

Schnelle konduktometrische Bestimmung von Aluminium in Gegenwart von Fe und Mn. Nach G. B. PASOVSKAJA¹ läßt sich Al in Gegenwart eines ≤ 20 -fachen Überschlusses an Fe und Mn durch konduktometrische Titration mit Ammoniumfluoridlösung bestimmen. Bei der Reaktion wird ein löslicher Al-F-Komplex gebildet. Die Methode ergab gute Übereinstimmung mit gravimetrischen Werten. Da in allen natürlichen Proben Mn anwesend ist und der Ammoniumfluoridverbrauch zwar durch Gegenwart von Mn etwas erhöht wird, aber nicht von dessen Menge abhängt, wird bei der Titration Mn-Salz zugesetzt. — *Ausführung.* In metallischem Al 0,5 g Metall löst man unter Erwärmen in Salzsäure (1:1), verdampft den Überschuß Salzsäure, kühlt ab, löst den Rückstand in Wasser auf und füllt mit Wasser auf 200 ml auf. Ein Aliquot der Lösung (1–5 mg Al) überführt man in das Titrationsgefäß, setzt 0,5 ml MnCl_2 -Lösung (10 mg Mn/ml) zu und füllt mit Wasser auf 30 ml auf. Bei Gegenwart von Fe^{3+} reduziert man nach Zusatz von 1 Tr. Rhodanidlösung portionsweise mit Ascorbinsäurelösung. Nach Zusatz von 2 Tr. Methylorange neutralisiert man mit 0,5 n Ammoniaklösung und titriert konduktometrisch mit einer gegen Al-Standardlösung eingestellten etwa 0,5 n Ammoniumfluoridlösung. In Bauxit. 0,5 g Bauxit schließt man mit 15facher Menge Kaliumpyrosulfat auf, laugt die Schmelze mit Wasser aus, fällt ohne Abtrennen der Kieselsäure die Sesquioxide mit Ammoniak, filtriert, wäscht mit Ammoniumchloridlösung nach, bringt den Niederschlag mit Filter in das Fällgefäß zurück, löst in minimaler Menge konz. Salzsäure und filtriert die Lösung unter Waschen mit Wasser durch das gleiche zu einem Propfen geformte Filter, dampft zur Entfernung überschüssiger Salzsäure ein, nimmt mit Wasser auf und füllt mit Wasser auf 200 ml auf. In einem Aliquot bestimmt man Al wie oben. In Silicatgesteinen. 0,5 g der Probe schließt man im Platintiegel mit 6fachem Überschuß an Na_2CO_3 auf, laugt mit Wasser aus, setzt Salzsäure (1:1) bis zur sauren Reaktion zu, vertreibt CO_2 durch Erhitzen, trennt bei großem Gehalt an Kieselsäure diese durch Fällung mit 1%iger Gelatinelösung ab, fällt die Sesquioxide mit Ammoniak, filtriert und verfährt weiter wie bei Bauxit.

¹ Ž. anal. Chim. 18, 537–538 (1963) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Turkmen. Med. Inst., Ašabad (UdSSR).

G. WINKHAUS

Die Mitfällung von Aluminium mit Magnesiumhydroxid untersuchte J. A. I. KORENMAN¹. Durch Aufnahme von Adsorptionsisothermen wurde gezeigt, daß die Mitfällung adsorptiven Charakter hat [$c_2 = (17,0 \text{ bis } 18,5) \cdot c_1^{0,1}$; mit $c_2 =$ mitgefällte Menge Al/g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und $c_1 =$ Al-Menge in Lösung im Gleichgewicht]. Bei mehr als 2–3fach molarem Überschuß an Al^{3+} (bzgl. Mg) in der Ausgangslösung findet eine polymolekulare Adsorption von Mg-Aluminaten statt. Aus den Isothermen wurden die spezifische Oberfläche des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zum Zeitpunkt der Adsorption zu 870–950 m^2/g und der Teilchendurchmesser der $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Teilchen zu 2,8 bis 3,0 nm abgeleitet. Wegen der relativ starken Adsorption von Al-Ionen an Magnesiumhydroxid ist eine alkalische Trennung Al^{2+} - Mg^{2+} nicht befriedigend durchführbar.

¹ Ž. anal. Chim. 18, 721–725 (1963) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lobačevski-Staats-Univ., wiss. Unters.-Inst. für Chemie, Gorki (UdSSR).

G. WINKHAUS

Die spektrophotometrische Scandiumbestimmung mit Arsenazo beschreiben H. ONISHI und C. V. BANKS¹. — *Ausführung.* Die salzsaure Probelösung mit 10 bis 50 μg Sc wird zur Trockne gedampft, der Rückstand mit 0,9 ml 0,5 m Salzsäure und 4 ml Wasser aufgenommen und danach mit zweimal 5 ml Wasser in einen 60 ml-Scheidetrichter überführt. Der pH-Wert der Lösung soll $1,5 \pm 0,2$ sein. Die Lösung wird nach Zugabe von 10 ml 0,5 m Thenoyltrifluoracetone (TTA, 45 g in 400 ml Xylol) 5 min geschüttelt und nach Phasentrennung die wäßrige Phase in einen zweiten Scheidetrichter abgelassen. Es wird die wäßrige Lösung erneut mit 10 ml TTA 5 min lang geschüttelt, die organische Phase abgetrennt, mit dem ersten

Extrakt vereinigt und die wäßrige Phase verworfen. Die vereinigten Extrakte werden 10 sec mit 10 ml 0,03 m Salzsäure gewaschen und die wäßrige Phase verworfen. Danach wird der TTA-Extrakt 5 min mit 20 ml 2 m Salzsäure geschüttelt, die wäßrige Lösung in einen anderen Scheidetrichter abgelassen und mit 10 ml Xylol 10 sec lang geschüttelt. Anschließend dampft man die wäßrige Lösung zur Trockne. Zu dem Rückstand gibt man 1 ml 70%ige Perchlorsäure und 1 ml konz. Salpetersäure, dampft zur Trockne, spült die Glaswand mit wenig Wasser ab und dampft erneut zur Trockne. Auf diese Weise kann Scandium von den *Seltenen Erden* und einigen anderen Elementen *getrennt* werden. Bei *Anwesenheit von Al, Cu und Fe³⁺* muß wie folgt verfahren werden: 10 ml der Probelösung (pH 2–3) werden mit 1,0 ml 5%iger Oxinlösung (5 g in 10 ml Eisessig lösen und mit Wasser auf 100 ml verd.), 1,0 ml 3,5 m Ammoniumacetatlösung und 3 ml Wasser versetzt. Der pH-Wert soll bei 4,5–4,7 liegen. Anschließend extrahiert man nach Zusatz von 20 ml Chloroform 1 min lang, nach Phasentrennung läßt man das Chloroform ab und verwirft es. Man äquilibriert die Phasen 1 min mit 0,3 ml Oxinlösung und 20 ml Chloroform und verwirft die organische Phase. Die wäßrige Phase wird 10 sec mit 20 ml Chloroform gewaschen und dann die wäßrige Lösung zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird mit 3 ml konz. Salzsäure und 1 ml konz. Salpetersäure aufgenommen und bei bedecktem Glas bis zum Aufhören der heftigen Reaktion gekocht. Uhrglas und Becherglaswände werden abgespült, und es wird zur Trockne gedampft. Ist noch *Uran(VI)* anwesend, wird die Probelösung eingedampft, mit 10 ml 8 m Salzsäure aufgenommen, die Lösung auf eine Ionenaustauschersäule gegeben, die mit stark basischem Austauscher gefüllt ist, und der Durchfluß auf 2 ml/min eingestellt. Man spült mit viermal 10 ml 8 m Salzsäure nach. Der Ablauf wird zur Trockne gedampft. Das Uran kann mit Wasser eluiert werden. Ist *Thorium* zugegen, wird der Rückstand der eingedampften Probelösung mit 10 ml 8 m Salpetersäure aufgenommen und ebenfalls auf eine stark basische Austauschersäule mit 2 ml/min Durchfluß gegeben. Es wird viermal mit je 10 ml 8 m Salpetersäure nachgespült, der Ablauf zur Trockne gedampft und nochmals mit 1 ml 6 m Salzsäure eingedampft. Das Thorium kann mit 0,5 m Salpetersäure eluiert werden. Aus den von den einzelnen Trennungsvorgängen erhaltenen Rückständen wird das *Scandium* wie folgt bestimmt: Der Rückstand wird mit 1,0 ml 0,1 m Salzsäure und 4 ml Wasser aufgenommen. Nach Zugabe von 2,0 ml Arsenazo-Reagenslösung (0,10 g Dinatriumsalz der 3-[2-Arsonophenylazo]-4,5-dihydroxy-2,7-naphthalindisulfonsäure/100 ml Wasser), 2,5 ml Natriumacetatpufferlösung (320 ml 1 m Natriumacetatlösung mit 10 ml 1 m Essigsäure vermischen, pH-Wert bei 6,1) und 1,0 ml 0,1 m Ammoniak soll der pH-Wert zwischen 6,1 und 6,3 liegen. Die Lösung wird im 25 ml-Meßkolben aufgefüllt und die Messung gegen Wasser, besser gegen einen Blindansatz, bei 570 nm in 10 mm Schichtdicke durchgeführt. Die *Einmeßkurve* stellt man mit Scandium-Testlösung (0–50 µg) unter den gleichen Bedingungen auf. Sie erfüllt für diesen Bereich das Lambert-Beersche Gesetz. Die Färbung ist bei 20–25°C etwa 3 Std beständig. Der molare Absorptionskoeffizient wird mit $1,7 \cdot 10^{-4}$ angegeben. Durch die beschriebenen Vortrennungen ist die Sc-Bestimmung neben Milligrammmengen Mg, Ca, Seltenen Erden, Zr, Cu, Al, Fe, U, V, Ti, Co, Cr, Ni, Zn, Mn, Mo, As, W, Pt und F⁻ sowie PO₄³⁻ möglich. Das zugesetzte Scandium wurde mit 94,6 ± 4% wiedergefunden.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **29**, 240–248 (1963). Inst. Atom. Res. und Dept. Chem., Iowa State Univ., Ames, Iowa (USA). H. POHL

Seltene Erden und Yttrium. Der Mechanismus der Ionenaustausch-Trennung von *Seltenen Erden* wurde von L. I. MARTYSENKO¹ diskutiert. Die Verteilung von Nd und Pr zwischen der wäßrigen Lösung ihrer ÄDTA-Komplexe und einem