

säure, die den radioaktiven Tracer enthielt, und das gleiche Volumen 0,1 m oder 0,2 m Tetra-n-butyläthylendiphosphonat (verdünnt mit Kerosin) wurden bei $25 \pm 0,5^\circ \text{C}$ 30 min lang im geschlossenen Gefäß stark durchgeschüttelt; dann wurden die beiden Phasen im Scheidetrichter getrennt und die Proben beider Phasen unter einer IR-Lampe sorgfältig getrocknet. Die Radioaktivität von ^{91}Y , ^{144}Ce , ^{147}Pm , $^{152,154}\text{Eu}$ und ^{177}Lu wurde mit einem G.M.-Zähler gemessen, die von ^{95}Zr mit einem Argonne 256-Kanal-Impulshöhenanalysator mit NaJ(Tl)-Kristall. — Das Reagens ist besonders im Bereich niedriger Acidität (0,01 m) sehr gut zur Extraktion der Lanthaniden geeignet. Eine Trennung von Zirkonium ist in diesem Bereich wegen des großen Unterschiedes der Verteilungskoeffizienten leicht durchzuführen. Der Zusatz von Nitrat, z. B. Aluminiumnitrat, verbessert die Extrahierbarkeit von Zirkonium.

¹ Bull. chem. Soc. Japan **34**, 859—861 (1961). Engng. Res. Lab., Mitsubishi Atomic Power Ind., Ohmiya, Saitama (Japan). LISELOTT JOHANNSEN

Trennung von Zirkonium, Titan, Niob, Tantal, Wolfram und Molybdän an einem Anionenaustauscher. W. R. BANDI, E. G. BUYOK, L. L. LEWIS und L. M. MELNICK¹ ersetzen das bisher verwendete Eluierungssystem Salzsäure-Flußsäure wegen der apparativen Schwierigkeiten und der Nachteile einer Verwendung von Flußsäure durch ein System, das zwei oder mehr der folgenden Verbindungen enthält: Salz-, Oxal- oder Citronensäure; Ammoniumchlorid oder -citrat oder Wasserstoffperoxid. — *Arbeitsweise.* 30—100 ml einer Hydrogensulfat-0,5 m-Oxalatlösung, die die 6 Elemente enthält, wird auf eine Kolonne mit Dowex 1-X 8 (200—400 mesh) gebracht. Die Kolonne aus Borsilicatglas ist 15 cm hoch und 1,8 cm breit. Das Austauscherbett ist 10 cm hoch und oben mit einem durchlöchernten Porzellanplättchen abgedeckt. Über einen 500 ml-Scheidetrichter werden der Kolonne die einzelnen Eluierungslösungen zugeführt. Das Harz wird vor Gebrauch abwechselnd mit 9 n Salzsäure und Wasser gewaschen, bis das Eluat farblos ist und anschließend mit 50 ml einer 1,5 m Salzsäure-0,5 m-Oxalsäurelösung durchgespült. Zur Trennung der einzelnen Elemente werden nun über den Scheidetrichter 200 ml einer Lösung, die 1,5 m an Salzsäure, 0,5 m an Oxalsäure und 0,007 m an Wasserstoffperoxid ist, mit einer Geschwindigkeit von 2—3 ml/min durchlaufen gelassen. Im Eluat wird Zr und Ti analysiert (siehe unten). Analog spült man Nb mit weiteren 550 ml obiger Lösung aus. Ta wird nun mit 300 ml einer Lösung, die 3 m an Salzsäure und 0,5 m an Oxalsäure ist, W mit 600 ml einer Lösung, die 4 m an Salzsäure und 0,1 m an Citronensäure ist und als letztes Element Mo mit 200 ml einer Lösung, die 1,9 m an Ammoniumchlorid und 0,44 m an Ammoniumcitrat ist, ausgewaschen. — *Ti, Zr.* Nach Vertreiben der Oxalsäure werden die Metallionen mit Kupferron gefällt. Ti wird colorimetrisch nach Zugabe von H_2O_2 , Zr entweder gravimetrisch mit Phenylarsonsäure oder colorimetrisch mit Chloranilsäure bestimmt. — *Nb, Ta.* Nach Einstellen des erforderlichen pH mit Ammoniak im Eluat, werden die Ionen mit Tanninsäure gefällt. Etwaiges Si wird abgeraucht, bei größeren Mengen Ta wird zurückgewogen, bei kleineren Mengen folgt eine colorimetrische Bestimmung mit Pyrogallol. — *W.* Die Citronensäure wird mit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ zersetzt und das W colorimetrisch mit Hydrochinon oder gravimetrisch mit Cinchonin bestimmt. — Analog wird bei Mo das Citrat zersetzt. Es folgt eine colorimetrische Bestimmung mit SCN^- oder eine gravimetrische mit α -Benzoinoxim. — Ist eine Trennung Ti-Zr notwendig, so wird die Ti-Zr-Eluatfraktion nach Zerstörung der Peroxidkomplexe auf einer zweiten Kolonne getrennt, indem primär das Zr mit einer 1,5 m Salzsäure-0,5 m-Oxalsäurelösung ausgewaschen, und anschließend das Ti mit 100 ml einer Lösung, die 3 m an Salzsäure, 0,5 m an Oxalsäure und 0,007 m an Wasserstoffperoxid ist, ausgespült wird. Eventuell an-

wesendes V wird in der Ti-Zr-Fraktion mit ausgewaschen; es wird durch das Auftreten einer blauen Zone angezeigt.

¹ Analyt. Chemistry **33**, 1275—1278 (1961). Applied Res. Lab., U.S. Steel Corp., Monroeville, Pa. (USA).
R. HÖNIGSCHMID-GROSSICH

Phosphor. Die spektrophotometrische Phosphorbestimmung als Vanadium-molybdänphosphorsäure wird durch verschiedene Elemente, die in spanischen Uran-mineralien vorkommen, gestört. J. C. PETREMENT-EGUILUZ, R. PARELLADA BELLOD und R. FERNÁNDEZ-CELLINI¹ empfehlen deshalb folgende Modifikation: *Arbeitsvorschrift.* Das Mineral, das 100—2500 µg P₂O₅ enthält, wird mit 2 ml 60%iger Perchlorsäure und 5 ml 40%iger Fluorwasserstoffsäure in einer Pt-Schale erwärmt, bis Perchlorsäuredämpfe entweichen. Man gibt etwas Wasser zu und erwärmt, um die löslichen Salze zu lösen. Die Lösung wird durch ein feinporiges Filter filtriert und unter Nachwaschen auf ein Endvolumen von 20 ml gebracht. Zur Entfernung von Fe und U gibt man die Lösung durch einen Kationenaustauscher (Dowex 50X, 50—100 mesh, Säulen von 4 mm Ø und 100—300 mm Höhe, Geschwindigkeit 1—2 ml/min). Man wäscht mehrmals mit 3 ml dest. Wasser bis zur neutralen Reaktion nach. Zum Eluat gibt man 5 ml Ammoniumvanadatlösung (3,4 g/l 0,4 m Perchlorsäure) sowie 10 ml Ammoniummolybdatlösung (35,3 g Tetrahydrat/l), schüttelt nach jeder Zugabe gründlich um und füllt mit dest. Wasser auf 50 ml auf. Nach 15 min mißt man die Absorption gegen einen Blindwert bei 400 nm.

¹ An. Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **57**, 245—252 (1961). Div. Quím., Junta de Energia Nuclear, Madrid (Spanien).
IRMGARD PETTZER

Säulenchromatographische Abtrennung des trägerfreien ³²P von reaktorbestrahltem Schwefel an Aluminiumoxid. M. BRESESTI, R. LANZ und A. M. DEL TURCO¹ bestrahlten Schwefel im Reaktor mit schnellen Neutronen und trennten den nach ³²S(n, p)³²P erhaltenen ³²P trägerfrei in Toluol an saurem Al₂O₃ Woelm ab. Erstmals führten S. R. VELJKOVIĆ und S. M. MILENKOVIĆ² und O. Z. JOVANOVIĆ-KOVAČEVIĆ³ chromatographisch an Al₂O₃ in CS₂ diese Abtrennung durch; jedoch gelang ihnen nur eine 50%ige Eluierung des quantitativ adsorbierten ³²P. Verff. geben ³²P bis zu einer Aktivität von 40 mC auf die Säule. Durch Verwendung einer geheizten Säule (70° C) konnte die in Toluol gelöste Schwefelmenge auf 5% erhöht werden. Um eine Adsorption des ³²P an Glas zu vermeiden wurde die Glasapparatur mit Siliconöl imprägniert. Als bestes Eluiermittel für ³²P erwies sich 0,5 n Natronlauge, womit eine Ausbeute von 90% erhalten wurde. Papierchromatographisch wurde der Nachweis erbracht, daß der eluierte ³²P hauptsächlich als Orthophosphat neben einer geringen Menge (1%) Polyphosphat vorlag. Die Abtrennung der im Eluat vorhandenen Kationen erfolgte an einem sauren Ionenaustauscher (Amberlite IR-120). Organische Verunreinigungen wurden mit H₂O₂ zerstört. Nach vorsichtigem Eindampfen wurde der trägerfreie ³²P mit verd. Salzsäure aufgenommen. Die radiochemische Reinheit der erhaltenen Lösung lag höher als 99%. Die Autoren skizzierten eine Apparatur, mit der ³²P-Aktivitäten bis 100 mC isoliert werden können. Eine Methode zur Abtrennung des in geringer Menge vorhandenen aktiven ³⁵S wurde beschrieben.

¹ Ann. Chimica **51**, 351—360 (1961). Lab. Radioelementi del C.N.E.N., Ispra (Italien). — ² Geneva Conf./P/467 (1958). — ³ Bull. Inst. of Nuclear Sci. „Boris Kidrich“ **10**, 204 (1960).
O. VITZTHUM

Die Methode zur Bestimmung von anorganischem Phosphat in Gegenwart von labilen Phosphatestern von BERENBLUM und CHAIN¹ ist nach H. L. GOLTERMAN und I. M. WURTZ² immer noch die Methode der Wahl. Verfahren, bei denen nur