

**Die Extraktion von Uran(IV)
aus wäßrig-organischen Salpetersäurelösungen
mit dem Nitrat des sekundärenamins Amberlite LA-1***

Von

E. R. Schmid, E. Jünger und E. Kenndler

Analytisches Institut der Universität Wien, Österreich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 3. August 1973)

*The Extraction of Uranium(IV) from Mixed Aqueous-organic
Solutions of Nitric Acid by the Nitrate of the Secondary Amine
Amberlite LA-1*

The distribution of U(IV) between methanolic, ethanolic and acetonic aqueous nitric acid solutions and the nitrate of the secondary amine Amberlite LA-1 in cyclohexane was investigated. The distribution of the excess acid and the alcohol (acetone) was also investigated. The U(IV) distribution data were correlated with 1) the content of nitric acid and U(IV)-hexanitratocomplex in the mixed aqueous-organic phase and 2) with the concentration of excess acid and methanol (acetone) in the organic phase. These correlations indicate that the extraction of U(IV) is mainly determined by 1) the shift of the complex equilibrium from the side of cationic species to that of neutral and anionic complexes and 2) the competition between these metal complexes and the acid as solvating partners for the extractant molecules. Spectrophotometric investigations show that in the organic phase uranium is present as a hexanitrate complex.

1. Einleitung

Die Sorption von Metallkomplexen aus wäßrig-organischen Lösungen an Ionenaustauscherharzen ist eine in der Analytik immer häufiger angewendete Methode¹. Auf dem Gebiete des Anionenaustausches^{1, 2} wurde beobachtet, daß der Zusatz von organischen Lösungsmitteln zur wäßrigen Phase eine meist beträchtliche Änderung der Verteilungs-

* Herrn o. Univ.-Prof. Dr. *F. Hecht*, Vorstand des Analytischen Institutes, zum 70. Geburtstag gewidmet.

verhältnisse bei oftmals gleichzeitiger Verbesserung der Selektivität bewirkt. *Lehner*³ führte erstmals entsprechende Versuche auf dem Gebiete der Aminextraktion systematisch durch. Sowohl *Lehner*³ als auch *Alian* und Mitarb.^{4-7, 20} konnten zeigen, daß mit Hilfe der Aminextraktion aus wäßrig-organischen, mineralsauren Lösungen schwierige Trennprobleme gelöst werden können.

In der bisher vorliegenden Literatur über die Aminextraktion aus wäßrig-organischen Lösungen wird das Extraktionsverhalten der Ionen vornehmlich in Abhängigkeit von der Säurekonzentration und der Konzentration der organischen Lösungsmittelkomponente untersucht.

Ziel der vorliegenden Arbeit war, am Beispiel der Uran(IV)-extraktion den Einfluß zusätzlicher Parameter, wie der Komplexzusammensetzung in der wäßrig-organischen und organischen Phase, der Verteilung des organischen Lösungsmittels zwischen den beiden Phasen und des Säuregehaltes der organischen Phase zu untersuchen. Dies sollte die Lösung schwieriger Trennprobleme erleichtern.

Experimenteller Teil

2.1. *Amberlite LA-1* (N-Dodecyl-(trialkylmethyl)-amin, Fa. Serva, Heidelberg, BRD) wurde als 0,11*m*-Lösung in Cyclohexan verwendet.

2.2. *Uran(IV)-nitratlösungen* wurden nach einer von *Lopez-Menchero* und Mitarb.⁸ angegebenen Methode hergestellt. Sie waren 0,1*m* an Hydraziniumnitrat.

2.3. Die *alkohol- bzw. acetonhaltigen Salpetersäurelösungen* wurden unter Eiskühlung aus p. A. Reagentien bei Bedarf jeweils frisch zubereitet. Sie waren 0,1*m* an Hydraziniumnitrat, um sowohl die Stabilität der Säurelösungen als auch die des U(IV) zu gewährleisten.

2.4. Analysenmethoden.

2.4.1. Die *Amberlite-LA-1-konzentration* in der organischen Phase wurde durch Titration mit 0,1*m*-NaOH bestimmt⁹.

2.4.2. Der *Säuregehalt* der org. Phase wurde nach derselben Methode⁹, gleichzeitig mit der Extraktionsmittelkonzentration bestimmt.

2.4.3. Die *Löslichkeit des Extraktionsmittels* in der wäßr.-org. Phase wurde aus der Differenz der Extraktionsmittelkonzentration vor und nach der Extraktion bestimmt.

2.4.4. Die *U(IV)-konzentration* wurde entweder durch potentiometrische Titration mit Cer(IV)-sulfat¹⁰ oder durch spektralphotometrische Auswertung des Komplexes mit Arsenazo III¹¹ bestimmt.

2.4.5. Der *Alkoholgehalt* der org. Phase wurde gaschromatographisch nach der head-space-Methode bestimmt; dabei wurden die org. Lösungen bei 60 °C 3 Stdn. in verschlossenen Penicillingläsern thermostatiert und 2 ml (bei Normaldruck) der mit der org. Flüssigkeit im Gleichgewicht befindlichen Gasphase in die gaschromatographische Säule injiziert. Säule: Stahl, 3 m Länge, 4 mm Innendurchmesser. Säulenfüllung: 12 Gew% Polypropylenglykol GP 118 UCON 50 LB 550X der Fa. Analabs, North

Haven, Connecticut, USA, auf Kieselgur (0,1 bis 0,2 mm Teilchengröße) der Fa. Merck, Darmstadt, BRD; beide Substanzen „für Gaschromatographie“; Säulentemp. 108 °C. Zum Nachweis diente ein Flammenionisationsdetektor.

2.4.6. Der Acetongehalt der org. Phase wurde sowohl gaschromatographisch (s. 2.4.5.) als auch potentiometrisch bestimmt¹³. Beide Methoden ergaben innerhalb von $\pm 3\%$ übereinstimmende Werte.

2.5. Die Durchführung der Extraktion erfolgte in gleicher Weise wie in ¹⁴ beschrieben. Es wurde jedoch besonders darauf geachtet, die Extraktions-

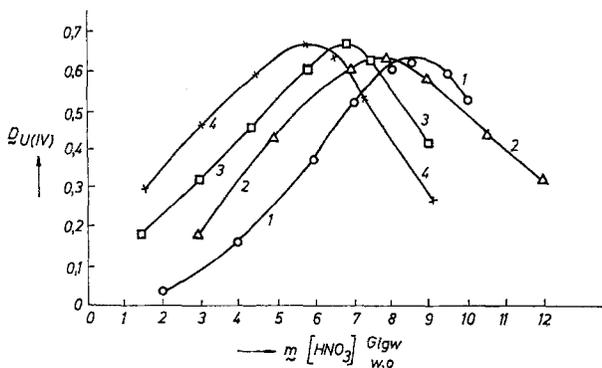


Abb. 1. Uran(IV)-verteilung in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration bei konstantem Methanolgehalt der wäßr.-org. Phase. Wäßr.-org. Phase: U(IV)-anfangskonzentration: $4,6 \times 10^{-3}m$, $[HNO_3]$ = variabel, $[CH_3OH]$ = konst. = Kurve 1: ohne Methanol, Kurve 2: 2,5m, Kurve 3: 5m, Kurve 4: 7,5m. Org. Phase: $[LA-1] = 0,11m$; Verdünner: Cyclohexan; $t = 20 \pm 2^\circ C$

bedingungen so zu wählen, daß die Löslichkeit des Extraktionsmittels in der wäßr.-org. Phase nicht größer als 2% war und die Volumsänderungen durch Mischungseffekte nicht größer als $\pm 2-3\%$ waren. Die Stabilität des U(IV) während der Versuchsdurchführung wurde über die Massenbilanz kontrolliert.

2.6. Absorptionsspektren des U(IV)-nitrats in der wäßr.-org. und org. Phase wurden im Bereich von 400—700 nm aufgenommen. Ein registrierendes Spektralphotometer, Modell Acta V der Fa. Beckman, wurde dafür verwendet*.

3. Ergebnisse

In Abb. 1 bis 3 sind die U(IV)-extraktionskurven bei jeweils konstantem Alkohol- bzw. Acetongehalt der wäßr.-org. Phase dargestellt.

* Wir danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, der uns dieses Gerät zur Verfügung stellte (Projekt Nr. 1121) und damit wesentliche Teile der vorliegenden Arbeit ermöglichte.

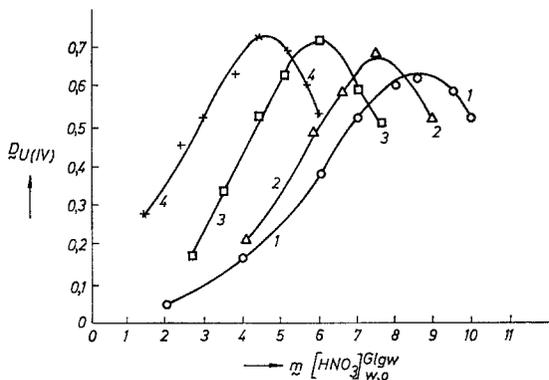


Abb. 2. Uran(IV)-verteilung in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration bei konstantem Äthanolgehalt der wäbr.-org. Phase. Wäbr.-org. Phase: U(IV)-anfangskonzentration: $4,6 \times 10^{-3}m$, $[HNO_3] =$ variabel, $[C_2H_5OH] =$ konst. = Kurve 1: ohne Äthanol, Kurve 2: 1,7m, Kurve 3: 3,4m, Kurve 4: 5,1m. Org. Phase: $[LA-1] = 0,11m$; Verdünner: Cyclohexan. $t = 20 \pm 2^\circ C$

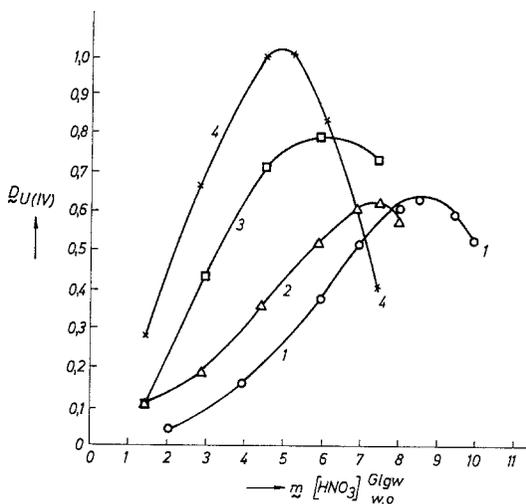


Abb. 3. Uran(IV)-verteilung in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration bei konstantem Acetongehalt der wäbr.-org. Phase. Wäbr.-org. Phase: U(IV)-anfangskonzentration: $4,6 \times 10^{-3}m$, $[HNO_3] =$ variabel, $[(CH_3)_2CO] =$ konst. = Kurve 1: ohne Aceton, Kurve 2: 1,4m, Kurve 3: 2,8m, Kurve 4: 4,1m. Org. Phase: $[LA-1] = 0,11m$; Verdünner: Cyclohexan. $t = 20 \pm 2^\circ C$

In Tab. 1 bis 3 ist der Überschußsäure- und Alkohol- bzw. Acetongehalt der org. Phase, der U(IV)-hexanitratokomplexgehalt (f_H) in der wäßr.-org. Phase und das U(IV)-verteilungsverhältnis in Abhängigkeit von der Salpetersäure- und Alkohol- bzw. Acetonkonzentration in der wäßr.-org. Phase wiedergegeben.

Tabelle 1. *Abhängigkeit des U(IV)-verteilungsverhältnisses ($D_{U(IV)}$) vom Methanol- und U(IV)-hexanitratokomplexgehalt (f_H) der wäßr.-org. Phase und dem Überschußsäure- und Methanolgehalt der org. Phase*

Wäßr.-org. Phase: $[U(IV)] = 4,6 \times 10^{-3} m$; Org. Phase: $[LA-1] = 0,11 m$;
Verdüner: Cyclohexan; f_H in allen org. Phasen gleich Eins; Temp. $20 \pm 2^\circ C$

	wäßr.-org. Phase		org. Phase		$D_{U(IV)}$	
	$m[HNO_3]^{Glgw}$	$m[CH_3OH]^{Glgw}$	f_H	$m[HNO_3]^{\text{Überschuß}}$		$m[CH_3OH]$
1,2	0		< 0,03	1×10^{-2}	0	0,05
	2,5		< 0,03	$1,5 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-2}$	0,1
	5		0,06	$1,9 \times 10^{-2}$	$4,5 \times 10^{-2}$	0,24
	7,5		0,13	$2,3 \times 10^{-2}$	$6,4 \times 10^{-2}$	0,35
3	0		< 0,03	$3,6 \times 10^{-2}$	0	0,1
	2,5		0,05	3×10^{-2}	$2,4 \times 10^{-2}$	0,18
	5		0,11	$3,4 \times 10^{-2}$	$4,5 \times 10^{-2}$	0,33
	7,5		0,18	$3,8 \times 10^{-2}$	$6,8 \times 10^{-2}$	0,46
4	0		< 0,03	$3,6 \times 10^{-2}$	0	0,17
	2,5		0,1	$4,3 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-2}$	0,31
	5		0,17	$4,9 \times 10^{-2}$	$4,5 \times 10^{-2}$	0,42
	7,5		0,28	$5,5 \times 10^{-2}$	$6,3 \times 10^{-2}$	0,57
5	0		0,03	$5,6 \times 10^{-2}$	0	0,26
	2,5		0,12	$5,9 \times 10^{-2}$	$2,6 \times 10^{-2}$	0,43
	5		0,23	$6,4 \times 10^{-2}$	$4,7 \times 10^{-2}$	0,52
	7,5		0,37	$6,8 \times 10^{-2}$	$6,5 \times 10^{-2}$	0,65
8	0		0,4	$10,1 \times 10^{-2}$	0	0,61
	2,5		0,6	$10,5 \times 10^{-2}$	$2,9 \times 10^{-2}$	0,63
	5		0,78	11×10^{-2}	$5,3 \times 10^{-2}$	0,5
	7,5		0,98	$11,7 \times 10^{-2}$	$7,3 \times 10^{-2}$	0,4

Dabei bedeutet f_H den Anteil des U(IV), der als Hexanitratokomplex vorliegt, also $\Sigma [U(NO_3)_6]^{2-} + H_2U(NO_3)_6$, wobei f_H Werte annehmen kann, die zwischen Null und Eins liegen. f_H ist Null, wenn kein U(IV) als Hexanitratokomplex vorliegt und Eins, wenn das gesamte U(IV) als Hexanitratokomplex vorhanden ist.

Unter Überschußsäure ist jener Säuregehalt der org. Phase zu verstehen, der über die für die Bildung des alkylsubstituierten Ammoniumsalzes nötige Menge noch zusätzlich in die org. Phase aufgenommen wird.

4. Diskussion

Die Aminextraktion vierwertiger Aktinoid-ionen aus wäßrigen Salpetersäurelösungen wird vorwiegend durch die Konkurrenz der Metallkomplexe und der Säure um die Extraktionsmittelmoleküle

Tabelle 2. *Abhängigkeit des U(IV)-verteilungsverhältnisses $D_{U(IV)}$ vom Äthanol- und U(IV)-hexanitratokomplexgehalt (f_H) der wäßr.-org. Phase und dem Überschußsäuregehalt in der org. Phase*

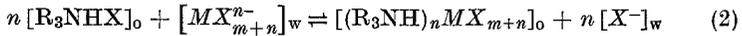
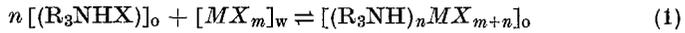
Wäßr.-org. Phase: $[U(IV)] = 4,6 \times 10^{-3}m$; Organische Phase: $[LA-1] = 0,11m$; Verdünner: Cyclohexan; f_H in allen org. Phasen gleich Eins, Temp. $20 \pm 2^\circ C$

wäßr.-org. Phase		org. Phase		$D_{U(IV)}$
$m[HNO_3]^{Glgw}$	$m[C_2H_5OH]^{Glgw}$	f_H	$m[HNO_3]_{\text{Überschuß}}$	
3	0	< 0,03	$2,7 \times 10^{-2}$	0,1
	1,7	< 0,03	$3,4 \times 10^{-2}$	—
	3,4	0,05	$4,2 \times 10^{-2}$	0,25
	5,1	0,1	$5,0 \times 10^{-2}$	0,53
4	0	< 0,03	$4,1 \times 10^{-2}$	0,16
	1,7	0,07	$5,0 \times 10^{-2}$	0,2
	3,4	0,11	$6,1 \times 10^{-2}$	0,45
	5,1	0,2	$7,1 \times 10^{-2}$	0,68
5	0	< 0,03	$5,6 \times 10^{-2}$	0,25
	1,7	0,14	$6,9 \times 10^{-2}$	0,36
	3,4	0,2	$8,0 \times 10^{-2}$	0,62
	5,1	0,39	$9,4 \times 10^{-2}$	0,72
6	0	0,09	$7,0 \times 10^{-2}$	0,37
	1,7	0,26	$8,7 \times 10^{-2}$	0,51
	3,4	0,34	$10,0 \times 10^{-2}$	0,72
	5,1	0,74	$11,5 \times 10^{-2}$	0,47
7	0	0,19	$8,4 \times 10^{-2}$	0,52
	1,7	0,43	$10,4 \times 10^{-2}$	0,65
	3,4	0,56	$12,0 \times 10^{-2}$	0,54
	5,1	0,84	2. org. Phase	—

bestimmt^{15, 16}. Im folgenden soll untersucht werden, wie diese Konkurrenz durch den Zusatz organischer Lösungsmittel zur wäßrigen Phase beeinflusst wird.

Das U(IV)-Komplexgleichgewicht wird durch den Zusatz von Alkoholen bzw. Aceton von der Seite der kationischen Species auf die der neutralen und anionischen verschoben¹⁷. Da die Aminextraktion von Metallionen formal als Adduktbildung — Gl. (1), Transport einer neutralen Species durch die Phasengrenzfläche — oder als Anionen-

austausch — Gl. (2), Transport einer anionischen Species — aufgefaßt werden kann,



R . . . Alkyl- oder Arylrest, bzw. Wasserstoffatom

Tabelle 3. *Abhängigkeit des U(IV)-verteilungsverhältnisses $D_{U(IV)}$ vom Aceton- und U(IV)-hexanitratokomplexgehalt (f_H) der wäßr.-org. Phase und dem Überschußsäure- und Acetongehalt in der org. Phase*

Wäßr.-org. Phase: $[U(IV)] = 4,6 \times 10^{-3}m$; Org. Phase: $[LA-1] = 0,11m$;
Verdünner: Cyclohexan, f_H in allen org. Phasen gleich Eins. Temp. $20 \pm 2^\circ C$

wäßr.-org. Phase		org. Phase		$D_{U(IV)}$	
$m[HNO_3]^{Glgw}$	$m[(CH_3)_2CO]^{Glgw}$	f_H	$m[HNO_3]^{Überschuß}$	$m[(CH_3)_2CO]$	
1,5	0	< 0,03	$0,5 \times 10^{-2}$	0	0,04
	1,4	< 0,03	$1,0 \times 10^{-2}$	0,14	0,04
	2,8	< 0,03	$1,2 \times 10^{-2}$	0,22	0,11
	4,2	< 0,03	$1,2 \times 10^{-2}$	0,52	0,28
3	0	< 0,03	$2,6 \times 10^{-2}$	0	0,1
	1,4	< 0,03	$3,2 \times 10^{-2}$	0,12	0,21
	2,8	< 0,03	$4,4 \times 10^{-2}$	0,17	0,43
	4,2	0,19	$5,0 \times 10^{-2}$	0,42	0,7
4,5	0	< 0,03	$5,0 \times 10^{-2}$	0	0,02
	1,4	0,12	$5,7 \times 10^{-2}$	0,11	0,37
	2,8	0,26	$7,3 \times 10^{-2}$	0,15	0,71
	4,2	0,48	$9,5 \times 10^{-2}$	0,32	1,0
6	0	0,09	$7,1 \times 10^{-2}$	0	0,37
	1,4	0,33	$8,6 \times 10^{-2}$	0,09	0,53
	2,8	0,57	$10,6 \times 10^{-2}$	0,12	0,81
	4,2	0,81	$13,2 \times 10^{-2}$	0,23	0,81
7,5	0	0,31	$9,4 \times 10^{-2}$	—	0,58
	1,4	0,62	$11,5 \times 10^{-2}$	—	0,63
	2,8	0,82	$14,0 \times 10^{-2}$	—	0,74
	4,2	0,94	$17,0 \times 10^{-2}$	—	0,41

sollte sich diese Verschiebung des Komplexgleichgewichtes förderlich auf die U(IV)-extraktion auswirken. Als Maß für die Verschiebung des Komplexgleichgewichtes wurde der U(IV)-hexanitratokomplexgehalt (f_H) gewählt^{17, 18}. Aus den Tab. 1 bis 3 geht hervor, daß bei konstanter Salpetersäurekonzentration der zunehmende Ersatz des Wassers durch Alkohole bzw. Aceton sowohl mit einer Zunahme des U(IV)-hexanitratokomplexgehaltes als auch mit einer

Zunahme der U(IV)-verteilungsverhältnisse verbunden ist. Das U(IV) liegt in der organischen Phase immer als Hexanitratokomplex vor, wie die Auswertung der Absorptionsspektren der organischen Phasen ergab.

Aus Tab. 1 bis 3 geht jedoch weiters hervor, daß bei hohen Salpetersäurekonzentrationen die U(IV)-verteilungsverhältnisse kleiner wer-

Tabelle 4. U(IV)-verteilung in Abhängigkeit von der Art des org. Lösungsmittelzusatzes

$m \left[\begin{array}{c} \text{organischer} \\ \text{Lösungsmittel-} \\ \text{zusatz} \end{array} \right]$	$m [\text{HNO}_3]_{\text{w/o}}^{\text{Glgw}}$	f_H	$m [\text{HNO}_3]_{\text{org.}}^{\text{Überschuß}}$	$D_{\text{U(IV)}}$
2 <i>m</i> -CH ₃ OH	3	< 0,03	$2,9 \times 10^{-2}$	0,17
	5	0,11	$5,9 \times 10^{-2}$	0,37
	8	0,58	$10,2 \times 10^{-2}$	0,65
2 <i>m</i> -C ₂ H ₅ OH	3	< 0,03	$3,5 \times 10^{-2}$	0,13
	5	0,13	$6,9 \times 10^{-2}$	0,39
	8	0,64	$12,4 \times 10^{-2}$	0,65
2 <i>m</i> -(CH ₃) ₂ CO	3	< 0,03	$3,7 \times 10^{-2}$	0,29
	5	0,22	$7,6 \times 10^{-2}$	0,56
	8	0,8	$12,8 \times 10^{-2}$	0,57
4 <i>m</i> -CH ₃ OH	3	0,03	$3,2 \times 10^{-2}$	0,27
	5	0,19	$6,3 \times 10^{-2}$	0,5
	8	0,72	$10,8 \times 10^{-2}$	0,6
4 <i>m</i> -C ₂ H ₅ OH	3	0,06	$4,3 \times 10^{-2}$	0,29
	5	0,21	$8,4 \times 10^{-2}$	0,64
	8	0,8	$14,3 \times 10^{-2}$	0,35
4 <i>m</i> -(CH ₃) ₂ CO	3	0,19	$5,0 \times 10^{-2}$	0,69
	5	0,64	$10,4 \times 10^{-2}$	0,99
	8	0,95	—	0,4

den, wenn die Konzentration des organischen Lösungsmittels zunimmt, obwohl gleichzeitig der U(IV)-hexanitratokomplexgehalt stark zunimmt. Dies wird zum Teil am relativ hohen Gehalt an komplexer Metallsäure H₂U(NO₃)₆¹⁹ liegen, der unter diesen Bedingungen zu erwarten ist. Besonders zu berücksichtigen ist jedoch auch die Überschußsäure- und Alkohol- bzw. Acetonextraktion, die unter diesen Bedingungen gegenüber der Metalextraktion die Oberhand gewinnen könnten.

Aus Tab. 1 bis 3 sind die Daten für die Überschußsäure und Methanol- bzw. Acetonextraktion aus wäßrig-organischen Salpetersäurelösungen in organische Amberlite LA-1-Lösungen zu entnehmen. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der U(IV)-verteilung und dem Methanol-

bzw. Acetongehalt der organischen Phase ist nicht gegeben. Dagegen ist deutlich ersichtlich, daß der organische Lösungsmittelzusatz zwei, bezüglich der U(IV)-extraktion gegenläufige, Effekte hervorruft: Zusätzlich zu dem die U(IV)-extraktion fördernden Effekt der Verschiebung des Komplexgleichgewichtes auf die Seite neutraler und anionischer Species ist eine Zunahme der Überschußsäureextraktion zu beobachten. Dies sollte sich auf die U(IV)-extraktion hinderlich auswirken^{12, 15, 16}.

Bei niedrigen und mittleren Säurekonzentrationen behält der erstgenannte Effekt die Oberhand, bei hohen der zweite, was sich in der Abnahme der U(IV)-verteilungsverhältnisse bemerkbar macht.

Aus wäßrig-organischen Salpetersäurelösungen wird mehr Überschußsäure in die organischen Phasen extrahiert als aus wäßrigen Lösungen (Tab. 1 bis 3). Die Konkurrenz zwischen Metallkomplexen und Säure um die Extraktionsmittelmoleküle sollte daher bei Extraktion aus wäßrig-organischen Lösungen größer sein als für wäßrige Salpetersäurelösungen. Die Verschiebung der Maxima in den Extraktionskurven (Abb. 1 bis 3) bestätigt diese Annahme.

Je höher die Konzentration des organischen Lösungsmittelzusatzes, bei desto niedrigeren Salpetersäurekonzentrationen ist das Extraktionsmaximum zu beobachten.

Bezüglich der Wirksamkeit des organischen Lösungsmittelzusatzes in Richtung erhöhte Extrahierbarkeit des U(IV) ergab sich die Reihenfolge Methanol \sim Äthanol $<$ Aceton (Tab. 4). Allerdings gilt dies aus oben genannten Gründen wiederum nur für den Bereich niedriger und mittlerer Salpetersäurekonzentrationen.

Literatur

- ¹ J. Korkisch, *Mikrochimica Acta* [Wien] **1964**, 816, 905.
- ² J. Korkisch, in: *Progress in Nuclear Energy, Series IX. Anal. Chem.* **6**, 1 (1966).
- ³ H. Lehner, Dissertation, Universität Wien (1965).
- ⁴ A. Alian und W. Sanad, *Talanta* **14**, 665 (1967).
- ⁵ A. Alian und H.-J. Born, H. Stärk, *Radiochim. Acta* **17**, 49 (1972).
- ⁶ A. Alian, W. Sanad und H. Khalifa, *Talanta* **15**, 249 (1968).
- ⁷ A. Alian, W. Sanad, R. Shabana und A. Haggag, *Microchem. J.* **16**, 515 (1971).
- ⁸ E. Lopez-Menchero, L. Gehem, H. Eschrich, P. Hansen, J. Centeno und R. Aerts, *Eurochemic Technical Report ETR-180* (1966).
- ⁹ J. J. Perez, Report CEA-R-2850 (1965).
- ¹⁰ A. I. Vogel, in: *A Text-book of Quantitative Inorganic Analysis*, 3. Aufl., S. 326. London: Longmans. 1968.
- ¹¹ J. Korkisch und F. Hecht, in: *Handbuch der Analytischen Chemie (W. Fresenius, Hrsg.)*, 3. Teil, Band VI b/β, Uran, S. 174. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1972.

- ¹² *E. Jünger*, Dissertation, Universität Wien (1971).
- ¹³ *K. H. Bauer* und *H. Moll*, in: Die organische Analyse, 4. Aufl., S. 262. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1960.
- ¹⁴ *E. R. Schmid* und *E. Jünger*, *J. Radioanal. Chem.* **11**, 35 (1972).
- ¹⁵ *W. Müller*, *Actinides Rev.* **1**, 71 (1967).
- ¹⁶ *R. M. Diamond*, in: Solvent Extraction Chemistry (*D. Dyrssen, J. O. Liljenzin* und *J. Rydberg* Hrsg.), S. 349. Amsterdam: North Holland Publ. Co. 1967.
- ¹⁷ *E. Jünger* und *E. R. Schmid*, *Radiochim. Acta* **1973** (im Druck).
- ¹⁸ *H. A. C. McKay* und *J. L. Woodhead*, *J. Chem. Soc. [London]* **1964**, 717.
- ¹⁹ *F. Baroncelli, G. Scibona* und *M. Zifferero*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 541 (1962).
- ²⁰ *A. Alian, W. Sanad* und *R. Shabana*, *Talanta* **15**, 639 (1968).