300 ‰ Platinmetallen, [4] S. 182

Grundlage:

Für das Scheiden mittels Salpetersäure zum Zwecke der Gold-Bestimmung muß genügend Silber im Korn vorhanden sein; zum Zwecke der Palladium-Bestimmung ist ein genügender Gold-Gehalt im Korn erforderlich, damit das Herauslösen der Platinmetalle aus dem Gold quantitativ vonstatten gehen kann. Da es bei höheren Gehalten als 30 % Platinmetallen nicht möglich ist, ein Bruttokorn bleifrei blicken zu

lassen, kann in solchen Fällen das Silber nicht durch die Differenzmethode bestimmt werden, sondern nur durch naßchemische Verfahren.

Genauigkeit:

1

Dauer:

Bei 12 Proben 3 Tage

3.4.2 In Scheidegut-Abfällen mit über 300 ‰ Platinmetallen, [4] S. 183

Grundlage:

Die gleiche wie unter 3.3.1. Nur wird vor Beginn des dokimastischen Prozesses eine genaue Gewichtsmenge Feingold zugewogen, die etwa 0,150 – 0,300 g, aber nicht höher als 0,500 g sein sollte. Dadurch wird die quantitative Trennung von Palladium und den Platinmetallen vom Gold bei einer mehrmaligen Salpetersäure-Scheidung möglich gemacht. In vielen Fällen dürfte es bei hochhaltigem Platin-Scheidegut zweckmäßig sein, die Einwaage des Probegutes auf nur 0,200 g anzusetzen. Außerdem wird zweckmäßig so lange mit Silber quartiert und mit Salpetersäure geschieden, bis keine Gewichtsabnahme des Gold-Röllchens zwischen den einzelnen Quartationen mehr festzustellen ist.

Anmerkung:

Dieser sehr zeitraubende Trennungsgang könnte entscheidend durch den Einsatz von atomabsorptions-photometrischen Bestimmungen der einzelnen Edelmetalle verkürzt werden.

3-A *Bemerkungen zu den dokimastischen Verfahren*

Es gelten für die Anreicherung des Palladiums mit Hilfe der Dokimasie die gleichen Bemerkungen wie sie unter 1-A und 2-A gemacht wurden.

3-B *Störeinflüsse und Fehlerquellen der dokimastischen Edelmetall-Bestimmungen*

Auch hier gelten die unter 1-B und 2-B gemachten Bemerkungen.

3.5 **In edelmetallhaltigen Rückständen, Gekrätzen und Schliffen**

3.5.1 Die dokimastische Anreicherung des Palladiums

Die Anreicherung und nachfolgende naßchemische Trennung und Bestimmung erfolgt nach den unter 3.4.1 und 3.4.2 gemachten Ausführungen.

3.5.2 Die Anreicherung des Palladiums aus Federspitzengekrätz und Schliffen, [4] S. 185 – 187, [2] S. 151

Grundlage:

Bei dieser Art von Gekrätzen wendet man fast ausschließlich die Tiegelprobe mit Bleioxid an.

Anwendungsbereich:

Palladium-Gehalte von 15 – 40 ‰ bzw. über 10 g/t nach [2]

Zuverlässigkeit:

Bei 20 ‰ Palladium etwa $\pm 1\%$, bzw. bei Gehalten von 10 g/t etwa $\pm 10\%$
von 100 g/t etwa $\pm 5\%$
von 1000 g/t etwa $\pm 2\%$

Fehlerquellen:

Der sehr langwierige naßchemische Trennungsgang erfordert vom Probierer sehr sorgfältige Arbeiten bei den notwendigen Trennoperationen. Der Palladium-Schwamm ist sorgfältig auf Einschlüsse von Iridium, Rhodium und Ruthenium zu prüfen.

Anmerkung:

Auch hier könnte der Einsatz physikalischer oder chemisch-physikalischer Methoden dazu beitragen, den Zeitaufwand und sicherlich die eine oder andere mögliche Fehlerquelle zu verringern oder gar ganz zu beseitigen.

3.6 **In Palladium-Aschen**

3.6.1 Die naßchemische, gravimetrische Palladium-Bestimmung, [2] S. 153

Grundlage:

Das Palladium wird aus der Probe mit Königswasser herausgelöst, mit Diacetyldioxim gefällt und als Metall gewichtsanalytisch bestimmt.

Anwendungsbereich:

Palladium-Gehalte von 30 – 70 ‰

Zuverlässigkeit:

Bei Gehalten von 30 bis 50 ‰ etwa $\pm 1\%$
von 50 bis 70 ‰ etwa $\pm 0,5\%$

Dauer:

1 Tag

Fehlerquellen:

Eine photometrische Rest-Bestimmung wegen der vorhandenen Löslichkeit des Palladium-Komplexes ist zu empfehlen!

3.7 **In Speisen**

3.7.1 Die dokimastische Anreicherung des Palladiums, [2] S. 147, [4] S. 142

Grundlage:

Die Probe wird mit Probierblei und Borax in bekannter Weise aufgeschlossen, die Edelmetalle im Bleiregulus gesammelt und einzeln naßchemisch bestimmt (Siehe auch 1.9 und 2.9).

Anwendungsbereich:

Palladium-Gehalte von über 5 g/t

Zuverlässigkeit:

Bei Palladium-Gehalten von 5 bis 10 g/t etwa $\pm 10\%$
von 10 bis 100 g/t etwa $\pm 5\%$

Dauer:

10 – 20 Std.

Fehlerquellen:

Es gelten auch hier die bereits gemachten Bemerkungen. Die gravimetrische Palladium-Bestimmung mit Diacetyldi-

oxim sollte durch eine photometrische Palladium-Rest-Bestimmung im Filtrat wegen nicht zu vernachlässigender Löslichkeit des Palladium-Diacetyldioxim-Komplexes verbessert werden. Dies könnte zu einer Erhöhung der Zuverlässigkeit führen und gilt insbesondere für die Bestimmung hoher Palladium-Gehalte (Siehe auch 3.6.1). Ferner ist die Möglichkeit der Mitfällung von reduziertem Platin gegeben (Siehe [4] S. 103).

3.8 In Schlämmen von der Kupferelektrolyse und der Kupfersulfatgewinnung

3.8.1 Die dokimastische Anreicherung des Palladiums, [2] S. 148, [4] S. 140

Grundlage:

Schmelzen im Tontiegel, Abtreiben der erschmolzenen Bleikönige und Konzentrieren der Edelmetalle in bekannter Weise (Siehe unter 1.2.1 und [2] S. 138).

Anwendungsbereich:

Palladium-Gehalte über 5 g/t

Zuverlässigkeit:

Bei Palladium-Gehalten von 5 bis 10 g/t etwa $\pm 10\%$
 von 10 bis 100 g/t etwa $\pm 5\%$
 von 100 bis 1000 g/t etwa $\pm 2\%$

Dauer:

Für 2 Einzelbestimmungen 2 Tage

Fehlerquellen:

Auch hier ist der naßchemische Trennungsgang langwierig und könnte durch Einführung chemisch-physikalischer Methoden sicherer, schneller und genauer gestaltet werden (Siehe auch 3.7.1).

3.9 Die physikalischen Verfahren zur Palladium-Bestimmung sowie die Bestimmung der Edel- und Unedelmetalle

3.9.1 Das spektralanalytische Verfahren für die Analyse von Reinpalladium und Palladium-Legierungen auf Edelmetalle und Unedelmetalle sowie sonstige Verunreinigungen

Vorbemerkungen:

Die Spektralanalyse ist z. Z. eine der geeignetsten Methoden zur schnellen Bestimmung von Edelmetall- und Unedelmetall-Spuren sowie sonstiger Verunreinigungen in ihren Reinstmetallen sowie in ihren Legierungen wie bereits unter 1.92 und 2.92 näher ausgeführt. Die Arbeit von W. Diehl [6] und die daraus entnommenen Werte der Konzentrationsbereiche zur Bestimmung der Fremdelemente in Palladium und Palladiumchlorid sind in der nachfolgenden *Tabelle 3* zusammengestellt.

Element	Bereich in ppm	Element	Bereich in ppm
Ag	0,5 – 100	Mo	0,8 – 50
Al	0,5 – 100	Ni	0,5 – 50
Au	1 – 500	Pb	0,5 – 200
Cd	0,5 – 50	Pt	0,8 – 200
Cr	0,8 – 50	Rh	0,5 – 200
Cu	0,2 – 50	Ru	1,5 – 100
Fe	1 – 500	Si	0,5 – 50
Ir	3 – 200	Ti	3 – 50
Mn	0,5 – 50	Zn	8 – 500

Die angegebenen unteren Grenzen stimmen mit den Nachweisgrenzen des Verfahrens und des verwendeten 3,5 m-Gitterspektrographen überein.

3.9.2 Die Röntgenfluoreszenz-Analyse von Palladium und seinen Legierungen

Auch für die Untersuchung von Palladium und seinen Legierungen mittels Röntgenfluoreszenz-Analyse ist in den letzten 5 Jahren nur wenig veröffentlicht worden, wie nachfolgende Literatur-Zitate zeigen.

3.9.3 Literatur-Zitate über Röntgenfluoreszenz-Analysen von Palladium

In Nickelmatten und Metallen

- 1) M. G. Borpat u. F. E. Beamish
 Anal. Letters **2** (1969) 387 – 394
 Gleichzeitige Bestimmung von Mikrogramm-Mengen Palladium und Platin in Gegenwart von Metallen durch Isolation an Anionenaustauscher-Papier und Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie
 Es wird eine gleichzeitige Pd- und Pt-Bestimmung beschrieben. Mit Standard-Lösungen von Pd und Pt auf den Austauscher-Scheiben ist die Wiederfindungsrate mit kolorimetrischen Methoden besser als 95 %. Wenn diese Scheiben durch RF untersucht werden, nach Untergrund-Korrektur, wird ein linearer Zusammenhang zwischen der Pd- und Pt-Konzentration und der RF-Linien-Intensität erhalten. Analysen-Verfahren für Metalle an Nickelmatten werden beschrieben. Vergleiche zwischen der RF-Methode und kolorimetrischen Methoden zeigten gute Übereinstimmung (14 Lit.-Hinweise).

In edlen Dental-Legierungen

- 2) B. W. Mulligan, H. J. Caul u. a.
 J. Research **68 A** (1964) 5 – 8
 Röntgenspektrometrische Analyse von edlen Dentallegierungen
 Die Dentallegierungen werden aufgeschmolzen und mittels RF untersucht. Die Analysenlinien für Pd, Au, Ag, Pt, Cu und Zn werden angegeben. Die Methode soll in kürzester Zeit recht genaue Ergebnisse liefern (9 Lit.-Hinweise).
- 3) P. A. Verchovodov
 Z. anal. Chim. **22** (1967) 1214 – 18
 Gleichzeitige RF-Bestimmung von Palladium, Rhodium, Ruthenium und Silber
 Es wird die $K_{\alpha_{1/2}}$ -Dublette vermessen, sowie die gestreute Strahlung bei 300 und 750 XE. Es werden Angaben über die Korrekturglieder zur Eliminierung des gegenseitigen Einflusses gemacht. Leider wurden keine weiteren Angaben über Konzentrationen etc. gemacht.

3.9.4 Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff, Schwefel und Sauerstoff

Hier gelten die unter 1.92.4 gemachten Angaben. Die Bestimmung der genannten Elemente in Palladium ist völlig

Tabelle 3

Konzentrationsbereiche für die Bestimmung von Fremdelementen in Palladium und Palladiumchlorid

problemlos. Es sollten, wenn die Bestimmung erforderlich ist, die dort angegebenen Gehalte mit den Fehlergrenzen erreicht werden können.

3.9.5 Die massenspektrophotometrische Analyse von Palladium und seinen Legierungen

Diese Analysetechnik ist mit den modernen doppeltfokussierenden Massenspektrometern sicher mit großem Erfolg – auch auf die Analyse von Palladium und seine Legierungen – anzuwenden (Siehe auch die Ausführungen unter 1.93 und 2.93).

3–C Literaturzitate von photometrischen Palladium-Bestimmungen

3–C–1 In Erzen, Konzentraten und Steinen

- 1) M. E. V. Plummer, C. L. Lewis u. a.
Anal. Chem. **31** (1959) 254 – 258
Dokimastische und photometrische Bestimmung von Pd und Pt in Erzen und Konzentraten.
Probe wird bei 1450° im Kohletiegel mit Soda und einer Fe-Ni-Cu-Legierung zu einem Regulus verschmolzen, der *fast alles* Pt und Pd enthält (!?). Regulus in HCl gelöst, Pd und Pt durch Ionenaustausch isoliert und nach papierchromatographischer Trennung spektrophotometrisch bestimmt (10 Lit.-Hinweise).

Anmerkung:

Umständlicher konnten die Verfasser wohl nicht an das Palladium herankommen? –

- 2) G. S. James
S. Afric. Ind. Chemist **15** (1961) 62 – 68
Bestimmung von Palladium und Platin in gewissen Erzen - Das Kupellationskorn der Probe wird in HNO₃ gelöst, mit HCl und NaClO₃ behandelt, AgCl abfiltriert. Pd und Pt chromatographisch getrennt und photometrisch bestimmt.

Anmerkung:

Ebenfalls noch eine recht umständliche Technik!

- 3) G. H. Faye u. W. R. Inman
Anal. Chem. **33** (1961) 278 – 283
Bestimmung von Pd und Pt in Kupfer-Nickelstein und Erzkonzentraten
Dokimastische Vortrennung durch Sn als Sammler. Pd und Pt werden als intermetallische Verbindungen von Sn durch Scheiden mit HCl isoliert, durch Ionenaustauscher voneinander getrennt und photometrisch bestimmt (21 Lit.-Hinweise).

Anmerkung:

Auch hier noch die umständliche Trennung durch Ionenaustausch. – Warum nicht einfacher?

3–C–2 In Metallen

- 1) K. L. Cheng
Anal. Chem. **26** (1954) 1894 – 95
Spektrophotometrische Pd-Bestimmung mit 2-Nitroso-1-Naphthol
Bei der photometrischen Bestimmung werden die Störelemente Fe, Cu, Co, Ni und Cr durch AeDTA maskiert.

- 2) V. M. Peshkova u. V. I. Shlenskaya
Inst. Obshei Neorg. Khim. Akad. Nauk. S.S.S.R. **32** (1955) 61 – 74
Photometrische Pd-Bestimmung mit Oximen
Methylglyoxim und Salicylaldoxim geben mit Pd nach Extraktion mit CHCl₃ photometrisch die besten Ergebnisse. Keine Störung durch andere Metalle.
- 3) N. K. Psenicyn u. O. M. Ivonina
Betr. Lab. **24** (1958) 1185 – 89 (russ.)
UV-spektrophotometrische Pd-Bestimmung in Metallen
Nioxim(I) und α -Benzyldioxim(II) geben mit Pd-Lösungen Komplexe, die mit CHCl₃ extrahierbar sind. I wird bei 280 nm, II bei 325 nm gemessen. Ni, Cu, Pb und Fe stören nicht.
- 4) G. V. Banks u. R. V. Smith
Anal. chim. Acta **21** (1959) 881 – 884
Photometrische Pd-Bestimmung mit 4-Methyl-1,2-cyclohexandiondioxim
2,5 – 250 μ g Pd geben bei pH 2 mit dem Reagenz einen Komplex, der mit CHCl₃ extrahierbar und bei 280 nm photometriert wird. Ru stört. Cu, Co, Fe sind maskierbar (41 Lit.-Hinweise).
- 5) J. G. Sen Gupta
Talanta **8** (1961) 729 – 736
Pd-Bestimmung mit 5-Amino-2-benzimidazoläthiol
Pd bildet mit dem Reagenz einen orangeroten Komplex, der von 1 – 8 μ g Pd/ml das Beer'sche Gesetz erfüllt. Die meisten Kationen stören nicht. Pt-Metalle stören, werden aber mit AeDTA maskiert.
- 6) T. Sawada u. S. Kato
Bunseki Kagaku **11** (1962) 544 – 549
Spektrophotometrische Pd-Bestimmung in Titan-Legierungen
Pd wird mit 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol in Gegenwart von AeDTA mit CHCl₃ extrahiert und bei 675 nm photometriert. Die in Ti-Legierungen vorkommenden Elemente stören nicht.
- 7) M. Ziegler u. G. Pape
Z. anal. Chem. **197** (1963) 354 – 360
Die extraktions-photometrische Pd-Bestimmung als Tetraäthylglykoldimethyläther-tetraiodopalladat
Die schwach saure Pd-Lösung wird mit KJ und ob. Äther versetzt und der Komplex mit Dichlormethan extrahiert und bei 340 nm photometriert. Ni, Co, Mn, Zn und Rh stören nicht (7 Lit.-Hinweise).
- 8) A. Goeminne, M. Herman u. a.
Anal. chim. Acta **28** (1963) 512 – 518
Spektrophotometrische Pd-Bestimmung mit N,N'-bis-(2-sulfoäthyl)-dithio-oxamid
Pd bildet in stark HCl-saurer Lösung und schwach saurer Pufferlösung zwei gelbe Komplexe. λ_{\max} bei 425 bzw. 382 nm. Co, Ni, Hg, Cr, Ir, Rh stören nicht (10 Lit.-Hinweise).
- 9) E. R. Marhenke u. E. B. Sandell
Anal. chim. Acta **28** (1963) 259 – 263
Spektrophotometrische Spurenbestimmung von Pd nach Mitfällung an Tellur
Kleine Pd-Mengen werden neben großen Mengen an Fe, Cu, Ni, Zn durch SnCl₂ unter Verwendung von Te als Sammler gefällt. Das Pd wird in den p-Nitrosodiphenylamin-Komplex umgewandelt, mit Diäthylloxalat extrahiert und photometriert (4 Lit.-Hinweise).

- 10) Z. Marczenko u. M. Krasiejko
Chem. analit. (Warschau) **9** (1964) 291 – 296
Bestimmung von Pd-Spuren mit Dithizon unter Anwendung von Ni als Sammler
Pd wird mit Ni bei pH 6,5 als Sammler gefällt, der Niederschlag gelöst und mit Dithizon in CCl_4 das Pd-Dithizonat photometriert.
- 3-C-3 In Edelmetallen**
- 1) W. M. Peschkowa u. W. I. Schlenskaja
Nachr. Moskau Univ. **9** (1954) 5, 83 – 90
Über die photometrische Pd-Bestimmung mit Oximen
Methyldioxim, Dimethyldioxim und Salicylaldoxim bilden mit Pd Komplexe, die mit C_6H_6 extrahierbar sind. Pt und Ni stören nicht, Ir muß vorher reduziert werden.
- 2) J. H. Yoe u. J. J. Kirkland
Anal. Chem. **26** (1954) 1335 – 39
Trennung von Pd und Pt und ihre kolorimetrische Bestimmung mit p-Nitrosodimethylanilin
Trennung durch Extraktion der Diäthylthiocarbamate in CHCl_3 . Aus Abdampfrückstand Pd bei 20° mit o. g. Reagenz bestimmen. Pt reagiert erst beim Erhitzen.
- 3) N. C. Sogani u. S. C. Bhattachayya
Anal. Chem. **29** (1957) 397 – 400
Photometrische Pd-Bestimmung mit 3-Hydroxy-1-p-sulfonatophenyl-3-phenyltriazin
Reagenzherstellung wird beschrieben. Pd-Bestimmung wird weder durch andere Pt-Metalle noch durch eine größere Zahl von Schwermetallen gestört.
- 4) Y. A. Bankovskii u. A. F. Ievinsh
Zhur. Anal. Khim. **13** (1958) 507 – 512
Photometrische Bestimmung von Pd-Spuren mit 8-Mercaptochinolin
Pd-Lösung wird mit dem gleichen Volumen HCl und zur Komplexierung von Ag, Au, Cu, Hg, Pt, Os und Ru mit „Thio-oxon“ versetzt. Der Pd-Komplex wird mit CHCl_3 extrahiert und bei 485 nm gemessen.
- 5) V. L. Wagner, jr. u. J. H. Yoe
Talanta **2** (1959) 223 – 229
Spektrophotometrie Pd-Bestimmung mit Thioäpfelsäure
Pd gibt mit 0,01 mol Thioäpfelsäure-Lösung bei pH 2,0 einen Komplex, der bei 350 nm photometriert werden kann. Erfassungsgrenze bei 0,05 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Au, Pt, Rh, Ru Os, Ni, Co, Cu, Cr, Fe und V stören nicht.
- 6) Gr. Popa, D. Negoiu u. a.
Acad. rep. popul. Romine, Studii cercetari chim. **7** (1959) 73 – 78
Kolorimetrische Pd-Bestimmung in Gegenwart von Pt
Mit Tropaeolin 00 können 2,5 – 39 μg Pd/ml im Verhältnis Pd : Pt = 1 : 2, mit Tropaeolin 0 können 0,6 – 9,8 μg Pd/ml im Verhältnis Pd : Pt = 1 : 240 bestimmt werden.
- 7) Gh. Baijulescu u. M. Papagheorghe
Rev. Chim. (Bucharest) **10** (1959) 710 – 711
Kolorimetrische Pd-Bestimmung in Gegenwart von Pt
Pd bildet mit Tartrazin einen stabilen orangeroten Komplex. Das Verhältnis kann Pd : Pt = 1 : 150 betragen.
- 8) N. Oi
Nippon Kagaku Zasshi **80** (1959) 1151 – 53
Spektrophotometrische Pd-Bestimmung mit Chinolin-2-aldoxim
Pd bildet mit dem Reagenz einen gelben Komplex, der mit CHCl_3 extrahierbar ist. Cu und Pt können mit AeDTA maskiert werden.
- 9) T. Dono, G. Nakagawa u. a.
Nippon Kagaku Zasshi **8** (1960) 1703 – 06
Spektrophotometrische Pd-Bestimmung mit 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN)
Pd bildet mit PAN bei pH 3 – 4 einen grünen Chelat-Komplex, der mit CHCl_3 extrahierbar ist. 1 – 20 μg Pd/ml bei 678 nm erfüllen das Beer'sche Gesetz. Ag, Au, Pt, Hg und Rh verursachen keine Störung.
- 10) V. G. Levian u. T. P. Yufa
Analiz Blagorod. Metal (1959) 65 – 69
nach: C. A. **54** (1960) 13974 h – 13975 c
Photometrische Methoden für die Analyse der Pt-Metalle
Zur Bestimmung von Pd, Rh und Ir in den Pt-Metallen und Legierungen werden Methoden untersucht und neue Verfahren entwickelt.
- 11) F. Jasim, R. J. Magee u. a.
Rec. trav. chim. **79** (1960) 541 – 550
Mikrochemie der Platinmetalle, Trennung und Bestimmung von Mikromengen Pd, Rh und Ru
Pd wird als Triphenylmethylarsoniumjodid-Komplex mit CHCl_3 extrahiert. Nach Umwandlung in Pd-Oxinat wird bei 430 nm gemessen.
- 12) J. H. Forsythe, R. J. Magee u. a.
Talanta **3** (1960) 324 – 329
Simultane spektralphotometrische Pd- und Ru-Bestimmung mit Thiocyanat
Der Pd-Thiocyanat-Komplex wird aus alkalischer, der Ru-Thiocyanat-Komplex wird aus saurer Lösung mit Hexon extrahiert. Messung bei 345 nm (Pd) und 570 nm (Ru).
- 13) J. H. Forsythe, R. J. Magee u. a.
Talanta **3** (1960) 330 – 334
Simultane spektralphotometrische Pd-, Pt- und Rh-Bestimmung
Alle 3 Metalle werden in Gegenwart von KCNS und Pyridin mit Hexon extrahiert. Pd bei pH 6 – 6,5, Pt bei pH 2 – 2,5 und Rh aus 3 – 4 n salzsaurer Lösung. Messung bei 345 nm (Pd), 385 nm (Pt) und 380 nm (Rh).
- 14) Gr. Popa, V. Croitoru u. a.
Anal. Univ. „C. I. Parhou“, Ser. Stiint. Nat. **10** (1961) 197 – 202
nach: C. A. **58** (1963) 7364 h
Kolorimetrische Pd-Bestimmung in Gegenwart von Pt, Au, Hg, Ni
Pd bildet mit Na-1-azophenyl-2-oxy-6,8-naphthalindisulfonat bei pH 6,5 – 6,8 einen Komplex, der von 1 – 14 μg Pd/ml, bzw. mit Na-1-phenyl-3-methyl-5-oxy-4-(p-sulfo-phenyl)-pyrazol bei pH 1 einen Komplex, der von 12,6 bis 189 μg Pd/ml das Beer'sche Gesetz erfüllt. Pt, Au, Hg und Ni stören nicht.
- 15) A. T. Philpenko u. I. P. Sereda
Ukrain chim. Zhr. **27** (1961) 524 – 528
Gleichzeitige photometrische Pd- und Pt-Bestimmung
Die H_2SO_4 -saure Probelösung wird mit HClO_4 und SnCl_2 -Lösung versetzt und das Pd-Sol (?) bei 630, das Pt-Sol (?) bei 310 nm gemessen.

- 16) W. D. Jacobs
Anal. Chem. **33** (1961) 1279 – 81
Die gleichzeitige spektrophotometrische Pd- und Pt-Bestimmung mit N,N'-bis(3-dimethylaminopropyl)dithioamid
Nach Reduktion von Pt^{4+} zu Pt^{2+} erfolgt Komplexbildung mit dem Reagenz. Messung für Pd bei 427 nm und Pt bei 515 nm.
- 17) R. W. Johnson
Analyst **86** (1961) 185 – 188
Kolorimetrische Pd-Bestimmung zur Prüfung von Pd-Legierungen
Das mit gemessener Jodid-Lösung unter $FeSO_4$ -Zusatz gefällte PdJ_2 wird durch Zentrifugieren abgetrennt. Das restliche Pd in der Lösung wird mit p-Nitrosodimethylanilin photometriert. Das Verfahren dient zur Feinheitsbestimmung von Rein-Pd oder von Pd-Legierungen mit 5 % Ni bzw. 4,5 % Ru (3 Lit.-Hinweise).
- 18) G. H. Ayres u. B. D. Narang
Anal. chim. Acta **24** (1961) 241 – 249
Spektrophotometrische Pd-Bestimmung mit 5-(p-Dimethylaminobenzyliden)-Rhodanin
Empfindliche Methode für 0,4 – 2,5 μg Pd/ml. Pt, Ru, Ir, Cu und Cr stören nur bei sehr großen Gehalten. Au stört sehr (11 Lit.-Hinweise).
- 19) J. T. Pyle u. W. D. Jacobs
Talanta **9** (1962) 761 – 767
Simultane photometrische Pd- und Pt-Bestimmung mit Dibenzylidithiooxamid
Der gelbe Pd-Komplex wird mit CCl_4 extrahiert und bei 450 nm photometriert.
- 20) W. D. Jacobs, C. M. Wheeler u. a.
Talanta **9** (1962) 243 – 248
Spektrophotometrische Bestimmung von Palladium mit Didodecyldithiooxamid
Die stark saure Pd-Lösung wird mit der Reagenzlösung (in Aceton) versetzt, der gelbe Komplex mit $CHCl_3$ extrahiert und bei 450 nm gemessen. Empfindlichkeit 0,005 μg Pd/ cm^2 . Pt stört nicht.
- 21) R. A. Egli
Z. anal. Chem. **194** (1963) 401 – 405
Trennung und photometrische Pd- und Pt-Bestimmung
Pd und Pt werden durch Extraktion mit 2-Chlorpyridin von den Begleitelementen getrennt. Pd als Jodo-Chlorpyridin-Komplex bei 525 nm bestimmt.
- 22) A. I. Busev u. A. Naku
Z. anal. Chim. **18** (1963) 1233 – 38 (russ.)
Pd-Bestimmung in Anwesenheit großer Mengen anderer Pt-Metalle
Pd bildet mit p-Phenetidid-1-mercaptopropionsäure einen Komplex, der mit $CHCl_3$ extrahiert und bei 405 nm photometriert wird.
- 23) A. I. Busev u. A. Naku
Zh. analit. Khim. **18** (1963) 1479 – 82
Extraktions-photometrische Pd-Bestimmung mit Thionalid
Pd wird aus HCl-saurer Lösung mit Thionalid als gelber Niederschlag mit den anderen Pt-Metallen gefällt und von diesen durch Extraktion mit $CHCl_3$ und Isoamylalkohol getrennt und bei 375 nm photometrisch bestimmt. Empfindlichkeit 0,2 μg Pd/ml.
- 24) K. Beyermann
Z. anal. Chem. **200** (1964) 183 – 197
Zur Spurenanalyse der Edelmetalle
Verhalten von Nanogramm- und Mikrogramm-Mengen bei Aufschlüssen und Abtrennungen. Es werden trockne und nasse Methoden überprüft (55 Lit.-Hinweise).
- 25) H. F. Janota u. G. H. Ayres
Anal. Chem. **36** (1964) 138 – 140
Gleichzeitige photometrische Pd- und Pt-Bestimmung mit 2,3-Chinoxalindithiol
Pd bildet einen roten Komplex der bei 624 und 548 nm, Pt bildet nach Reduktion mit $SnCl_2$ und HCl einen blauen Komplex, der bei 624 und 517 nm gemessen wird (7 Lit.-Hinweise).
- 3–C–4 Weitere, für die photometrische Palladium-Bestimmung bemerkenswerte und interessante Zitate
- 1) K. Burger
Acta chim. Acad. Sci. hung. **26** (1961) 305 – 312
Ein neues selektives Reagenz zur photometrischen Pd-Bestimmung
 Pd^{2+} bildet bei pH 1 – 3 mit 1,3-Dimethylalloxanimid-(4)-oxim (Daxim) einen roten unlöslichen Chelat-Komplex.
Anmerkung:
Überprüfung auf Extraktion durch geeignete Lösungsmittel lohnenswert.
- 2) D. Negoiu u. A. Kriza
Univ. Bucurest., Ser. Stiint. natur. Chim. **13** (1963) 71 – 74
nach: C. **137** (1966) Nr. 2-1991
Kolorimetrische Pd-Bestimmung mit Di-Na-1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonat
Pd bildet bei pH 3 mit dem Reagenz gelborange gefärbten Komplex. λ_{max} 428 nm. Das Beer'sche Gesetz ist von 0,02 – 0,45 μg Pd/ml erfüllt.
- 3) S. P. Sangal u. A. K. Dey
Mikrochem. J. (New York) **7** (1963) 257 – 262
Mikro-photometrische Pd-Bestimmung mit 1-(o-Arsenophenylazo)-2-naphthol-3,6-disulfat (Thoron)
 Pd^{2+} bildet mit Thoron einen Komplex, der bei 525 nm bestimmt wird. Die Empfindlichkeit beträgt 0,0106 μg Pd/ cm^2 .
- 4) S. P. Sangal u. A. K. Dey
Z. anal. Chem. **202** (1964) 348
Photometrische Pd-Bestimmung mit Nitroso-R-Salz
Die Bestimmung mit dem Reagenz ergibt eine Empfindlichkeit von 0,068 μg Pd/ cm^2 .
- 5) P. Senise u. F. Levi
Anal. Chim. Acta **30** (1964) 422 – 426
Photometrische Pd-Bestimmung mit Triphenylstibin
0,07 μg Pd kann aus schwach saurer Lösung als $PdJ_2 \cdot 2(C_6H_5)_3Sb$ mit Cyclohexan extrahiert werden. Sulfit macht die Bestimmung spezifisch, CN stört!
- 6) P. Senise u. F. Levi
Anal. Chim. Acta **30** (1964) 509 – 514
Flüssig-Extraktionsstudien von Additionsverbindungen mit Metallhaliden und Triphenylphosphin-, -arsin und -stibin
Pd wird aus schwach saurer Lösung mit Triphenyl in Cy-

- clohexan bei Jodid- und Sulfit-Überschuß extrahiert und in der organischen Phase bei 325 nm photometriert. Von 41 Ionen stören nur viel Ti, Zr und CN.
- 7) R. G. Clem u. E. H. Huffman
Anal. Chem. **37** (1965) 86 – 89
Photometrische Pd-Bestimmung mit Azid
Pd wird als Tetraazido-Palladium(II)-Komplex mit n-Butanol extrahiert, mit H₂O reextrahiert und bei 315 nm photometriert. Die Abweichung im Konzentrationsbereich 1,3 – 4,6 ppm ist 0,03 ppm (17 Lit.-Hinweise).
 - 8) A. V. Rangnekar u. S. M. Khopkar
Bull. Chem. Soc. Jap. **38** (1965) 1696 – 99
Photometrische Bestimmung von Mikrogramm-Mengen Pd²⁺ bildet bei der Extraktion mit Thenoyltrifluoraceton in Methylpropylketon einen orange-gelben Komplex, der sich zur photometrischen Pd-Bestimmung eignet (Leider keine Empfindlichkeits-Angaben im Referat!).
 - 9) F. E. Beamish
Talanta **12** (1965) 743 – 772
Kritische Übersicht über photometrische Pd- und Pt-Bestimmung
Für Pd werden 65 verschiedene Reagentien zur photometrischen Bestimmung angeführt (127 Lit.-Hinweise).
 - 10) M. Ziegler u. W. Buchholz
Z. anal. Chem. **210** (1965) 344 – 349
Extraktions-photometrische Pd-Bestimmung mit substituiertem Acetylen
Pd wird als Pd-Isopropenylacetylid bzw. Phenylacetylid mit Methylenchlorid vom Pt abgetrennt und photometrisch bei 317 nm bestimmt (4 Lit.-Hinweise).
 - 11) S. Nath u. R. P. Agarwal
Chim. analytique **47** (1965) 257 – 261
Photometrische Bestimmung der Pt-Metalle mit Nitroso-R-Salz
Pd bildet mit dem Reagenz einen roten Komplex. Die Methoden zur Bestimmung der einzelnen Edelmetalle werden beschrieben.
 - 12) K. L. Cheng u. B. L. Goydish
Mikrochem. J. **10** (1966) 158 – 170
Photometrische Pd-Bestimmung mit Thio-Michlers-Keton (TMK)
Pd bildet mit 4,4'-Bis(dimethylamino)-thiobenzophenon einen Komplex, der zur photometrischen Bestimmung neben Hg ausgenutzt wird. Das Beer'sche Gesetz ist von 0 – 0,6 µg Pd/ml erfüllt.
 - 13) H. K. Gupta, M. R. Bhandari u. a.
Bull. chem. Soc. Jap. **40** (1967) 1, 215 – 217
Photometrische Pd-Bestimmung mit Na-p-(mercaptoacetamido)-benzolsulfonat
Pd kann mit dem Reagenz bei 310 nm mit $\epsilon = 1,38 \cdot 10^4$ bestimmt werden. Das Beer'sche Gesetz ist von 0,5 bis 7,0 ppm erfüllt.
 - 14) R. M. Dagnall, M. T. El-Ghamry u. a.
Talanta **15** (1968) 1353
Photometrische Bestimmung von Palladiumspuren
Pd bildet mit 1,10-Phenanthrolin oder Pyridin und Bengalrosa Extra einen ternären Komplex, der bei 570 nm ein ϵ von etwa 10^5 besitzt.
 - 15) N. A. Kanaev u. N. V. Trofimov
Z. analitičeskoj Chim. **23** (1968) 12, 1851 – 53
nach: C. **140** (1969) Nr. 41-1527
Photometrische Pd-Bestimmung
0,0025 – 0,0050 % Pd in Nickel-Katalysatoren werden mit Diantipyryl- α -styrylmethan bei 540 nm bestimmt.
 - 16) V. E. Uhlemann u. M. Plath
Anal. chim. Acta **44** (1969) 442 – 444
Photometrische Pd-Bestimmung mit N,N'-Bis-(o-aminoacetophenon)-äthylendiimin
Pd bildet mit dem Reagenz einen Komplex, der mit Toluol extrahierbar ist und photometrisch bestimmt werden kann. Das Beer'sche Gesetz ist von 3,2 – 32 µg Pd/ml erfüllt.
 - 17) K. K. Saxena, B. V. Agarwala u. a.
Mikrochim. Acta (1969) 694 – 697
Photometrische Pd-Bestimmung mit 4-(3-Pyridylazo)-Resorcinol (PAR)
Pd wird mit PAR photometrisch bestimmt. Die Empfindlichkeit wird mit 0,0071 µg Pd/cm² angegeben (10 Lit.-Hinweise).
 - 18) S. B. Savvin, R. F. Propistsova u. a.
Talanta **16** (1969) 3, 423 – 429
Photometrische Pd-Bestimmung mit Arsenazo III-Derivat
Pd wird photometrisch mit dem 2,7-Bis-azo-Derivat der Chromotropsäure bestimmt. Die anderen Pd-Metalle stören bis zum 100fachen Überschuß nicht.
 - 19) E. Jackwerth, G. Graffmann u. a.
Z. anal. Chem. **247** (1969) 149 – 154
Untersuchung von Fällungsreaktionen zur Spurenanreicherung. IV. Pd-Bestimmung in Reinstmetallen nach hochselektiver Anreicherung an Silbercyanid
Pd-Spuren werden durch Mitfällung an AgCN als Spurenfänger angereichert und photometrisch bzw. spektralanalytisch bestimmt (9 Lit.-Hinweise).
 - 20) W. J. Holland u. S. Stupavsky
Anal. Letters **2** (1969) 71 – 79
Photometrische Pd-Bestimmung mit 2,2-Pyridylmonoxim
Der Pd-2,2-Pyridylmonoxim-Komplex wird nach Extraktion mit CHCl₃ bei 416 nm bestimmt. $\epsilon = 1,1 \cdot 10^4$. Die Empfindlichkeit wird mit 0,01 µg Pd/cm² angegeben.
 - 21) A. Murata u. a.
Bunseki Kagaku **18** (1969) 1471 – 74
Photometrische Pd-Bestimmung mit 5-Hydroxychromone
Pd bildet mit dem Reagenz bei pH > 1 einen gelbgefärbten Komplex, der mit C₆H₆ extrahiert werden kann, während die Begleitelemente bei pH < 4 nicht durch C₆H₆ extrahierbar sind. Die Messung erfolgt bei 430 nm. Das Beer'sche Gesetz ist bis 100 µg Pd/ml erfüllt. NH₄⁺, Cl⁻, CN⁻, OAc⁻, Tartrate und Citrate stören. Über die Fehlerbreite bzw. Standard-Abweichungen wurden keine Angaben gemacht.
 - 22) McDonald, W. Curtis u. a.
Mikrochem. Acta (1970) 3, 474 – 477
Photometrische Pd-Bestimmung mit 3-Nitroso-2,6-pyridinol
0,8 – 3,5 ppm Pd können photometrisch bei 430 nm ($\epsilon = 2,6 \cdot 10^4$) bestimmt werden. Die relative Standardabweichung wird mit etwa ± 1 % bei 1,6 ppm angegeben. Nur Pt, Ru und Fe stören sehr.

Die Literaturzitate der photometrischen Palladium-Bestimmungen stellen eine Auswahl von 218 Zitaten über den Zeitraum von 1939 bis 1970 dar.

3-D Literaturzitate von atomabsorptions-spektrometrischen Palladium-Bestimmungen

3-D-1 In Erzen

- 1) P. B. Zeeman u. J. A. Brink
Analyst **93** (1968) 388 – 393
Der Gebrauch einer nichtabsorbierenden Bezugslinie bei der gleichzeitigen Bestimmung von Pd, Pt, Rh und Au durch AAS
Pd im Bereich von 0 – 20 ppm kann neben den genannten Elementen durch AAS bestimmt werden, wenn die 304,2 nm-Pt-Linie als nicht absorbierende Bezugslinie verwendet wird. Die Bestimmungsgrenze wird mit 0,1 ppm Pd angegeben. Die Bestimmung in Erzen zeigte gute Übereinstimmung mit den Werten, die nach anderen Verfahren gefunden wurden (7 Lit.-Hinweise).

3-D-2 In Metallen und Legierungen

- 1) G. Erinc u. R. J. Magee
Anal. Chim. Acta **31** (1964) 197
Die Pd-Bestimmung durch AAS in Metall-Legierungen
- 2) V. L. Ginsburg, D. M. Livshits u. a.
Zh. Analit. Khim. **19** (1964) 1089
Die Pd-Bestimmung durch AAS neben Ag, Au, Pt und Rh in Nichteisen-Legierungen
- 3) J. I. Dinnin
Anal. Chem. **39** (1967) 1491
Atomfluoreszenz-spektrophotometrische Pd-Bestimmung neben Ti, Zr, Cr, Al, Mn, Co, Fe und 6 anderen Elementen
- 4) J. M. Scarborough
Anal. Chem. **41** (1969) 250 – 254
Die AAS-Bestimmung von Pd neben Rh, Ru und Mo in Uran-Legierungen
Eine ausführliche Studie über die gegenseitigen Störeinflüsse wurde durchgeführt. Die Anwesenheit größerer konstanter U-Mengen schalten die Einflüsse aus. Pd-Gehalte von 10 – 50 ppm wurden mit einem relativen Fehler von $\pm 1 - 2\%$ bestimmt (16 Lit.-Hinweise, Originalarbeit vorhanden).

3-D-3 In Edelmetallen

- 1) R. Lockyer u. G. E. Hames
Analyst **84** (1959) 385
Die quantitative Bestimmung von Pd neben Ag, Au, Pt und Rh durch AAS
- 2) A. C. Menzies
Anal. Chem. **32** (1960) 898
Der heutige Stand der Atomabsorptions-Spektroskopie
Eine Studie zur AAS-Bestimmung von Pd neben Ag, Au, Pt und Rh.
- 3) A. Strasheim u. G. J. Wessels
Appl. Spectry **17** (1963) 64
Die Bestimmung einiger Edelmetalle durch AAS
- 4) W. L. Ginsburg, D. M. Livschitz u. a.

J. analyt. Chem. (UdSSR) **19** (1964) 1089 – 93
Die AAS-Bestimmung von Pd neben Ag, Au, Pt und Rh sowie Cu, Pb und Zn

- 5) T. Takeuchi u. M. Yanagisawa
Bunseki Kagaku **15** (1966) 1059
Die AAS-Bestimmung von Mikromengen Pd in Ag
In 2 g Ag können 1 ppm Pd bestimmt werden, indem Ag als AgCl gefällt und Pd als Diäthylthiocarbamat- oder 1-Nitroso-2-Naphthol-Komplex mit MIBK extrahiert wird.
- 6) M. M. Schnepfe u. F. S. Grimaldi
Talanta **16** (1969) 5, 591 – 595
Die AAS-Bestimmung von Pd und Pt
Nach einer Schmelzanreicherung in einer Au-Perle werden Pd und Pt aus 20 g-Einwaagen bis herab zu 0,06 ppm bestimmt. Der Einfluß von Begleitelementen wird durch „Puffern“ mit 0,5 %iger Cd- und CuSO₄-Lösung unterdrückt. Pt-Metalle stören nicht (4 Lit.-Hinweise und Originalarbeit vorhanden).
- 7) S. Kallmann u. W. Everett
Talanta **17** (1970) 845 – 850
Die Pd-Bestimmung neben Ag und Au durch Kombination von Dokimasie und AAS
Die Edelmetalle werden aus dem Regulus mit Säure herausgelöst, die Lösung zur Trockne gedampft und mit einer bestimmten Menge einer KCN-Lösung der Rückstand aufgenommen. 0,08 ppm Pd können nach dieser Methode in Gegenwart der anderen Edelmetalle mit einem relativen Fehler von $\pm 1\%$ bestimmt werden.
- 8) A. Janssen u. F. Umland
Z. anal. Chem. **251** (1970) 101 – 107
Die AAS-Bestimmung von Platin-Metallen nebeneinander
Die Bestimmung geringer Mengen Pd (neben Pt, Ir und Rh) unter Benutzung von Cu²⁺ und Na⁺-Lösungen als „spektroskopische Puffer“. Die Pd-Bestimmung mit einer Luft-C₂H₂-Flamme kann danach bis 1 ppm in Gegenwart der 20fachen Menge der anderen Pt-Metalle durchgeführt werden. Die Absorption wird stark durch die Art und Konzentration der anwesenden Mineralsäuren beeinflusst. Die Empfindlichkeit und Nachweisgrenzen für Ru und Os waren gering.

3-D-4 Sonstige bemerkenswerte und interessante AAS-Bestimmungen für Palladium

- 1) G. Eric u. R. J. Magee
Anal. Chim. Acta **31** (1964) 197 – 205
Die AAS-Bestimmung von Pd
Es wird der Einfluß von Säuren und organischen Lösungsmitteln auf die Pd-Bestimmung untersucht, letztere steigern die Empfindlichkeit. Ebenso der Pd(py)₂Cl₂-Komplex in 50 %igem Äthanol. Wenn der Pd(py)₂(SCN)₂-Komplex mit Hexon extrahiert wird, sind noch 2 ppm Pd bestimmbar (13 Lit.-Hinweise).
- 2) H. C. Eshelman, J. Dyer u. a.
Devel. Appl. Spectry **4** (1965) 419 – 432
Extraktions-AAS-Methode zur Pd- und Rh-Bestimmung
Es wird über eine umfangreiche Studie berichtet. Der Pd-Salicylaldoxim-Komplex wird bei pH 3 mit 4-Methyl-2-pentanone extrahiert und die AAS-Bestimmung mit O₂-C₂H₂-Flamme bei 363,5 nm durchgeführt. Fe stört und muß vorher durch Extraktion entfernt werden. Andere Elemente verursachen praktisch keine Störungen. Der relative Fehler für Pd ist $\pm 1,5\%$.

3) V. A. Fassel u. D. W. Golighthly
Anal. Chem. **39** (1967) 466
Bestimmungsgrenzen von 67 Elementen in Spektren von
vorgemischten O_2 - C_2H_2 -Flammen

4) V. Sychra, P. J. Slevin u. a.
Anal. Chim. Acta **52** (1970) 259 – 273 (engl.)

Pd-Bestimmung durch AAS, AFS und thermische Emis-
sions-Spektroskopie in verschiedenen Flammen

Es wird eine umfangreiche Studie durchgeführt. 0,03 ppm
Pd in einer Luft- C_2H_2 -Flamme bei 244,8 nm werden als
Nachweisgrenze ermittelt. Ferner werden Störungen im
einzelnen untersucht. Die intensivste Fluoreszenz-Linie
bei 340,5 nm in einer mit Ar verdünnten O_2 - H_2 -Flamme
ergab eine Nachweisgrenze von 0,04 ppm für Pd.

4. Die Platin-Bestimmungen

4.1 Die Anreicherung des Platins durch die naß-trockene Methode aus Erzen, Konzentraten und Schlämmen, [4] S. 90 – 91

Grundlage:

Alle unter 1.1 bis 1.9 aufgeführten Methoden gelten uneingeschränkt für die Anreicherung des Platins.

Gute Probierer können bereits durch Betrachten der Oberfläche des Silberkorns feststellen, ob Platin vorhanden ist. Nach Schiffner sollen bereits 0,015 % Pt, nach [4] erst 0,4 bis 0,5 % Pt von Einfluß auf die Struktur der Oberfläche des Silberkorns sein.

4.2 In Rohkupfer, Anodenkupfer, Zementkupfer, Schwarzkupfer und anderen Metallen, [4] S. 91

4.2.1 Die naß-trockene Bestimmung des Platins

Grundlage:

Es wird zunächst der naß-chemische Aufschluß benutzt und anschließend auf dokimastischem Wege bis zum Gesamt-Edelmetallkorn weitergearbeitet. Die Scheidung erfolgt dann wieder auf naß-chemischem Wege.

4.3 In Speisen, [2] S. 147, [4] S. 141 – 143

4.3.1 Die dokimastische Bestimmung des Platins

Grundlage:

Ansieden und Treiben nach 1.90

Zuverlässigkeit:

Bei Platin-Gehalten von 1 bis 10 g/t etwa $\pm 10\%$
von 10 bis 100 g/t etwa $\pm 5\%$

Dauer:

6 – 8 Std. bis zur Gewinnung der Edelmetallkörner, 10 bis 20 Std. für die Platin-Palladium-Bestimmung, je nach dem vorliegenden Edelmetallverhältnis und der für die Scheidung notwendigen Arbeitsmethode.

Fehlerquellen:

Für die Silberfällung muß sorgfältig die Salpetersäure entfernt werden, damit die Entstehung von Brom oder Chlor vermieden wird. Diese würden Gold und die Platinmetalle auflösen und zu falschen Ergebnissen führen. Für die nachfolgende Scheidung des Edelmetallkornes ist zu beachten:

4.3.2 Der Gold-Gehalt überwiegt den Gehalt an Platin und Palladium

4.3.2.1 Die Bestimmung des Platins

Grundlage:

Nach dokimastischer Anreicherung im Filtrat der Palladium-Bestimmung wird das Platin mit Zink- oder Magnesium-Spä-

nen aus salzsaurer Lösung als schwarzes, elementares Platin-Pulver auszementiert, [4] S. 101, Aufarbeitung

- dokimastisch über Blei-Silber-Treibarbeit und Scheidung,
- Fällung als Ammoniumhexachloroplatinat und Verglühen zu Platinschwamm, [4] S. 100,
- durch photometrische Bestimmung über ein rotbraunes Reaktionsprodukt zwischen Zinn(II)-chlorid und Hexachloroplatinsäure (bei Abwesenheit anderer Pt-Metalle!).

Anwendungsbereich:

Für Platingehalte von 1 – 100 g/t

Zuverlässigkeit:

- Für Methode a) etwa $\pm 10 - 5\%$
- Genauigkeit 1
 - Genauigkeit 2

Anmerkung:

Die Methode c) ist sehr störanfällig und sollte durch eine spezifische Reaktion oder durch AAS-Bestimmung verbessert werden.

4.3.3 Der Gehalt an Platin und Palladium überwiegt den Goldgehalt, [4] S. 143

4.3.3.1 Die Bestimmung des Platins

Grundlage:

Nach dokimastischer Vortrennung, ein etwas langwieriger naß-chemischer Trennungsgang durch Aufarbeiten der zum Scheiden verwendeten Schwefelsäure und Waschwässer. Im Filtrat der Gold-Fällung wird das Platin und Palladium nochmals durch Zinkspäne als Metallschwamm abgeschieden, dieser gelöst, das Palladium als Diacetyldioxim-Komplex gefällt und im Filtrat das Platin nach den unter 4.3.2.1 beschriebenen Methoden bestimmt.

Zuverlässigkeiten:

wie unter 4.3.2.1 angegeben

Dauer:

10 – 12 Std.

Fehlerquellen:

Durch die vielen chemischen Trennoperationen wird ein großes chemisches Geschick vom Probierer verlangt.

Hier müßten der Einsatz neuerer spezifischer Reaktionen für die photometrische Bestimmung oder physikalische Verfahren, wie AAS oder Spektralanalyse, die Dauer der Analyse, die Genauigkeit und Zuverlässigkeit wesentlich verbessern.

4.4 In Schlämmen von der Kupferelektrolyse und der Kupfersulfatgewinnung, [2] S. 148 – 150, [4] S. 90 u. 184

4.4.1 Die Anreicherung des Platins nach dem Tontiegelverfahren

Grundlage:

Aufschluß durch Schmelzen im Tontiegel und Weiterverarbeitung zum Gesamt-Edelmetallkorn wie unter 1.21 bzw. [2] S. 138 beschrieben.

Anwendungsbereich:

Für Platingehalte über 1 g/t

Zuverlässigkeit:

Bei Platingehalten von 1 – 10 g/t etwa $\pm 10\%$
von 10 – 100 g/t etwa $\pm 5\%$
Dauer: von 100 – 1000 g/t etwa $\pm 2\%$

10 – 20 Std.

Fehlerquellen:

Der naß-chemische Scheideprozeß wird noch komplizierter, da neben den Edelmetallen Silber, Gold und Palladium vor der Platin-Bestimmung Blei und Wismut-Spuren entfernt werden müssen. Die weitere Trenntechnik richtet sich nach der Höhe des Platingehaltes.

4.4.1.1 Bei Platingehalten unter 150 g/t

Grundlage:

Nach Abtrennung von Ag, Au, Pb und Bi ist im Filtrat das Palladium durch Fällung mit Diacetyldioxim und Umfällung des Niederschlages durchzuführen. Das Filtrat enthält das gesamte Platin. Es wird in einer Bleischale zur Trockne gedampft, mit etwa der 10fachen Menge des zu erwartenden Platingehaltes an Feinsilber versetzt, verschlackt und der Bleiregulus sehr heiß feingetrieben. Das Platin wird nach dem Scheiden gravimetrisch bestimmt.

4.4.1.2 Bei Platin-Gehalten über 150 g/t

Grundlage:

Wie unter 4.4.1.1

In der von den Metallen Ag, Au, Pb und Bi befreiten Lösung wird das Platin ohne Abtrennung des Palladiums als Ammoniumhexachloroplatinat(IV) nach [4] S. 100 – 101 gefällt und nach Reduktion im Wasserstoffstrom als Platinschwamm gewogen.

Fehlerquellen:

Die Möglichkeit des Einschlusses von Palladium ist gegeben und muß durch Auflösen des Schwammes und erneuter Reduktion sowie Wägung überprüft werden.

Anmerkung:

Die Löslichkeit des Platin-Komplexes sollte durch eine empfindliche photometrische Methode überprüft werden!

4.5 In metallischen Abfällen der Edelmetallindustrie (Scheidegut), [2] S. 151, [4] S. 182 – 184

4.5.1 Die Bestimmung des Platins

Grundlage:

Abtreiben mit Blei zum Gesamt-Edelmetallkorn und naß-chemische Scheidung.

Anwendungsbereich:

Scheidegut aus der Bijouteriebranche, die überwiegend platinfrei, und für Rücklaufmaterial aus den Dentallaboratorien.

Zuverlässigkeit:

Bei Platingehalten etwa 20 ‰ etwa $\pm 1\%$

Dauer:

Bei 12 Proben 3 Tage

4.6 In Edelmetallgekrätze, [2] S. 151, In Federspitzengekrätz und Schliffen, [4] S. 185 – 187

4.6.1 Die Bestimmung des Platins nach dem Tontiegel-Verfahren

Grundlage:

Siehe 1.21 und 4.4.1

Anwendungsbereich:

Für Platingehalte über 10 g/t

Zuverlässigkeit:

Bei Platingehalten von 10 g/t etwa $\pm 10\%$
von 100 g/t etwa $\pm 5\%$
von 1000 g/t etwa $\pm 2\%$

Dauer:

etwa 20 Std.

Fehlerquellen:

Es gelten uneingeschränkt die unter 4.3 bis 4.5 gemachten Bemerkungen.

Anmerkung:

Auch hier sollte durch Einsatz neuer photometrischer Methoden oder durch AAS bzw. Spektralanalyse sich der Arbeitsaufwand und die Fehlerbreite verringern lassen.

4.7 In Platinaschen, [2] S. 152 – 153, [4] S. 184 – 185

4.7.1 Die gravimetrische, naß-chemische Bestimmung des Platins

Grundlage:

Die Probe wird in Königswasser gelöst, das Platin durch Reduktion mit Quecksilber(I)-chlorid und nach dem Abtrennen des Hg gravimetrisch als Platinschwamm bestimmt.

Anwendungsbereich:

Aschen mit Platingehalt von 20 – 60 %

Zuverlässigkeit:

Bei Platingehalten von 20 – 60 % etwa $\pm 0,4\%$

Dauer:

1 Tag

Fehlerquellen:

Die Platinasche ist vor der Platin-Fällung auf ihren Palladiumgehalt zu prüfen. Gegebenenfalls ist dieser durch Diacetylfällung vorher abzutrennen. Überprüfung der Reinheit des Platinschwammes durch Auflösen und erneute Fällung, Glühung und Wägung.

Anmerkung:

Hier wäre die spektralanalytische Reinheitsprüfung des Platinschwammes die elegantere und schnellere Methode.

4.8 In Goldlegierungen mit Platinmetallen, [2] S. 158 – 161

4.8.1 Die Bestimmung des Platins

Grundlage:

Direktes Treiben wie unter 4.5 beschrieben.

Anwendungsbereich:

Für Platingehalte von 10 – 20 ‰

Zuverlässigkeit:

Bei einer mittleren Zusammensetzung der Edelmetall-Gehalte für einen Platingehalt von 20 ‰ etwa ± 1 %.

Fehlerquellen:

Es gelten die für die dokimastischen und naß-chemischen Methoden gemachten Bemerkungen unter 4.1 bis 4.6

4.9 In Reinplatin und technisch reinem Platin, [2] S. 155 – 156

In Hexachloroplatinsäure, [2] S. 163 – 164

4.9.1 Die gravimetrische, naß-chemische Bestimmung des Platins

Grundlage:

Das Platin wird in Königswasser gelöst, aus schwach saurer Lösung mit Ammoniumchlorid als Hexachloroplatinat gefällt und gewichtsanalytisch als Platinschwamm bestimmt. Die im Filtrat der Fällung befindlichen Reste von Platin werden photometrisch bestimmt, [4] S. 100 – 101.

Anwendungsbereich:

Für Platingehalte über 99,5 %. Bei Platinsalzen bis 40 % Platinchlorid.

Zuverlässigkeit:

Bei Platingehalten über 99,5 % etwa $\pm 0,02$ %
Bei Platinchlorid etwa $\pm 0,1$ %

Dauer:

2 Tage

Fehlermöglichkeiten:

Die zu fällende Platinlösung muß frei von Nitrationen und Stickstoffoxiden sowie Kaliumsalzen sein. Ferner sollen nur geringe Mengen an Kupfer und andere mit Schwefelwasserstoff fällbare Metalle anwesend sein. Ist die Fällung nicht reingelb sondern orange bis rot gefärbt, so deutet dies auf einen geringen Gehalt von Iridium hin.

Anmerkung:

Reinplatin oder reinstes Platinchlorid sollten besser durch Spektralanalyse auf ihre Verunreinigungen geprüft und auch quantitativ bestimmt werden. Der Fehler bei der Bestimmung der Summe dieser Verunreinigungen auf diesem Wege ist sicherlich kleiner als der Fehler der chemischen direkten Platin-Bestimmung.

4.90 In Kupfer-Platin-Legierungen, [4] S. 161

4.90.1 Die gravimetrische Bestimmung des Platins

Grundlage:

Aus der Königswasserlösung wird die Hauptmenge des Platins als Ammoniumhexachloroplatinat ausgefällt, der Platin-

rest im Filtrat mit Schwefelwasserstoff zusammen mit dem Kupfer abgeschieden. Die Sulfide mit Wasserstoff reduziert und das Kupfer mit Salpetersäure herausgelöst. Das Ammoniumhexachloroplatinat(IV) wird zu Platin verglüht und zusammen mit dem aus dem Sulfid gewonnenen Platin gewogen.

Anwendungsbereich:

Für die Untersuchung von Werk- und Alt-Platin

Zuverlässigkeit:

$\pm 0,1$ %

Dauer:

2 Tage

Fehlerquellen:

Bei größeren Kupfergehalten ist eine Umfällung des Ammoniumhexachloroplatinat(IV) notwendig, da Kupfersalze eingeschlossen werden. Man trennt besser das Kupfer durch eine Thiocyanat-Fällung ab.

Anmerkung:

Auch hier wäre eine schnellere und genauere indirekte Platin-Bestimmung durch spektralanalytische Bestimmung der Verunreinigungen zu empfehlen.

4.91 Die physikalischen Verfahren zur Platin-Bestimmung der Edel- und Unedelmetalle

4.91.1 Das spektralanalytische Verfahren für die Analyse von Reinplatin, technisch reinem Platin und Platin-Legierungen und Hexachloroplatinsäure auf Edelmetalle und Unedelmetalle sowie sonstige Verunreinigungen.

Vorbemerkungen:

Es gelten die unter 1.92.1, 2.92.1 und 3.9.1 gemachten Bemerkungen. Die von Diehl [6] durchgeführte quantitative Bestimmung der Verunreinigungen und deren Konzentrationsbereiche in Platin mit einem 3,4 m-Gitterspektrographen sind in der *Tabelle 4* zusammengestellt.

Tabelle 4

Konzentrationsbereiche für die Bestimmung von Fremdelementen in Platin und Hexachloroplatinsäure

Element	Konzentrationsbereich in ppm	Element	Konzentrationsbereich in ppm
Ag	0,4 – 200	Ni	0,4 – 100
Al	0,4 – 100	Pb	3 – 400
Au	0,8 – 200	Pd	1 – 500
Cr	2 – 100	Rh	1 – 500
Co	0,8 – 100	Ru	5 – 400
Cu	0,4 – 200	Si	1 – 500
Fe	0,2 – 100	Ti	1,5 – 100
Ir	8 – 1000	Zn	15 – 200
Mg	0,4 – 200	Zr	1,5 – 100
Mo	4 – 1000		

Ferner kann auf eine Arbeit von J. Haffty und L. B. Riley, *Talanta* **15** (1968) 111 – 117 hingewiesen werden, die Platin, Palladium und Rhodium in geologischem Material durch Kombination von Dokimasie und Emissions-Spektrographie bestimmt haben. Sie bestimmten die genannten Metalle aus 15 g Einwaagen, die auf dokimastischem Wege und nachfolgender Scheidung in Goldkorn angereichert wurden. Das

Goldkorn wurde in Königswasser gelöst, auf 200 µl mit 1 m/HCl aufgefüllt, diese Lösung auf einem Paar flacher Graphit-Elektroden eingetrocknet und spektrographisch bestimmt. Sie konnten 10 ppb Pt, 4 ppb Pd und 5 ppb Rh bestimmen.

4.91.2 Die Röntgenfluoreszenz-Analyse von Platin und seine Legierungen, [4] S. 178

Auch über die Analyse von Platin- und seinen Legierungen durch Röntgenfluoreszenz-Analyse ist z. Z. wenig in der Literatur zu finden. Es sind erfolgreich Schichtdicken-Bestimmungen von Edelmetallen, vornehmlich Platin und Rhodium, auf unedlen Metallen durchgeführt worden, [4] S. 178. Es wird ferner auf den US-AEC-Report [11] und auf die Arbeiten von R. H. Zimmermann [12] sowie A. F. Mohrheim [13] über dieses Thema verwiesen.

4.91.2.1 Die Röntgenfluoreszenz-Analyse von Edelmetall-Lösungen

W. M. McNevin und E. A. Hakkila [14] haben Edelmetall-Lösungen auf kleinen Filterpapierscheiben eingetrocknet und diese direkt im RF-Gerät ausgemessen. Auf diese Weise bestimmten sie Platin, Palladium, Iridium und Rhodium mit Nachweisgrenzen zwischen 0,02 und 0,2 mg/ml. Die Fehler lagen bei der Analyse solcher Gemische bei 10 % und darüber.

Eine Nachprüfung dieses Befundes durch das Laboratorium der Firma W. C. Heraeus, Hanau [15] ergab, daß sich der relative Fehler durch Ausnutzung der Statistik bei Drei- und Vierstoff-Systemen auf maximal 8 %, bei Zweistoff-Systemen sogar auf 2 – 4 % senken läßt. Die Bestimmungsgrenze läßt sich auf 0,1 ppm senken, wenn Eisen als Spurenfänger und gleichzeitig als Reduktionsmittel angewendet und die Fällung auf einem Mikrofilter gesammelt und dann der RF-Analyse unterworfen wird (siehe auch 2.92.2 und 3.9.2, ferner [14]).

4.91.3 Literaturzitate über Röntgenfluoreszenz-Analysen von Platin und seinen Legierungen

1) B. W. Mulligan, H. J. Caul u. a.
J. Research **68 A** (1964) 5 – 8
Die röntgenspektrometrische Analyse von edlen Dental-Legierungen

Die Legierungen werden geschmolzen und mittels RF untersucht. Die Linien für Pt, Ag, Au, Pd, Cu und Zn werden angegeben. Die Methode liefert in kürzester Zeit recht genaue Ergebnisse (9 Lit.-Hinweise).

Anmerkung:

Wenn chemisch genau untersuchte Legierungen für die Eichung zur Verfügung stehen!

2) A. Strasheim u. F. T. Wybenga
Appl. Spectroscopy **18** (1964) 16 – 20
Bestimmung einiger Edelmetalle in Lösung mittels Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie
Es werden Platin, Gold und Iridium bestimmt (Leider keine weiteren Angaben im Referat!).

3) J. D. Eick u. H. J. Caul
Appl. Spectroscopy **21** (1967) 324
Die Untersuchung und Bestimmung der Metalle der Platingruppe durch Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie

4) M. G. Borpat u. F. E. Beamish
Anal. Letters **2** (1969) 387 – 394
Gleichzeitige Bestimmung von Mikrogramm-Mengen Platin und Palladium in Gegenwart von Unedelmetallen durch Isolation auf Anionenaustauscher-Papier durch RF-Spektrometrie
Das Verfahren wurde erfolgreich auf die Pt- und Pd-Bestimmung in Metallen und Nickelsteinen angewandt (siehe Zitat 3.9.3).

4.92 Die massenspektrometrische Analyse von Platin und seinen Legierungen

Es gelten die unter 1.93, 2.93 und 3.9.5 gemachten Angaben.

4-A Literaturzitate von photometrischen Platin-Bestimmungen

4-A-1 In Erzen und Konzentraten

1) M. E. Plumer, C. L. Lewis u. a.
Anal. Chem. **31** (1959) 254 – 258
Dokimastisch-photometrische Pt- und Pd-Bestimmung in Erzen und Konzentraten
Die Probe wird bei 1450°C im Kohletiegel mit Soda und einer Fe-Ni-Cu-Legierung zu einem Regulus verschmolzen. Der Regulus in Königswasser gelöst, Pt und Pd durch Ionenaustausch isoliert, papierchromatographisch getrennt und photometrisch bestimmt (10 Lit.-Hinweise).

2) G. S. James
S. Afric. Ind. Chemist **15** (1961) 62 – 68
Bestimmung von Platin neben Palladium in verschiedenen Erzen
Das Kupellationskorn wird in HNO₃ gelöst, mit HCl und NaClO₃ behandelt, AgCl abfiltriert, Pt und Pd chromatographisch getrennt und photometrisch bestimmt.

4-A-2 In NE-Metall-Legierungen

1) T. Sawada u. S. Kato
Nippon Kinzoku Gakkai-Si (J. Jap. Inst. Metals) **27** (1967) 42 – 48
Spektralphotometrische Pt-Bestimmung in Titan-Legierungen

4-A-3 In Edelmetallen

1) G. H. Ayres
Anal. Chem. **25** (1953) 1622 – 27
Reaktionen, die gefärbte Komplexe mit den Platinmetallen bilden
Pt im alkalischen Medium mit Phenylarsin, Pd-Tetrachloro-Komplex, Os-Thiocyanat-Komplex und die Reaktion zwischen Rh und Hypochlorit. Es werden Arbeitsbedingungen und Absorptionskurven wiedergegeben.

2) J. H. Yoe u. J. J. Kirkland
Anal. Chem. **26** (1954) 1335 – 39 u. 1340 – 44
Trennung von Platin und Palladium und photometrische Bestimmung mit p-Nitrosodimethylanilin
Trennung durch Extraktion ihrer Diäthylthiocarbamat-Komplexe mit CHCl₃. Aus Abdampfrückstand reagiert Pt in der Hitze mit o. g. Reagenz. Messung bei 525 nm in 10 mm Schichtdicke ergibt eine Empfindlichkeit von 0,015 µg Pt.

- 3) N. F. Kember u. R. A. Wells
Analyst **80** (1955) 735 – 751
Trennung und Bestimmung von Platin, Palladium, Rhodium und Iridium auf Papierstreifen
Chromatographische Trennung, Eluierung der einzelnen Metalle und kolorimetrische und mikrotitrimetrische Bestimmungen.
- 4) A. D. Westland u. F. E. Beamish
Mikrochim. (1957) 625 – 639
Trennung und Bestimmung von Mikromengen der Platin-Metalle
Beschreibung des Arbeitsganges für die Trennung und kolorimetrische Bestimmung der 6 Pt-Metalle (21 Lit.-Hinweise)
- 5) F. E. Beamish u. W. A. McBryde
Anal. chim. Acta **18** (1958) 551 – 563
Kritische Auswertung der kolorimetrischen Methoden zur Platin-Bestimmung
Ein Literaturbericht über die Photometrie der 6 Pt-Metalle von 1953 – 1957. Anwendungsbereich und Spezifität werden charakterisiert.
- 6) A. T. Philipenko u. I. P. Sereda
Ukrain. chim. Z. **27** (1961) 524 – 528
Gleichzeitige photometrische Bestimmung von Platin und Palladium
Reaktionsprodukt in H_2SO_4 - und $HClO_4$ -saurer Lösung zwischen Pt und $SnCl_2$ wird bei 310 nm gemessen.
- 7) W. D. Jacobs
Anal. Chem. **33** (1961) 1279 – 81
Gleichzeitige photometrische Bestimmung von Platin und Palladium
 Pt^{2+} bildet mit N-N'-bis(3-dimethylaminopropyl)dithiooxamid einen Komplex, der bei 515 nm gemessen wird. Pt und Pd werden nebeneinander durch Messung bei 515 und 427 nm bestimmt.
- 8) J. T. Pyle u. W. D. Jacobs
Talanta **9** (1962) 761 – 767
Gleichzeitige spektrophotometrische Bestimmung von Platin und Palladium mit Dibenzylidithiooxamid
Der rosa gefärbte Pt-Komplex bzw. der gelbe Pd-Komplex werden mit CCl_4 extrahiert und bei 520 nm bzw. bei 450 nm photometrisch bestimmt.
- 9) R. A. Egli
Z. anal. Chem. **194** (1963) 401 – 405
Trennung und photometrische Platin- und Palladium-Bestimmung
- 10) K. Beyermann
Z. anal. Chem. **200** (1964) 183 – 197
Spurenanalyse der Edelmetalle
Verhalten von Nanogramm- und Mikrogramm-Mengen bei Aufschlüssen und Abtrennungen (55 Lit.-Hinweise).
- 11) H. F. Janota u. G. H. Ayres
Anal. Chem. **36** (1964) 138 – 140
Gleichzeitige photometrische Platin- und Palladium-Bestimmung mit 2,3-Chinoxalindithiol
Pt reagiert nach Reduktion mit $SnCl_2$ in HCl mit o. g. Reagenz unter Bildung eines blauen Komplexes. Messung bei 624 nm für Pt und 517 bzw. 548 nm für Pd.
- 12) F. E. Beamish
Talanta **12** (1965) 743 – 772
- Kritische Übersicht über photometrische Platin- und Palladium-Bestimmung
Für Pt werden 17, für Pd werden 65 Reagentien aufgeführt (127 Lit.-Hinweise).
- 13) A. S. Lee, F. E. Beamish u. a.
Mikrochim. Acta (1969) 329 – 344
Bestimmung von Platin, Palladium, Rhodium und Iridium in perchlorsaurer Lösung
Pt, Pd, Rh und Ir werden durch Ionenaustausch und Extraktion getrennt und photometrisch bestimmt.
- 14) C. S. Bhandari, M. Bhandari u. a.
J. Inst. Chem. (Calcutta) **41** (1969) 254 – 259 (engl.)
Die gleichzeitige photometrische Platin- und Palladium-Bestimmung mit Na-p-(Mercaptoacetamid)-benzolsulfonat
Pt(IV) reagiert bei pH 2,2 – 4,5 mit dem Reagenz in der Siedehitze unter Bildung eines stabilen Komplexes. Bei 300 nm ist das Beer'sche Gesetz von 1,5 – 9 ppm Pt erfüllt. Die Empfindlichkeit wird mit $0,010 \mu g Pt/cm^2$ angegeben. Pd und Rh stören. Die Pd-Störung kann durch Reaktion des Pd bei 20° mit dem Reagenz und gleichzeitiger Messung beider Komplexe bei 300 und 330 nm ausgeschaltet werden.

4-A-4 Weitere für die photometrische Platin-Bestimmung bemerkenswerte und interessante Zitate

- 1) G. A. Ayres u. R. W. McCrory
Anal. Chem. **36** (1964) 133 – 138
Spektrophotometrische Platin-Bestimmung mit 2,3-Chinoxalindithiol
Pt(IV) bildet nach Zusatz von $SnCl_2$ und HCl in N,N'-Dimethylformamid einen blaugefärbten Komplex, der bei 624 oder 585 nm photometriert wird. 1,4 – 5 ppm Pt werden auf $\pm 1,5\%$ genau bestimmt (21 Lit.-Hinweise).
- 2) P. Sensise u. L. R. Pitombo
Talanta **11** (1964) 1185 – 91
Untersuchung der Solventextraktion von Phosphoniumsalzen und ihre analytische Anwendung. 4. Mitt. Abtrennung und Bestimmung von Platin
Pt wird mit Triphenylisopropyl-phosphonium-Ionen aus saurer Lösung bei Zusatz von Thiocyanat und Lichteinwirkung als $[(C_6H_5)_3C_3H_7P] \cdot [Pt(SCN)_6]$ -Komplex ausgefällt. Die Extraktion erfolgt mit Äthylacetat oder Methylisobutylketon. Pt wird in der organischen Phase bei 365 nm bestimmt.
- 3) L. D. Johnson u. G. H. Ayres
Anal. Chem. **38** (1966) 1218 – 21
Photometrische Bestimmung von Platin mit 3,4-Diaminobenzoessäure
Pt bildet bei pH 9,8 – 12,2 mit dem Reagenz einen Komplex, der bei 715 nm photometriert wird. Das Beer'sche Gesetz ist von 0,35 – 1,20 ppm Pt erfüllt (21 Lit.-Hinweise).
- 4) S. K. Nath u. R. P. Agarwal
Chim. analytique **49** (1967) 38 – 40
Brucin, ein empfindliches Reagenz zur photometrischen Platin-Bestimmung
Das Reagenz bildet mit Pt^{4+} einen rotgefärbten Komplex. λ_{max} bei 460 nm. Das Beer'sche Gesetz ist von 1 – 78 ppm erfüllt (5 Lit.-Hinweise).

- 5) A. V. Raduřev, A. N. Čečneva u. a.
Ž. Anal. Chim. **23** (1968) 1410 – 13
 Die photometrische Platin-Bestimmung mit dem nicht-substituierten Reagenz 1,2,4-Triazolin-3-thion
 Pt bildet mit dem Reagenz einen Komplex. $\epsilon = 8700$ bei 485 nm. Das Beer'sche Gesetz ist von 1,5 – 12 μg Pt/ml erfüllt.
- 6) M. T. El-Ghamry u. R. W. Frei
Talanta **16** (1969) 235 – 243
 Ternäre Komplexe zur photometrischen Bestimmung von Platin-Spuren
 Pt(IV) bildet mit 2,4,5,7-Tetrabromfluorescein-Äthylester einen roten Komplex. $\epsilon = 8 \cdot 10^4$ bei 555 nm. Das Beer'sche Gesetz ist von 39 – 1170 ppm erfüllt.
 Dies ist eine Auswahl aus 61 Zitaten für den Zeitraum von 1937 – 1969.

4–B Literaturzitate von atomabsorptions-spektrophotometrischen Platin-Bestimmungen

4–B–1 In Erzen und Konzentraten

- 1) R. T. Swider
Atom. Abs. Newslett. **7** (1968) 6, 111 – 112
 Die Platin-Bestimmung in geochemischen und bergmännischen Proben durch AAS
 Pt wird in Gegenwart von KJ mit MIBK extrahiert und in der organischen Phase bei 265,9 nm durch AAS bestimmt. Platin-Gehalte zwischen 0,03 bis 0,3 troy oz/t wurden mit einer Wiederfindungsrate zwischen 94 bis 107 % bestimmt (3 Lit.-Hinweise).

4–B–2 In Metallen und NE-Metall-Legierungen

- 1) V. L. Ginzburg, D. M. Livshits u. a.
Zh. Analit. Khim. **19** (1964) 1089
 Die Platin-Bestimmung neben anderen Edelmetallen (Ag, Au, Pd, Rh) in NE-Metall-Legierungen durch AAS (keine weiteren Angaben im Zitat!)

4–B–3 In Edelmetallen und ihren Legierungen

- 1) R. Lockyer u. G. E. Hames
Analyst **84** (1959) 385
 Die quantitative Bestimmung einiger Edelmetalle durch AAS
 Pt kann neben Ag, Au, Pd und Rh durch AAS bestimmt werden (keine weiteren Angaben im Zitat!).
- 2) A. C. Menzies
Anal. Chem. **32** (1960) 898
 Eine Studie über die Bestimmung einiger Edelmetalle durch AAS
 Pt kann neben Ag, Au, Pt und Rh durch AAS bestimmt werden (keine weiteren Angaben im Zitat!).
- 3) A. Strasheim u. G. J. Wessels
Appl. Spectry **17** (1963) 65
 Die Bestimmung einiger Edelmetalle durch AAS (keine weiteren Angaben im Zitat!).
- 4) M. M. Schnepfe u. F. S. Grimaldi
Talanta **16** (1968) 591 – 595
 Die Platin- und Palladium-Bestimmung durch AAS
 Die Pt-Bestimmung nach Anreicherung in Goldkorn

durch AAS. Bestimmungsgrenze aus einer 20 g-Probe etwa 0,06 ppm Pt. Störungen durch Begleitelemente (Ag, Al, Au, Bi, Ca, Co, Cr, Fe, Hg, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Te, Ti, V, Y, Zn und den Platin-Metallen) werden durch Zugaben von Cd-Cu-Lösungen (mit 0,5 %-Gehalt an Cd und Cu) ausgeschaltet (Originalarbeit vorhanden).

- 5) J. C. van Loon
Z. anal. Chem. **246** (1969) 122 – 124
 Die Bestimmung von Platin neben Pd und Au in dokimastisch gewonnenem Silber-Korn durch AAS
 Störungen werden durch Zusatz von 1 %iger Lanthan-Lösung beseitigt. Es können noch 5 ppm Pt bestimmt werden.
- 6) A. E. Pitts, J. C. van Loon u. a.
Anal. Chim. Acta **50** (1970) 181 – 194
 Die Platin-Bestimmung durch AAS mit einer Luft-Acetylen-Flamme (I. Mitt.)
 In einer umfangreichen Studie wird die Pt-Bestimmung durch AAS bearbeitet. Durch Zugabe einer 0,2 %igen Lanthanchloridlösung werden die Störungen durch begleitende Anionen einschließlich Ag, Au, Pd, Ir, Rh und Ru weitgehend ausgeschaltet und gleichzeitig die Empfindlichkeit der Pt-Bestimmung erhöht.
 In einer Edelmetall-Legierung mit 20,01 % Ag, 0,25 % Au, 1,36 % Pt, 1,72 % Pd, 4,72 % Ru, 5,65 % Rh und 2,80 % Ir wurde aus 6 Bestimmungen ein Mittelwert von $1,25 \pm 0,02$ % Pt gefunden. Der Wert stimmt gut mit den von H. Zachariasen und F. E. Beamish, *Talanta* **4** (1960) 44 in der gleichen Legierung gefundenen 1,21 % Pt überein (25 Lit.-Hinweise, Originalarbeit vorhanden).
- 7) A. E. Pitts, J. C. van Loon u. a.
Anal. Chim. Acta **50** (1970) 195 – 199
 Die Platin-Bestimmung durch AAS mit einer Stickstoffoxid-Acetylen-Flamme (II. Mitt.)
 In der II. Mitteilung wird die Studie auf die Lachgas-C₂H₂-Flamme erweitert und deren Vorteile geschildert. Die Störeinflüsse der Begleitelemente werden noch besser unterdrückt, wobei allerdings ein geringer Empfindlichkeitsverlust in Kauf genommen werden muß. Es können aber 5 – 10 ppm Pt sicher bestimmt werden. Die Analyse der Edelmetall-Legierung (siehe I. Mitt.) ergab aus 6 Bestimmungen einen Mittelwert von $1,27 \pm 0,05$ % Pt und liegt gut zwischen den Werten von 1,21 und 1,36 %, die von anderen Autoren in der gleichen Legierung gefunden wurden (5 Lit.-Hinweise, Originalarbeit vorhanden).
- 8) A. Strasheim u. G. J. Wessels
Anal. Chem. **42** (1970) 1405 – 06
 Studie über die Platin-Bestimmung durch AAS und die Beseitigung gewisser Begleitelemente
 Durch Zusatz von je 0,5 %iger Cd- und CuSO₄-Lösungen lassen sich die Störungen bei der Pt-Bestimmung weitgehend beseitigen.
- 9) A. Janssen u. F. Umland
Z. anal. Chem. **251** (1970) 101 – 107
 Die Bestimmung von Platinmetallen nebeneinander durch AAS
 Geringe Mengen im ppm-Bereich Pt neben Pd, Ir und Rh lassen sich ohne Störung bestimmen, wenn 1 – 1,5 % Lösungen an Na⁺ und Cu²⁺ als Sulfate zur Ausschaltung der Interelement-Effekte zugesetzt werden. Mit einer Luft-C₂H₂-Flamme können einige ppm Pt in Gegenwart der 20fachen Menge der anderen Pt-Metalle bestimmt

werden. Durch die Zugabe der spektrographischen Pufferlösung wird die Empfindlichkeit der Pt- und Rh-Bestimmung um etwa 10 % gesteigert. Die Meßwerte werden stark von der Natur und Konzentration der in der Lösung anwesenden Mineralsäuren beeinflusst. Die Empfindlichkeit bei der Ru- und Os-Bestimmung ist gering.

4-B-4 Weitere bemerkenswerte und interessante Zitate zur Platin-Bestimmung

- 1) V. A. Fassel u. D. W. Golightly
Anal. Chem. **39** (1967) 466
Die Nachweisgrenzen von 67 verschiedenen Elementen in Spektren von vorgemischtem Sauerstoff-Acetylen-Flaschen durch AAS
(keine weiteren Angaben im Zitat!)

5.1 Die Anreicherung des Iridiums durch die naß-trockene Methode aus Erzen, Konzentraten und Schlämmen, [4] S. 90 – 91

Grundlage:

Alle unter 1.1 bis 1.9 aufgeführten Methoden gelten uneingeschränkt für die Anreicherung des Iridiums.

Anmerkung:

Iridium legiert sich schlecht auch mit geschmolzenem Gold oder Silber und scheidet sich daher in größerer Menge als schwärzliche Flecken bereits in der flüssigen Phase aus. Noch deutlicher werden die Flecken nach dem Auswalzen oder Ausplattieren für die Scheidung bemerkbar. Die Kernoberfläche ist wohl weniger rau als bei Platin, läßt aber deutlich Korngrenzen erkennen. Unter dem Mikroskop sieht man gestreifte, „gestrickte“ Kristallflächen. Schon Mengen von 0,01 % Ir verspröden die Körner. Außerdem verhindert es schon in geringsten Konzentrationen das Blicken. Dies sind wichtige Zeichen für den Probierer, die über die Anwesenheit von Iridium Auskunft geben, um den nachfolgenden Scheideprozeß richtig führen zu können, [4] S. 72.

5.2 In Rohkupfer, Anodenkupfer, Zementkupfer, Schwarzkupfer und anderen Metallen, [4] S. 91

5.2.1 Die naß-trockene Bestimmung des Iridiums

Grundlage:

Wie beim Platin unter 4.21 beschrieben.

5.3 In Speisen, [2] S. 147, [4] S. 141 – 143

5.3.1 Die dokimastische Anreicherung des Iridiums

Grundlage:

Da das Iridium in Spuren stets das Platin begleitet, wird das Ansieden und Treiben nach 1.90 durchgeführt.

Zuverlässigkeit:

Es konnten in der bearbeiteten Literatur [4] und [8] keine Angaben gefunden werden. Bei Iridiumgehalten von 1 bis 10 g/t dürfte mit einem Fehler von $\pm 10 - 15\%$ gerechnet werden.

Dauer:

etwa 20 Std., je nach der Anwesenheit der verschiedenen begleitenden Edelmetalle.

5.4 In Schlämmen von der Kupferelektrolyse und der Kupfersulfatgewinnung, [2] S. 148 – 150, [4] S. 90 u. 184

5.4.1 Die Anreicherung des Iridiums nach dem Tontiegelverfahren

Grundlage:

Wie unter 1.21 bzw. [2] S. 138 beschrieben.

Auch hier finden sich in der Literatur keine Angaben über den Anwendungsbereich und die Zuverlässigkeit. Sie dürfte aber ähnlich wie bei Platin liegen. Bei Iridiumgehalten von 1 – 10 g/t etwa $\pm 10 - 15\%$.

Dauer:

etwa 20 Std.

Fehlerquellen:

Der naß-chemische Scheideprozeß wird durch die Anwesenheit von Iridium noch komplizierter und erfordert vom Probierer sehr große Erfahrung. – Hier ist die Bestimmung sehr kleiner Iridium-Gehalte durch die Spektralanalyse oder Atomabsorptions-Spektrometrie der elegantere, schnellere und sichere Weg.

5.5 In Edelmetall-Gekräzze, [2] S. 151, In Federspitzen-Gekräzz und Schlifffen, [4] S. 185 – 187

5.5.1 Die Anreicherung des Iridiums nach dem Tontiegelverfahren

Grundlage:

Wie unter 1.21 und 4.41 beschrieben.

Über Anwendungsbereich und Zuverlässigkeiten können auch hier, wie bereits unter 5.3 und 5.4 berichtet, keine genauen Angaben gemacht werden.

Dauer:

etwa 20 Std.

Fehlerquellen:

Der naß-chemische Scheideprozeß ist sehr umständlich und zeitraubend. Es sind viele Fehlerquellen enthalten. Moderne physikalische Verfahren sollten hier eingesetzt werden, um das Verfahren schneller, sicherer und auch genauer zu machen.

5.6 In Platin und Platin-Legierungen, [4] S. 150 – 160

5.6.1 Die gravimetrische Iridium-Bestimmung

Grundlage:

Nach der Abtrennung von Gold, Palladium, Ruthenium, Platin und Rhodium wird Iridium mit Ammoniumhydroxid gefällt, zu elementarem Iridium reduziert und gewogen.

Fehlerquellen:

Durch den langen naß-chemischen Trennungsgang sind, wie schon unter 5.41 und 5.51 erwähnt, Fehlerquellen reichlich vorhanden. Auch hier ist die Anwendung physikalischer Methoden der schnellere, sichere und genauere Weg.

5.7 In Iridium-Metall, [4] S. 103 – 104

5.7.1 Die gravimetrische Bestimmung des Iridiums als Metall

Grundlage:

Aus einer salzsauren Iridium(III)- oder Iridium(IV)-chlorid-Lösung wird das Iridium mit Zink ausgefällt und nach dem Glühen als Metall gewogen.

Anwendungsbereich:

Das Verfahren dient zur Reinheitsprüfung von Iridium-Pulver oder Iridium-Verbindungen.

Genauigkeit:

1

Dauer:

2 Tage

Fehlerquellen:

Andere Platin-Metalle werden mit aufgeschlossen und mitgefällt. Es ist zumindest eine qualitative Prüfung auf die anderen Platin-Metalle durchzuführen und dann das notwendige Scheide-Verfahren auszuwählen.

Anmerkung:

Besser indirekte quantitative Bestimmung mit Spektralanalyse oder andere physikalische Verfahren.

5.7.2 Die Vollanalyse des Iridiums auf Edelmetalle, [4] S. 172 – 173

Grundlage:

Kompaktes Iridium wird durch eine Zinkschmelze fein zerteilt und durch Glühen in Chlorstrom in nicht flüchtiges Iridiumchlorid übergeführt. Mit verdünntem Königswasser werden die Chloride des Platins, Palladiums und Goldes herausgelöst und diese Metalle einzeln bestimmt.

Rhodium wird vom Iridium mit Titan(III)-chlorid abgetrennt, [4] S. 173 – 175.

Ist Ruthenium zugegen, so beginnt man mit dem Kaliumnitrat-Aufschluß mit anschließender Destillation im Chlorstrom, [4] S. 169 – 170. Der Destillationsrückstand wird mit Zink reduziert, die Platin-Metalle werden chloriert und wie oben beschrieben getrennt bestimmt.

Anwendungsbereich:

Zur Analyse von technisch reinem Iridium-Pulver, von Halbzeug und Schrott aus Iridium oder Platin-Iridium-Legierungen mit mehr als 30 % Iridium.

Zuverlässigkeit:

1

Dauer:

3 – 4 Tage

Fehlerquellen:

Es empfiehlt sich, die Chlorierung bis zur Gewichtskonstanz des Iridiumchlorids zu wiederholen, weil gelegentlich nicht alles Metall in Chlorid umgewandelt wird. In diesem Fall gelingt es nicht, die Platin- und anderen Metallchloride mit verdünntem Königswasser quantitativ auszuziehen.

Tritt bei der Chlorierung ein schwarz-brauner Beschlag im Rohr auf, so ist Ruthenium zugegen. Man entfernt in diesem Fall das Ruthenium vorher durch Kaliumhydroxid-Kaliumnitrat-Schmelze mit anschließender Destillation im Chlorstrom [4] S. 169 – 170.

Anmerkung:

Auch hier sollte der sehr aufwendige, langwierige und mit vielen Fehlerquellen behaftete Trennungsgang durch Anwendung physikalischer Verfahren (Spektralanalyse, AAS, RF-Analyse oder gar Massenspektrometrie) wesentlich verkürzt, sicherer und genauer gestaltet werden.

5.8 In Osmiridium, [4] S. 175

5.8.1 Trennung des Iridiums vom Osmium

Grundlage:

Das natürlich vorkommende Osmiridium enthält außer Osmium und Iridium noch Ruthenium, Rhodium, Platin und Gold, meist auch noch etwas Palladium. Nach einer Zinkschmelze und einem Kaliumhydroxid-Kaliumnitrat-Aufschluß des feinverteilten Materials wird Osmium aus saurer Lösung und das Ruthenium im Chlorstrom abdestilliert [4] S. 171 – 172 und S. 169. Im Destillationsrückstand werden die anderen Edelmetalle nach [4] S. 159 – 160 bestimmt.

Anwendungsbereich:

Die Methode dient zur Analyse von natürlichem Osmiridium (Zusammensetzung etwa 52 % Ir, 27 % Os, 10 % Pt, 6 % Ru und 1,5 % Rh) und Legierungen, die Osmium und Ruthenium neben anderen Edel- und Unedelmetallen enthalten.

Zuverlässigkeit:

1 – 2

Dauer:

mehrere Tage, je nach der Zahl der zu bestimmenden Edelmetalle

Fehlerquellen:

Der Analysengang besteht in einer Aneinanderreihung der Aufschluß-, Reinigungs- und Bestimmungsverfahren und beinhaltet deshalb eine Vielzahl von Fehlermöglichkeiten. Der Probierer muß hier sein ganzes Können und seine Kunst zeigen.

Anmerkung:

Auch hier sollten physikalische Verfahren eingesetzt werden, um den Arbeitsaufwand zu verkürzen und die Sicherheit und Genauigkeit zu erhöhen.

5.9 Die physikalischen Verfahren zur Iridium-Bestimmung und die Bestimmung der Edel- und Unedelmetalle

5.9.1 Das spektralanalytische Verfahren für die Analyse von Iridium, Iridium-Legierungen und Iridium-Salzen

In der bereits unter 1 – 4 zitierten Arbeit von Diehl [6] sind keine Angaben über die spektralanalytische Analyse von Iridium, Iridium-Legierungen und Iridiumsalzen gemacht. Aus der Literatur ist ebenfalls kein Hinweis zu entnehmen. Es sollte aber ohne weiteres, bei Anwendung des von Diehl benutzten Gerätes und der Anregungsbedingungen, die Bestimmung der Edel- und Unedelmetalle in Iridium und Iridiumsalzen mittels Spektralanalyse durchzuführen sein. Die einzige Schwierigkeit besteht in der Beschaffung geeigneter Eichelektroden. Hier kann nur eine groß angelegte Gemeinschaftsarbeit von erfahrenen Laboratorien der Edelmetallindustrie die genaue Analyse dieser kostspieligen Eichelektroden erstellen. Die Homogenität der Proben muß in diesem Falle besonders gut sein.

5.9.2 Die Röntgenfluoreszenz-Analyse von Iridium und seinen Legierungen

Auch hier ist in der Literatur wenig über die Anwendung der Röntgenfluoreszenz-Analyse zu finden.

5.9.2.1 Die Iridium-Bestimmung in Edelmetall-Lösungen, [4] S. 178 – 179

Durch Aufsaugen der edelmetallhaltigen Lösung durch Filterpapier kann nach dem Trocknen Iridium neben Platin, Palladium und Rhodium mit einer Nachweisgrenze zwischen 0,02 und 0,2 mg/ml bestimmt werden. Wenn Eisen zur Zementierung verwendet wird, kann diese Grenze noch auf 0,1 ppm gesenkt werden. Es wird auf die nachfolgenden Zitate 1 – 3 verwiesen.

5.9.2.2 Literaturzitate über Röntgenfluoreszenz-Analysen von Iridium und iridiumhaltigen Legierungen

- 1) W. M. McNevin u. E. A. Hakkila
Anal. Chem. **29** (1957) 1019
- 2) J. E. Moore, G. P. Happ u. a.
Anal. Chem. **33** (1961) 61 – 64
- 3) US AEC-Report NYO-9175, März (1962)
- 4) A. Strasheim u. F. T. Wybenga
Appl. Spectry **18** (1964) 16 – 20
Bestimmung einiger Edelmetalle in Lösungen mittels RF-Analyse. I. Mitt. Bestimmung von Iridium, Platin und Gold
- 5) J. D. Eick u. H. J. Caul
Appl. Spectry **21** (1967) 324
Die Bestimmung der Elemente der Platingruppe mit RF

5.90 Die massenspektrometrische Analyse von Iridium und iridiumhaltigen Legierungen

Auch hier finden sich praktisch keine Literaturhinweise. Es bedarf einiger richtungweisender Versuchsarbeiten, um zu zeigen, daß dieses sehr empfindliche und universelle Analysen-Verfahren neben der Spektralanalyse helfen kann, das schwierige Gebiet der Analyse der Edelmetalle – insbesondere die Untersuchung der Platinmetalle – sehr zu erleichtern und zu verbessern (siehe auch 1.9.2.2, 2.9.2.2, 3.9.2, 9.9.5 und 4.9.2).

5–A Literaturzitate von photometrischen Iridium-Bestimmungen

- 1) W. Chlopin
Anal. Inst. Platine (russ.) **4** (1926) 324 – 330; nach: C. **97** (1926) II 1672
Die kolorimetrische Bestimmung geringer Iridium-Mengen in Platin
- 2) G. H. Ayres u. Q. Quick
Anal. Chem. **22** (1950) 1403 – 08
Eine spektralphotometrische Studie zur Iridium-Bestimmung in einer Mischung von HClO_4 - H_3PO_4 - HNO_3
- 3) A. D. Maynes u. W. A. E. McBryde
Analyst **79** (1954) 230 – 238
Photometrische Bestimmung von Iridium und Rhodium
Iridium gibt mit Cer(IV)-sulfat eine himbeerrote Färbung, die photometrisch gemessen werden kann.
- 4) A. D. Westland u. F. E. Beamish
Anal. Chem. **27** (1955) 1776
Kolorimetrische Iridium-Bestimmung mit p-Nitrosodimethylanilin
Ir gibt in gepufferter Lösung bei pH 7,2 – 7,3 mit dem Reagenz in Äthanol eine kirschrote Färbung, die photometrisch bestimmt werden kann.
- 5) E. W. Berg u. W. L. Senn, jr.
Anal. Chem. **27** (1955) 1255
Trennung von Iridium und Rhodium durch Ionenaustausch und photometrische Bestimmung
Die Trennung beruht auf dem verschiedenen Verhalten der Thioharnstoff-Komplexe gegen die Ionenaustauscher. Rhodium verbleibt auf der Säule und kann später mit HCl eluiert werden. Die End-Bestimmungen erfolgen photometrisch.
- 6) W. M. McNevin u. O. H. Kriege
Anal. Chem. **28** (1956) 16 – 18
Äthylendinitrilotetraessigsäure (ANDTE) als Chelat-Komplexbildner bei Metallen der Platingruppe. Die spektrometrische Ir-Bestimmung
Die mit ANDTE versetzte auf pH 11,4 – 12,6 eingestellte Ir-Lösung wird 10 min auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Abkühlen bei 313 nm gemessen. Andere Pt-Metalle stören.
- 7) S. S. Berman u. W. A. E. McBryde
Analyst **81** (1956) 566 – 570
Absorptiometrische Bestimmung von Iridium
Ir bildet mit SnCl_2 in HBr-saurer Lösung eine gefärbte Verbindung, die photometrisch gemessen werden kann. In Gegenwart anderer Pt-Metalle ist Ir vorher abzutrennen.
- 8) S. S. Berman, F. E. Beamish u. a.
Anal. Chim. acta **15** (1956) 363 – 366
Kolorimetrische Iridium-Bestimmung mit o-Dianisidin
Chloroiridat gibt mit dem Reagenz nach dem Ansäuern mit HCl eine intensive Purpurfärbung, deren λ_{max} bei 530 nm liegt.
- 9) A. D. Westland u. F. E. Beamish
Mikrochim. (1956) 1474 – 80
Trennung des Iridiums vom Rhodium
Abscheidung des Rh mit Sb-Staub. Photometrische Bestimmung im gelösten Niederschlag mit SnCl_2 oder 2-Mercapto-4,5-dimethylthiazol. Im Filtrat wird Sb als SbCl_3 verflüchtigt und Ir mit p-Nitrosodimethylanilin photometriert.
- 10) S. S. Berman u. W. A. E. McBryde
Analyst **81** (1957) 2459 i
Absorptiometrische Bestimmung von Iridium
Ir gibt nach dem Behandeln mit SnCl_2 + HBr eine gelbgefärbte Verbindung, die bei 402 nm gemessen werden kann. Pt, Pd und Rh stören nicht.
- 11) R. Neeb
Z. anal. Chem. **154** (1957) 17 – 22
Die spektralphotometrische Iridium-Bestimmung mit Teträthylphosphoniumbromid
Extraktion des mit dem Reagenz gebildeten Ir-Komplexes mit CHCl_3 und Messung der organischen Phase. Rh stört nicht, andere Pt-Metalle müssen vorher abgetrennt werden.

- 12) G. H. Ayres u. W. T. Bolleter
Anal. Chem. **29** (1957) 72 – 75
Spektrophotometrische Iridium-Bestimmung mit Leucokristallviolett
Ir(IV)-Lösungen geben mit dem Reagenz in gepufferter Lösung bei pH 3,5 – 4,7 einen gefärbten Komplex, der photometrisch gemessen werden kann. Pt-Metalle stören nicht. Au muß vorher mit Hydrochinon abgeschieden werden.
- 13) A. G. Marks u. F. E. Beamish
Anal. Chem. **30** (1958) 1464 – 66
Trennung des Iridiums und Rhodiums von den Begleitelementen mittels Ionenaustausch
Mit Dowex 50X8 in Na-Form können geringe Ir- und Rh-Mengen von großen Mengen Begleitelementen abgetrennt werden. Ir und Rh werden mit $\text{SnCl}_2 + \text{HBr}$ nebeneinander photometriert.
- 14) V. G. Levian u. T. P. Yufa
Analiz. Blagorod. Metal (1959) 65 – 69
nach: C. A. **54** (1960) 13974 h – 13975 c
Kolorimetrische Methoden für die Analyse der Platinmetalle
Zur Bestimmung von Ir, Rh und Pd in den Pt-Metallen und Legierungen werden kolorimetrische Methoden untersucht und beschrieben und neue Verfahren entwickelt.
- 15) F. Pantini u. G. Piccardi
Anal. Chim. Acta **22** (1960) 231 – 236
Spektrophotometrische Bestimmung der Edelmetalle mit Zinn(II)-bromid
Ir und andere Edelmetalle geben mit SnBr_2 in HBr-saurer Lösung verschieden gefärbte Reaktionsprodukte, die sich zur Trennung und photometrischen Bestimmung verwenden lassen. Sie werden mit Ausnahme von Au mit Isoamylalkohol extrahiert. Pt, Rh und Pd werden von Ir getrennt und spektralphotometrisch bestimmt (4 Lit.-Hinweise).
- 16) E. W. Berg u. H. L. Youmans
Anal. Chim. Acta **25** (1961) 470 – 475
Spektrophotometrische Ir-Bestimmung mit Zinn(II)-jodid
Ir reagiert mit SnJ_2 unter Bildung eines stabilen Komplexes (λ_{max} 446 nm). Zwischen 0,8 – 12 μg Ir/ml besteht eine geradlinige Beziehung. Fehler $\pm 0,9\%$. Vergleich mit der SnBr_2 -Methode. Pt und Übergangsmetalle müssen vorher abgetrennt werden (5 Lit.-Hinweise).
- 17) G. G. Tertipis u. F. E. Beamish
Anal. Chem. **34** (1962) 623 – 625
Trennung des Rhodiums von Iridium durch Extraktion und photometrische Bestimmung von Rhodium und Iridium
Rh bildet mit SnBr_2 in HClO_4 -saurer Lösung einen Komplex, der mit Isoamylalkohol extrahiert werden kann. In der organischen Phase wird Rh bei 429 nm, in der wäßrigen Phase Ir bei 403 nm photometrisch bestimmt.
- 18) F. Jasim, R. J. Magee u. a.
Mikrochim. (1962) 160 – 165
Die Mikrochemie der Platinmetalle, Trennung und Bestimmung von Mikromengen Iridium, Osmium und Platin
Die Trennung und photometrische Bestimmung wird mit Pyrocatechol durchgeführt (7 Lit.-Hinweise).
- 19) I. R. Stokely u. W. D. Jacobs
Anal. Chem. **35** (1963) 149 – 152
Gleichzeitige spektrophotometrische Iridium- und Rhodium-Bestimmung mit 1-(2-Pyridyl-azo)-2-naphthol (PAN)
Ir und Rh bilden mit PAN in wäßrig-alkoholischer Lösung bei pH 5,1 einen roten bzw. grünen Komplex, wenn die Lösung 1 Std. lang erhitzt wird. Die Komplexe sind mit CHCl_3 extrahierbar. Messung bei 550 bzw. 598 nm (16 Lit.-Hinweise).
- 20) A. I. Busev u. V. K. Akimov
Zh. Neorgan. Khim. **8** (1963) 302 – 310
nach: C. A. **58** (1963) 13124 d – 9
Komplex-Verbindungen des Iridiums mit einigen Derivaten des Pyrazolon und ihre Anwendung
Es werden Arbeitsvorschriften für die Darstellung von 4 Ir(IV)-Pyrazolon-Derivaten aus Ammonium-Iridium-Salzen gegeben. Die Komplexe sind durch $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ extrahierbar und werden bei 498 nm photometrisch bestimmt. Fehlergrenzen und Störionen sind angegeben.
- 21) H. Robinson
Engelhard Ind. Inc. techn. Bull. **4** (1963) 91 – 94
nach: C. **135** (1964) Nr. 46 – 1690
Die spektrophotometrische Iridium-Bestimmung
Nach Abtrennung von Pt, Rh und Pd und Oxydation mit NaClO_2 kann Ir nach Zugabe eines großen NaCl -Überschusses bei 488 nm (sogar neben Cu!) bestimmt werden.
- 22) G. H. Faye, W. R. Inman u. a.
Anal. Chem. **36** (1964) 366 – 368
Eine neue dokimastische Anreicherungs-Methode für Iridium mit photometrischer Endbestimmung
Die Anreicherung des Ir erfolgt mit Sn-Pulver. Abtrennung des Ir nach dem Auflösen der kupellierten Probe durch Ionenaustausch oder Extraktion. Endbestimmung photometrisch oder gravimetrisch (12 Lit.-Hinweise).
- 23) A. V. Rangnekar u. S. M. Khopkar
Chemist-Analyst **56** (1967) 84
Extraktions-photometrische Iridium-Bestimmung mit 4,4,4-Trifluor-1-(2-thienyl)-1,3-butandion (TTA)
Ir wird photometrisch nach Extraktion des Ir-TTA-Komplexes mit C_6H_6 bei 440 nm bestimmt.
- 24) V. N. Danilova u. S. L. Lisečenk
Betr. Lab. **34** (1968) 11, 1284 – 86 (russ.)
Extraktions-photometrische Iridium-Bestimmung als Zinn(II)bromid-Diantipyrylmethan-Komplex
Ir(IV) bildet mit den genannten Reagentien einen ternären Komplex, der mit CHCl_3 extrahierbar und bei 415 nm photometrierbar ist ($\epsilon = 49600$).
- 25) D. W. Fink u. W. E. Ohnesorge
Anal. Chem. **41** (1969) 39 – 42
Eine Lumineszenz-Methode zur Iridium-Bestimmung
Ir(III) wird fluorimetrisch mit 2,2',2''-Terpyridin nach Extraktion mit CHCl_3 im Konzentrationsbereich von 2 – 20 ppm bestimmt (16 Lit.-Hinweise).
- 26) A. S. Lee, F. E. Beamish u. a.
Mikrochim. Acta (1969) 329 – 344
Die photometrische Iridium-, Platin-, Palladium- und Rhodium-Bestimmung in perchlorsaurer Lösung
Ir wird von den anderen Edelmetallen durch Ionenaustausch oder Extraktion abgetrennt und photometrisch bestimmt (keine weiteren Hinweise im Referat, 19 Lit.-Hinweise).

27) F. G. Nasouri u. A. S. Witwit
Anal. Chim. Acta **50** (1970) 163 – 164
Photometrische Iridium-Bestimmung mit N,N'-di-(2-naphthyl)-p-phenylendiamin
Der Ir-Komplex mit dem Reagenz wird mit CHCl_3 extrahiert und photometrisch bei 488 nm bestimmt.

28) A. T. Pilipenko, V. N. Danilova u. a.
Zh. Anal. Khim. **25** (1970) 1154 – 59 (russ.)
Extraktions-photometrische Iridium- und Rhodium-Bestimmung als ihre Zinnbromid-Komplexe mit organischen Basen
Es werden die optimalen Arbeitsbedingungen für Diantiprylmethan(I), Diphenylguanidin(II) und Tribenzylamin(III) bei der Extraktion der SnBr_2 -Ir- bzw. Rh-Komplexe ausgearbeitet. Für Ir-(I) $\epsilon = 6 \cdot 10^4$ bei 410 nm, für (II) $\epsilon = 4,9 \cdot 10^4$ bei 410 nm und für (III) $\epsilon = 4,0 \cdot 10^4$ bei 410 nm. Fe, Cu, Co, Ni, Pd und SO_4^{-2} stören nicht. $\geq 5 \mu\text{g}$ Pt(IV) und Ru stören. Das Beer'sche Gesetz ist von 1 – 50 μg Ir/ml erfüllt. Die Empfindlichkeit wird mit 2 – 5 μg Ir/ml angegeben.

5-B Literaturzitate von atomabsorptions-spektrophotometrischen Iridium-Bestimmungen

5-B-1 In Erzen und Konzentraten

1) F. S. Grimaldi u. M. M. Schnepfe
Talanta **17** (1970) 617 – 621
Iridium-Bestimmung in Gesteinen durch AAS
Ir wird durch Dokimasie im Au-Bad angereichert. Die intermetallischen Effekte werden durch „Pufferung“ mit Natrium-Kupfersulfat-Lösungen beseitigt und gleichzeitig die Empfindlichkeit gesteigert. Größere Mengen folgender Elemente stören nicht: Ag, Al, Au, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Hg, K, La, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Te, Ti, V, Y, Zn und Platin-Metalle. Die Nachweisgrenze (bei 2facher Standardabweichung) liegt bei 0,25 ppm Ir. Die Empfindlichkeit für 1 % Absorption wird mit 3,2 ppm angegeben (6 Lit.-Hinweise).

5-B-2 In Iridium-Metall und iridiumhaltigen Legierungen

1) D. L. Fuhrman
Atom. Absorpt. Newslett. **8** (1969) 105
Die Iridium-Bestimmung durch AAS
Die iridiumhaltigen Proben (auch Ir-Metall) werden mit $\text{NaCl}/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ aufgeschlossen und der Einfluß der Na-K-Ionen durch Lanthan-Zusatz eliminiert. Die Empfind-

lichkeit bei 285,0 nm beträgt 8,0 μg Ir/ml ($s = 1,0$, $n = 65$) und 6,5 μg Ir/ml je % Absorption bei 264,0 nm ($s = 1,3$, $n = 8$). Es werden keine Störungen durch Pt und Ti beobachtet, wenn La-Lösung zugesetzt wird (4 Lit.-Hinweise, Techn. Notiz vorhanden).

2) J. C. Van Loon
Atom. Absorpt. Newslett. **8** (1969) 6 – 7
Bestimmung von Iridium in Edelmetall-Konzentrat
durch AAS
Der Ir-Gehalt von 10 – 100 ppm in Edelmetall-Konzentrat wird bei 285 nm durch AAS bestimmt (keine weiteren Angaben im Referat).

5-B-3 Weitere bemerkenswerte und interessante Zitate für die Iridium-Bestimmung

1) A. Strasheim u. G. J. Wessels
Appl. Spectry **17** (1963) 64
Studie über die Störungen bei der Iridium-Bestimmung durch AAS
Die Ir-Bestimmung wird bei der AAS mit der Resonanzlinie 208,8 nm stark durch anwesende Phosphorsäure gestört. Dieser Einfluß wird nicht beseitigt, wenn von Luft- C_2H_2 -Flamme auf $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ -Flamme übergegangen wird. Der Einfluß einiger Edelmetalle kann durch „Pufferung“ mit Kupfersulfat-Lösung beseitigt werden.

2) D. C. Manning u. F. Fernandez
Atom. Absorp. Newslett. **6** (1967) 15 – 16
Bestimmung von Iridium durch AAS
Es wird über die Empfindlichkeiten der verschiedenen Ir-Resonanzlinien, den Einfluß der Spaltbreite, des Lamepnstromes der Ir-Hohlkathodenlampe und die Gas-Mengen bei der Luft- C_2H_2 -Flamme berichtet (Originalarbeit vorhanden).

3) D. F. Markarov u. Y. N. Kukushkin
Zh. Anal. Khim. **24** (1969) 1118 – 20 (russ.)
Die Iridium-Bestimmung durch AAS
Es wird über Versuche zur Verbesserung der Empfindlichkeit der Ir-Bestimmung durch Verwendung einer Luft-Propan-Flamme unter gleichzeitigem Zusatz von Kupferchlorid-Lösung berichtet. Gleiche Effekte werden durch Zusätze von Fluoriden, Chloriden und Nitraten der Alkalien hervorgerufen. Es werden Messungen bei den Linien 208,9; 264,0; 237,3; 285,0; 266,5 und 292,5 nm durchgeführt. Die Empfindlichkeit ist bei 208,9 nm am höchsten und fällt in der angeführten Reihenfolge (1 Lit.-Hinweis).

6. Die Rhodium-Bestimmungen

6.1 Die Anreicherung des Rhodiums durch die naß-trockene Methode aus Erzen und Konzentraten, [4] S. 90 – 91

Grundlage:

Alle unter 1.1 bis 1.9 aufgeführten Methoden gelten uneingeschränkt auch für die Anreicherung des Rhodiums.

Anmerkung:

Rhodium ist leicht schon in Spuren erkennbar. Ab 0,004 % bewirkt es in Silberkörnern makroskopisch sichtbare Kristallisation (wie ein „geschliffener Edelstein“). Oberhalb 0,04 % Rh ist ein Spratzen des Silberkorns trotz aller denkbaren Vorsichtsmaßnahmen unvermeidlich (Verlustgefahr!). Die Oberfläche des Korns wird bereits durch solche kleinen Mengen blaugrau gefärbt [4] S. 72.

6.2 In Rohkupfer, Anodenkupfer, Zementkupfer, Schwarzkupfer und anderen Metallen, [4] S. 91

6.2.1 Die naß-trockene Bestimmung des Rhodiums

Grundlage:

Wie bei Platin unter 4.21 beschrieben.

6.3 In Speisen, [2] S. 147, [2] S. 141 – 143

6.3.1 Die dokimastische Anreicherung des Rhodiums

Grundlage:

Ansieden und Treiben wie unter 1.90 beschrieben.

Zuverlässigkeit:

Keine Angaben in der Literatur [2] und [4]!
Bei Rhodiumgehalten von 1 – 10 g/t dürfte der Fehler bei etwa $\pm 10 - 15 \%$ liegen.

Dauer:

etwa 20 Std., je nach Gehalt der begleitenden Edelmetalle

6.4 In Schlämmen von der Kupferelektrolyse und der Kupfersulfatgewinnung, [2] S. 148 – 150, [4] S. 90 u. 184

6.4.1 Die Anreicherung des Rhodiums nach dem Tontiegel-Verfahren

Grundlage:

Wie unter 1.21 bzw. [2] S. 138 beschrieben.

Zuverlässigkeit und Anwendungsbereich:

Keine Literaturangaben!
Fehlergrenze bei 1 – 10 g/t etwa $\pm 10 - 15 \%$.

Dauer:

etwa 20 Std.

Fehlerquellen:

Wie bei allen naß-chemischen Scheideprozessen der Platinmetalle gelten auch hier die unter 5.41 diskutierten Verbesserungsmöglichkeiten durch photometrische oder physikalische Methoden.

6.5 In Edelmetall-Gekräzze, [2] S. 151 In Federspitzen-Gekräzz und Schlifffen, [4] S. 185 – 187

6.5.1 Die Anreicherung des Rhodiums nach dem Tontiegel-Verfahren

Grundlage:

Wie unter 1.21 und 4.41 beschrieben.

Anwendungsbereich und Zuverlässigkeit:

Keine Angaben in der Literatur!

Dauer:

etwa 20 Std.

Fehlerquellen:

Wie unter 5.51 beschrieben. Verbesserung durch Anwendung photometrischer und physikalischer Methoden.

6.6 In Platin und Platin-Legierungen, [4] S. 150 – 160

6.6.1 Die gravimetrische Rhodium-Bestimmung

Grundlage:

Nach Abtrennung des Platins und der übrigen Platinmetalle wird das Rhodium aus salzsaurer Lösung in der Siedehitze durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Rhodiumsulfid reduzierend zu Metall verglüht, [4] S. 104 – 105.

Anmerkung:

Liegt nur eine Platin-Rhodium-Legierung vor, kann auch ein vereinfachter Trennungsgang benutzt werden (siehe 6.7).

Genauigkeit:

1

Dauer:

1 Tag

Fehlerquellen:

Alle anderen Edelmetalle und Metalle der Schwefelwasserstoff-Gruppe werden mitgefällt.
Verbesserung durch physikalische Methoden, z. B. RF-Analyse.

6.7 In Platin-Rhodium-Legierungen, [4] S. 164 – 165

6.7.1 Die gravimetrische Rhodium-Bestimmung als Metallschwamm

Grundlage:

Nach dem Lösen in Königswasser werden Rh und Pt als Ammoniumsalze der Chlorokomplexe gefällt und gegläht. Der Metallschwamm wird mit Zn legiert, die Legierung mit HCl zersetzt und bei 700° chloriert. Das PtCl₄ wird herausgelöst und das Rhodium zu Metall reduziert.

Anwendungsbereich:

Zur Analyse von technischen Platin-Rhodium-Legierungen und Zwischenprodukten bei Platin-Scheideprozessen.

Zuverlässigkeit:

1 – 2

Dauer:

3 Tage

Fehlerquellen:

Chlorieren bei Temperaturen über 750° führt zu Rhodium-Verlusten. Nicht genügend durchchlorierte Metalle lassen sich schlecht mit verdünntem Königswasser ausziehen. Es ergeben sich zu hohe Rhodium-Gehalte. – Zu starkes Königswasser löst Rhodium in Spuren, und es gibt Minderbefunde.

Anmerkung:

Rf-Analyse sollte hier die Methode der Wahl sein!

6.8 In Rhodium-Metall und Rhodium-Salzen, [4] S. 104 bis 105

6.8.1 Die gravimetrische Rhodium-Bestimmung als Metall

Grundlage:

Aus salzsauren Rhodium(III)-chlorid-Lösungen oder Natrium-Rhodiumchlorid-Lösungen wird das Metall mit Zn gefällt und nach dem Glühen gewogen.

Anwendungsbereich:

Zur Reinheitsprüfung von Rhodium-Pulver und Salzen.

Zuverlässigkeit:

1 – 2

Dauer:

2 Tage

Fehlerquellen:

Andere Pt-Metalle werden mitgefällt, ferner werden immer Zn-Spuren eingeschlossen. Liegt das Rhodium in stückiger Form oder als grober Schwamm vor, gelingt der Natriumchlorid-Aufschluß nicht quantitativ. In diesem Fall muß das Rhodium zu Beginn der Analyse durch eine Zinkschmelze aufgeschlossen werden. Eine weitere Bestimmungsmöglichkeit, die aber ebenfalls die Abtretung aller Pt-Metalle voraussetzt, ist die Sulfid-Fällung (siehe 6.6.1).

6.8.2 Die elektro-gravimetrische Rhodium-Bestimmung, [4] S. 105

Grundlage:

Das Rhodium wird aus schwefelsaurer oder schwefel-salz-

saurer Lösung im bewegten Elektrolyten auf einer verkupferten Pt-Elektrode abgeschieden.

Anwendungsbereich:

Vornehmlich zur Bestimmung des Rhodium-Gehaltes in galvanischen Bädern.

Zuverlässigkeit:

1

Dauer:

1/2 Std.

Fehlerquellen:

In der Lösung anwesende Edelmetalle sowie Cu, Cd, Ni und Co werden unter diesen Bedingungen ganz oder teilweise mit abgeschieden.

Anmerkung:

Zur Reinheitsprüfung von Rhodium-Metall und Salzen gibt die spektralanalytische Bestimmung der Verunreinigungen an Edel- und Unedelmetallen die genaueren Ergebnisse.

6.8.3 Die Vollanalyse des Rhodium-Metalls auf Edelmetalle, [4] S. 168 – 169

Grundlage:

Feinverteiltes Rhodium-Pulver (über einer Zinkschmelze hergestellt) wird durch Glühen im Chlorstrom in nichtflüchtiges, unlösliches Rhodium(III)-chlorid übergeführt. Dem Chlorierungsprodukt entzieht man die anderen Metallchloride mit Königswasser, das RhCl₃ wird im Wasserstoffstrom zum Metall reduziert.

Ir bleibt im Rh und wird aus der Lösung der Natriumhexachloro-Doppelsalze durch TiCl₃-Fällung abgetrennt.

Bei Anwesenheit von Ru destilliert man nach dem KOH-KNO₃-Aufschluß das Ru im Chlorstrom ab, reduziert den Destillationsrückstand mit Zn und verfährt wie oben beschrieben.

Anwendungsbereich:

Zur Reinheitsbestimmung von Rhodium-Pulver, von Halbzeug und Schrott aus technisch reinem Rhodium, z. B. Heizleitern.

Zuverlässigkeit:

1

Dauer:

1 – 2 Tage

Fehlerquellen:

Wie unter 6.7.1 beschrieben. Kontrolle der Chlorierung bis zur Gewichtskonstanz des RhCl₃.

Anmerkung:

Auch hier sollte, wie bereits unter 5.7.2 ausgeführt, durch Einsatz physikalischer Verfahren der Arbeitsaufwand verkürzt und die Analyse sicherer und genauer durchzuführen sein.

6.9 Die physikalischen Verfahren zur Rhodium-Bestimmung und die Bestimmung der Edel- und Unedelmetalle

6.9.1 Das spektralanalytische Verfahren für die Analyse von Rhodium, Rhodium-Legierungen und Rhodium-Salzen

Als Beispiel für die erfolgreiche Anwendung der Spektral-

analyse auf die Analyse von Rhodium und Rhodium-Salzen kann wieder die Arbeit von Diehl herangezogen werden [6]. In der nachfolgenden *Tabelle 5* sind die von Diehl ermittelten Konzentrationsbereiche bei der Untersuchung von Rhodium und Rhodiumsulfat wiedergegeben.

Tabelle 5
Konzentrationsbereiche für die Bestimmung der Fremdelemente in Rhodium und Rhodiumsulfat

Element	Konzentrationsbereich in ppm	Element	Konzentrationsbereich in ppm
Ag	1 – 200	Mg	5 – 100
Al	5 – 100	Na	5 – 200
Au	50 – 500	Ni	3 – 100
Bi	50 – 100	Pb	2 – 500
Ca	20 – 5000	Pd	2 – 500
Cu	1 – 200	Pt	10 – 1000
Fe	5 – 200	Ru	50 – 500
In	3 – 500	Si	5 – 500
Ir	10 – 2000	Sn	5 – 500
		Zn	30 – 500

Die unteren Konzentrationsangaben stellen gleichzeitig die Nachweisgrenzen der Spektralanalyse für den verwendeten 3,5-m-Gitterspektrographen mit den verwendeten Anregungsbedingungen dar.

6.9.2 Die Röntgenfluoreszenz-Analyse von Rhodium und seinen Legierungen

6.9.2.1 Die Bestimmung von Rhodium-Schichtdicken auf Unedelmetallen und die Bestimmung des Rhodium-Gehaltes von Platin-Rhodium-Halbzeugen, [4] S. 178.

Der Rhodium-Gehalt von Platin-Rhodium-Bleichen, -Drähten und -Folien läßt sich mit RF-Analyse bestimmen, wenn man als Meßgröße das Intensitätsverhältnis $\frac{RhK_{\alpha}(II)}{Pt L_{\alpha I}}$ einführt.

Die Genauigkeit beträgt allerdings nur 2 % vom Gehalt; dieser für ein RF-Verfahren relativ hohe Analysenfehler dürfte in erster Linie auf die unterschiedliche Probenform zurückzuführen sein.

Über die Schichtdicken-Bestimmung wurde bereits unter 2.92.2 berichtet

6.9.2.2 Die Rhodium-Bestimmung in Edelmetall-Lösungen, [4] S. 178 – 179

Es wurde bereits unter 5.9.2.1 darüber ausführlich berichtet. Rhodiumgehalte von 0,02 – 0,2 mg/ml lassen sich mit einem Fehler von ± 2 bis 4 % bestimmen. Es wird auf die nachfolgenden Zitate 1 – 3 verwiesen.

6.9.2.3 Literaturzitate über Röntgenfluoreszenz-Analysen von Rhodium und rhodiumhaltigen Legierungen

- 1) W. M. McNevin u. E. A. Hakkila
Anal. Chem. **29** (1957) 1019
- 2) J. E. Moore, G. P. Happ u. a.
Anal. Chem. **33** (1961) 61
- 3) US AEC-Report NYO-9175, März (1962)
- 4) E. J. Brooks
Rep. NRL Progr. (1966) Nr. 169297, 23

Bestimmung von Rhodium in Palladium mit RF
Rh-Gehalte $< 1,5$ % in Pd werden röntgenfluorimetrisch bestimmt (keine weiteren Angaben im Referat).

- 5) P. A. Verchovodov
Z. Anal. Chim. **22** (1967) 1214 – 18 (russ.)
Gleichzeitige röntgenspektrographische Bestimmung von Rhodium, Ruthenium, Palladium und Silber
Es wird die $K_{\alpha 1/2}$ -Dublette vermessen, sowie die gestreute Strahlung bei 300 und 750 XE. Angaben über Korrekturglieder zur Eliminierung des gegenseitigen Einflusses bei der Berechnung werden angegeben.
- 6) J. D. Eick u. H. J. Caul
Appl. Spectry **21** (1967) 324
Bestimmung der Elemente der Platin-Gruppe mit der RF-Methode
- 7) H. G. Glade
Analyst **11** (1968) 185
Der Vorteil der RF-Analyse bei der Rh-Bestimmung (keine weiteren Angaben in Review 1970)

6.90 Die massenspektrometrische Analyse von Rhodium und rhodiumhaltigen Legierungen

Es gelten ohne Einschränkung die unter 1.92.2, 2.92.2, 3.9.2, 3.9.5, 4.92 und 5.90 gemachten Ausführungen.

6-A Literaturzitate von photometrischen Rhodium-Bestimmungen

6-A-1 In Erzen und Konzentraten

- 1) G. H. Faye u. W. R. Inman
Anal. Chem. **34** (1962) 972 – 974
Neue Methode der dokimastischen Anreicherung von Rhodium in Erzen und Konzentraten mit photometrischer Endbestimmung
Trennung des Rh von unedlen Metallen und Pt-Metallen durch Spezial-Schmelze und anschließender Ionenaustausch-Trennung. Photometrische Bestimmung über den $SnBr_2$ -Komplex.

6-A-2 In Platin-Konzentraten

- 1) A. Hofer
Z. anal. Chem. **238** (1968) 183 – 187
Beitrag zur Bestimmung von Rhodium in Platinkonzentraten
Das Pt wird als Jodo-Komplex durch Extraktion mit Tri-n-butyl-phosphat abgetrennt und Rh als $SnCl_2$ -Komplex photometrisch bestimmt.

6-A-3 In Edelmetallen und ihren Legierungen

- 1) E. W. Berg u. W. L. Senn, jr.
Anal. Chem. **27** (1955) 1255
Trennung des Rhodiums vom Iridium durch Ionenaustausch mit photometrischer Endbestimmung
Die Trennung beruht auf dem unterschiedlichen Verhalten der Thioharnstoff-Komplexe gegen Ionenaustauscher. Rh bleibt auf der Säule und kann mit HCl eluiert werden. Die Rh- und Pt-Bestimmungen erfolgen photometrisch.
- 2) N. F. Kember u. R. A. Wells
Analyst **80** (1955) 735 – 751

- Trennung und quantitative Bestimmung von Rhodium, Platin, Palladium und Iridium auf Papierstreifen
Chromatographische Trennung. Entfernen der getrennten Metalle vom Papier durch Eluierung und anschließender photometrischer oder mikrotitrimetrischer Endbestimmung.
- 3) G. H. Ayres, B. I. Tuffley u. a.
Anal. Chem. **27** (1955) 1742
Gleichzeitige photometrische Rhodium- und Platin-Bestimmung mit Zinn(II)chlorid
Photometrische Bestimmung der in $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ -Lösung gebildeten roten Farb-Komplexe durch Messung bei zwei verschiedenen Wellenlängen.
 - 4) A. D. Westland u. F. E. Beamish
Mikrochim. Acta (1956) 1474 – 80
Trennung von Rhodium und Iridium und photometrischer Bestimmung
Abscheiden des Rh mit Sb-Staub. Photometrische Bestimmung im gelösten Niederschlag mit $\text{HCl} + \text{SnCl}_2$ oder 2-Mercapto-4,5-dimethylthiazol. Im Filtrat wird Sb als SbCl_3 verflüchtigt und Ir mit p-Nitrosodimethylanilin photometriert.
 - 5) K. Kodama
Nagoya-shi Kogyo Kenkyu Hokoku **19** (1958) 1 – 3
Kolorimetrische Bestimmung von Rh und Pd mit o-Nitrosoresorcinolmonomethyläther (Coniferin)
Nach gegebener Vorbehandlung werden Rh- bzw. Pd-Lösungen mit Coniferin versetzt, mit CHCl_3 ausgeschüttelt und die CHCl_3 -Phase mit NaCO_3 gewaschen. Pd wird bei 420 nm, Rh bei 379 nm gemessen. Cl-Ionen stören.
 - 6) A. G. Marks u. F. E. Beamish
Anal. Chem. **30** (1958) 1464 – 66
Trennung des Rhodiums und Iridiums von den Begleitmetallen durch Ionenaustausch
Dowex 50X8 in Na-Form kann zur Abtrennung geringer Rh- und Ir-Mengen von großen Mengen der Begleitelemente benutzt werden. Rh und Ir werden mit $\text{SnCl}_2 + \text{HBr}$ durch Messung bei 2 Wellenlängen (Rh bei 470 nm) photometrisch bestimmt.
 - 7) V. G. Levian u. T. P. Yufa
Anal. Blagorod. Metal. (1959) 65 – 69 (russ.)
nach: C. A. **54** (1960) 13974 h – 13975 c
Kolorimetrische Methoden zur Analyse der Platin-Metalle
Zur Bestimmung von Rh, Ir und Pd in den Pt-Metallen und Legierungen werden kolorimetrische Methoden untersucht und beschrieben, neue entwickelt, die zur Bestimmung der Edelmetalle und metallischer Verunreinigungen dienen. Störelemente und Angaben für ihre Beseitigung werden gebracht.
 - 8) F. Pantini u. G. Piccardi
Anal. Chim. Acta **22** (1960) 231 – 236
Spektrophotometrische Bestimmung der Edelmetalle mit Zinn(II)-bromid
Die Edelmetalle geben mit SnBr_2 in HBr verschieden gefärbte Reaktionsprodukte, die sich zur Trennung und spektrophotometrischen Bestimmung eignen. Sie werden mit Ausnahme von Au mit Isoamylalkohol extrahiert. Rh, Pt und Pd vom Ir getrennt und Rh + Pt neben Pd bei verschiedenen Wellenlängen spektrophotometrisch bestimmt (4 Lit.-Hinweise).
 - 9) V. A. Aleksandrov
Analiz. Blagorod. Metal. (1959) 59 – 64
nach: C. A. **54** (1960) 13977 a – d
Photometrische Rhodium-Bestimmung in Gegenwart von Platin
Die Pt-Rh-Legierung wird in Königswasser gelöst, mit H_2SO_4 abgeraucht. $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ mit NaBiO_3 oxydiert und die entstandene blauviolette Färbung photometriert. Über Störelemente und deren Beseitigung wird berichtet.
 - 10) F. Jasim, R. J. Magee u. a.
Rec. trav. chim. **79** (1960) 541 – 550
Mikrochemie der Platin-Metalle. Trennung und photometrische Bestimmung von Mikromengen Rhodium, Ruthenium und Palladium
Pd wird als Triphenylmethylarsoniumjodid-Komplex durch Extraktion mit CHCl_3 entfernt. Aus der wäßrigen Phase werden Rh und Ru als Oxinate mit CHCl_3 extrahiert und Rh bei 425 nm und Ru bei 410 nm photometrisch bestimmt.
 - 11) J. H. W. Forsythe, R. J. Magee u. a.
Talanta **3** (1960) 330 – 334
Gleichzeitige spektrophotometrische Bestimmung von Rhodium, Palladium und Platin
Alle drei Metalle werden in Gegenwart von KCNS und Pyridin mit Hexon extrahiert, und zwar Rh aus 3 – 4 n salzsaurer Lösung, Pd bei pH 6 – 6,5, Pt bei pH 2 – 2,5. Messung von Rh bei 380 nm, Pd bei 345 nm und Pt bei 385 nm.
 - 12) G. G. Tertipis u. F. E. Beamish
Anal. Chem. **32** (1960) 486 – 489
Rhodium-Trennung von Iridium durch Kupfer-Pulver
Aus HCl -saurer Lösung wird Rh zu Metall reduziert und nach Auflösen durch SnCl_2 -Reaktion photometrisch bestimmt.
 - 13) R. B. Wilson u. W. D. Jacobs
Anal. Chem. **33** (1961) 1650 – 52
Abtrennung des Rhodiums vom Iridium durch Extraktion mit Tributylphosphat (TBP) und anschließender photometrischer Bestimmung
Ir wird in 6 – 7 n HCl mit HCl -gesättigtem TBP extrahiert. Rh wird je nach Gehalt mit N,N'-bis-(3-dimethylaminopropyl)-dithiooxamid oder mit p-Nitrosodimethylanilin photometrisch bestimmt.
 - 14) D. E. Ryan
Canad. J. Chem. **39** (1961) 2389 – 93
nach: C. A. **56** (1962) 12306 b – c
Die Trennung kleiner Mengen von Platin-Metallen. I. Die photometrische Rhodium-Bestimmung und seine Trennung vom Iridium
Rh(III) wird mit SnCl_2 oder CrCl_2 zu Rh(II) reduziert. Trennung vom Ir erfolgt durch Extraktion des SnCl_2 -Reaktionsproduktes mit CHCl_3 oder bei CrCl_2 durch Abrauchen. Messung nach Überführen des Rh in HCl -saurer Lösung in den 4,5-Dimethyl-2-mercaptothiazol-Komplex und photometrische Messung bei 430 – 435 nm.
 - 15) G. G. Tertipis u. F. E. Beamish
Anal. Chem. **34** (1962) 623 – 625
Trennung durch Lösungsmittel-Extraktion und spektrophotometrische Bestimmung des Rhodiums und Iridiums
Durch Extraktion mit Isoamylalkohol wird der mit SnBr_2 in HBr-HClO_4 -saurer Lösung gebildete Rh-Komplex

- vom Ir getrennt. In der organischen Phase wird das Rh bei 429 nm, in der wäßrigen Phase Ir bei 403 nm photometrisch bestimmt.
- 16) I. R. Stockely u. W. D. Jacobs
Anal. Chem. **35** (1963) 149 – 152
Gleichzeitige spektrophotometrische Bestimmung von Rhodium und Iridium mit 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN)
Rh und Ir bilden bei pH 5,1 in wäßrig-alkoholischer Lösung mit PAN einen grün- bzw. rotgefärbten Komplex, wenn die Lösung 1 Std. erhitzt wird. Komplexe werden mit CHCl_3 extrahiert und bei 598 nm (Rh) bzw. 550 nm (Ir) photometriert (16 Lit.-Hinweise).
 - 17) S. I. Ginzburg, M. I. Yuzko u. a.
Zh. Anal. Khim. **18** (1963) 222 – 228 (russ.)
nach: C. A. **59** (1963) 3308 d – e
Kupferchlorid in der Bestimmung von Platin-Metallen
 Cu_2Cl_2 fällt Pt und Pd aus HCl-saurer Lösung als Metalle aus. Rh und Ir werden mit NaCl ausgewaschen. Die Endbestimmung erfolgt photometrisch, polarographisch oder gravimetrisch.
 - 18) S. Nath u. R. P. Agarwal
Chim. analytique **47** (1965) 257 – 261
Kolorimetrische Bestimmung der Platin-Metalle mit Nitroso-R-Salz
Nitroso-R-Salz bildet mit Rh und Ru blaugefärbte Komplexe, violettgefärbte mit Os und rotgefärbte mit Pd. Methoden zur photometrischen Bestimmung werden beschrieben (6 Lit.-Hinweise).
 - 19) L. N. Lomakina, I. P. Alimarin
Vestnik Mosk. Univ., Ser. II, **21** (1966) Nr. 1, 79 – 83
nach: C. **138** (1967) Nr. 29-2041
Spektrophotometrische Untersuchungen der Verbindungen von Rhodium, Platin und Palladium mit 2-Mercaptobenzimidazol. Rhodium-Bestimmung in Gegenwart von Iridium
Die Platin-Metalle bilden mit 2-Mercaptobenzimidazol Komplex-Verbindungen, die in Alkoholen, Ketonen, primären und sekundären aliphatischen Aminen löslich sind. Arbeitsbedingungen werden gegeben.
 - 20) S. E. Kašlinskaja, I. I. Litvinskaja u. a.
Betr. Lab. **33** (1967) 8, 925 – 926 (russ.)
nach: C. **140** (1969) Nr. 38-1616
Bestimmung von Rhodium in Lösungen, die vorwiegend Iridium enthalten
Rh wird vom Ir durch Extraktion des SnBr_2 -Komplexes aus HBr-HClO_4 -saurer Lösung mit Isoamylalkohol abgetrennt, Rh in der organischen, Ir in der wäßrigen Phase photometrisch bestimmt.
- 6–A–4 Weitere bemerkenswerte und interessante Zitate für die Rhodium-Bestimmung
- 1) K. Kodama
Nagoya-shi Kogyo Kenkyujo Kenkyu Hokoku **20** (1959) 6 – 9
nach: C. A. **54** (1960) 19300 g
Kolorimetrische Rhodium-Bestimmung mit Nitrosophenol
Es wird über die empfindlichste Methode zur Rh-Bestimmung berichtet. Der mit dem Reagenz gebildete Komplex wird bei 300 bzw. 418 nm photometrisch bestimmt.
 - 2) W. D. Jacobs
Anal. Chem. **32** (1960) 514 – 516
Spektrophotometrische Rhodium-Bestimmung mit N,N'-bis(3-dimethylaminopropyl)-dithiooxamid
Rh bildet mit dem Reagenz einen gefärbten Komplex, der zur photometrischen Bestimmung herangezogen wird. Genaue Arbeitsvorschrift wird gegeben. Störungen durch Ru, Os, Pd, Pt und Ir und ihre Beseitigungen werden beschrieben.
 - 3) G. H. Ayres u. F. L. Johnson, jr.
Anal. Chim. Acta **23** (1960) 448 – 457
Spektrophotometrische Rhodium-Bestimmung mit sym-Diphenylcarbazon
0,3 – 1,5 ppm Rh(III) bilden bei pH 3,0 mit dem Reagenz einen purpurgefärbten Komplex, der bei 565 nm photometriert wird. Chloride und Nitrate werden durch Abrauchen mit HClO_4 entfernt. Os und Ru als Tetroxide verflüchtigt. Pt und Au als Metalle gefällt (34 Lit.-Hinweise).
 - 4) E. W. Berg u. H. L. Youmans
Anal. Chim. Acta **25** (1961) 366 – 370
Spektrophotometrische Rhodium-Bestimmung mit Zinnjodid
Nach Entfernung der störenden Elemente Ir, Pd, Pt, Sb, Ti, Cu, Co, Ni und Fe kann Rh besser mit SnJ_2 als mit SnCl_2 bzw. SnBr_2 photometrisch bestimmt werden (5 Lit.-Hinweise).
 - 5) N. K. Pshenitsyn, I. V. Prokofeva u. a.
Zh. Anal. Khim **18** (1963) 761 – 764
nach: C. A. **59** (1963) 8115 h – 16 b
Formamidinsulfinsäure in der analytischen Chemie der Platin-Metalle. I. Die Rhodiumbestimmung
Rh wird mit dem Reagenz aus HCl-saurer Lösung quantitativ gefällt und kann gravimetrisch oder nach Lösen des Niederschlages photometrisch durch Reaktion mit SnCl_2 bestimmt werden.
 - 6) S. C. Srivastava
Anal. Chem. **35** (1963) 1165 – 1167
2-Diäthylaminoäthanthiol-hydrochlorid als spektrophotometrisches Reagenz auf Rhodium
0,6 – 8,3 ppm Rh bilden bei pH 1,5 – 3,5 und 30 min langem Erhitzen einen Komplex, der bei 330 nm photometrisch bestimmt werden kann (10 Lit.-Hinweise).
 - 7) N. W. Fedorenko u. W. N. Filimonova
Betr. Lab. **30** (1964) 402 – 403 (UdSSR)
Abtrennung und photometrische Rhodium-Bestimmung aus Lösungen, die einen großen Iridium-Überschuß enthalten
Rh wird als Rh-Piperindithiocarbamat-Komplex mit Dichloräthan extrahiert. Rh wird anschließend mit der SnCl_2 -Reaktion photometrisch bestimmt. Polarographische Rh-Bestimmung ist ebenfalls möglich.
 - 8) A. K. Majumdar u. B. K. Mitra
Anal. Chim. Acta **33** (1965) 670 – 676
Spektrophotometrische Rhodium-Bestimmung mit Azid
Der Rh(III)-Natriumazid-Komplex zeigt Maxima bei 405 und 480 nm. Bei beiden Wellenlängen ist das Beer'sche Gesetz von 2 – 40 ppm erfüllt. Schema für die Rh-Trennung von allen Störelementen ist angegeben.
 - 9) A. V. Rangnekar u. S. M. Khopkar
Sci. and Culture **32** (1966) 368

Thenoyltrifluoraceton (TTFA) als photometrisches Reagenz auf Rhodium(III)

Aus wäßriger HClO_4 -haltiger Lösung wird bei pH 6,0 Rh(III) mit 0,015 m TTFA-Lösung in einem 1 : 1-Gemisch von Aceton-Xylol als hellgelber Komplex extrahiert und bei 430 nm photometrisch bestimmt.

10) M. Otomo

Japan Analyst **17** (1968) 2, 125 – 129

Spektralphotometrische Rhodium-Bestimmung mit Xylenolorange

Rh(III) bildet bei pH 2,7 – 3,3 mit dem Reagenz einen rotgefärbten Chelat-Komplex, der bei 520 nm photometriert wird. Das Beer'sche Gesetz ist bis 60 μg Rh/25 ml erfüllt. Die Empfindlichkeit beträgt 0,0052 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Über Störeinflüsse wird berichtet.

11) M. A. Khattak u. R. J. Magee

Anal. Chim. Acta **45** (1969) 297 – 304

Extraktion der Platin-Metalle mit Aminien hohen Molekulargewichtes

Rh(III) bildet mit SnCl_2 in HCl-saurer Lösung einen gelbgefärbten Komplex, der sich mit Tri-n-octylamin extrahieren und photometrieren läßt (7 Lit.-Hinweise).

12) S. C. Shrivastava, V. C. Garg u. a.

Z. anal. Chem. **248** (1969) 305 – 306

Die photometrische Rhodium-Bestimmung mit Erichromcyanin RC

Rh(III) wird mit dem Reagenz bei 530 nm photometrisch bestimmt (14 Lit.-Hinweise).

13) C. S. Bhandari, M. R. Bhandari u. a.

Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. **18** (1970) 489 bis 494 (engl.)

Natrium-p-(mercaptoacetamido)benzolsulfonat als spektrophotometrisches Reagenz auf Rhodium

Rh(III) bildet mit dem Reagenz in gepufferten Lösung bei pH 3,5 einen Komplex, der bei 310 nm gemessen wird. Das gleichzeitig in der Lösung anwesende Pd bildet unter den gleichen Bedingungen bei 1 Std. langer Erhitzung auf dem Wasserbad seinen Komplex aus, der bei 360 nm gemessen wird. Berechnung nach: Rh in ppm = 19,40 A_{360} – 11,19 A_{310} ; Pd in ppm = 15,67 A_{310} – 13,73 A_{360} .

14) I. P. Alimarin, L. N. Lomakina u. a.

Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim. (1970) 7, 1459 bis 64 (russ.)

Komplexe des Rhodiums und Iridiums mit 2-Mercaptobenzothiazol

Rh(III) in 1 – 3 n HCl wird mit 1 Tr. SnCl_2 und mit 5 %iger Reagenzlösung versetzt und nach 30 min mit einem 1 : 1-Gemisch von Butanol- CHCl_3 extrahiert und bei 360 nm photometrisch bestimmt. Rh kann im 1000-fachen Überschuß von Ni, Co und Cu bestimmt werden.

15) A. T. Pilipenko, V. N. Danilova u. a.

Zh. Anal. Khim. **25** (1970) 6, 1154 – 59 (russ.)

Extraktions-photometrische Rhodium- und Iridium-Bestimmung als ihre Zinnbromid-Komplexe mit organischen Basen

Diantipyrylmethan(I), Diphenylguanidin(II) und Tribenzylamin(III) können zur Bestimmung der SnBr_2 -Komplexe des Rh und Ir benutzt werden. (I) gibt den höchsten Wert für $\epsilon_{410} = 6,0 \cdot 10^4$. Es wird eine schnelle Rh-Bestimmung beschrieben in Gegenwart von Fe, Cu, Co, Ni, Pd und SO_4^{2+} .

$\geq 5 \mu\text{g}$ Pt(IV) und Ru stören. Die Empfindlichkeit wird mit 2 – 5 μg Rh/ml angegeben.

Dies ist eine Auswahl aus etwa 70 Zitaten über einen Zeitraum von 1951 bis 1970.

6–B Literaturzitate von atomabsorptions-spektrischen Rhodium-Bestimmungen

6–B–1 In Ne-Metallen und ihren Legierungen

1) V. L. Ginzburg, D. M. Livshits u. A.

Zh. Anal. Khim. **19** (1964) 1089

Die atomabsorptions-spektrische Bestimmung von Rhodium in NE-Metallen und ihren Legierungen

Rh kann neben Ag, Au, Pd und Pt in NE-Metallen und Legierungen durch AAS bestimmt werden (keine weiteren Hinweise im Referat).

2) J. M. Scarborough

Anal. Chem. **41** (1969) 250 – 254

Die Bestimmung von Rhodium, Ruthenium, Palladium und Molybdän in Uran-Legierungen durch Atom-Absorptions-Spektrometrie

Die AAS-Bestimmung von Rh und der anderen Edelmetalle macht keine Schwierigkeiten, da der Urangehalt als „Puffer“ wirkt. Der Rh-Gehalt lag bei 0,28 %, der Ru-Gehalt bei 1,95 % und der Pd-Gehalt bei 0,19 %; die Legierung enthielt etwa 95 % U und daneben noch 0,10 % Zr und 0,01 % Nb (16 Lit.-Hinweise, Originalarbeit vorhanden).

6–B–2 In Edelmetallen und ihren Legierungen

1) R. Lockyer u. G. E. Hames

Analyst **84** (1959) 385

Die quantitative Bestimmung einiger Edelmetalle durch AAS

Rh kann neben Ag, Au, Pt und Pd durch AAS bestimmt werden (keine weiteren Angaben im Referat).

2) A. C. Menzies

Anal. Chem. **32** (1960) 898

Eine Studie über die Bestimmung verschiedener Edelmetalle durch AAS

Rh kann neben Ag, Au, Pt und Pd durch AAS bestimmt werden (keine weiteren Hinweise im Referat).

3) A. Strasheim u. G. J. Wessels

Appl. Spectry **17** (1963) 65

Die Bestimmung einiger Edelmetalle durch AAS

Rh wird mit der Resonanz-Linie 343,5 nm am besten mit der $\text{N}_2\text{O-C}_2\text{H}_2$ -Flamme bestimmt. Bei Benutzung der Luft- C_2H_2 -Flamme treten Störungen durch anwesende H_3PO_4 und H_2SO_4 auf.

7. Die Osmium-Bestimmungen

7.1 Die Anreicherung des Osmiums aus Erzen, [4] S. 107

Vorbemerkungen:

Osmium wird beim Treiben größtenteils als Osmium(VIII)-oxid verflüchtigt. An silberreichen Körnern will man schwarze Flecken, die gegen Ende des Treibens abwechselnd aufleuchten und verblassen, nach dem Erstarren aber verschwinden, beobachtet haben. Diese Angaben stützen sich auf sehr alte Arbeiten von C. Schiffner [7], F. B. Bannister [8] und R. W. Lodge [9]. Aus diesen Gründen ist eine genaue Anreicherung auf dokimastischem Wege nicht möglich [4] S. 72.

Grundlage:

Die Abtrennung des Osmiums beruht auf der Destillation des leichtflüchtigen Osmium(VIII)-oxids, die je nach dem Ausgangsmaterial trocken bei Glühtemperatur oder naß aus saurer Lösung durchgeführt werden kann. Die Flüchtigkeit des Osmiums(VIII)-oxids macht eine Bestimmung des Osmiums durch Zink- oder Magnesium-Fällung nicht unbedenklich, da der entweichende Wasserstoff bei stärkerer Säurekonzentration etwas Osmium(VIII)-oxid mitreißt, so daß zu niedrige Werte gefunden werden.

7.2 In Federspitzen-Gekrätz, Schliffen und Schlämmen [4] S. 185 – 187

7.2.1 Die Anreicherung des Osmiums nach dem Tontiegel-Verfahren

Grundlage:

Die Osmium-Bestimmung erfolgt aus gesonderten Einwaagen. Das Schmelzen wird in der üblichen Weise bis zum Bleiregulus, wie unter 1.21 bzw. [2] S. 138 beschrieben, durchgeführt. Der Regulus wird in Salpetersäure (1 + 5) gelöst, der Rückstand abfiltriert, mit dem Filter lufttrocken gemacht, in einen Nickeltiegel gepinselt und durch Schmelzen mit Kaliumhydroxid und Kaliumnitrat aufgeschlossen. Nach dem Auslaugen mit Wasser wird in einer Spezial-Destillations-Apparatur [4] S. 170 übergespült, mit Salpetersäure angesäuert und das Osmium im Luftstrom überdestilliert. Die Vorlage und Waschflaschen sind mit Kalilauge (10 – 20 g KOH/100 ml) gefüllt. Nach beendeter Destillation wird in das Destillat Schwefelwasserstoff eingeleitet, das Osmiumsulfid abfiltriert, nach dem Trocknen des Sulfids wird im Wasserstoffstrom das Osmium zum Metall reduziert und zur Wägung gebracht. Genaue Beschreibung der Methode [4] S. 107 – 108.

Anwendungsbereich:

Keine genauen Angaben über die untere Bestimmungsgrenze in der Literatur [4].

Zuverlässigkeit:

1 – 2

Dauer:

1 Tag

Fehlerquellen:

Die Werte fallen oft etwas zu hoch aus, da der Schwefel sehr hartnäckig festgehalten wird.

Anmerkung:

Man kann das Osmium auch aus dem alkalischen Destillat durch Zugabe von weiteren Kaliumsalzen und Alkohol als violette, kristalline Kaliumosmat ($K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$) fällen. Auf diese Weise gelingt es, die Hauptmenge des Osmiums schwefelfrei zu erfassen. Die Mutterlauge wird mit Schwefelwasserstoff behandelt und das restliche Osmiumsulfid wie beschrieben weiterbehandelt.

Es sollten bei kleinen Gehalten photometrische Methoden, bei höheren Gehalten die RF-Lösungsanalyse zu schnelleren, sicheren und genaueren Ergebnissen führen.

7.3 In Osmium-Pulver und Osmium-Salzen

7.3.1 Die gravimetrische Osmium-Bestimmung durch Sulfid-Fällung, [4] S. 107 – 108

Grundlage:

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wäßrige Aufschlußlösung des Osmiums wird Osmium als Sulfid gefällt. Das Sulfid wird mit Wasserstoff zu metallischem Osmium reduziert und ausgewogen. Zur Kontrolle kann das ausgewogene Osmium durch oxydierendes Glühen verflüchtigt werden.

Anwendungsbereich:

Zur Reinheitsprüfung von Osmium-Pulver und löslichen Osmium-Salzen.

Genauigkeit:

1 – 2

Dauer:

1 Tag

Fehlerquellen:

Werte fallen oft zu hoch aus, da der Schwefel hartnäckig festgehalten wird. Siehe Anmerkung unter 7.2 und [4] S. 108.

7.3.2 Die Vollanalyse des Osmiums auf Edelmetalle, [4] S. 170 – 171

7.3.2.1 Bei Abwesenheit von Ruthenium

Grundlage:

Frisch reduziertes Osmium-Pulver wird im Sauerstoff-Strom als Oxid verflüchtigt. Die Differenz zwischen dem reduzierten Osmium-Pulver und dem wieder reduzierten Verbren-

nungsrückstand ergibt den Osmium-Gehalt. Zur Kontrolle kann das flüchtige Osmium(VIII)-oxid in Kalilauge aufgefangen werden, als Sulfid wie unter 7.31 weiterverarbeitet und bestimmt werden.

Anwendungsbereich:

Zur Gehaltsbestimmung von Osmium-Pulver und osmiumhaltigen Legierungen.

Zuverlässigkeit:

1

Dauer:

1 Tag

Fehlerquellen:

Bei größeren Osmium-Mengen beginnt man die Oxydation mit Luft statt mit Sauerstoff, damit die Temperatur bei Beginn der stark exothermen Verbrennung nicht zu rasch ansteigt. Die Rohre aus Quarz müssen wegen Verstopfungsfahrer weit genug sein. Es ist zweckmäßig, mit geringem Unterdruck zu arbeiten. Etwa anwesendes Ruthenium wird teils mitverflüchtigt, teils bleibt es im Schiffchen und hält geringe Mengen Osmium hartnäckig fest. Rhenium geht mit dem Osmium flüchtig. Al_2O_3 , TiO_2 , Ta_2O_5 und WO_3 halten ebenfalls Osmium hartnäckig fest und werden durch Glühen im Wasserstoffstrom nicht reduziert.

7.3.2.2 Bei Anwesenheit von Ruthenium, [4] S. 171 – 172

Grundlage:

Das feinverteilte Metall wird mit Kaliumhydroxid und Kaliumnitrat bei Rotglut oxydierend geschmolzen. Das beim Ansäuern der wäßrigen Lösung dieser Schmelze entstehende Osmium(VIII)-oxid wird in bekannter Weise im Luftstrom abdestilliert. Ruthenium bleibt im Destillationsrückstand. Der Destillationsrückstand wird *vorsichtig* mit Schwefelsäure abgeraucht. Nach dem Aufnehmen mit Wasser werden die Platin-Metalle mit Zink gefällt. Der Metallschwamm wird nochmals einer Kaliumhydroxid-Kaliumnitrat-Schmelze unterworfen, in Wasser gelöst und das Ruthenium im Chlorstrom abdestilliert, [4] S. 169 – 170. Es wird nach [4] S. 106 gravimetrisch bestimmt. Im Destillationsrückstand müssen nach den beschriebenen Methoden die anderen Platin-Metalle bestimmt werden.

Anwendungsbereich:

Zur Osmium-Bestimmung in allen den Fällen, wo die unter 7.3.2.1 beschriebene Methode nicht anwendbar ist, also bei den Ruthenium enthaltenden Osmium-Legierungen, z. B. Federspitzen und allen osmiumarmen Rückständen und Gekrätzen.

Zuverlässigkeit:

1 – 2

Dauer:

1 1/2 Tage

Fehlerquellen:

Wird die zulässige Endkonzentration der Salpetersäure von 40 Vol.-% überschritten, so destilliert auch ein Teil des Rutheniums über. Dieses Ruthenium kann bis auf *geringe Verluste* (!) wieder gewonnen werden; wird das Osmium zur Kontrolle im Sauerstoffstrom verflüchtigt, bleibt das Ruthenium *fast quantitativ* (!) zurück. Es wird mit Flußsäure abgeraucht und zusammen mit dem aus dem Destillationsrückstand reduzierten Ruthenium zusammen gewogen.

Anmerkung:

Für diese „fast quantitative“ Methode sollte sich der Einsatz physikalischer Methoden – Photometrie, AAS, RF und zur Reinheitsbestimmung durch Ermittlung der gesamten Edel- und Unedelmetalle auch wiederum die Spektralanalyse – lohnen. Der Arbeitsaufwand wird geringer, die Sicherheit und Genauigkeit größer, und die Fehlerbreite dürfte auch geringer werden.

7.4 In Osmiridium

7.4.1 Die Trennung des Osmiums vom Iridium

Grundlage:

Das natürlich vorkommende Osmiridium enthält neben Iridium und Osmium als Hauptbestandteile noch Platin, Ruthenium und Rhodium neben geringen Mengen anderer Edel- und Unedelmetalle. Nach einer Zinkschmelze und einem Kaliumhydroxid-Kaliumnitrat-Aufschluß des feinverteilten Metalles wird Osmium aus saurer Lösung und das Ruthenium im Chlorstrom abdestilliert [4] S. 171 b und 169 – 171. Im Destillations-Rückstand werden die übrigen Edel- und Unedelmetalle bestimmt [4] S. 159 – 160.

Anwendungsbereich:

Zur Analyse von natürlichem Osmiridium mit etwa 27 % Os neben 52 % Ir, 10 % Pt, 6 % Ru und 1,5 % Rh und Legierungen, die Os und Ru neben anderen Edel- und Unedelmetallen enthalten.

Zuverlässigkeit:

1 – 2

Dauer:

mehrere Tage, je nach der Zahl der zu bestimmenden Edelmetalle und anderen Beimengungen

Fehlerquellen:

Ein sehr schwieriger und langwieriger Analysengang, der viele Fehlermöglichkeiten in sich birgt. Es setzt vom Probierer sehr große Erfahrung und Übung voraus.

Anmerkung:

Der Einsatz physikalischer Verfahren sollte den Arbeitsaufwand verkürzen und die Sicherheit und Genauigkeit erhöhen.

7.5 Die physikalischen Verfahren zur Osmium-Bestimmung, die Bestimmung der Edel- und Unedelmetalle

7.5.1 Das spektralanalytische Verfahren für die Analyse von Osmium, osmiumhaltigen Legierungen und Osmium-Salzen

Über den Einsatz der Spektralanalyse bei der Untersuchung von Osmium-Pulver, Osmiridium, osmiumhaltigen Legierungen und Osmiumsalzen ist in der Arbeit von Diehl [6] und in der bearbeiteten Literatur [2] und [4] nichts zu finden. Die Monographie von Beamish [10] könnte hier weitere Anregungen geben, da sie 1966 erschienen ist. Sie stand mir leider erst nach Beendigung dieser Studie zur Verfügung.

7.5.2 Die Röntgenfluoreszenz-Analyse von Osmium und osmiumhaltigen Legierungen

Auch hier ist in der bearbeiteten Literatur bis auf die Arbeit von H. Taylor, Talanta **15** (1968) 497 „Anwendung der

RF-Technik zur Osmium- und Ruthenium-Bestimmung" nichts zu finden.

Die RF-Analyse in Lösungen sollte hier sich mindestens bei der Untersuchung von Osmiridium und Osmium-Salzen erfolgreich einsetzen lassen.

7.5.3 Die massenspektrometrische Analyse von Osmium und osmiumhaltigen Legierungen

Da gute, für die Metall-Analyse anwendbare doppelfokussierende Massenspektrometer mit entsprechender Anregung noch verhältnismäßig kurzzeitig im Handel sind, ist das Gebiet der Edelmetall-Analyse und insbesondere das der seltenen Platin-Metalle mit diesen Geräten noch wenig bearbeitet. Dies dürfte sich in den nächsten Jahren sicherlich bald ändern, zumal es sich um eine sehr universelle und genaue Methode handelt, wie bereits unter 1.93 ausführlich dargestellt wurde.

7-A Literaturzitate von photometrischen Osmium-Bestimmungen

7-A-1 In Erzen und Konzentraten

- 1) G. H. Faye
Anal. Chem. **37** (1965) 696 – 701
Gleichzeitige photometrische Osmium- und Ruthenium-Bestimmung in Gesteinen und metallurgischen Konzentraten
Es wird eine photometrische Methode zur Bestimmung von Os und Ru beschrieben (14 Lit.-Hinweise, keine weiteren Angaben im Referat).

7-A-2 In Metallen und Legierungen

- 1) A. K. Majumdar u. J. G. S. Gupta
Anal. Chim. Acta **22** (1960) 306 – 310
Spektrophotometrische Osmium-Bestimmung mit o-Aminophenol-p-sulfonsäure
Für die Bestimmung von Os(VI) und Os(VIII) hat sich das Reagenz als sehr empfindlich erwiesen. Bei λ_{\max} 400 nm wird das Beer'sche Gesetz von 2 – 8 μg Os/ml erfüllt. Geringe Mengen von Pd, Ir, Cr, Zn, Zr, Mg, Ba, Sr und WO_4 stören nicht (7 Lit.-Hinweise).
- 2) J. Bogнар u. L. Sipos
Mikrochim. (1963) 1066 – 71
Die photometrische Osmium-Bestimmung auf katalytischer Grundlage
Die katalytische Wirkung von OsO_4 auf die Reaktion von Luzigenin mit H_2O_2 dient zur Bestimmung von 1 – 60 μg Os/5 ml. Der Störeinfluß von Cu, Cd, Pb, Hg, Co, Ni, Ca und Mg wird durch AeDTA-Zusatz ausgeschaltet (4 Lit.-Hinweise).
- 3) A. P. Filippov, V. M. Zyatkovskii u. a.
Zh. Anal. Khim. **25** (1970) 9, 25 (russ.)
Die photometrische Osmium-Bestimmung auf kinetischer Grundlage der Oxydation von p-Phenetidin durch Bromat
Os(VIII) und Os(VI) katalysieren bei pH 3,9 die Oxydation des Reagenzes. Das Beer'sche Gesetz ist von $1 \cdot 10^{-3}$ bis $8 \cdot 10^{-2}$ μg Os/ml erfüllt. Die meisten Metallionen bis zu einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-4}$ m stören nicht. Fe, Cu, Mo und V werden durch AeDTA maskiert. Ru \geq 10-facher Überschuß stört.

7-A-3 In Edelmetallen und ihren Legierungen

- 1) A. K. Majumdar u. J. G. S. Gupta
Naturwissenschaften **46** (1959) 374
nach: C. A. **53** (1959) 18738 a – c
Spektrophotometrische Bestimmung von Osmium, Platin und Ruthenium
Zur Bestimmung der Pt-Metalle wurden Anthranilsäure, m-Aminobenzoesäure, o-Aminophenol-p-sulfonsäure und 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure verwendet. Die Arbeitsbedingungen werden beschrieben.
- 2) A. T. Pilipenko u. I. P. Sereda
Zh. Anal. Khim. **16** (1961) 73 – 78 (russ.)
Gleichzeitige photometrische Osmium- und Ruthenium-Bestimmung durch Komplexbildung
Os und Ru bilden mit Selenoharnstoff lösliche Komplexe, deren λ_{\max} bei 600 und 760 nm liegen. Bestimmung neben den anderen Pt-Metallen ohne großen Fehler möglich.
- 3) F. Jasim, R. J. Magee u. a.
Mikrochim. (1962) 160 – 165
Die Mikrochemie der Platin-Metalle. Trennung und Bestimmung von Mikromengen Osmium, Iridium und Platin
Die Trennung und photometrische Bestimmung wird mit Pyrocatechol durchgeführt (7 Lit.-Hinweise).
- 4) A. I. Busev u. V. K. Akimov
Zh. Anal. Khim. **17** (1962) 979 – 987 (russ.)
Die photometrische Osmium-Bestimmung mit Diantipyridylpropylmethan in Gegenwart von Ruthenium
Os wird mit Dichloräthan extrahiert und in 1 – 5 n HCl mit dem Reagenz bei 346 und 378 nm photometriert.
- 5) Gr. Popa, C. Lazăr u. a.
An. Univ. Bucuresti, Ser. Stiint. natur. Chim. **11** (1962) Nr. 35, 59 – 63
nach: C. **136** (1965) Nr. 21 – 1932
Beiträge zur analytischen Chemie des Osmiums und des Rutheniums. I. Mitt.
Os wird photometrisch mit 3-Mercapto-5-hydroxy-1,2,4-triazin-6-carbonsäure und deren Äthylester bei 430 nm bestimmt. Grenzkonzentration 1,5 μg Os/ml.
- 6) S. Nath u. R. P. Agarwal
Chim. analytique **47** (1965) 257 – 261
Kolorimetrische Bestimmung der Platin-Metalle mit Nitroso-R-Salz
Das Reagenz bildet mit Os und Pd violette, mit Ru und Pd blaue Komplexe. Methoden zur Bestimmung der Metalle werden beschrieben (6 Lit.-Hinweise).
- 7) A. V. Radushev u. A. N. Chechneva
Opred Mikroprimesei (1968) Nr. 2, 43 – 49
Extraktions-photometrische Osmium-Bestimmung mit 1-Phenyltetrazolin-5-thion
Das Reagenz reagiert mit Os(VIII) bei pH 5,5 – 6 unter Bildung eines violetten Niederschlages, der mit CHCl_3 extrahierbar ist. λ_{\max} bei 585 – 595 nm, $\epsilon = 6 \cdot 10^3$, das Beer'sche Gesetz ist von 2 – 14 μg Os/ml erfüllt. 800 μg Pd, 200 μg Au, 5 μg Ir, der 200fache Überschuß an Rh, der 50fache an Pt und Ru, der 30fache an Se^{4+} und Te^{4+} , der 1500fache an Fe^{3+} und Cu^{2+} stören nicht in Gegenwart von Komplexon III. Beseitigung anderer Störungen werden beschrieben.

7-A-4 Weitere bemerkenswerte und interessante Zitate für die Osmium-Bestimmung

- 1) R. D. Sauerbrunn u. E. B. Sandell
Anal. Chim. Acta **9** (1953) 86 – 90
Photometrische Osmium-Bestimmung mit Thioharnstoff nach Extraktion des Tetroxides
OsO₄ wird mit CCl₄ oder CHCl₃ extrahiert. Die organische Phase wird mit 0,1 m Thioharnstoff-Lösung (in 1 n H₂SO₄) geschüttelt und der gebildete rote Os-Thioharnstoff-Komplex gemessen.
- 2) W. Geilmann u. R. Neeb
Z. anal. Chem. **152** (1956) 96 – 107
Beiträge zur Bestimmung kleiner Mengen von Platin-Metallen. I. Neue kolorimetrische Bestimmung von Osmium und Ruthenium
Os wird mit o,o'-Ditolylthioharnstoff und 1,4-Diphenylthiosemicarbazid, Ru mit Diphenylthioharnstoff und 2,4-Diphenylthiosemicarbazid photometrisch bestimmt.
- 3) W. Geilmann u. R. Neeb
Z. anal. Chem. **156** (1957) 420 – 426
Die Trennung von Osmium und Ruthenium durch Extraktion der Diphenylthioharnstoff- und Tetraphenylarsonium-Verbindungen. VI. Beiträge zur analytischen Chemie der Platin-Metalle
Os wird in 0,1 – 0,3 n HCl mit Tetraphenylarsoniumchlorid versetzt, mit CHCl₃ extrahiert und photometrisch bestimmt.
- 4) K. J. Jensen
Anal. Chem. **37** (1965) 1430 – 32
Photometrische Bestimmung von Osmium in Osmiumhexafluorid unter Benutzung von Thioharnstoff
Os wird mit dem Reagenz bei 480 nm photometrisch bestimmt (9 Lit.-Hinweise).
- 5) E. W. Berg u. H. E. Moseley
Anal. Letters **2** (1969) 259 – 267
Gleichzeitige spektrophotometrische Bestimmung von Osmium und Ruthenium
Os und Ru werden als Bromo-Komplexe mit Thioharnstoff bestimmt (keine weiteren Angaben im Referat).
- 6) M. Qureshi u. K. N. Mathur
Z. anal. Chem. **242** (1968) 159 – 165
Photometrische Osmium-Bestimmung mit Ammoniumthiocyanat
Os wird photometrisch mit dem Reagenz bei 440 nm bestimmt (5 Lit.-Hinweise).
- 7) A. K. Majumdar u. J. G. S. Gupta
Anal. Chim. Acta **21** (1959) 260 – 265
Photometrische Osmium-Bestimmung mit Sulfanilsäure
Os(VI) oder Os(VIII) bilden bei pH 1,8 – 3,5 mit dem Reagenz einen stabilen, violettgefärbten Komplex, der bei 490 nm gemessen wird. Bei evtl. Störungen durch Begleitelemente muß Os durch Destillation abgetrennt werden (3 Lit.-Hinweise).
- 8) A. K. Majumdar u. J. G. S. Gupta
Anal. Chim. Acta **20** (1959) 532 – 539
Photometrische Osmium-Bestimmung mit Anthranilsäure
2 – 6 ppm Os bilden bei pH 6 mit Na-Anthranilat einen gelbgefärbten Komplex, der bei 460 nm gemessen wird. AeDTA maskiert störende Begleitelemente (9 Lit.-Hinweise).
- 9) A. K. Majumdar u. J. G. S. Gupta
Z. anal. Chem. **179** (1961) 13 – 18
Photometrische Osmium-Bestimmung mit m-Aminobenzoesäure
Os bildet mit dem Reagenz einen purpurroten Komplex. Messung bei 500 nm, Os(VI)-Konzentration bei 2 – 8 ppm, Os(VIII) bei 3 – 8 ppm. Relativer Fehler ± 2,8 %. Zahlreiche, nicht störende Kationen werden angegeben (6 Lit.-Hinweise).
- 10) G. Goldstein
U. S. Atom. Energy Comm. **ORNL-2866** (1960) 71
nach C. A. **54** (1960) 13974 b – e
Spektrophotometrische Methoden für die Osmium-Bestimmung
Es werden 3 verschiedene Methoden überprüft. 1) Extraktion des OsO₄ mit CHCl₃, 2) nach Extraktion wie 1) Zusatz von Diphenylcarbazon, nach 3) Os-Diphenylcarbazon-Komplex-Extraktion mit CHCl₃. Einfluß der Störelemente wird untersucht.
- 11) G. Baiulescu u. C. Lazăr
Anal. Chim. Acta **24** (1961) 463 – 466
Studien über organische Reagenzien zur Osmium-Bestimmung
Untersuchungen über Reaktionen von Os mit Derivaten des Thioharnstoffes und N-Heterocyclen, die eine SH-Gruppe haben. Es werden 5 neue kolorimetrische Methoden für die Os-Bestimmung beschrieben (11 Lit.-Hinweise).
- 12) A. K. Majumdar u. J. G. S. Gupta
J. Indian Chem. Soc. **38** (1961) 625 – 630 (engl.)
Kolorimetrische Methoden für die Os-Bestimmung
Es wird ein Überblick über die verschiedenen Os-Bestimmungen gegeben (21 Lit.-Hinweise).
- 13) G. Goldstein, D. L. Mannig u. a.
Talanta **7** (1961) 296 – 300
Spektrophotometrische Methoden zur Osmium-Bestimmung. 1. Mitt. Extraktion und ultraviolett-spektrometrische Bestimmung von Osmiumtetroxid
Zur Bestimmung von Os in UO₂(SO₄)-Lösungen wird mit KMnO₄ zu Os(VIII) oxydiert, mit CHCl₃ extrahiert bei 282, 297, 304 und 312 nm gemessen.
- 14) G. Goldstein u. D. L. Mannig
Talanta **7** (1961) 301 – 306
Spektrophotometrische Methoden zur Osmium-Bestimmung. 2. Mitt. Extraktion und Bestimmung von Osmium mit 1,5-Diphenylcarbohydrazid
Vorbereitung wie unter 13) Zusatz des Reagenzes und Messung bei 560 nm.
- 15) G. Goldstein, D. L. Mannig u. a.
Talanta **7** (1961) 307 – 315
Spektrophotometrische Methoden zur Osmium-Bestimmung. 3. Mitt. Reaktion des Osmiumtetroxid mit 1,5-Diphenylcarbohydrazid in wäßriger Lösung mit anschließender Extraktion des Komplexes
7 – 25 µg OsO₄ werden in Gegenwart von HClO₄ und Eisessig mit 3 ml 0,2 %iger alkoholischer Reagenzlösung versetzt, auf 65° erwärmt, abgekühlt, mit CHCl₃ extrahiert und bei 560 nm gemessen.
- 16) D. Negoiu, A. Kriza u. a.
An. Univ. Bucuresti, Ser. Stiint. naturii. Chim. **12** (1963) Nr. 42, 107 – 113

- nach: C. **136** (1965) Nr. 28 – 1856
Spektrophotometrische Osmium-Bestimmung mit PAR
Os(IV) bildet mit PAR einen grünen Komplex, der
533 nm gemessen wird. Das Beer'sche Gesetz ist von 0,3
bis 5 μg Os/ml erfüllt.
- 17) E. Popper, I. Pitea u. a.
Rev. roum. Chim. **11** (1966) 1341 – 44
nach: C. **138** (1967) Nr. 47 – 1876
Kolorimetrische Osmium-Bestimmung mit o-Phenylendiamin
Os bildet bei pH 2 – 3 mit dem Reagenz einen gelbbraunen Komplex, der bei 440 nm gemessen werden kann.
Das Beer'sche Gesetz gilt für 4 – 48 ppm Os.
- 18) A. K. Majumdar u. S. K. Bhowal
Anal. Chim. Acta **35** (1966) 479 – 483
Die spektrophotometrische Bestimmung des Osmiums und Extraktion des o-(β -Benzoyl-thiourido)-benzoesäure-Komplexes
Der braungelbe Komplex läßt sich mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln extrahieren. Bei 410 nm ist das Beer'sche Gesetz von 3 – 18 ppm Os erfüllt (13 Lit.-Hinweise).
- 19) B. C. Bera u. M. M. Chakrabartty
Anal. Chem. **38** (1966) 1419 – 21
Die spektrophotometrische Osmium-Bestimmung mit 2-Mercaptobenzimidazol
Os bildet mit dem Reagenz einen Komplex, der mit n-Butanol und C_6H_6 extrahiert und bei 550 nm photometrisch bestimmt wird (15 Lit.-Hinweise).
- 20) D. P. Bendito u. F. Pino
Inform. Quim. analit. **21** (1967) 1, 9 – 13
nach: C. **140** (1969) Nr. 23 – 1657
Photometrische Osmium-Bestimmung mit α -Benzoyl- β -carbäthoxymethylselenoharnstoff
Os bildet mit dem Reagenz einen Komplex in CS_2 (!), der bei 440 nm bestimmt wird. Das Beer'sche Gesetz gilt bis 18 ppm Os.
- 21) E. Popper, L. Chiorean u. a.
Rev. roum. Chim. **12** (1967) 8, 999 – 1002
nach: C. **139** (1968) Nr. 36 – 1954
Photometrische Osmium-Bestimmung mit p-Aminohippursäure
1,48 – 20,73 ppm Os können mit dem Reagenz bestimmt werden.
- 22) Z. Gregorowicz u. S. Suwińska
Mikrochim. Acta (1967) 546 – 549
Katalytische Bestimmung von Osmiumtetroxid mit Kaliumpermanganat und 4-Hydroxy-3-aminobenzol-sulfonsäure
6,7 – 33,5 μg Os(VIII)/50 ml werden auf Grund der katalytischen Wirkung auf die Oxydation des Reagenzes mit KMnO_4 photometrisch bestimmt.
- 23) A. V. Rangnekar u. S. M. Khopkar
Bull. chem. Soc. Jap. **41** (1968) 3, 600 – 603
nach: C. **139** (1968) Nr. 47 – 1977
Extraktions-photometrische Osmium-Bestimmung mit Thenoyltrifluoracetone (TTFA)
Os wird mit TTFA in C_6H_6 bei 440 nm bestimmt. Das Beer'sche Gesetz gilt für 2,9 – 22 μg Os/ml.
- 24) C. W. McDonald u. R. Carter
Anal. Chem. **41** (1969) 1478 – 80
3-Nitroso-2,6-pyridindiol, ein neues Reagenz zur photometrischen Osmium-Bestimmung
Os wird in saurer Lösung mit dem Reagenz bei 550 nm ($\epsilon = 2,4 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$) bestimmt (12 Lit.-Hinweise).
- 25) N. K. Dutt u. T. Seshadri
Anal. Chim. Acta **47** (1969) 571 – 572
Spektrophotometrische Osmium-Bestimmung mit 2-Aminocyclopenten-1-dithiocarboxylsäure
Os wird mit dem Reagenz bei 470 nm photometrisch bestimmt. Das Beer'sche Gesetz ist von 0,5 – 16 ppm erfüllt (6 Lit.-Hinweise).
- 26) W. Preetz u. H. L. Pfeifer
Z. anal. Chem. **247** (1969) 37 – 39
Photometrische Osmium-Bestimmung als Hexabromoosmat(IV)-Komplex
Os wird als OsO_4 von den Begleitelementen abdestilliert und mit konzentrierter HBr zu dem stabilen Hexabromoosmat(IV)-Komplex umgesetzt und bei 496 nm gemessen (6 Lit.-Hinweise).
- 27) A. I. Busev, V. M. Ivanow u. a.
Zh. Anal. Chim. **24** (1969) 1273 – 76 (russ.)
Spektrophotometrische Osmium-Bestimmung mit 1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthol
Os(IV) und Os(VIII) bilden mit dem Reagenz Komplexe. Bei $4,4 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ Os(VIII) und $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ Reagenz ist bei 560 – 580 nm eine direkte Abhängigkeit der Konzentration vom pH vorhanden. Die Komplexbildung ist nicht vom Oxydationsgrad abhängig. Das Reagenz soll von den bisher erprobten Reagentien zur Os-Bestimmung das empfindlichste sein (leider keine Angaben darüber im Referat!).
Diese Referate sind eine Auswahl aus 80 Literaturzitaten über einen Zeitraum von 1955 – 1970.

7–B Literaturzitate von atomabsorptions-spektrometrischen Osmium-Bestimmungen

Über die Osmium-Bestimmung durch AAS ist in der Literatur nur nachstehende magere Ausbeute zu finden.

- 1) T. W. Osolinski u. N. H. Knight
Appl. Spectry **22** (1968) 1, 532 – 535
Bestimmung von Osmium durch AAS
1 – 300 ppm Os können mit der AAS in einer $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$ -Flamme bei 290,9, 301,8 und 305,9 nm bestimmt werden. Empfindlichkeit liegt bei 1 ppm mit einem relativen Fehler von $\pm 4\%$. Wegen der einfachen Probenvorbereitung in wäßrigen und auch nichtwäßrigen Lösungen ist die Methode schnell und genau (12 Lit.-Hinweise).
- 2) D. F. Markarov, Y. N. Kukushkin u. a.
Zh. Anal. Khim. **24** (1969) 1436 – 37 (russ.)
Die Möglichkeit der Osmium-Bestimmung durch AAS
Es wurden 5 Absorptionslinien für Os festgestellt, 290,9; 283,8; 305,8; 323,2 und 326,2 nm (Empfindlichkeitsabnahme in absteigender Folge!). Versuche wurden mit einer Propan-Butan/Luft-Flamme durchgeführt. Die Empfindlichkeiten wurden mit 17; 19; 20; 26 und 38 μg Os/ml für die Linien 290,9; 283,9; 305,8; 323,2 und 326,2 nm ermittelt. Die Genauigkeit im optimalen Konzentrationsbereich von 1000 – 5000 μg Os/ml wird mit 2 – 3 % angegeben (3 Lit.-Hinweise).

3) F. Fernandez

Atom. Absorpt. Newslett. **8** (1969) Nr. 4, 90 – 91

Studie über die Osmium-Wellenlängen und Arbeitsparameter bei der AAS-Bestimmung

Der Autor nimmt Bezug auf eine private Mitteilung von J. B. Willis, auf die Arbeit von T. W. Osolinski, N. H. Knight (siehe Zitat 1), auf Ch. Corliss, W. R. Bozeman, Experimental Transition Probabilities for Spectral Lines of Seventy Elements, National Bureau of Standards,

Monograph **53** (1962) und W. Slavin, Atomic Absorption Spectroscopy, Interscience, New York (1968).

Mit einer $N_2O-C_2H_2$ -Flamme stellt er fest, daß von den 10 untersuchten Linien die Linie bei 290,9 nm mit $1,0 \mu g$ Os/ml für 1 % Absorption am empfindlichsten ist. Bei sehr guten AAS-Geräten kann die Nachweisgrenze bis auf $0,5 \mu g$ Os/ml gesenkt werden (techn. Notiz ist vorhanden).

8. Die Ruthenium-Bestimmungen

8.1 Die Anreicherung des Rutheniums aus Erzen, [4] S. 105 bis 106

Vorbemerkungen:

Auch Ruthenium geht beim Treiben etwas als Ruthenium-(VIII)-oxid flüchtig. Am Silberkorn ergeben sich schon ab 0,004 % Ru-Gehalt blauschwarze kristalline Ausscheidungen, besonders an den unteren Teilen des Kornes, die mit bloßem Auge bereits sichtbar sind. Mikroskopisch sieht man eine typisch „verstrickte“ und „verzahnte“ Oberflächenstruktur. Aus diesem Grunde ist, genau wie beim Osmium, eine genaue Anreicherung auf dokimastischem Wege nicht möglich [4] S. 72.

Grundlage:

Die Abtrennung des Rutheniums durch Destillation auf dem trockenen Wege verläuft beim Ruthenium im Unterschied zum Osmium nicht quantitativ. Deshalb wird Ruthenium im Trennungsgang aus alkalischer Lösung durch Einleiten von Chlor abdestilliert. Daher können auch die salzsauren Destillate der nassen Ruthenium-Destillation direkt zu Rutheniumchlorid ohne Verluste eingedampft werden.

8.2 In Federspitzen-Gekrätz, Schliffen und Schlämmen, [4] S. 185 – 187

8.2.1 Die Anreicherung des Rutheniums nach dem Tontiegel-Verfahren

Grundlage:

Die Ruthenium-Bestimmung erfolgt gemeinsam mit dem Osmium aus gesonderten Einwaagen, wie es im Prinzip unter 7.21 beschrieben wurde. Das Ruthenium wird aus dem Destillationsrückstand der Osmium-Bestimmung wie folgt bestimmt. Der Destillationsrückstand wird vorsichtig mit Schwefelsäure abgeraucht. Nach dem Erkalten und Verdünnen werden die Platin-Metalle mit Zink reduziert, die Kaliumhydroxid-Kaliumnitrat-Schmelze durchgeführt und nach dem Lösen in Wasser das Ruthenium durch Chlor-Destillation abgetrennt. Die Endbestimmung erfolgt durch Verglühen des Rutheniums im Wasserstoffstrom zu Metall auf gravimetrischem Wege.

Anwendungsbereich:

Wie beim Osmium, keine genauen Angaben über die untere Bestimmungsgrenze in der Literatur [4] angegeben.

Zuverlässigkeit:

1

Dauer:

1 Tag

Fehlerquellen:

Es ist nicht ratsam, die Ruthenium-Bestimmung durch Fällungen als Sulfid vorzunehmen, da durch zu rasches Abrösten

Rutheniumverluste auftreten können. Unvollständige abgeröstete Fällungen enthalten noch Schwefel. Andere Edelmetalle und Metalle der Schwefelwasserstoff-Gruppe werden mitgefällt.

Das Verglühen des eingedampften Rutheniumchlorids unter einer Ammoniumchlorid-Schutzdecke muß ebenfalls sehr vorsichtig geschehen, sonst sind Ruthenium-Verluste durch Dekrepitieren der Kristalle zu erwarten.

Anmerkung:

In diesem Zusammenhang kann auf interessante Vergleichsuntersuchungen von L. W. Potts und P. J. Lingane in Anal. Chem. **42** (1970) 533 – 534 hingewiesen werden. Die Verfasser vergleichen die gravimetrische Methode mit einem neuen titrimetrischen Verfahren und der Atom-Absorptions-Spektrometrie. Die Titration wird in salzsaurer Lösung durch eine Vorreduktion mit einem Überschuß an Eisen(II)-Ionen durchgeführt. Einige Ergebnisse dieser interessanten Arbeit:

Bestimmung von:	Titration	Gravimetrische Werte
Ammonium-Ru-Salzen	30,02 ± 0,024 % Ru	29,98 ± 0,020 % Ru
Kalium-Ru-Salzen	27,96 ± 0,037 % Ru	28,30 ± 0,42 % Ru II

In anderen Proben:

Titration:	AAS
28,12 % Ru	28,0 ± 0,1 % Ru

Der Titrations-Methode sollte große Aufmerksamkeit gewidmet und weitere Versuchsarbeiten – auch für die Bestimmung kleiner Ruthenium-Gehalte – durchgeführt werden. Ferner wäre der Einsatz photometrischer Bestimmungsmethoden für kleinere Gehalte und durch Vergleichsmessungen mit der RF-Analyse für größere Gehalte zu überprüfen, inwieweit sie ebenfalls zuverlässige, schnelle und genaue Ergebnisse liefern.

8.3 In Ruthenium-Pulver und Ruthenium-Salzen

8.3.1 Die gravimetrische und titrimetrische Ruthenium-Bestimmung

Vorbemerkung:

Die in der Literatur [4] S. 106 empfohlene Fällung als Sulfid ist wegen der größeren Möglichkeit der Fehlerquellen weniger zu empfehlen. Die unter 8.2.1 im Prinzip angegebene Reduktions-Methode und das titrimetrische Verfahren nach Potts und Lingane sind sicherer und ergeben genauere Werte.

Anwendungsbereich:

Zur Reinheitsprüfung von Ruthenium-Pulver und Ruthenium-Salzen.

Genauigkeit:

1

Dauer:

1 Tag

Fehlerquellen:

Sind sehr gering. Die gravimetrische bzw. titrimetrische Methode ist verlässlich. Zur genauen Reinheitsprüfung ist aber unerlässlich, die sicher noch vorhandenen Spuren der verschiedenen Edel- und Unedelmetalle durch ein empfindliches physikalisches Verfahren (Spektralanalyse, AAS oder Massenspektrometrie) zu ermitteln und zu bestimmen.

8.3.2 Die Vollanalyse des Rutheniums auf Edelmetalle, [4] S. 169 – 170

Grundlage:

Das feinverteilte Metall wird mit Kaliumhydroxid und Kaliumnitrat bei Rotglut aufgeschlossen und die Schmelze im Wasser gelöst. Aus der stark alkalischen Lösung wird das Ruthenium im Chlorstrom als flüchtiges Ruthenium(VIII)-oxid überdestilliert, in mit Salzsäure beschickten Vorlagen quantitativ aufgefangen und nach 8.2.1 gravimetrisch oder titrimetrisch bestimmt (siehe auch 8.2.1).

Anwendungsbereich:

Das Verfahren dient zur Gehaltsbestimmung von Rutheniummaterial und aller Ruthenium enthaltenden Legierungen, z. B. Federspitzenmaterial, Osmiridium etc.

Zuverlässigkeit:

1

Dauer:

1 1/1 Tage

Fehlerquellen:

Ruthenium(VIII)-oxid wird von organischen Substanzen, Staub, Alkohol etc. gelegentlich explosionsartig zersetzt. Die Destillationsgefäße und die erste Vorlage müssen also peinlich sauber sein! Kein Fett an die Schlißverbindungen bringen! Ist das Osmium nicht vorher entfernt worden, so geht es mit dem Ruthenium bei der Destillation über.

8.3.2.1 Die Trennung des Rutheniums vom Osmium

Grundlage:

Das feinverteilte Metall wird wie unter 8.3.2 beschrieben, aufgeschlossen, die wäßrige Lösung der Schmelze mit Salpetersäure angesäuert und das entstehende Osmium(VIII)-oxid im Luftstrom in eine mit Natronlauge beschickte Vorlage überdestilliert. Das Ruthenium bleibt im Destillationsrückstand und kann aus diesem nach erneutem Aufschluß mit Kaliumhydroxid und Kaliumnitrat aus der alkalischen Lösung in bekannter Weise im Chlorstrom abdestilliert und bestimmt werden.

Fehlerquellen:

siehe unter 8.3.2

8.4 In sonstigen Edelmetall-Abfällen, [4] S. 185 – 187

8.4.1 Die Anreicherung des Rutheniums nach dem Tontiegel-Verfahren

Grundlage:

Es wird fast ausschließlich die Tiegelprobe mit Bleioxid angewendet, um Ruthenium- und Osmium-Verluste auszu-

schalten. Dieser sehr komplizierte Analysengang ist eine Aneinanderreihung der Trennungen der einzelnen zu bestimmenden Edelmetalle.

Anwendungsbereich:

Zur Bestimmung in allen Edelmetallen und insbesondere in den Platinmetallen.

Genauigkeit:

1 – 2

Dauer:

mehrere Tage

Fehlerquellen:

Sind bei den einzelnen Edelmetallen aufgeführt und in großer Zahl vorhanden. Es kommt hier sehr auf die Erfahrung und das experimentelle Geschick des Probierers an.

Anmerkung:

Ein reges Betätigungsfeld, um durch Einsatz physikalischer Methoden diese schwierige Analysetechnik zu verbessern und sie schneller, sicherer und genauer zu gestalten.

8.5 Die physikalischen Verfahren zur Ruthenium-Bestimmung, die Bestimmung der Edel- und Unedelmetalle

8.5.1 Das spektralanalytische Verfahren für die Analyse von Ruthenium, rutheniumhaltigen Legierungen und Ruthenium-Salzen

Über den Einsatz der Spektralanalyse bei der Untersuchung von Ruthenium-Pulver, rutheniumhaltigen Legierungen und Ruthenium-Salzen ist ebenso wie für Osmium in der bearbeiteten Literatur [2], [4] und [6] nichts zu finden. Es wird auf die Monographie von Beamish [10] verwiesen.

8.5.2 Die Röntgenfluoreszenz-Analyse von Ruthenium und rutheniumhaltigen Legierungen

Auch hier ist in der bearbeiteten Literatur bis auf die nachstehenden 3 Zitate über die Anwendung der RF-Analysetechnik nichts zu finden.

8.5.2.1 Literaturzitate über Röntgenfluoreszenz-Analysen von Ruthenium und rutheniumhaltigen Legierungen

- 1) P. A. Verchovodov
Zh. Anal. Khim. **22** (1967) 1214 – 18 (russ.)
Gleichzeitige röntgenspektrometrische Bestimmung von Ruthenium, Rhodium, Palladium und Silber
Es wird die $K_{\alpha 1/2}$ -Dublette vermessen, sowie die gestreute Strahlung bei 300 und 750 XE. Es werden Angaben über die Korrekturglieder zur Eliminierung des gegenseitigen Einflusses für die Berechnung gemacht.
- 2) J. D. Eick u. H. J. Caul
Appl. Spectry. **21** (1967) 324
Die Bestimmung der Elemente der Platin-Gruppe mit Hilfe der Röntgenfluoreszenz-Methode
(keine weiteren Angaben in Review von 1968!)
- 3) H. Taylor
Talanta **15** (1968) 497
Über die Ruthenium- und Osmium-Bestimmung mit der Röntgenfluoreszenz-Methode
(keine weiteren Angaben im Referat)

8.5.3 Die massenspektrometrische Analyse von Ruthenium und rutheniumhaltigen Legierungen

Es wird auf die Ausführungen unter 1.93 und insbesondere 7.5.3 verwiesen.

8-A Literaturzitate von photometrischen Ruthenium-Bestimmungen

8-A-1 In Erzen und Konzentraten

- 1) G. H. Faye
Anal. Chem. **37** (1965) 695 – 701
Gleichzeitige photometrische Ruthenium- und Osmiumbestimmung in Gesteinen und metallurgischen Konzentraten
Es wird über eine photometrische Methode zur Bestimmung von Ru und Os berichtet (14 Lit.-Hinweise, keine weiteren Angaben im Referat).
- 2) V. P. Khvostova u. V. I. Shlenskaja
Tr. Tsentr. Nauch. Issled. Gorn. Inst. **86** (1969) 154 – 160 (russ.)
Gleichzeitige spektrophotometrische Bestimmung von Spuren Ruthenium und Osmium in platinhaltigen Chromit-Erzen
Ru und Os bilden Thiocyanat-Komplexe. Für Ru ist $\epsilon_{470} = 1,5 \cdot 10^4$. Die Gehalte für Ru und Os liegen bei etwa 10^{-5} % und niedriger.

8-A-2 In Metallen und Legierungen

- 1) J. Brandstetr u. V. Vrestal
Coll. Czech. Chem. Comm. **26** (1961) 392 – 397 (dt.)
nach: C. A. **55** (1961) 9161 ef
Trennung und photometrische Bestimmung von Ruthenium mittels Acetylaceton-Extraktion
Nach Entfernung der anwesenden störenden Kationen (Fe, Al, V, Ti etc.) durch Extraktion mit Acetylaceton- CHCl_3 bei pH 2 wird anschließend der Ru-Acetylaceton-Komplex photometriert.
- 2) W. H. Zachariasen u. F. E. Beamish
Anal. Chem. **34** (1962) 964 – 966
Trennung des Rutheniums von den Legierungselementen durch Kationenaustausch und photometrischer Bestimmung
Die rutheniumhaltige salzsaure Lösung von pH 1,0 wird über Dowex 50 in Na^+ -Form geschickt, Ru mit HCl eluiert, die Lösung eingedampft, Ru mit NaBrO_3 destilliert und anschließend photometrisch bestimmt.
- 3) D. L. Manning u. O. Menis
Anal. Chem. **34** (1962) 94
Photometrische Ruthenium-Bestimmung in Gegenwart von Metallen
Ru bildet mit 2-Nitro-naphthol-1 in mit SO_2 gesättigter 3 n HCl einen blauen Komplex, der bei 600 nm gemessen wird. Liegt Ru als Chlorid vor, ist eine Abtrennung von Fe, Ni, Cr, U nicht notwendig.
- 4) T. M. Cotton u. A. A. Woolf
Anal. Chem. **34** (1962) 1385 – 87
Anodisches Lösen von Ruthenium, das mit Molybdän und Wolfram legiert ist und photometrische Bestimmung als Perruthenat
Legierungen aus Ru-Mo und Ru-W werden in verdünnter

NaOH anodisch gelöst. Bei Legierungen, die zur Passivierung neigen, wird $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zugesetzt. Das Ruthenat wird in Perruthenat überführt und bei 315 nm bestimmt (8 Lit.-Hinweise).

- 5) G. Kesser, R. J. Meyer u. a.
Anal. Chem. **38** (1966) 221 – 224
Spektralphotometrische Ruthenium-Bestimmung mit 1-Nitroso-2-Naphthol in Zink-Magnesium-Legierungen
Der Ru-1-Nitroso-2-Naphthol-Komplex wird mit CCl_4 extrahiert und bei 645 nm gemessen. Ru-Gehalte von 0,005 bis 0,1 % werden bestimmt (21 Lit.-Hinweise).

8-A-3 In Edelmetallen und ihren Legierungen

- 1) F. Jasim, R. J. Magee u. a.
Rec. trav. chim. **79** (1960) 541 – 550
Mikrochemie der Platin-Metalle. Trennung und Bestimmung von Mikromengen Ruthenium, Rhodium und Palladium
Nach Abtrennung des Pd-Triphenylmethylarsoniumjodid-Komplexes mit CHCl_3 werden aus der wäßrigen Phase Ru und Rh als Oxinate mit CHCl_3 extrahiert, Ru bei 410 und Rh bei 425 nm nebeneinander spektralphotometrisch bestimmt.
- 2) H. Veening u. W. W. Brandt
Anal. Chem. **32** (1960) 1426 – 28
Fluorimetrische Ruthenium-Bestimmung neben den Platin-Metallen
Die Probelösung wird nach Zusatz von 0,1 %iger 5-Methyl-phenanthrolin-, 20 %iger NaCl- und 10 %iger $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ -Lösung auf pH 6,0 eingestellt und 3 Std. am Rückfluß-Kühler erhitzt. Anschließend erfolgt die Fluoreszenz-Messung bei 578 nm. Os und die Pt-Metalle stören nicht. 0,3 – 2 μg Ru/ml können mit einem Fehler von ± 2 % bestimmt werden.
- 3) J. H. W. Forsythe, R. J. Magee u. a.
Talanta **3** (1960) 324 – 329
Gleichzeitige spektralphotometrische Ruthenium- und Palladium-Bestimmung
Der Ru-Thiocyanat-Komplex wird aus saurer Lösung mit Hexon extrahiert und bei 570 nm gemessen. Der Pd-Thiocyanat-Komplex wird aus alkalischer Lösung extrahiert und bei 345 nm photometriert. Eine genaue Arbeitsvorschrift wird gegeben.
- 4) A. T. Pilipenko u. I. P. Sereda
Zh. Anal. Khim. **16** (1961) 73 – 76 (russ.)
Gleichzeitige photometrische Ruthenium- und Osmium-Bestimmung
Ru und Os bilden mit Selenoharnstoff lösliche Komplexe, die bei 760 bzw. 600 nm gemessen werden. Die Bestimmung kann neben allen übrigen Pt-Metallen ohne großen Fehler durchgeführt werden.
- 5) S. Nath u. R. P. Agarwal
Chim. analytique **47** (1965) 257 – 261
Kolorimetrische Bestimmung der Platin-Metalle mit Nitroso-R-Salz
Nitroso-R-Salz bildet mit Ru und Rh blaugefärbte Komplexe, mit Os und Rh rotgefärbte, die nebeneinander spektralphotometrisch bestimmt werden. Eine Arbeitsvorschrift wird vorgeschlagen (6 Lit.-Hinweise).
- 6) G. S. Manku, A. N. Bhat u. a.
Talanta **14** (1967) 11, 1229 – 36

Die gleichzeitige spektrophotometrische Ruthenium- und Rhodium-Bestimmung über ihre Oximidobenzotetronsäure-Komplexe

Ru(III) bildet mit dem Reagenz einen 1 : 3-Komplex. Bei 520 nm wird für 0,4 – 20 ppm Ru das Beer'sche Gesetz erfüllt. Rh(III) bildet einen 1 : 2-Komplex (λ_{\max} : 475 nm). Das Beer'sche Gesetz gilt von 0,7 – 16 ppm Rh.

7) P. Scharner u. D. Baresel

Mikrochim. Acta (1969) 304 – 311

Aufschluß- und Trennverfahren für die quantitative Mikro-Analyse von Ruthenium und Ruthenium-Legierungen Von Mikromengen Ru-Metall, Ru-Pt- und Ru-Pt-Al-Legierungen wird Ru durch Destillation mit $H_2SO_4 + HClO_4$ abgetrennt und photometrisch mit 2,4-Diphenylthiosemicarbazid bestimmt (13 Lit.-Hinweise).

8) V. P. Khvostova u. V. I. Shlenskaja

Tr. Tsent. Nauck.-Issled. Gornorazved Inst. **86** (1969) 154 – 160 (russ.)

Gleichzeitige spektrophotometrische Bestimmung von Spuren Ruthenium und Osmium in natürlichen und industriellen Materialien

Ru und Os bilden mit Thiocyanat-Ionen Komplexe mit λ_{\max} bei 470 und 590 nm. Für Ru ist $\epsilon_{470} = 1,5 \cdot 10^4$ für 0,2 – 1,5 m-Lösungen. Die Gehalte für Ru und Os im Probenmaterial liegen in der Größenordnung von 10^{-5} % und niedriger. Die Probenlösungen enthalten etwa 0,2 bis 2,5 μg Ru und 0,1 – 5 μg Os und werden nach gegebener Vorschrift nebeneinander spektrophotometrisch bestimmt. Die Methode ist auch zur Ru- und Os-Bestimmung in platinhaltigen Chromit-Erzen geeignet.

8–A–4 Weitere bemerkenswerte und interessante Zitate für die Ruthenium-Bestimmung

1) W. Geilmann u. R. Neeb

Z. anal. Chem. **152** (1956) 96 – 107

Neue kolorimetrische Ruthenium-Bestimmung

Ru wird mit Diphenylthioharnstoff und mit 2,4-Diphenylthiosemicarbazid bestimmt (keine weiteren Angaben im Referat).

2) W. Geilmann u. R. Neeb

Z. anal. Chem. **156** (1957) 420 – 426

Die Trennung und gleichzeitige photometrische Ruthenium- und Osmium-Bestimmung

Ru wird in 5 – 7 n HCl mit Diphenylthioharnstoff auf 80° erwärmt und nach dem Abkühlen mit $CHCl_3$ extrahiert. Im Auszug wird nach dem Abdampfen des Lösungsmittels Ru aus $H_2SO_4 + HClO_4 + CrO_3$ -haltiger Lösung abdestilliert und photometrisch bestimmt (Reagenz?) (keine weiteren Hinweise im Referat)

3) Ch. V. Banks u. J. W. O'Laughlin

Anal. Chem. **29** (1957) 1412 – 17

Spektrophotometrische Ruthenium-Bestimmung mit 1,10-Phenanthrolin

Ru wird von den Begleit-Metallen durch Destillation aus $H_2SO_4/HClO_4$ -Lösung abgetrennt und das Destillat in HCl + $NH_2OH \cdot HCl$ aufgefangen. Nach Zugabe von 1,10-Phenanthrolin und Einstellen auf pH 6 wird der intensiv rotgefärbte Ru-Komplex bei 448 nm photometriert (22 Lit.-Hinweise).

4) S. Mesaric u. M. Branica

Croat. Chem. Acta **30** (1958) 81 – 87

nach: Anal. Abstr. **5** (1958) 3352

Spektrophotometrische Ruthenium-Bestimmung mit Oxalsäure

Ru wird in flüchtiges RuO_4 umgewandelt, das in Oxalsäure aufgefangen wird. Nach Erwärmen des Destillates auf 80° wird die gebildete beständige Gelbfärbung bei 375 nm photometriert.

5) J. Xavier u. P. Ray

J. Indian Chem. Soc. **35** (1958) 432 – 444

nach: Anal. Abstr. **6** (1959) 1332

Photometrische Ruthenium-Bestimmung mit Rubeanwasserstoff und seinen Derivaten

Die Methode nach Ayres und Yong (Anal. Chem. **22** (1950) 1281) wird verbessert. Die gegenseitige Störung der Elemente Ag, Co, Ni und Pd wird durch Zugabe von AeDTA, KCN oder Thioharnstoff beseitigt.

6) J. Xavier u. P. Ray

J. Indian Chem. Soc. **35** (1958) 633 – 640

Photometrische Ruthenium-Bestimmung mit N,N-Di- β -Hydroxyäthyl- und N,N-Diisoamylrubeanwasserstoffsäure

Die genannten Reagenzien eignen sich für die Ru-Bestimmung, daneben auch für die Bestimmung von Cu, Co, Ni und Pd. Arbeitsweisen für jedes Metall werden beschrieben.

7) R. P. Larsen u. L. E. Ross

Anal. Chem. **31** (1959) 176 – 179

Spektrophotometrische Ruthenium-Bestimmung

Ru wird unter Zusatz von Natriumwismutat als RuO_4 abdestilliert und Ru als Perruthenat bei 385 nm bestimmt. Proben mit Gehalten von 100 – 300 μg Ru zeigen einen max. Fehler von ± 2 %.

8) E. L. Steele u. J. H. Yoe

Anal. Chim. Acta **20** (1959) 211 – 215

Spektrophotometrische Ruthenium-Bestimmung mit 1-Naphthylamin-3,5,7-trisulfonsäure

Das Ru wird durch bekannte Destillations-Verfahren abgetrennt und mit dem Reagenz bei 530 nm bestimmt (5 Lit.-Hinweise).

9) W. D. Jacobs u. J. H. Yoe

Talanta **2** (1959) 270 – 274

Spektrophotometrische Ruthenium-Bestimmung mit N,N-bis(3-dimethylaminopropyl)-dithiooxamid

Ru wird als RuO_4 abdestilliert, die stark HCl-saure Lösung mit alkoholischer Reagenzlösung versetzt, 15 min erwärmt und nach dem Abkühlen der Komplex bei 630 nm photometriert. Das Beer'sche Gesetz ist von 0,3 bis 9,5 μg Ru/ml erfüllt. Die Empfindlichkeit liegt bei 0,02 μg Ru/ml.

10) K. Hayashi u. S. Hikime

Bunseki Kagaku **8** (1959) 821 – 822

nach: C. A. **57** (1962) 2831 h – i

Trennung und photometrische Ruthenium-Bestimmung mit Kationen-Austauscher

Ru wird auf einer Amberlit-IR-120-Säule abgetrennt und mit 4 n HCl eluiert. Nach Zusatz von Thioharnstoff wird der Ru(III)-Komplex bei 640 nm gemessen.

11) T. Hara u. E. B. Sandell

Anal. Chim. Acta **23** (1960) 65 – 71

Die spektrophotometrische Ruthenium-Bestimmung mit 1,4-Diphenylthiosemicarbazid in Meteoriten

Die durch Abrauchen mit H_2SO_4 erhaltenen Sulfate

- werden mit KMnO_4 und Na-Wismutat oxydiert und RuO_4 in eine Vorlage mit SnCl_2 -Lösung abdestilliert. Der gebildete rotviolette Ru-Komplex wird mit CHCl_3 extrahiert und bei 560 nm photometriert. 0,5 – 15 ppm konnten bestimmt werden (4 Lit.-Hinweise).
- 12) W. L. Belev, G. H. Wilson u. a.
Anal. Chem. **33** (1961) 886 – 888
Spektrophotometrische Ruthenium-Bestimmung mit Thiocyanat
Nach Oxydation der Probelösung mit Ag_2O erfolgt Extraktion mit CCl_4 . Nach anschließendem Schütteln mit Thiocyanat-Lösung wird der Ru-Thiocyanat-Komplex photometrisch bestimmt.
Störelemente werden nicht mitextrahiert, deshalb ist die Methode sehr zu empfehlen.
 - 13) A. K. Majumdar u. J. G. S. Gupta
Z. anal. Chem. **178** (1961) 401 – 406
Spektrophotometrische Ruthenium-Bestimmung mit Anthranilsäure
Ru(III) bildet bei pH 5,2 – 6 mit dem Reagenz einen grügefärbten Komplex, der bei 620 nm photometriert wird. Das Beer'sche Gesetz ist von 1 – 20 μg Ru/ml erfüllt. Der relative Fehler wird mit 1 – 3,2 % angegeben (6 Lit.-Hinweise).
 - 14) Ch. J. Anderson, R. Del Grosso u. a.
Anal. Chem. **33** (1961) 646 – 647
Die photometrische Ruthenium-Bestimmung
 RuO_4 und RuO_2 werden mit CCl_4 extrahiert, der Extrakt mit 2 n KOH bei 70 – 75° eine halbe Stunde erhitzt. Nach dem Abtrennen erhitzt man die wäßrige Phase noch 15 min lang auf 80 – 90°, kühlt ab, füllt mit 2 n KOH auf 250 ml auf und photometriert bei 465 nm.
 - 15) W. I. Schlenskaja u. A. B. Bikbulatow
Nachr. Mosk. Univ. Ser. II, **16** (1961) Nr. 6, 51 – 52
Dithiophthalimid als Reagenz zur photometrischen Ruthenium-Bestimmung
 $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$ oder $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_5]$ -Lösungen bilden in HCl-saurer Lösung einen gelbgefärbten Komplex, der beim Erhitzen sich grün färbt und durch CHCl_3 mit hellblauer Farbe extrahiert wird. Bei 660 nm lassen sich 2 – 20 μg Ru/ml photometrisch bestimmen.
 - 16) O. Menis u. R. H. Powell
Anal. Chem. **34** (1962) 166 – 167
Pyrolytische Trennung und photometrische Bestimmung von Ruthenium
Ru wird mit NaBiO_3 und O_2 bei 1000° in RuO_4 umgewandelt und in HCl, die mit SO_2 gesättigt ist, aufgefangen. Die photometrische Bestimmung erfolgt mit 2-Nitroso-1-naphthol.
 - 17) Gr. Popa, I. C. Ciurea u. a.
Rev. Chim. (Bucarest) **7** (1962) 1161 – 67
Spektrophotometrische Ruthenium-Bestimmung
Ru wird mit Natrium-p-Aminosalicylat bei 345, 372 oder 500 nm gemessen. Das Beer'sche Gesetz ist bis 3,0 μg Ru/ml erfüllt.
 - 18) Y. Oka u. T. Kato
Nippon Kagaku Zasshi **84** (1963) 254 – 258
nach: C. A. **60** (1964) Nr. 5 – 4792 g
Spektrophotometrische Ruthenium-Bestimmung als Thiocyanat-Komplex
Die optimalen Arbeitsbedingungen für den Ru(III)-Thiocyanat-Komplex sowie störende und nicht störende Ionen werden angegeben. Für 1 – 15 μg Ru/ml ist das Beer'sche Gesetz erfüllt.
 - 19) Y. Oka u. T. Kato
J. chem. Soc. Jap. pure Chem. Sect. **84** (1963) 54 – 58
Spektrophotometrische Ru-Bestimmung mit Thiocyanat
Der violett-blaue Ru-Thiocyanat-Komplex hat bei 585 nm das Absorptionsmaximum ($\epsilon = 5900$). Erfassungsgrenze: 1 ppm. Osmium bildet unter den gleichen Bedingungen einen orangefarbenen Komplex, der die Bestimmung bei hohen Os-Gehalten stört.
 - 20) W. I. Schlenskaja, J. M. Pisskunow u. a.
Nachr. Mosk. Univ., Ser. II, **19** (1964) Nr. 4, 62 – 66
nach: C. **136** (1965) Nr. 37 – 2000
Spektrophotometrische Ruthenium(IV)-Bestimmung mit Thiocyanat
Ru bildet mit Thiocyanat bei H^+ -Konzentration $< 0,1$ n farbige Komplexe, die bei 590 nm ($\epsilon = 3600$?, siehe Referat 19) gemessen werden können. Ru kann zwischen 0,25 – 2,5 μg /ml mit einem Fehler von $\pm 3,5$ % bestimmt werden.
 - 21) D. J. Miller, S. C. Srivastava u. a.
Anal. Chem. **37** (1965) 739 – 741
Photometrische Ruthenium(III)-Bestimmung mit 1-Nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonsäure
Ru(III) bildet bei pH 4,5 mit dem Reagenz einen Komplex, der bei 586 nm gemessen wird. Das Beer'sche Gesetz ist von 0,2 – 8 ppm Ru erfüllt (21 Lit.-Hinweise).
 - 22) G. Popa u. C. Lazăr
Anal. Chim. Acta **33** (1965) 676 – 678
Spektrophotometrische Ruthenium-Bestimmung mit 2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure
Die sehr empfindliche Methode erlaubt die Bestimmung von 0,8 – 27 μg Ru/ml bei 585 nm.
 - 23) I. P. Sereda u. N. N. Maslej
Ukrain. chim. Zh. **32** (1966) 755 – 757 (russ.)
nach: C. **139** (1968) Nr. 28 – 2044
Spektrophotometrische Ruthenium(IV)-Bestimmung mit Bromwasserstoffsäure
Ru(IV) wird mit HBr bei 535 nm ($\epsilon = 2550$) photometrisch bestimmt. Das Beer'sche Gesetz ist bei einer HCl-Konzentration von 0,08 – 0,24 Mol/l und 0,8 – 3 HBr bzw. KBr Mol/l für 0,2 – 16 μg Ru/ml erfüllt.
 - 24) A. V. Rangnekar u. S. M. Khopar
Mikrochim. Acta (1968) 272 – 276
Thenoyltrifluoracetone als Extraktionsmittel und photometrisches Reagenz für Ruthenium(III)
TTFA bildet einen Ru(III)-Komplex, der mit CHCl_3 extrahiert und bei 450 nm gemessen werden kann. Das Beer'sche Gesetz gilt für 6 – 42 μg Ru/ml (9 Lit.-Hinweise).
 - 25) S. C. Shrivastawa u. A. K. Dey
Chim. Anal. (Paris) **51** (1969) 131 – 135
Die photometrische Ruthenium-Bestimmung mit Xylenolorange
Ru(III) bildet mit dem Reagenz einen Komplex, der bei 540 nm bestimmt wird ($\epsilon = 12000$) (13 Lit.-Hinweise).
 - 26) P. J. Lingane
Anal. Chim. Acta **47** (1969) 529 – 537
Die chemische Ungenauigkeit bei der spektrophotometri-

schen Ruthenium-Bestimmung mit Dithiooxamid
Der Ru-Dithiooxamid-Komplex hat einen molaren Absorptionskoeffizienten $\epsilon = (1,11 \pm 0,02) \cdot 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$ bei 654 nm.

- 27) J. M. Ottaway, C. W. Fuller u. a.
Analyst **94** (1969) 522 – 526
Eine katalytische Methode zur photometrischen Ruthenium-Bestimmung
Ru hat einen katalytischen Einfluß auf die Perjodat-Oxydation vom Tris-(1,10-Phenanthrolen)-Eisen(II)-Ruthenium-Komplex. Die Bestimmung wird bei 505 nm durchgeführt (19 Lit.-Hinweise).
- 28) G. H. Ayres u. D. T. Eastes
Anal. Chim. Acta **44** (1969) 67 – 72
Photometrische Ruthenium-Bestimmung mit 2,3-Diaminopyridin
Ru bildet mit dem Reagenz einen Komplex, der bei 572 nm gemessen wird ($\epsilon = 1,2 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) (7 Lit.-Hinweise).
- 29) S. C. Shrivastawa u. A. K. Dey
Chim. Anal. (Paris) **51** (1969) 131 – 134
Die photometrische Bestimmung des Ruthenium(III)-Xylenorange-Chelates
Der Ru-Komplex wird bei 500 nm gemessen. Das Beer'sche Gesetz ist von 0,3 – 7,3 ppm Ru erfüllt.
- 30) E. W. Berg u. H. E. Moseley
Anal. Letters **2** (1969) 259 – 267
Gleichzeitige spektrophotometrische Bestimmung von Ruthenium und Osmium
Ru und Os werden als Bromo-Komplex mit Thioharnstoff bestimmt (keine weiteren Angaben im Referat).
- 31) S. C. Shrivastawa, K. N. Munshi u. a.
Microchem. J. **14** (1969) 37 – 46
Spektralphotometrische Ruthenium- und Rhodium-Bestimmung mit Thoron
Ru(III) bildet mit dem Di-Natriumsalz der 1-(o-Arsenophenylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure (APANS = Thoron) bei pH 4 ± 1 durch 70 – 80 min langes Erhitzen im Wasserbad einen stabilen (1 : 2)-Chelat-Komplex. λ_{max} 510 nm, $\epsilon = 5000$. Das Beer'sche Gesetz ist von 0,7 bis 12 μg Ru/ml erfüllt. Der relative Fehler für die Bestimmung wird mit 1,22 % angegeben.
- 32) R. D. Gupta, G. S. Manku u. a.
Anal. Chim. Acta **50** (1970) 109 – 116
Die photometrische Ruthenium(III)-Bestimmung mit 5,7-Dichlor-, 5,7-Dibrom- und 5,7-Dinitro-8-hydroxylchinolin-N-oxid

Photometrische Ru(III)-Bestimmung mit den 3 Reagenzien in Gegenwart der anderen Platin-Metalle werden beschrieben (20 Lit.-Hinweise).

Diese Referate sind eine Auswahl aus 64 Literaturzitate über einen Zeitraum von 1936 – 1970.

8-B Literaturzitate von atomabsorptions-spektrophotometrischen Ruthenium-Bestimmungen

In der bearbeiteten Literatur sind über Ruthenium-Bestimmungen mit AAS nur spärliche drei Zitate zu finden gewesen.

- 1) J. M. Scarborough
Anal. Chem. **41** (1969) 250 – 254
Ruthenium-Bestimmung durch AAS neben Palladium, Rhodium und Molybdän in Uran-Legierungen
Die Ru-Bestimmung durch AAS ist in Uran-Legierungen besonders günstig, weil der Uran-Überschuß die gegenseitige Beeinflussung der verschiedenen Elemente unterdrückt. Die Wiederfindungsrate von 10 – 40 ppm Ru war besser als $\pm 2,5 \%$ (Originalarbeit vorhanden, keine Literatur-Zitate in der Arbeit über Ru-Bestimmung durch AAS!).
- 2) D. F. Makarov u. Y. N. Kukushkin
Zh. Anal. Khim. **24** (1968) 8, 1191 – 93 (russ.)
Die Ruthenium-Bestimmung durch AAS
Ru-Bestimmung kann mit einer Propan-Luft-Flamme bei 549,9 nm mit einer Empfindlichkeit von 9 μg Ru/ml und bei 372,8 nm mit 15 μg Ru/ml bestimmt werden. Die Empfindlichkeit konnte auf 2 μg /ml durch Vergrößerung des Lichtweges mit einer Haube über dem Brenner erzielt werden, wobei gleichzeitig geringe Mengen Cu-, Li- oder Na-Salz zugefügt wurden. Lösungen von $\text{H}_2[\text{RuCl}_6]$ in HCl und Methanol wurden verwendet. Die Bestimmung wird nicht durch Edelmetalle beeinflusst. Fe, Ni, Co, Mg, Ca, Ba und Al erniedrigen die Empfindlichkeit (4 Lit.-Hinweise).
- 3) W. B. Rowston u. J. M. Ottaway
Anal. Lett. **3** (1970) 8, 411 – 417 (engl.)
Die Ruthenium-Bestimmung durch AAS
Bei der Ru-Bestimmung wird zur Verhinderung von Störungen durch Begleitelemente zusätzlich eine Lösung von Kupfer- und Cadmiumsulfat zerstäubt. Mit einer Acetylen-Luft-Flamme ist eine Bestimmung von 5 – 100 ppm Ru möglich (keine Angaben über die Resonanzlinie und Fehlerbreite im Referat).

9. Zusammenfassung

Bei der Bearbeitung der Kapitel der einzelnen Edelmetalle ist festzustellen, daß die Bestimmungen für Silber, Gold, Platin, Iridium und Rhodium vornehmlich nach der klassischen, leider aber empirischen, dokimastischen Methode in Deutschland und auch im Ausland durchgeführt werden. Für die Bestimmung der Platin-Metalle werden weitgehend langwierige und komplizierte Trennungsgänge mit gravimetrischen Endbestimmungen benutzt. Lediglich bei großen Firmen der Edelmetall-Industrie und in einigen Hüttenwerken ist seit etwa 10 Jahren die Spektralanalyse zur Bestimmung der Beimengungen an Edel- und Unedelmetallen in Feinsilber, Feingold, reinstem Platin, Palladium und Rhodium zur Anwendung gekommen.

Die Dokimasie ist bis heute trotz ihrer bekannten Schwächen eine universell anwendbare Methode, die es gestattet, bei inhomogenem Probematerial große Einwaagen zu verarbeiten. Die Ergebnisse der Dokimasie kommen der Ausbringung des Edelmetallinhalts beim Verhüttungsprozeß sehr nahe, da in beiden Trennverfahren ähnliche Edelmetallverluste auftreten.

In neuerer Zeit fehlt es trotzdem in Deutschland und auch im Ausland nicht an Versuchen, die Dokimasie durch physikalisch-chemische Methoden, z. B. Röntgenfluoreszenz- und Atomabsorptions-Spektrophotometrie zu ersetzen. Dies ist u. a. auf die Tatsache zurückzuführen, daß der Beruf des „Probierers“ auf langjährigen Erfahrungen basiert und es immer schwieriger wird, geeigneten Nachwuchs heranzuziehen. Kleinere Laboratorien, die keine großen Serien von Edelmetall-Bestimmungen durchzuführen haben, benötigen für diesen Zweck schnelle, sichere und genaue Ersatz-Methoden. Hier bieten sich die physikalischen oder chemisch-physikalischen Verfahren an. Für die Bestimmung kleiner Edelmetall-Gehalte werden neben den gravimetrischen und titrimetrischen Verfahren in neuerer Zeit auch photometrische Verfahren herangezogen, wie die Fülle der zitierten Arbeiten zeigt. Bei den komplizierten und zeitraubenden Trennungsgängen zur Bestimmung der einzelnen Platin-Elemente ist leider in diesem Punkte wenig geschehen. Hier bietet sich insbesondere für kleinere Laboratorien die Atomabsorptions-Spektrophotometrie an. Erste erfolversprechende Gemeinschafts-Untersuchungen zur Silber- und Gold-Bestimmung in Kupfersteinen und anderen Materialien sowie über die Silber-Bestimmung in Kornblei durch Atomabsorptions-Spektrometrie sind im Chemiker-Ausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute angelaufen. Um die Spektralanalyse und Röntgenfluoreszenz-Analyse auch für mittelgroße Laboratorien attraktiver zu machen, sollte von einem geeigneten Gremium überlegt werden, ob nicht einige

wenige handelsübliche Edelmetall-Legierungen als Standard-Referenz-Materialien herausgebracht werden sollen.

Bei der Bestimmung kleinster Verunreinigungen an Edelmetallen und Unedelmetallen einschließlich einiger interessanter Nichtmetalle zur Unterstützung und Kontrolle der Spektralanalyse und bei der Herausgabe von Standardproben sollte zusätzlich die Massenspektrometrie herangezogen werden, die ein schnelles, genaues und einen großen Konzentrationsbereich erfassendes Analysen-Verfahren darstellt.

Nach Ansicht der deutschen Edelmetall-Chemiker, die im „Edelmetall-Arbeitskreis“ des Chemikerausschusses der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute vertreten sind, sind jedoch die Verfahren für die Bestimmung der Edelmetalle Silber, Gold, Platin, Iridium und Rhodium ihren Anforderungen angemessen.

Bei der Analyse der Platin-Metalle müßten Versuchsarbeiten anlaufen, die mit neuen chemisch-physikalischen Methoden (Spektrophotometrie und Atomabsorptions-Spektrophotometrie, Röntgenfluoreszenz und Massenspektrometrie) die klassischen Trennungsmethoden ablösen sollen.

Gleichzeitig sollte dadurch eine Einsparung von Arbeitszeit, eine größere Sicherheit und größere Genauigkeit erzielt werden.

Nach Ansicht des Chemiker-Ausschusses – und dies ist auch meine persönliche Ansicht – dürfte der Einsatz der Aktivierungs-Analyse und anderer kernphysikalischer Meßverfahren auf die Analyse von Edelmetallen und deren Legierungen und insbesondere auf die Bestimmung der kleinen und kleinsten Gehalte (1 – 10 ppm) kein großer Erfolg beschieden sein, da die zu erzielenden Nachweis- und Bestimmungsgrenzen und die zu erwartenden Fehlergrenzen kaum kleiner sein dürften, als die der z. Z. angewandten neueren chemischen Methoden. Ferner ist zu bedenken, daß die kernphysikalischen Meßverfahren, z. B. die Aktivierungsanalyse „Standardproben“ von Edelmetallen zur Eichung der Apparatur benötigen, die ja zuerst nach genauen chemischen oder physikalisch-chemischen Methoden untersucht werden müssen.

Selbst wenn die Voraussetzungen für gleich große oder geringere Bestimmungsgrenzen und vielleicht auch kleinere Analysen-Fehlergrenzen gegeben sind, steht der Einführung dieser Verfahren der hohe Anschaffungspreis der verwendeten Apparaturen selbst für große Laboratorien der Edelmetall-Industrie und der Hüttenwerke entgegen.

- [1] Analyse der Metalle „Betriebsanalysen“
2. neubearb. Aufl., Springer-Verlag, Berlin (1961)
- [2] Analyse der Metalle „Schiedsanalysen“
3. neubearb. Aufl., Springer-Verlag, Berlin (1966)
- [3] Analyse der Metalle „Probenahme“
1. Aufl., Springer-Verlag, Berlin (1956)
- [4] Analyse der Metalle „Edelmetall-Analyse“
1. Aufl., Springer-Verlag, Berlin (1964)
- [5] W. Koehler
Die spektrochemische Reinheitsprüfung von reinsten
Metallen, insbesondere von Edelmetallen.
Metall **7** (1953) 422 – 427
- [6] W. Diehl
Die quantitative Bestimmung der Verunreinigungen
in Ag, Au, Pd, Pt und Rh mit einem 3,4 m-Gitterspek-
trographen
Metall **23** (1969) 587 – 589
- [7] C. Schiffner
Einführung in die Probierkunde
2. Aufl., Halle a. d. S. (1912), S. 1925
- [8] F. B. Bannister
Trans. Inst. Min. Met. **23** (1913) 163 ff
- [9] R. W. Lodge
Notes on Assaying
3. Aufl., New York (1915)
- [10] F. A. Beamish
The Analytical Chemistry of the Noble Metals
Pergamon Press (1966), I. Edition
- [11] US-AEC-Report NYO-9175
The Decontamination and Recovery of Precious
Metals.
Final Report, März 1962
- [12] R. H. Zimmermann
The Iron Age **186** (1963) Nr. 15, 84
- [13] A. F. Mohrnhelm
Z. Metallkunde **54** (1963) Nr. 1, 13
- [14] W. M. MacNevin u. E. A. Hakkila
Anal. Chem. **29** (1957) 1019
- [15] Unveröffentlichte Arbeiten
der Firma W. C. Heraeus, Hanau

