

waschen, während MsTh_2 mit 4 n Salzsäure eluiert werden kann. Das erste, 2 n salzsaure Eluat wird dann auf eine Säule des Anionenaustauschers Amberlite IRA-400 (Cl-Form) gegeben; MsTh_1 findet sich im Durchlauf, die beiden anderen Nuklide werden auf der Säule zurückgehalten. Durch Nachwaschen mit 8 n Salzsäure wird lediglich ThB eluiert, ThC wird anschließend mit 2 n Schwefelsäure von der Säule gewaschen.

¹ J. Chin. chem. Soc., Ser. 2, **6**, 55–67 (1959). Dept. Chem., National Taiwan Univ. (Formosa).
K. H. NEEB

Uran. *Über Erfahrungen bei der Anwendung der Ringofentechnik nach Weisz zur Untersuchung von Uranlösungen* berichtet M. MATIĆ¹. — *Durchführung.* 3 ml Probelösung werden mit einigen Tropfen Salpetersäure zur Trockne gedampft, in 1 ml 7 m Salzsäure aufgenommen und von der abgeschiedenen Kieselsäure filtriert. Die Trennung in Gruppen erfolgt nach der von P. W. WEST und A. MUKHERJI² beschriebenen Extraktionsmethode. Von jeder Lösung einer Gruppe wird ein Teil zum Ring gewaschen, in dem die Einzelnachweise durchgeführt werden. — Die Methode erweist sich als einfach, rasch durchführbar (Prüfung von 4 Lösungen auf 28 Elemente in einem Arbeitstag) und empfindlich. Auch Spuren konnten leicht nachgewiesen werden. Es wurden Proben aus 17 Uranminen untersucht. Analysendaten sind nicht angegeben.

¹ J. South African chem. Inst. **14**, 100 (1961). Chamber of Mines Biolog. and Chem. Res. Lab., Johannesburg (S. A.). — ² *Analyt. Chemistry* **31**, 947 (1959); vgl. diese Z. **173**, 312 (1960).
L. J. OTTENDORFER

Untersuchungen über die Genauigkeit und Empfindlichkeit der Schnellbestimmung von Uran durch Lumineszenz haben L. P. BILIBIN, N. I. IVANOVA und A. A. LBOV¹ ausgeführt und gefunden, daß die Hauptfehlerquelle der Methode in der ungleichmäßigen Temperatur der Flamme beim Schmelzen der Natriumfluoridperlen zu suchen ist.

¹ *Zavodskaja Laborat.* **27**, 1063 (1961) [Russisch]. J. MALINOWSKI

Die spektrophotometrische Bestimmung von Mikrogramm-Mengen Uran mit „Solochromate Fast Red“ haben J. KORKISCH und G. E. JANAUER¹ ausgearbeitet. — *Ausführung.* Die uranhaltige Lösung (max. 500 μg) als Eluat einer Ionenaustauschertrennung^{2,3} wird in einem Quarztiegel zur Trockne eingedampft und zum Zerstören der organischen Substanz geglüht. Der Rückstand wird mit 5–10 ml 6 n Salzsäure aufgenommen und auf dem Wasserbad eingedampft. Das Uranylchlorid wird mit wenigen Milliliter 1 n Salzsäure in ein 25 ml-Becherglas übergeführt und wieder auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird wie folgt weiterbehandelt: a) Nach Zugabe von 1 ml 1 n Salzsäure wird 15 min unter gelegentlichen Umschwenken stehen gelassen. Danach fügt man 0,1 ml 0,01 n ÄDTA-Lösung zu und spült die Lösung mit 6 ml Methanol in einen 10 ml-Meßkolben über. Jetzt gibt man 1 ml 0,5% Reagenslösung (siehe unten) und 1 ml 2,5 m Natriumacetatlösung zu und füllt mit Methanol zur Marke auf. Die Messung erfolgt gegen einen Chemikalienblindansatz bei 490 nm in 10 mm Schichtdicke. b) Der Rückstand wird in 1 ml einer Mischung von 25 ml 1 n Salzsäure und 25 ml Methanol unter gelegentlichen Umschütteln 15 min stehen gelassen, nun gibt man 0,1 ml ÄDTA, 1 ml 0,25%ige Reagenslösung, 0,5 ml Natriumacetatlösung und 2,5 ml Methanol zu, schüttelt durch und mißt ebenfalls gegen einen Blindansatz bei 490 nm. Die Einmeßkurve für a) erfüllt bis 300 μg U das Lambert-Beersche Gesetz. Für b) gilt es bis 120 μg U. Die Färbung ist 24 Std beständig und zeigt von 10–30° keinen Temperaturkoeffizienten. 46 verschiedene Anionen und Kationen in der Größenordnung von 100–2000 μg wurden auf ihren Einfluß untersucht. Die Werte ent-

nehme man der Originalarbeit. Da eine große Zahl einen störenden Einfluß hat, ist es am sichersten, das Uran zunächst abzutrennen. Der relative Analysenfehler wird je nach Meßbereich für 10–300 µg U/10 ml mit $\pm 3^0/0$, unter 10 µg U mit max. $\pm 10^0/0$, in 5,1 ml Meßvolumen im Mittel mit $\pm 4^0/0$ und bei Gehalten unter 5 µg mit maximal $\pm 12^0/0$ angegeben. — *Reagenslösung.* 500 mg Solochromate Fast Red 3 G 200, von ICI, England, in 100 ml Methanol lösen und nach 6 Std vom unlöslichen Rückstand abfiltrieren.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **25**, 463–469 (1961). Anal. Inst. Univ. Wien (Österreich). — ² KORKISCH, J., P. ANTAL u. F. HECHT: diese Z. **172**, 401 (1960). — ³ TERA, F., u. J. KORKISCH: Anal. Chim. Acta (Amsterdam) **25**, 222 (1961); vgl. diese Z. **190**, 345 (1962).
H. POHL

Die Dibenzoylmethanmethode zur Bestimmung von Uran wurde von E. SINGER¹ unter Verwendung von n-Hexan als Lösungsmittel für Tributylphosphat überprüft. Die Bestimmung wurde nach C. A. FRANCOIS² durchgeführt. Aceton wurde in der colorimetrischen Lösung durch Äthanol und Pyridin durch Urotropin ersetzt. Der molare Extinktionskoeffizient betrug 19,000. Das Lambert-Beersche Gesetz ist bis zu einer Konzentration von 150 µg U/10 ml gültig. Außer vorgereinigt Aluminiumnitrat kann auch Lithiumnitrat als Aussalzmittel verwendet werden. Bei dieser Methode stören nicht einmal 500 mg Sulfat oder Chlorid, 150 mg Phosphat, 50 mg Fluorid, 40 mg Weinsäure und 6 mg ÄDTA. Von den Kationen können 20 mg Fe³⁺, 5 mg Ag, Bi-, Ba-, Cd-, Co-, Cr³⁺, Cr⁶⁺, Cu-, Hg-, Mn²⁺, Ni-, Pb-, Pt-, Rb-, VO₃⁺, Zn- oder Ce³⁺-Ion oder große Mengen Na⁺, K⁺, oder NH₄⁺ anwesend sein. Die Methode ist zur Analyse von Erzen brauchbar; ihre relative Standardabweichung beträgt 3,5⁰/₀. — *Ausführung.* 1–3 g der feineren Erzprobe werden in einem Quarzkolben 10–15 min lang bei 600°C geglüht; nach dem Abkühlen wird die Probe in 20–40 ml konz. Salpetersäure aufgenommen, die Lösung 30–60 min zum Sieden erhitzt, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und filtriert. Dann werden einige Tropfen Methylviolett- oder m-Kresolpurpurlösung zugesetzt, mit Ammoniak neutralisiert und auf 250 ml aufgefüllt. 5 ml dieser Lösung werden mit 10 ml Aussalzlösung (700 g Al(NO₃)₃ · 9 H₂O oder 600 g LiNO₃ · 3 H₂O in 1 l Lösung) und 7 ml einer 10⁰/₀igen Tributylphosphatlösung in n-Hexan 30 sec durchgeschüttelt. Nach dem Trennen der beiden Phasen werden 5 ml der organischen Phase mit der colorimetrischen Lösung (siehe unten) auf 10 ml aufgefüllt, und die Farbintensität nach 10 min bis 3 Std bei 400 nm gemessen. — *Colorimetrische Lösung.* 0,5 g Dibenzoylmethan werden in einer gesätt. alkoholischen Urotropinlösung gelöst, mit 40 ml Wasser versetzt und mit der Urotropinlösung auf 1 l ergänzt.

¹ Acta chim. Acad. Sci. hung. **28**, 279–286 (1961). Forschungsinst. f. anorgan. Chem. Ústí nad Labem (ČSSR). — ² Analyt. Chemistry **30**, 50 (1958); vgl. diese Z. **164**, 437 (1958).
LISELOTT JOHANNSEN

S. J. BRODERICK und J. C. WHITMER¹ beschreiben einen Gammastrahlen-Absorptionsmesser zur *Bestimmung des Urangelhaltes in wäßrigen oder organischen Lösungen* im Bereich von 1–550 g Uran/l. Die 60 keV Gammastrahlung einer 250 mg Americium-241-Strahlenquelle durchsetzt ein Glasrohr geeigneter Dicke, das die Uranlösung enthält, und die nichtabsorbierte Strahlung wird mit einer xenongefüllten Ionisationskammer (575 mm Hg), die bei 500 V betrieben wird, gemessen. Der Ausgang der Ionisationskammer geht auf einen Elektrometerverstärker und von dort auf einen Schreiber. Strahlenquelle, Probenrohr und Ionisationskammer werden in den Einzelheiten beschrieben. Die Verf. behandeln weiter den Störeinfluß von Fremdionen und geben in einer Tabelle an, in welcher Größen-

ordnung einzelne Elemente in Urankonzentraten enthalten sind und wie hoch der Äquivalent-Urangehalt ist, der der Absorption der einzelnen Elemente entspricht.

¹ Analyt. Chemistry **33**, 1314—1317 (1961). U. S. Atomic Energy Commission, New Brunswick, N. J. (USA).
F. ROSENDAHL

Uran kann aus Gemischen mit Uranoxid nach Angaben von G. F. BRUNZIE, T. R. JOHNSON und R. K. STEUNENBERG¹ durch eine 4 m Lösung von Brom in Äthylacetat selektiv in Lösung gebracht werden. Die dabei durch Nebenreaktionen entstehenden Säuren werden durch Magnesiumoxid neutralisiert, wodurch die Einwirkungsdauer des Lösungsgemisches verlängert werden kann. Das Lösungsgemisch wird aus 50 ml Brom und 200 ml Äthylacetat durch Vermengen hergestellt. Das handelsübliche Produkt mit 0,20% Wasser kann verwendet werden. Das Gemisch ist etwa 3 Wochen haltbar. — *Durchführung.* Die aus Uran und Uranoxid bestehende Probe wird in einem trockenen Kolben mit Rückflußkühler mit 0,1 bis 1,0 g Magnesiumoxid mit etwa der 1,5—2fachen stöchiometrisch erforderlichen Menge des Lösungsgemisches versetzt. Die Zugabe erfolgt allmählich, um gleichmäßiges Sieden zu gewährleisten. Nach beendeter Reaktion wird durch einen Glasintertiegel filtriert. Man wäscht erst mit Äthylacetat bis zum Verschwinden der Bromfarbe und dann mit 10—15 ml Wasser. Das Filtrat wird in einem Scheidetrichter getrennt und mit weiteren 3mal 10—15 ml Wasser extrahiert. Durch Erhitzen wird das Uran zum sechswertigen Zustand oxydiert. Nach dem Erkalten wird durch dreimalige Extraktion mit je 5 ml Tetrachlorkohlenstoff restliches Äthylacetat und Brom entfernt. Das Uran kann anschließend nach einer der üblichen Methoden bestimmt werden. — Es kann sowohl *metallisches Uran* in kompakter Form wie auch *Uranschrott* (100—200 mesh) in Mengen von 1—3 g untersucht werden. Die Lösedauer beträgt bis zu 2 Std.

¹ Analyt. Chemistry **33**, 1005—1006 (1961). Chem. Engng. Div., Argonne Nat. Lab., Argonne, Ill. (USA).
L. J. OTTENDORFER

Zur Abtrennung von Uran benutzten F. TERA und J. KORKISCH¹ den Anionentauscher Dowex 1 X8 (100—200 mesh) in Chloridform und ein Medium bestehend aus 80% Methanol und 20% 6 n Salzsäure. In Gegenwart von Eisen, Nickel, Kobalt oder Kupfer muß Ascorbinsäure als Reduktionsmittel zugesetzt werden. — *Trennung des Urans von Thorium, Zirkonium, Eisen, Kobalt, Nickel, Aluminium usw.* Das in einer Mischung von Methanol und 6 n Salzsäure (8:2) vorbehandelte Harz wird luftblasenfrei in die Kolonne eingefüllt und nochmals mit 50 ml der oben erwähnten Waschlösung behandelt. Ist Fe, Ni, Co oder Cu zugegen, so muß die Waschlösung etwa 4% Ascorbinsäure enthalten. Die Probelösung weist dieselbe Zusammensetzung wie die Waschlösung auf. Die Aufgabe erfolgt mit weniger als 50 ml/Std. Man wäscht in Portionen mit insgesamt 150 ml Waschlösung mit oder ohne Ascorbinsäurezusatz. Wurde Ascorbinsäure verwendet, so wird nochmals mit 50 ml Waschlösung ohne Zusatz nachgewaschen. Die Elution erfolgt mit 100 ml 1 n Salzsäure. Die Bestimmung des Urangehaltes erfolgt in einem Anteil des Eluates, der nicht mehr als 5 µg Uran enthält. Man dampft in einer Quarzschale zur Trockne, glüht kurz zur Zerstörung organischer Beimengungen, löst den Rückstand in 10 ml 6 n Salzsäure und dampft zur Trockne. Man löst in 10 ml 0,01 n Salpetersäure und bestimmt den Urangehalt polarographisch mit Hilfe der katalytischen Nitratwelle nach F. HECHT, J. KORKISCH, R. PATZAK und A. THIARD².

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **25**, 222—225 (1961). Anal. Inst., Univ. Wien (Österreich). — ² Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1283; vgl. diese Z. **155**, 56 (1957).

L. J. OTTENDORFER

Über die Bestimmung von Uran in Gegenwart von Molybdän durch coulometrische Titration mit kontrolliertem Potential berichten H. E. ZITTEL, L. B. DUNLAP und P. F. THOMASON¹. Die Methode beruht auf der Tatsache, daß Uran(VI) mit Natriumpolyphosphat im alkalischen Milieu relativ stabile Komplexe bildet, so daß eine Ausfällung nicht erfolgt. In einem Medium von Natriumtripolyphosphat und Natriumsulfat bei p_H 7,5–9,5 (mit Natronlauge eingestellt) wird der gebildete Komplex bei $-1,40$ V gegen die gesätt. Kalomelektrode reduziert; eine Reduktion von Molybdän erfolgt jedoch nicht. Dadurch ist eine Uranbestimmung selbst dann möglich, wenn Molybdän in bis zu siebenfachem Überschuß vorhanden ist. Der mittlere Analysenfehler beträgt bei Mengen von Uran zwischen 1 und 5 mg etwa $\pm 0,5\%$. Spuren von Cr^{3+} und Ni^{2+} stören die Bestimmung nicht. Störungen wurden hingegen bei Anwesenheit von Fe^{3+} , Cr^{6+} , Cu^{2+} sowie Ru^{4+} und NO_3^- beobachtet, weswegen eine Vortitration bei $-0,75$ V, $-0,7$ V bzw. $-0,5$ bis $-0,1$ V (Fe, Cr bzw. Cu) oder Abtrennung dieser Ionen vor der Bestimmung empfohlen wird.

¹ *Analyt. Chemistry* **33**, 1491–1493 (1961). *Anal. Chem. Div.*, Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).
G. SCHÖBER

Die analytische Chemie des Plutoniums ist Gegenstand eines Übersichtsreferats von D. NEBEL¹. Beginnend mit einer kurzen Beschreibung der zur Herstellung verwendeten Kernreaktionen und der zur Behandlung von Plutoniumverbindungen erforderlichen Arbeitseinrichtungen, werden zunächst die chemischen Eigenschaften beschrieben, wobei besonders auf das Vorliegen sämtlicher Wertigkeitsstufen nebeneinander und die durch Disproportionierung und Radiolyse bedingten Effekte hingewiesen wird. Bei den Abtrennungsmethoden werden die Extraktion mit 2-Thenoyltrifluoracetone (TTA) und mit Tributylphosphat (TBP), die Möglichkeit des Ionenaustausches und schließlich die Abtrennung durch Fällung besprochen. An eigentlichen analytischen Methoden werden die Spektrophotometrie und die Emissionsspektralanalyse, ferner potentiometrische und polarographische und schließlich komplexometrische Verfahren referiert. Mehrere Abbildungen und Tabellen sind beigegeben. Die Bibliographie umfaßt 74 Zitate.

¹ *Chem. Techn.* **13**, 522–529 (1961). Zentralinst. f. Kernphysik, Dresden-Rossendorf.
L. J. OTTENDORFER

Die photometrische Galliumbestimmung mit Butylrhodamin B (I) beschreibt L. M. SKREBKOVA¹. Das Reagens ist viel empfindlicher als das Rhodamin B (II) selbst. Bei der Galliumbestimmung mit (I) stören ebenso wie bei der Bestimmung mit (II) die Kationen Au^{3+} , Fe^{3+} , Sb^{5+} und Tl^{3+} . Der störende Einfluß dieser Kationen wird durch Reduktion mit Titantrichlorid aufgehoben. Der molare Extinktionskoeffizient von (I)-Chlorogallat beträgt 90000, der von (II)-Chlorogallat 60000. — *Ausführung*. 0,1–0,5 g der Probe werden im Korundtiegel mit 1–1,5 g Na_2O_2 und 0,5 g NaOH bei 600–650°C geschmolzen. Die Schmelze wird mit heißem Wasser ausgelaugt, die Hydroxide in Salzsäure gelöst und die salzsaure Lösung auf dem Wasserbad bis zur Trockne abgedampft. Der Abdampfückstand wird in 6 n Salzsäure gelöst und in ein Scheidetrichter übergeführt. Das Gallium wird 3 mal je 1,5–2 min lang in Anwesenheit von $TiCl_3$ mit Amylacetat extrahiert. Das Extrakt wird 3 mal mit 6 n Salzsäure gespült und das Gallium 3 mal mit Wasser reextrahiert. Die gesammelten Wasserauszüge werden auf dem Wasserbad bis zur Trockne abgedampft, in 5 ml 6 n Salzsäure gelöst und in 25 ml Scheidetrichter übergeführt. Die Abdampfschale wird mit 2 ml 6 n Salzsäure nachgespült. Dem Scheidetrichterinhalt gibt man 2 ml 20% $TiCl_3$ -Lösung, schüttelt und noch 1 ml 0,1% Lösung von (I) in 6 n Salzsäure zu. Nachher wird das (I)-Chlorogallat durch 2 min Schütteln mit 10 ml Toluol (oder Benzol) extrahiert. Nach der Phasentrennung wird die wäßrige Schicht abgelassen, das Extrakt durch Glaswolle filtriert