

Spektrochemische Bestimmung von Verunreinigungen in Reinststoffen

Von Priv. Doz. Dr.-Ing. F. A. POHL, Belecke/Möhne¹⁾

Aus dem AEG-Laboratorium Belecke

Technische und wissenschaftliche Forschungsarbeiten bedürfen in zunehmendem Maße genauerer Analysen von Reinststoffen. Die minimalen Verunreinigungsspuren können erst nach Anreicherung analysiert werden. An der Analyse von Reinstaluminium wird gezeigt, wie mit Hilfe von Spurenfängern und durch andere entsprechende mikrochemische Arbeitsweisen noch Fremdelementgehalte bis 0,00001% spektroskopisch analysierbar sind.

Einleitung

In der technischen Gewinnung der Metalle und Halbmetalle zeigt sich in den letzten Jahrzehnten das Bestreben, diese Stoffe für bestimmte wissenschaftliche oder technische Zwecke in höchster Reinheit herzustellen. Bei einer Reihe von Elementen ist es in den letzten Jahren gelungen, einen relativ hohen Reinheitsgrad zu erzielen, doch enthalten auch weitgehend gereinigte Substanzen noch eine sehr große Zahl von Fremdatomen, welche die chemischen physikalischen und technischen Eigenschaften in hohem Maße beeinflussen. Häufig wirken sich gerade die kleinsten Gehalte an Verunreinigungen verhältnismäßig am stärksten aus. Mit unspezifischen, physikalischen Meßmethoden, wie Messung der Leitfähigkeit, der magnetischen Eigenschaften usw. gelingt es, den Gehalt an Verunreinigungen mit großer Empfindlichkeit integrierend festzustellen.

Zur genauen Kenntnis des Einflusses von äußerst geringen Mengen verschiedener Elemente oder Verbindungen auf die Eigenschaften der Präparate sind analytische Methoden erforderlich, die die bisher üblichen an Empfindlichkeit um ein Vielfaches, meist um mehrere Zehnerpotenzen übertreffen.

Da u. U. eine größere Reihe verschiedener Elemente in Spuren vorhanden sein kann, sollte man eigentlich auf alle Elemente prüfen können, bzw. die vorhandenen Mengen bestimmen.

Spektroanalyse zur Spurenbestimmung

Die Spektroanalyse spielt in der Reinheitsprüfung von Metallen eine dominierende Rolle und gestattet es, mehrere Elemente in einem Arbeitsgang genau zu bestimmen. Sie ist aber für die Ermittlung der Verunreinigungen in Reinststoffen im heutigen Sinne als selbständige Methode bei weitem nicht mehr empfindlich genug. Wenn man daher auf die Vorteile der Spektroanalyse nicht verzichten will, erscheint es erforderlich, sie mit geeigneten Anreicherungsverfahren zu kombinieren.

Die zu einer solchen Anreicherung der Spuren durch chemische oder physikalische Trennung vom Grundelement angewendeten Verfahren sind mit besonderer Sorgfalt auszuwählen, da die vorherrschenden extremen Bedingungen bei diesen Operationen leicht zu großen Fehlern führen können. Der klassische Trennungsgang versagt infolge der Schwierigkeiten, die z. B. durch Grenzflächeneffekte bei der Trennung von 0,1 µg einer Spur von etwa 10 g Ausgangsmenge auftreten, was einem Verhältnis von 1:100 Mill. entspricht.

Im allgemeinen wird von einer Anreicherungsoperation vor der Spektroanalyse zu erwarten sein:

1. daß sie die verlustlose Isolierung der Spur oder der Spuren aus der Menge des Grundelements ermöglicht,

2. daß das Verfahren möglichst alle interessierenden Spuren in einem Arbeitsgang erfaßt, um des Vorteiles der Spektroanalyse, mehrere Elemente nebeneinander bestimmen zu können, nicht verlustig zu werden,
3. daß die Operationen zur Isolierung einfach und schnell möglich sind, um den Zeitaufwand gering zu halten und die Gefahr von Verlusten sowie Einschleppung zu verringern,
4. daß keine Reagenzien hierzu erforderlich sind, die nicht leicht gereinigt werden können.

Zu den letzten Operationen benutzt man zweckmäßig Mikrogeräte und mikrochemische Arbeitstechniken, so daß die Spuren zuletzt in Bruchteilen eines ml gelöst oder als Trockenrückstand zur Spektroanalyse vorliegen.

Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte erscheinen unter den analytischen Trennungsarten in erster Linie die folgenden zur Anreicherung geeignet:

1. Die Fällung der Spuren mit organischen Reagenzien nach Zusatz geeigneter Spurenfänger,
2. die anorganische Extraktion des Grundelements,
3. die anorganische oder metallorganische Extraktion der Spuren und
4. die Verflüchtigung des Grundelements oder der Spuren.

In bestimmten Fällen ist eine Kombination dieser Methoden notwendig. Die auf diese Weise angereicherten Spuren werden mit Bezugselementen versehen in ein kleines Volumen konzentriert, auf Elektroden aufgebracht und spektroanalytisch bestimmt. Wir bringen das Spurenkonzentrat in der Regel auf ein Volumen von 100 µl, um daraus mit je 20 µl 3 Parallelaufnahmen zu machen oder wir trocknen das gesamte Konzentrat für eine Aufnahme auf ein erhitzen Elektrodenpaar ein.

Spektrochemische Spurenanalyse von Reinstaluminium

Als praktisches Beispiel sei die spektrochemische Spurenanalyse von Reinstaluminium kurz erläutert.

Wir bemühten uns, eine Methode auszuarbeiten, die möglichst alle Elemente erfaßt, die im Reinstaluminium als Verunreinigungen auftreten können und die rasch möglich ist, um für Serienuntersuchungen geeignet zu sein.

Neben den stets im Reinstaluminium nachweisbaren Elementen Si, Fe, Cu und Zn sind zuweilen noch Ti, Pb, Sn, Cr, V, Ga, Mn, Ni, Co, Ca, Mg, Na, Cd, Sb und Metalloxide vorhanden. Der größte Teil dieser Elemente bildet schwerlösliche Sulfide oder Hydroxyde bzw. reagiert mit organischen Reagenzien unter Bildung von Chloroform-löslichen Innerkomplexverbindungen. Besonders vorteilhaft sind Reagenzien mit der komplexaktiven SH-Gruppe, da diese mit Aluminium keine extrahierbaren oder in Wasser schwerlöslichen Komplexe bilden.

Es besteht demnach die Möglichkeit, die Spuren im Reinstaluminium sowohl durch Extraktion als auch durch

¹⁾ Vorgetragen auf der Südwestdeutschen Chemiedozententagung in Erlangen am 28. April 1954.

Fällung mit Spurenfängern anzureichern. Die Fällung bietet gegenüber der Extraktion in diesem Falle den Vorteil, auch Calcium, Magnesium und Titan gleichzeitig zu erhalten. Es gelingt allerdings nicht, alle oben genannten Elemente in einem Arbeitsgang zu erfassen, weshalb zwei Verfahren entwickelt wurden, die sich ergänzen:

1. Die Sulfid-Fällung im alkalischen Medium,
2. Die Fällung mit Pyrrolidin-dithiocarbamat und Thionalid in saurer Lösung.

Bei der Wahl eines Elementes als Spurenfänger ist zu bedenken, daß dieses bei der anschließenden Spektralanalyse als Hauptbestandteil vorhanden ist und Störungen durch Koinzidenzen oder ungünstige Effekte bei der Anregung bewirken könnte. Zuweilen gelingt es, ein Element mit geeigneten Fällungseigenschaften als Spurenfänger zu verwenden, welches vor der Spektralanalyse etwa durch Verflüchtigung entfernt werden kann. Versuche in dieser Richtung bei der Untersuchung von Reinstaluminium mit Quecksilber und Arsen führten jedoch zu keinen befriedigenden Ergebnissen. Einmal kommen diese Elemente für die Fällung in alkalischer Lösung nicht in Frage, zum anderen wird Quecksilber von Pyrrolidin-dithiocarbamat stärker gebunden, als die zu bestimmenden Spuren. Aus naheliegenden Gründen ist aber für Spurenfängersubstanzen eher das Gegenteil wünschenswert. Nach zahlreichen Versuchen erwies sich Thallium als ein für beide Anreicherungsverfahren geeigneter Spurenfänger. Dadurch ergibt sich auch die Möglichkeit, die gleichen Eichkurven zur Spektralanalyse nach beiden Verfahren zu verwenden. Für die Sulfid-Fällung im alkalischen Gebiet wurde von der Verwendung von Natriumsulfid aus mehreren Gründen (Polysulfid-Bildung, Verunreinigungen, kolloidale Fällung) abgesehen und anstelle dessen Thioacetamid angewendet. Die Sulfide fallen aus der homogenen Lösung kristallin und leicht filtrierbar.

Analysengang

Ein Gramm Reinstaluminium wird in einem Quarzkolben in heißer Natronlauge gelöst und auf 150 ml ver-

dünnt. Nach Zusatz von 3 mg Thallium (Lösung) als Spurenfänger wird mit Thioacetamid versetzt und kochend gefällt. Nach dem Abkühlen wird mit Filterstäbchen abgesaugt und in einem Quarzspitzröhren mit Salpetersäure gelöst. Nach Zusatz von Bezugselementen zur sauren Lösung wird mit Hilfe von Oberhitze (Quarzstrahler) zur Trockne gebracht. Der Trockenrückstand wird mit etwas bidest. Wasser auf Graphitelektroden aufgetrocknet und spektralanalytisch untersucht.

Die Fällung wird im sauren p_H -Bereich bei p_H 4 mit den beiden organischen Reagenzien und Thallium als Spurenfänger vorgenommen. Die weitere Aufarbeitung des Niederschlages nach Filtration mit Filterstäbchen folgt wie bei der Sulfid-Fällung. Bei diesem Verfahren werden Chrom, Mangan und Blei nicht vollständig gefällt.

Als Bezugselement verwenden wir Beryllium. Dieses hat sich im Feussner-Funken bei Verwendung mittlerer Spektralapparate als geeignet erwiesen. Bei Bogenanregung oder Verwendung von Spektrographen mit größerer Dispersion wird man zweckmäßig mehrere Bezugselemente oder ein liniengericheres Element verwenden. Bei Einwaagen von 1 g gelingt es, Gehalte bis 0,00001 % zu bestimmen.

Für "die einwandfreie" Ausführung von Spurenanalysen ist der Reinheitsgrad der verwendeten Reagenzien von entscheidender Bedeutung, da die Sicherheit und Genauigkeit der Analyse mit steigenden Blindwerten abnimmt. Man wird daher die verwendete Mineralsäure in Quarzapparaturen destillieren und die verwendeten Reagenzien reinigen. Der Arbeitsraum, die Arbeitsgeräte und die Arbeitsweise erfordern einen Grad an Sauberkeit, der mit der sterilen Arbeit eines Mikrobiologen verglichen werden kann. Wird diese Bedingung nicht beachtet, so sind Täuschungen und Fehlergebnisse unvermeidbar.

Es gelingt also, durch die Kombination von mikrochemischer Arbeitsweise mit der Spektralanalyse bei der Untersuchung von Reinststoffen ohne komplizierte Operationen und Einrichtungen in extrem niedrige Konzentrationsbereiche vorzudringen.

Eingegangen am 11. Juni 1954 [A 602]

Zuschriften

Neue Synthese des Heptacen-7,16-chinons

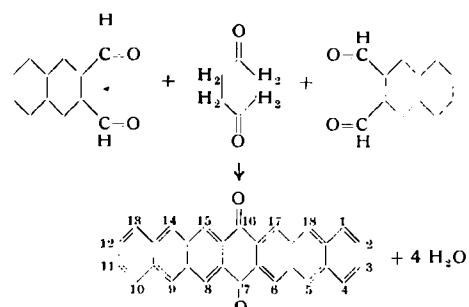
von Doz. Dr. W. RIED und Dipl.-Chem. F. ANTHÖFER
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität
Frankfurt/Main

Vor kurzem berichteten wir über eine Synthese des Pentacen-6,13-chinon¹⁾ aus o-Phthalaldehyd und Cyclohexan-1,4-dion. Es gelang diese Synthese dadurch zu vereinfachen, daß die Verseifungslösung von Tetrabrom-o-xylol direkt mit Cyclohexan-1,4-dion in Gegenwart von Kalilauge umgesetzt wurde. Derart kann die Ausbeute an Pentacen-chinon, bezogen auf o-Xylol, erheblich verbessert werden.

Der glatte Synthese-Verlauf veranlaßte uns, nun den Naphthalin-2,3-dialdehyd mit Cyclohexan-1,4-dion in Gegenwart von Alkali umzusetzen. Naphthalin-2,3-dialdehyd ist zugänglich nach P. Weygand, K. G. Kinkel und D. Tietjen²⁾ durch Reduktion von Naphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid zum 2,3-Dioxymethyl-naphthalin, das über den Selenigsäureester durch thermische Zersetzung dehydriert wird. Mit Erfolg haben wir das 2,3-Dioxymethyl-naphthalin auch bei der Verseifung von 2,3-Dibrommethyl-naphthalin erhalten.

Die Umsetzung von Naphthalin-2,3-dialdehyd mit Cyclohexan-1,4-dion verläuft in alkoholischer Lösung in Gegenwart einiger Tropfen 5 proz. währ. KOH fast augenblicklich quantitativ. Nach kurzem Erwärmen auf 50 °C saugt man das ausgefallene graubraune Rohprodukt ab. Die Reinigung ist schwierig, da die Substanz in sämtlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist; bei der

Sublimation im Vakuum (0,5 Torr.) wird nur ein kleiner Teil inockerfarbigen Nadeln erhalten, während der größte Teil verkohlt ohne zu schmelzen. Am wenigsten verlustreich gestaltet sich die Reinigung des Rohproduktes durch längere dauernde Extraktion mit Dimethylformamid im Soxleth-Apparat.



Das erhaltene Produkt ist identisch mit dem von E. Clar³⁾ 1942 durch Oxydation der Dihydro-heptacen dargestellten Heptacen-7,16-chinon. Die Substanz besitzt keinen definierten Zersetzungspunkt; sie sublimiert beim Erhitzen über 400 °C unter gleichzeitiger weitgehender Verkohlung. In konz. Schwefelsäure löst sie sich grünbraun. Mit alkalischem Hydrosulfit wurde keine Kuppe erhalten.

Eingeg. am 17. August 1954 [Z 126]

¹⁾ W. Ried u. F. Anthöfer, diese Ztschr. 65, 601 [1953].

²⁾ Ber. dtsch. Chem. Ges. 83, 394 [1950].

³⁾ Ebenda 75, 1330 [1942].