

## Untersuchung von Adsorptionserscheinungen an gewissen hocherhitzten Jodaten mittels Isotopenmarkierung

Von

M. M. Bhutani und Miss Santosh

Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, Hauz Khas,  
New Delhi, Indien

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Oktober 1975)

### *Investigation of Adsorption Phenomena on Certain Ignited Iodates by the Tracer Technique*

Deposition of carrier free  $^{32}\text{P}$  on ignited  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  and  $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$  is described as a function of pH and the ionic composition comprising of lattice and non-lattice ions. The carrying is explained in relation to these factors and surface adsorption by the mechanism of counter ion exchange. The deposition on  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  and  $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$  is favoured in presence of lead ions whereas the same is lowered on  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$  in presence of non-lattice cations (eg.  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  ions) having the same electric charge and comparable ionic dimensions. The findings are discussed in the light of possible anchoring of these non-lattice cations by the lattice anion on the  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$  surface. This postulated masking results in reduction of the active sites responsible for carrying on  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ .

### Einleitung

Gewisse Jodate alkalischer Erden erwiesen sich auf Grund ihrer günstigen Löslichkeiten in Wasser als recht vielversprechend für die Durchführung gewisser Mikrobestimmungen. So wurde ein mit  $^{131}\text{JO}_3$ -Ionen markiertes  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$  zur Mikrobestimmung von Sulfationen<sup>1</sup> nach dem Strahlenabgabeverfahren verwendet. Auch konnten in ähnlicher Weise Milligrammengen von Phosphationen mittels  $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2$  nach dem Verfahren der indirekten jodometrischen Titration bestimmt werden<sup>2</sup>. Um ferner eine Bekräftigung für die abnormale Art der Abscheidung von Phosphationen<sup>3</sup> auf  $\text{PbSO}_4$  in Gegenwart von nicht im Gitter enthaltenen Kationen, z. B.  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{Sr}^{2+}$ , zu erhalten, sollte eine ähnliche Untersuchung der Jodate von Blei, Barium und Strontium nützlich sein, insbesondere, da über isomorphes Verhalten zwischen  $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$  und  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$  berichtet wurde.

## Experimenteller Teil

### Reagentien und Apparat

Alle Lösungen wurden mit Reagentien von Analar-Qualität unter Verwendung von doppelt destilliertem Wasser hergestellt. Radiochemisch reines  $^{32}\text{P}$  (als  $\text{H}_3\text{ }^{32}\text{PO}_4$ ) wurde verwendet, wie vom Bhabha Atomic Research Centre (B.A.R.C.), Trombay, bezogen. Um die Homogenität des isotonenmarkierten Phosphats während der Untersuchung aufrecht zu erhalten, wurde der Stammlösung etwas  $\text{H}_2\text{O}_2$  hinzugefügt. Es wurde berichtet<sup>4-11</sup>, daß die zur Isotopenmarkierung verwendeten Phosphationen an Glasoberflächen adsorbiert werden, wobei vorausgesetzt wird, daß dies auf die physikalische Adsorption<sup>12</sup> von Pseudokolloiden zurückzuführen sei, die durch Adsorption von  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ - und  $\text{HPO}_4^{2-}$ -Anionen an kolloidalen Verunreinigungen der Lösung entstanden. Daher wurde der gläserne Apparat vor seiner Verwendung mittels frischer Chromsäure gründlich gereinigt. Diese Vorsichtsmaßnahme erwies sich als ausreichend für die vorliegende, unter sofortiger Abscheidung erfolgende Untersuchung; die Ergebnisse erwiesen sich als reproduzierbar. Alle Radioaktivitätsmessungen erfolgten auf einem End Window G-M Counter (Typ I-1031), in Verbindung mit einem Geigerzähler-System (GCS 11). Zur Messung des pH-Wertes des Zentrifugats wurde ein mit einer Glaselektrode versehenes Elico pH-Meter (LI-10) mit direkter Ablesung verwendet. Es wurde angenommen, daß die ganze Menge des aus der Lösung verschwundenen isotonenmarkierten Phosphats auf der Trägeroberfläche adsorbiert wurde. An den so erhaltenen Rohergebnissen wurden Korrekturen für den Verlust durch Zerfall, Stillstandszeit und Hintergrundaktivität vorgenommen.

$\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$  und  $\text{Sr}(\text{JO}_3)_2$  wurden hergestellt, indem man einen bestimmten Überschuß heißer  $\text{NaJO}_3$ -Lösung zu der heißen verdünnten, mit  $\text{HNO}_3$  angesäuerten, Metallsnitratlösung allmählich unter andauerndem Rühren hinzufügte. Die Niederschläge wurden durch Dekantieren gründlich gewaschen, bei 70—75 °C getrocknet und schließlich auf bestimmte Temperaturen erhitzt, die für  $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$  230—235 °C, und für  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$ , sowie  $\text{Sr}(\text{JO}_3)_2$  205—210 °C betragen. Die Proben wurden zu einem gleichmäßigen Feinheitsgrad gepulvert und in einem Exsikkator aufbewahrt.

### Verfahren

In der vorliegenden Untersuchung wurden zwei Arten von Experimenten durchgeführt. In der ersten Versuchsreihe wurde die Wirkung des pH-Wertes auf die sofortige Abscheidung der isotonenmarkierten Substanz auf den vorher der oben beschriebenen Hitzebehandlung unterworfenen Trägern untersucht, wobei man sowohl in Anwesenheit, als auch in Abwesenheit einer bestimmten Menge an Gitter- oder Nicht-Gitterionen arbeitete.

In der zweiten Versuchsreihe wurde — unter im Übrigen gleichen experimentellen Bedingungen — der Einfluß dieser Ionen bei einem geeigneten, festgelegten pH-Wert untersucht.

Ein typischer Versuch wurde wie folgt durchgeführt:

Eine bekannte Menge des Trägers wurde in einem wäßr. Medium suspendiert, welches den gewünschten pH-Wert und die gewählte Konzentration an hinzugefügten Ionen aufwies. Die Suspension wurde mit einem bestimmten Volumen der mit  $^{32}\text{P}$  markierten Lösung vermenget und das nunmehr ein Gesamtvolumen von 12 ml aufweisende Gemisch

sofort zentrifugiert. 1 ml des Zentrifugates wurde in eine Küvette gegeben, unter einer Infrarotlampe eingedampft und die  $^{32}\text{P}$ -Aktivität gezählt. Da man die ursprüngliche  $^{32}\text{P}$ -Aktivität kannte, konnte der von dem Träger festgehaltene Anteil berechnet werden.

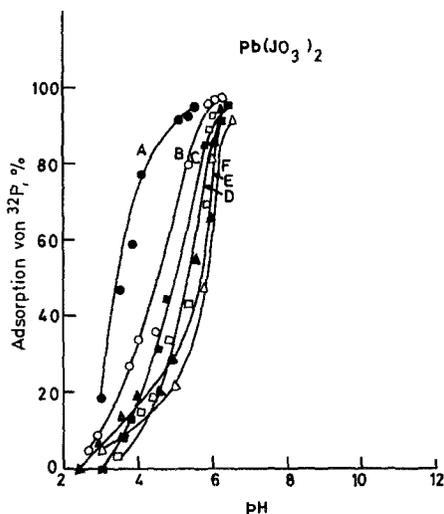


Abb. 1. Sofortige Adsorption gegen pH-Wert. Träger:  $0,0374M \text{ Pb}(\text{JO}_3)_2$ ; Volumen der Suspension: 12 ml; Konzentration der hinzugefügten Ionen: A =  $0,0017M \text{ Pb}^{2+}$ , B = kein Zusatz, C =  $0,00017M \text{ SO}_4^{2-}$ , D =  $0,1M \text{ Ba}^{2+}$ , E =  $0,00017M \text{ JO}_3^-$ , F =  $0,1M \text{ Sr}^{2+}$

Tabelle 1. Ionenradien und Löslichkeitsdaten

Kation	Ionenradius, Å	Löslichkeit des Jodats, g/100 ml	Löslichkeit des Sulfats, g/100 ml
$\text{Sr}^{2+}$	1,12	0,026 (15°)	0,0114 (30°)
$\text{Ba}^{2+}$	1,34	0,031 (25°)	0,000246 (25°)
$\text{Pb}^{2+}$	1,20	0,003 (25°)	0,00425 (25°)

### Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der augenblicklich erfolgten Abscheidung des isotopenmarkierten Phosphats auf verschiedenen Jodatträgern werden in Abb. 1—6 und in Tab. 1 gezeigt. Die Abb. 1—3 zeigen den Einfluß des pH-Wertes, die Abb. 4—6 den Einfluß zugesetzter Ionen auf die augenblicklich erfolgende Aufnahme von isotopenmarkierten Phosphationen. In Tab. 1 sind die Daten<sup>13, 14</sup> für die Ionenradien der Gitter- und Nicht-

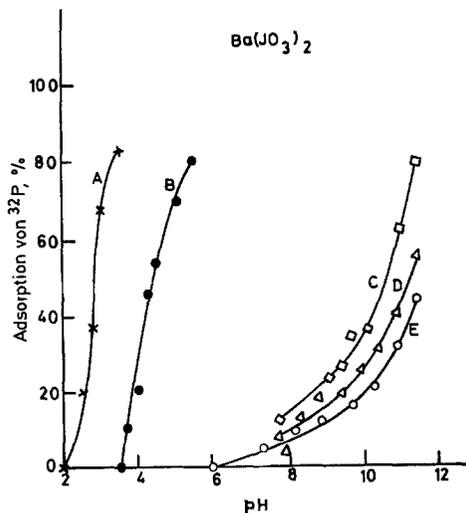


Abb. 2. Sofortige Adsorption gegen pH-Wert. Träger:  $0,0374M Ba(JO_3)_2$ ; Volumen der Suspension: 12 ml; Konzentration der hinzugefügten Ionen: A =  $0,017M Pb^{2+}$ , B =  $0,0017M Pb^{2+}$ , C =  $0,0017M Ba^{2+}$ , D =  $0,0017M Sr^{2+}$ , E = kein Zusatz

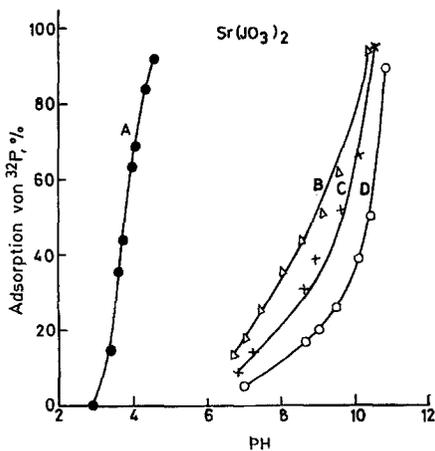


Abb. 3. Sofortige Adsorption gegen pH-Wert. Träger:  $0,0374M Sr(JO_3)_2$ ; Volumen der Suspension: 12 ml; Konzentration der hinzugefügten Ionen:  $0,0017M$ ; A =  $Pb^{2+}$ , B =  $Sr^{2+}$ , C =  $Ba^{2+}$ , D = kein Zusatz

Gitterkationen und die Löslichkeiten ihrer Jodate und Sulfate aufgeführt.

Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Die Aufnahme wird durch die Gegenwart von Gitterkationen gefördert, nimmt jedoch ab, wenn die Konzentration der Gitteranionen im Suspensionsmedium erhöht wird.

2. Zusatz von  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen zu  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2/\text{Sr}(\text{JO}_3)_2$  fördert die Abscheidung der isotoopenmarkierten Verbindung.

3. Die Aufnahme wurde durch Zusatz von Nicht-Gitterkationen (z. B.  $\text{Ba}^{2+}$ - und  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen) zu  $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$  ungünstig beeinflusst.

4. Die bei niedrigen pH-Werten beobachtete hemmende Wirkung der Nicht-Gitterkationen wird allmählich überwunden und verschwindet bei Erhöhung des pH-Wertes des Suspensionsmediums (Abb. 1).

Die bei der Abscheidung der isotoopenmarkierten Verbindung unter verschiedenen experimentellen Bedingungen (z. B. hinsichtlich des pH-Wertes und der Konzentration der zugesetzten Gitter- und Nicht-Gitterionen) beobachteten bedeutenden Unterschiede deuten darauf hin, daß die Abscheidung im vorliegenden Falle auch auf Oberflächenadsorption zurückzuführen ist<sup>15</sup>. Die Tatsache, daß ein wesentlicher Anteil der adsorbierten Aktivität mit 0,1 N-HCl zurück in ein wäßriges Medium ausgelaugt werden kann, stützt ebenfalls die obige Anschauung, daß die aufgenommene Aktivität in überwiegendem Maße an der äußeren Oberfläche des Trägers festgehalten wird. Es wird ferner angenommen, daß die Abscheidung nach dem Mechanismus des Gegenionenaustausches<sup>16</sup> erfolgt, wobei das Gitterkation als potentiell bestimmendes Ion auf der Oberfläche wirken kann. Da die hinzugefügten Nicht-Gitterkationen ähnliche elektrische Ladungen und Ionendimensionen aufweisen (s. Tab. 1), sollte man erwarten können, daß diese Kationen auch die Oberfläche des Wirtes mit der erforderlichen Ladung versehen und ein positives Potential desselben verursachen. Die fundamentalen Gesetze, welche die Abscheidung von Spuren von Radionucliden auf ionischen Kristallen regeln, stammen von *Hahn*<sup>15, 17</sup> und wurden später in Übersichten<sup>16, 18</sup> zusammengefaßt: die Bildung einer Adsorptionsverbindung niedriger Löslichkeit mit der isotoopenmarkierten Verbindung und die Entwicklung einer, der Ladung der isotoopenmarkierten Verbindung entgegengesetzten Ladung an der Oberfläche sind wesentliche Erfordernisse für eine erhöhte Adsorption. Daher ist zu erwarten, daß Faktoren, die die positive Ladung an der Oberfläche und/oder die negative Ladung an der isotoopenmarkierten Verbindung erhöhen, die Adsorption an der Trägeroberfläche erhöhen. Die Zunahme des pH-Wertes verursacht eine fortschreitende Erhöhung der negativen Ladung

der isotonenmarkierten Phosphationen infolge der stufenweisen Ionisierung der isotonenmarkierten Verbindung. Auch erhöht der Zusatz steigender Mengen von Kationen die positive Ladung des als Träger angewendeten Jodats. Diese beiden Faktoren verursachen daher die allmählich zunehmende Abscheidung der isotonenmarkierten Verbindung mit der Zunahme des pH-Wertes und der Gitterkationen-Konzentration. Andererseits kann man sich vorstellen, daß der beobachtete

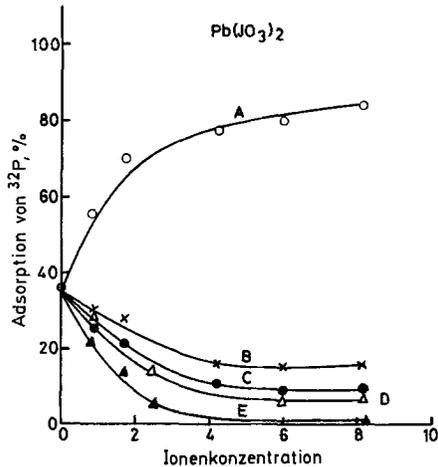


Abb. 4. Sofortige Adsorption gegen Ionenkonzentration. Träger:  $0,0374M$   $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$ ; Volumen der Suspension: 12 ml; pH-Wert: 4,5; A =  $\text{Pb}^{2+} \times 10^{-4}M$ , B =  $\text{Ba}^{2+} \times 10^{-2}M$ , C =  $\text{SO}_4^{2-} \times 10^{-4}M$ , D =  $\text{Sr}^{2+} \times 10^{-2}M$ , E =  $\text{JO}_3^- \times 10^{-4}M$

Abfall in Gegenwart von Gitteranionen auf die Konkurrenz zwischen den  $\text{JO}_3$ -Ionen und dem isotonenmarkierten Phosphat um Stellen an dem Gitter zurückzuführen ist.

Von besonderem Interesse ist die Beobachtung, daß die Hinzufügung von Bleiionen zu  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2/\text{Sr}(\text{JO}_3)_2$  die erwartete Zunahme der Abscheidung isotonenmarkierter Phosphationen verursacht, während deren Abscheidung vermindert wird, wenn man die Konzentration von  $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ -Ionen in der  $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$  enthaltenen Suspension unter den angegebenen Bedingungen erhöht; dies erfordert eine sorgfältige Erklärung.

Weil  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$  und  $\text{Sr}(\text{JO}_3)_2$  leichter löslich sind als  $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$  (siehe Tab. 1), stehen die Aussichten für die Bildung einer konkurrierenden Phase, die der Zentrifugierung nach der Addition von  $\text{Ba}^{2+}$ - oder  $\text{Sr}^{2+}$ -

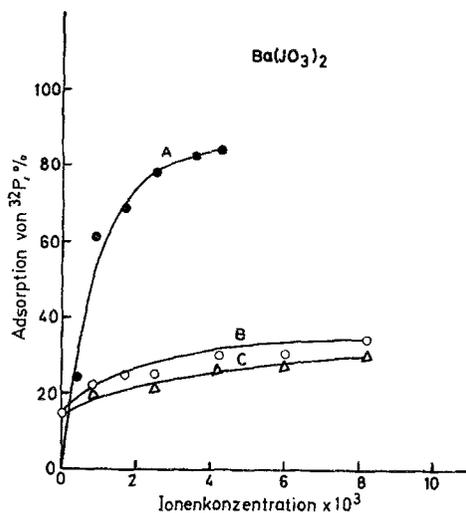


Abb. 5. Sofortige Adsorption gegen Ionenkonzentration. Träger: 0,0374M Ba(JO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Volumen der Suspension: 12 ml; A = Pb<sup>2+</sup> × 10<sup>-3</sup>M bei dem pH-Wert 4,5, B = Ba<sup>2+</sup> × 10<sup>-3</sup>M bei dem pH-Wert 10,05, C = Sr<sup>2+</sup> × 10<sup>-3</sup>M bei dem pH-Wert 10,05

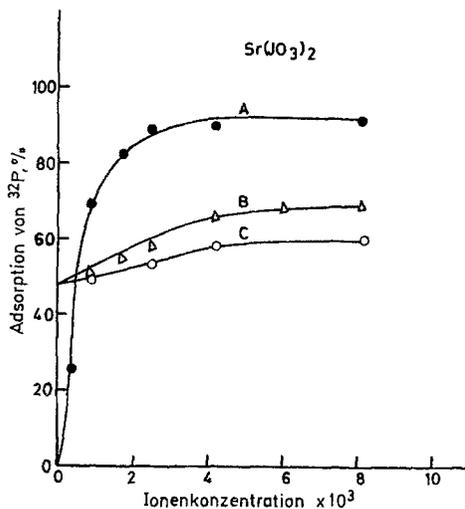


Abb. 6. Sofortige Adsorption gegen Ionenkonzentration. Träger: 0,0374M Sr(JO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Volumen der Suspension: 12 ml; A = Pb<sup>2+</sup> × 10<sup>-3</sup>M bei dem pH-Wert 4,05, B = Sr<sup>2+</sup> × 10<sup>-3</sup>M bei dem pH-Wert 10,05, C = Ba<sup>2+</sup> × 10<sup>-3</sup>M bei dem pH-Wert 10,05

Ionen zu der  $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$  enthaltenen Suspension entgehen könnte, nicht in Übereinstimmung mit den experimentell festgestellten Tatsachen. In all diesen Fällen wurde nämlich gefunden, daß das Zentrifugat frei von jedweder Trübung war. Daher kann sich  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$  oder  $\text{Sr}(\text{JO}_3)_2$  als adsorbierende Trägersubstanz nicht bilden.

Frühere Beobachtungen haben gezeigt<sup>19</sup>, daß Bleiphosphat bereits bei einem pH-Wert von etwa 3 vollständig gefällt wird, während die Fällung von Barium- oder Strontiumphosphat erst bei pH von etwa 7 beginnt. Es wird daher angenommen, daß die Faktoren, welche direkt oder indirekt die Erniedrigung der Oberflächenkonzentration von Bleiionen, in der inneren, starren Schicht der adsorbierenden Trägersubstanz verursachen, für die geringere Abscheidung der isotope-markierten Substanz an der Oberfläche verantwortlich sind. Infolge der Ähnlichkeit der elektrischen Ladung und Ionendimensionen stehen diese Nicht-Gitterionen, unter der Wirkung ihrer gesamten Ionenkonzentration in freiem kinetischem Austausch mit Bleiionen, die in der inneren, starren Schicht der  $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$ -Trägersubstanz anwesend sind. Dies führt zum Ersatz einiger Bleiionen an diesen aktiven Stellen durch weniger polarisierende Barium- oder Strontiumionen. Ferner könnten diese  $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ -Ionen durch die aus dem etwas gelösten  $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$  hinzutretenden  $\text{JO}_3^-$ -Ionen als unlösliche Adsorptionsverbindungen an bestimmten Stellen festgehalten werden. Die hierdurch erfolgende Verankerung des unlöslichen Jodats in den aktiven Oberflächenregionen hätte eine ungünstige Wirkung auf die Oberflächenkonzentration der Bleiionen; nach dem in Betracht gezogenen Mechanismus<sup>16</sup> wird jedoch angenommen, daß diese eine Dehydratation der eintretenden Phosphationen verursachen und so wird die Beladung mit der isotope-markierten Verbindung abnehmen. Hält man sich die Ähnlichkeit der Ionengröße, Bindungsart und des Gittercharakters dieser Verbindungen vor Augen, welche wesentliche Voraussetzungen<sup>20</sup> für die Copräcipitation durch Bildung isomorpher Mischkristalle sind, so kann man die Möglichkeit der Bildung einer festen Lösung<sup>20</sup> zwischen den betreffenden Jodaten in Betracht ziehen. Es ist zwar bekannt<sup>20</sup>, daß infolge der positiven überschüssigen freien Energie des Mischens der Verteilungskoeffizient zwischen  $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$  und  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$  niedriger ist; jedoch wurde in maßgebender Weise dargetan<sup>21</sup>, daß  $\text{Pb}^{2+}$  durch  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$  infolge der Bildung einer festen Lösung inkorporiert wird. Es wird nun angenommen, daß infolge von Mischkristallbildung bei dem Zusatz steigender Mengen von  $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ -Ionen in Masse das Ausmaß der Bedeckung des  $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$ -Trägers infolge der Fällung von  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2/\text{Sr}(\text{JO}_3)_2$  auf der Oberfläche allmählich zunimmt. Hierdurch stehen weniger Bleiionen an der Oberfläche für die Abscheidung der isotope-markierten  $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}/\text{HPO}_4^{2-}$ -Anionen auf dieser zur Verfügung. Die in der Masse anwesenden  $\text{Ba}^{2+}/$

$\text{Sr}^{2+}$ -Ionen sind nicht in der Lage, die isotonenmarkierten Anionen unter diesen experimentellen Bedingungen anzuziehen<sup>19</sup>.

Es ist bekannt, daß die Charakteristika der Fällung an Oberflächen von denen der Fällung in Masse etwas verschieden sind, obwohl qualitativ die Fällung an der Oberfläche um so größer ist, je größer die Fällung in Masse ist. Wären  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2/\text{Sr}(\text{JO}_3)_2$  schwerer löslich, als  $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$ , so wären die Aussichten für deren Fällung, sowohl in Masse, als auch an der Oberfläche, wesentlich größer. Mit anderen Worten, die für die gewünschte Erniedrigung unter diesen Umständen erforderliche Konzentration von  $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ -Ionen wäre viel geringer. Dies steht im Einklang mit den ähnlichen Beobachtungen im Falle von  $\text{PbSO}_4$ <sup>3</sup>, wo eine viel geringere Konzentration von  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen — im Vergleiche zu  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen in der Masse — für die beobachtete Verminderung der isotonenmarkierten Phosphationen erforderlich war. Ferner wurde berichtet<sup>22</sup>, daß die geringere Abscheidung von  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen auf  $\text{PbSO}_4$  in Gegenwart von Zitronensäure auf die Bildung einer molekularen Schicht auf der  $\text{PbSO}_4$ -Oberfläche zurückzuführen sei.

Die Abscheidung der isotonenmarkierten Phosphationen auf hocheerhitztem  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2/\text{Sr}(\text{JO}_3)_2$  beginnt bei einem pH-Wert von etwa 7 (Abb. 2 und 3). In beiden Fällen werden durch Zusatz von Bleiionen die Aussichten für die Bildung von  $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$  sowohl in der Masse, als auch an der Oberfläche von  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2/\text{Sr}(\text{JO}_3)_2$  viel günstiger (Tab. 1). Ein vorhandener Überschuß von Bleiionen kann ein positives Potential an der Trägeroberfläche bewirken, ebenso aber auch an einem in Masse oder an der Oberfläche des als Wirt wirkenden Trägers gefällten  $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$ . In Anbetracht der geringen Löslichkeit<sup>19</sup> von Bleiphosphat, im Vergleich zu Barium- und Strontiumphosphat, können  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen unter den gegebenen experimentellen Bedingungen die isotonenmarkierten Phosphationen wirksam niederschlagen. Dies steht in Übereinstimmung mit den beobachteten Tatsachen (Abb. 2, 3, 5, 6). Jedoch ist es nicht möglich, die beiden Beiträge auseinander zu halten.

Das obige, für die abnormale Art der Adsorption an  $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$  in Gegenwart von Nicht-Gitterkationen (z. B.  $\text{Ba}^{2+}$ - oder  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen) vorgeschlagene qualitative Modell ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Eine ähnliche, an  $\text{PbCrO}_4$ <sup>23</sup> und  $\text{PbF}_2$ <sup>24</sup> unter denselben Bedingungen durchgeführte Untersuchung zeigte keinen Abfall nach dem Zusatz von  $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ -Ionen. Tatsächlich wurde unter diesen Bedingungen ein Anstieg beobachtet. Es ist anzunehmen, daß dies auf das Fehlen jeglichen Anzeichens für ein isomorphes Verhalten zwischen den betreffenden Verbindungen zurückzuführen ist.

## Literatur

- <sup>1</sup> *H. J. M. Bowen*, *Analyst* **95**, 665 (1970).
- <sup>2</sup> *S. S. M. Hassan* und *S. A. I. Thoria*, *Mikrochim. Acta* **1974**, 561.
- <sup>3</sup> *K. R. Kar* und *M. M. Bhutani*, *J. Sci. Industr. Res.* **21 B**, 370 (1962).
- <sup>4</sup> *J. W. Hensley*, *J. Amer. Chem. Soc.* **34**, 188 (1961).
- <sup>5</sup> *N. G. Rozovskaya*, *Radiokhimiya* **2**, 21 (1960).
- <sup>6</sup> *I. E. Starik* und *N. G. Rozovskaya*, *Radiokhimiya* **3**, 144, (1961).
- <sup>7</sup> *E. Baier* und *P. Hausmann*, *Glastech. Ber.* **34**, 146 (1961).
- <sup>8</sup> *E. Herczynska*, *Z. Physik. Chem. [Leipzig]* **217**, 139 (1961).
- <sup>9</sup> *E. Herczynska*, *Polish Acad. Sci.*, Report 263/V, 1961.
- <sup>10</sup> *J. Klumppar* und *M. Majerová*, *Jaderná energie* **9**, 258 (1963).
- <sup>11</sup> *J. Murphy* und *J. P. Riley*, *Anal. Chim. Acta* **14**, 318 (1956).
- <sup>12</sup> *P. Beneš* und *E. Vidová*, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **37**, 2864 (1972).
- <sup>13</sup> *R. C. Weast* (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 48th Ed. Cleveland: Chemical Rubber Publishing Co. 1968.
- <sup>14</sup> *H. Stephen* und *T. Stephen* (Eds.), *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*, Vol. I, Pergamon Press. 1963.
- <sup>15</sup> *O. Hahn*, *Applied Radiochemistry*, pp. 67, 90. Ithaca: Cornell University Press.
- <sup>16</sup> *A. C. Wahl* und *N. A. Bonner*, *Radioactivity Applied to Chemistry*, pp. 117—130. New York: Wiley. 1951.
- <sup>17</sup> *O. Hahn* und *L. Imre*, *Z. Physik. Chem. A* **144**, 161 (1929).
- <sup>18</sup> *E. Broda* und *T. Schönfeld*, in: *F. Hecht* und *M. K. Zacherl* (Hrsg.), *Handbuch der mikrochemischen Methoden*, Band II, 45. Wien. 1955.
- <sup>19</sup> *K. R. Kar* und *M. M. Bhutani*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 2303 (1969).
- <sup>20</sup> *I. M. Kolthoff* und *P. J. Elving* (Eds.), *Treatise on Analytical Chemistry*, Part I, Vol. 3, pp. 1379—1380. Interscience. 1961.
- <sup>21</sup> *F. Vaslow* und *G. E. Boyd*, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 4691 (1952).
- <sup>22</sup> *V. I. Grebenshchikova*, *A. S. Pershin* und *K. N. Chaliyan*, *Radiokhimiya* **17**, 9 (1975).
- <sup>23</sup> *M. M. Bhutani*, *Mikrochim. Acta [Wien]* **1971**, 322.
- <sup>24</sup> *M. M. Bhutani*, *J. Radioanal. Chem.* **23**, 89 (1974).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. M. M. Bhutani*  
*Indian Institute of Technology*  
*Hauz Khas*  
*IND-110029 New Delhi*  
*Indien*