

Tabelle 1. R_f -Werte und Nachweisgrenzen der papier-chromatographisch getrennten Elemente (Laufstrecke = 10 cm)

Element	R_f -Wert	Nachweisgrenze μg
Cr	0,22	0,005
V	0,31	0,005
Mo	0,76	0,01
Fe	0,97	0,02

Tabelle 2. Papier-chromatographische und atomabsorptions-spektroskopische Analysen von Carbiden aus Cr-Mo-V-Stählen (Kohlenstoffgehalt nicht berücksichtigt). Angaben in Gew.-%

Probe	Papier-Chromatographie				Atomabsorptionsanalyse			
	Fe	Cr	Mo	V	Fe	Cr	Mo	V
1	60	10	15	15	63,5	8,8	13,1	13,9
2	38	10	35	17	42,8	9,0	34,7	13,5
3	8	14	53	25	9,3	13,1	49,5	28,1
4	5	7	55	33	6,7	6,7	59,5	26,7
5	35	13	23	29	40,4	11,0	22,2	26,4

Kontrollanalysen ist befriedigend. Der mittlere relative Fehler bei Auswertung von 5 Chromatogrammen liegt für alle Elemente zwischen 15 und 20%. Abschließend sei bemerkt, daß mit der gleichem Arbeitsvorschrift auch die Erfassung von W(VI) ($R_f \cong 0$), nicht jedoch von Mn(II) und Ti(IV) (R_f 0,35 bzw. 0,38) neben den übrigen Elementen möglich sein dürfte.

Literatur

1. Bruch, J., Wutschel, A.: Arch. Eisenhüttenwes. **34**, 583 (1963).
2. Fisher, R. B., Parsons, D. S., Morrison, G. A.: Nature **161**, 764 (1948).
3. Lederer, M.: Anal. Chim. Acta **5**, 185 (1951).
4. Süry, P.: diese Z. **250**, 190 (1970).

P. Süry
Metallkundliches Labor Gebrüder Sulzer AG
CH-8401 Wintherthur

Rasche Abtrennung des ^{89}Sr und ^{90}Sr von ^{60}Co und Spaltprodukten

Rapid Separation of ^{89}Sr and ^{90}Sr from ^{60}Co and Fission Products

MARKUS STOEPLER

Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
Zentrallabor für Chemische Analyse

Eingegangen am 5. September 1970

Bei Bestrahlungsexperimenten mit pyrokohlenstoffbeschichteten Kernbrennstoffteilchen („coated particles“) ist häufig auch die Bestimmung des Spalt-

produktanteils, der bis zum Hüllrohr des jeweiligen Bestrahlungsexperiments gelangt, erforderlich.

Nach dem Ablösen der Spaltprodukte vom — meistens aus austenitischem Stahl bestehenden — Hüllrohr findet man neben diesen hohe Aktivitäten, die Aktivierungsprodukten zuzuschreiben sind. In den meisten Fällen überwiegt dabei ^{60}Co [2,4]. So konnten wir in salpetersauren Leachlösungen $^{60}\text{Co}/^{90}\text{Sr}$ -Verhältnisse bis $>10^4$ bestimmen; die übrigen Aktivierungsprodukte hatten um Größenordnungen niedrigere Aktivitäten [4].

Die Abtrennung des Gros der Spaltprodukte und auch einer Reihe von Aktivierungsprodukten, soweit sie schwerlösliche Hydroxide bilden oder in Form adsorbierbarer Anionen vorliegen, ist mit Dowex 2X8 (OH) gut möglich [3,4]. Das Verfahren liefert für ^{60}Co einen Dekontaminationsfaktor von etwas über $1 \cdot 10^8$ [4]. Dieser Wert läßt jedoch eine rasche, einstufige Abtrennung nur für $^{60}\text{Co}/^{90}\text{Sr}$ -Verhältnisse bis maximal 10 zu. Es mußte daher nach einer Möglichkeit zur Verbesserung der Trennwirkung gesucht werden.

Da wir bei Versuchen zur Abtrennung des Kobalts als Sulfid in ammoniakalischer Lösung Dekontaminationswerte von $>10^8$ erreichen konnten [4], lag es nahe, einen teilweise in die Sulfidform überführten Ionenaustauscher zu verwenden. Diese schon früher benutzte [1] Umwandlung führte zum erhofften Erfolg: Bei Säulen des unten angegebenen Typs konnte im Effluenten mit Ge(Li)- und NaJ(Tl)-Detektoren kein ^{60}Co mehr nachgewiesen werden. Unter Berücksichtigung der Nachweisgrenzen der Zählordnungen entspricht das Dekontaminationswerten von $>10^5$.

Die Strontiumausbeute lag bei den nach diesem modifizierten Verfahren verarbeiteten Proben bei 85%. Gelegentlich in höheren Anteilen beobachtetes ^{54}Mn ($^{54}\text{Mn}/^{90}\text{Sr}$ bis etwa 10^3) wurde dabei — nach Zugabe von Mn(II)-Träger — ebenfalls nahezu quantitativ (DK-Werte $>10^4$) abgetrennt.

Ausführung. Zunächst werden die Säulen (Dowex 2X8, Cl; 200–400 mesh, \varnothing 9 mm, Füllhöhe 20 mm) wie bereits beschrieben [3] mit Natronlauge in die OH-Form übergeführt und gewaschen. Danach gibt man 200 μl einer vorher 20 min auf 95°C erwärmten Lösung von 750 mg Thioacetamid p.a. in 9 ml H_2O und 1 ml 1 N NaOH auf die Säule auf und wäscht mit Wasser bis pH 7–8 nach.

Bei der vorbereitenden Behandlung des Aliquots der zu analysierenden Probe wird neben den üblichen Trägerlösungen [3,4] auch Co(II)- und gegebenenfalls Mn(II)-Trägerlösung (entsprechend etwa 50–100 μg des jeweiligen Elements) zugegeben und unter Säurezusatz eingedampft.

Nach Aufnehmen des Radiostromiums und Einstellen des pH-Wertes auf etwa 2 gibt man die Lösung auf die Säule

und wäscht mit höchstens 5 ml Wasser nach. Das Kobalt(II)-sulfid scheidet sich in einer deutlich sichtbaren, schwarzgefärbten, scharfen Zone quantitativ ab.

Nach maximal 7 min kann der das Strontium, Barium und Caesium enthaltende Effluent in der üblichen Weise weiter verarbeitet werden [3].

Herrn Priv.-Doz. Dr. H. W. Nürnberg, Direktor des Zentral-labors für Chemische Analyse, sei für sein großes Interesse am Fortgang der Arbeiten, Herrn Dipl.-Phys. H. Petri für eine Reihe γ -spektrometrischer Messungen gedankt.

Literatur

1. Samuelson, O.: Ion-exchange separations in analytical chemistry, p. 427. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1963.
2. Sorantin, H.: Mikrochim. Acta 1969, 925.
3. Stoepler, M.: diese Z. 250, 237 (1970).
4. — Ameln, F. v., Petri, H.: Ber. Kernforschungsanlage Jülich (im Druck).

Dr. M. Stoepler
Zentrallabor für Chemische Analyse
der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
D-5170 Jülich, Postfach 365

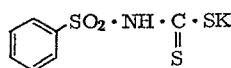
Potassium Benzenesulphonyl Dithiocarbamate as a New Reagent for the Photometric Microdetermination of Cobalt(II)

Kaliumbenzolsulfonyl-dithiocarbamidat als neues Reagens zur photometrischen Mikrobestimmung von Kobalt(II)

S. N. TANDON, P. K. SRIVASTAVA and S. R. JOSHI
Chemical Laboratories, University of Roorkee
Roorkee, India

Received June 4, 1970

In the past, several attempts have been made to obtain specificity in the complex formation tendency of dithiocarbamates by molecular modifications [1]. In view of that potassium benzenesulphonyl dithiocarbamate with the following formula was prepared.



A mixture of 10 g of benzenesulphonamide, 4 g of potassium hydroxide and 50 ml of carbon disulphide was refluxed for 6 h. The carbon disulphide was decanted off the cooled mixture and the red-orange solid triturated twice with acetone and then with alcohol. The dried solid was recrystallized from hot alcohol; m.p. 310°C (*d.*).

The reagent is soluble in water and forms coloured, soluble complexes with Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), and UO₂(II); it gives precipitates with Ag(I), Hg(II), Pb(II), Pd(II), Sn(II), Sn(IV), Sb(III),

Bi(III), Au(III), and As(III). The precipitates are not stable enough to offer any possibility of gravimetric estimation. The coloured cobalt(II) complex is stable enough to time and temperature to be explored for colorimetric estimation.

The reagent reacts with cobalt(II) from pH 1.0 to 9.25 to form a green, soluble 1:2 (cobalt/ligand) complex. The stoichiometric composition of the complex was further confirmed by carrying out amperometric titration at -1.6 V vs. S.C.E. Excess reagent has negligible effect on colour intensity. The reaction can be used for the spectrophotometric determination of cobalt(II) at 640 nm. Beer's law is obeyed over the concentration range of 30 to 140 ppm of cobalt(II). The stability constant of the complex is 1.392×10^{11} and Sandell's spectrophotometric sensitivity is 0.0815 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Five-fold excess of the reagent is required for full colouration.

Cu(II), Pb(II), Ni(II), Bi(III), Au(III), CN⁻, EDTA, SO₃²⁻, S²⁻, S₂O₃²⁻ and BO₃³⁻ interfere. No interference has been found due to the presence of: Ca(II), Sr(II), Ba(II), Mn(II), Zn(II), Al(III), Cr(III), In(III), Ga(III), Sm(III), La(III), Ce(IV), Th(IV), V(V), and Mo(VI). Interferences caused by the following cations can be eliminated by the addition of the reagents given in parenthesis: Fe(II) and Fe(III) (ascorbic acid); Ag(I), UO₂(II), Pd(II), Hg(II), Sn(II), Sb(III), and Sn(IV) (sodium oxalate); As(III) (sodium citrate or sodium tartrate).

The liquid-liquid extraction behaviour of the complex was studied by employing ⁵⁸Co as tracer. Out of the commonly employed organic solvents, the complex extracts only in amyl acetate from pH 1.0 to 9.0. No effect of pH was observed on extraction the percent extraction remaining almost constant (87.90) in this range.

The cobalt complex was titrated against EDTA (disodium salt) solution at room temperature in the pH range 1.0 to 9.0. The colour change at the end point was from green to colourless. The concentration range which could be conveniently determined was from 2×10^{-2} M to 1.25×10^{-2} M cobalt(II) solution. Cu(II), Ni(II), Pb(II), Bi(III) and Au(III) interfere.

Acknowledgement. Thanks are due to Prof. W. U. Malik for providing necessary facilities. One of us (S.R.J.) is also thankful to C.S.I.R. (India) for financial assistance.

Reference

1. Malissa, H., Schöffmann, E.: Mikrochim. Acta 1955, 187; cf. Z. Anal. Chem. 150, 280 (1956).

Dr. S. N. Tandon
Chemistry Department, University of Roorkee
Roorkee, U.P., India