

Im homogenen Reaktor wirkt auf das Wasser als Strahlung geringer spezifischer Ionisation die  $\gamma$ - und  $\beta$ -Strahlung der Spaltung und Spaltprodukte ein. Größere spezifische Ionisation haben die energiereichen Protonen bzw. Deuteronen aus der Abbremsung schneller Neutronen. Schließlich treten als Strahlung enorm großer Ionisationsdichte die Spaltkerne des Urans auf ( $10^5$  Ionenpaare pro  $\mu$ ). Die Bildung molekularer Zersetzungsprodukte (30) in den Bahnen dieser Teilchen hoher spezifischer Ionisation ist gegenüber der R-Reaktion (23) bei weitem bevorzugt. Aus der Zersetzung des Wassers durch die Strahlen kleiner Ionisationsdichte werden nicht genügend freie Radikale gebildet, die die molekularen Zersetzungsprodukte so effektiv rekombinieren (31–32) wie im inhomogenen Reaktor.

Die Zersetzung des Wassers im homogenen Reaktor steigt mit dem Verhältnis

$$\frac{\text{Energie der Spaltkerne}}{\text{gesamte Strahlenenergie}}$$

Dieses Verhältnis beträgt mehr als 0,9. Verunreinigungen haben hier nur geringen Einfluß auf die Gasentwicklung und hohe Temperatur bewirkt hier keine Herabsetzung der Wasserzersetzung<sup>76, 78</sup>). Die Gasentwicklung ist von der Natur des Anions der Uranverbindung kaum abhängig; aus Uranyl-nitrat-Lösungen hoher Konzentration wird Stickstoff gebildet. Gegen Strahlung ist in wäßriger Lösung die sechswertige Oxydationsstufe des Urans stabil<sup>78</sup>).

Eingegangen am 19. Juni 1958 [A 899]

<sup>76</sup>) J. W. Boyle, C. J. Hochanadel, T. J. Sworski, J. A. Ghormley u. W. F. Kieffer, ebenda 7, 576 [1956].

## Analytisch-technische Untersuchungen

# Die Bestimmung kleiner Kobalt-Gehalte in Erzen, Roheisen und Stählen

Von Dr. G. GRAUE, Dr. S. ECKHARD und W. GRADTKE

Metallurgische Abteilung Duisburg-Ruhrort der Phoenix-Rheinrohr AG. und Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf

Die Kenntnisse des Kobalt-Gehaltes von Bauteilen für Reaktoranlagen, die starker Neutronenbestrahlung ausgesetzt sind, ist von Interesse. Es wird ein photometrisches Verfahren angegeben, das sehr genaue Werte liefert.

## Aktivierung des Stahls

Bis vor wenigen Jahren spielte Kobalt lediglich als Legierungselement im Stahl in größeren, analytisch genügend genau erfaßbaren Mengen eine Rolle. Neuerdings wurde es jedoch notwendig, wesentlich kleinere Kobalt-Gehalte genau zu bestimmen, weil man in der Kerntechnik die Wirkung der Spurenelemente in ganz anderer Weise beobachten und beurteilen muß, als es bisher aus metallurgischen Gründen erforderlich war.

Wird ein kobalt-haltiges Material in Reaktoranlagen von langsamen Neutronen bestrahlt, so bildet sich das radioaktive <sup>60</sup>Co-Isotop, das eine  $\gamma$ -Strahlung von etwa 1,3 MeV mit einer Halbwertszeit von 5,2 Jahren aussendet. Wegen des verhältnismäßig hohen Einfangquerschnittes von 36 barn des Kobalts gegenüber langsamen Neutronen kann die entstehende Aktivität je nach Stärke des Neutronenflusses und Bestrahlungsdauer schon bei kleinen Gehalten stören. Unabhängig von der Frage, ob die gleichzeitige Aktivierung anderer Elemente oder sogar des Grundmaterials Eisen diejenige des Kobalts überdeckt oder ob die gesamte Aktivierung durch geeignete Werkstoffauswahl sowie durch konstruktive Maßnahmen im Reaktorbau vermieden werden kann, ist die genaue Kenntnis kleiner Kobalt-Gehalte und daher deren genaue analytische Bestimmung von besonderer Bedeutung.

Leider müssen viele Angaben über Kobalt-Gehalte mit Vorsicht aufgenommen werden, da bei der Analyse erhebliche Verluste auftreten bzw. niedrige Gehalte durch methodische Fehler vorgetäuscht werden können. So erfordern alle Analysenverfahren die Aufstellung von Vergleichskurven. Die hierfür benutzten Eisen- und Mangan-Präparate können aber beachtliche Mengen Kobalt enthalten. Es war daher notwendig, möglichst unter Einsatz bekannter, dem Laboranten gewohnter Reaktionen für die

in der Produktionskontrolle notwendige Serienanalyse sichere und einfache Verfahren zur quantitativen Analyse des Kobalts aufzustellen.

## Analyse des Kobalts

Zur Bestimmung von Kobalt gibt es viele Methoden. So kann Kobalt gravimetrisch (z. B. mit  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol oder mit dem Na-Salz der Anthranilsäure (o-Aminobenzoesäure)), maßanalytisch, potentiometrisch, elektrolytisch, polarographisch, photometrisch und spektralanalytisch bestimmt werden. Die spektralanalytische Bestimmung sehr kleiner Kobalt-Gehalte im Eisen ist ohne chemische Anreicherung bisher nicht mit der notwendigen Genauigkeit möglich.

## Photometrische Bestimmung mit $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol

Die Problematik der Analyse zeigen Versuche, Kobalt in Stahl mit  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol zu bestimmen. Diese Methode wurde kürzlich<sup>1)</sup> für die Kobalt-Bestimmung in Erden und Gesteinen vorgeschlagen. Kobalt bildet mit dem Reagens einen roten Komplex, der selektiv in Amylacetat ausgeschüttelt und in diesem photometrisch bestimmt werden kann. Es soll einmaliges Ausschütteln genügen, doch dürfen nicht mehr als 10  $\mu$ g Co in 5 ml Amylacetat vorliegen. Für die Stahlanalyse würde das einer Einwaage von 50 mg entsprechen.

Bereits bei der Aufstellung der Eichkurven, wobei alle angegebenen Bedingungen beachtet wurden, zeigte sich, daß die Trennung der Phasen ungenau und zeitraubend ist und außerdem das Eisen, aber auch schon die im Stahl üblichen Mengen von Mangan und Kupfer stark stören. Die Analyse von Stählen mit bekanntem Kobalt-Gehalt ergab die in Tabelle 1 zusammengestellten Werte, die auch starke Störungen durch Chrom und Nickel erkennen lassen.

<sup>1)</sup> L. J. Clark, Analytic. Chem. 30, 1153 [1958].

	Co-Geh. %	% Co wiedergefunden
Thomas-Stahl .....	0,016	0,010
Th-FM-Rohr .....	0,013	0,011
18/8-S-Stahl .....	0,110	0,020
SMM-1430-Stahl .....	0,019	0,013
Schwed. Rohrschiene .....	0,003	0,0012

Tabelle 1

Es wurden, besonders bei legiertem Material, viel zu tiefe Werte gefunden, obwohl beim Ausschütteln die zugelassene Kobalt-Höchstkonzentration nicht überschritten wurde. In einem weiteren Versuch wurde die Extraktion überprüft und wiederholt (Tabelle 2).

	Co-Geh. %	Wiedergefunden 1. Extraktion	Co-Gehalt % 2. Extraktion
Th-FM-Rohr .....	0,013	0,011	0,001
18/8-S-Stahl .....	0,110	0,030	0,015
Schwed. Rohrschiene	0,003	0,0013	0,0006

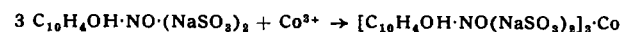
Tabelle 2

Auch hier ergibt die Methode zu tiefe und wechselnde Werte. Im übrigen erfordert sie, so einfach und elegant sie zunächst erscheint, einen erheblichen Zeitaufwand, da eine saubere Trennung der Phasen nur nach mehrstündigem Stehen gelingt. Ähnliches gilt auch für andere Verfahren. Extraktion des Tri-n-butyl-ammonium-rhodano-kobaltats (II) mit Amylalkohol<sup>2)</sup> führt nur bei Co-Gehalten über 0,05% zu guten Ergebnissen. Als brauchbarste Methode erwies sich bisher die Bestimmung mit Nitroso-R-Salz, doch können auch bei ihr bisher nicht beobachtete Störungen das Ergebnis stark verfälschen.

### Bestimmung mit Nitroso-R-Salz

#### Grundlage des Verfahrens

Schwach saure, abgepufferte Co-Lösungen reagieren mit Nitroso-R-Salz<sup>3, 4, 5)</sup> (Natrium-1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonat) unter Bildung eines roten inneren Komplexsalzes.



Es wird in acetat- oder citrat-gepufferter Lösung gearbeitet. Einige störende Metallkomplexe lassen sich durch Zugabe von Säure zerstören. Für die photometrische Messung wird Hg-Licht, Filter Hg 546, verwendet. Für die Überprüfung des Verfahrens wurden das Eppendorf-Photometer und das Elko II von Zeiß benutzt. Die Temperatur war zwischen 20 und 35°C ohne Einfluß. Die Nachweisgrenze für das Kobalt wurde mit  $2 \cdot 10^{-5}$  mg Co/ml bzw. 0,0002% Co bei 1 g Eisen festgestellt.

#### Die Kompensationsmethode

Sie wird vor allem für die Analyse von Roheisen und Reinst Eisen vorgeschlagen<sup>6)</sup>. Dazu wird das Kobalt ohne Abtrennung der übrigen Elemente mit Nitroso-R-Salz angefärbt und das Eisen in salpetersaurer Lösung als Phosphat maskiert. Die farbige Lösung wird gegen eine unter den gleichen Bedingungen, aber ohne Reagenszusatz hergestellte Vergleichsprobe gemessen. Die Methode ist bei Kobalt-Gehalten < 0,01% und legiertem Material den Verfahren unterlegen, bei denen Eisen und andere störende Begleitelemente abgetrennt werden.

<sup>2)</sup> M. Ziegler u. O. Glemser, diese Ztschr. 68, 436 [1956].

<sup>3)</sup> F.W. Haywood u. A. A. R. Wood, J. Soc. chem. Ind. 62, 37 [1943].

<sup>4)</sup> R. S. Young, E. T. Pinkney u. R. Dick, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18, 474 [1946]; Z. analyt. Chem. 128, 348 [1948].

<sup>5)</sup> W. H. Shipman u. J. R. Lai, Analytic. Chem. 28, 1151 [1956].

<sup>6)</sup> Th. K. Willmer, Arch. Eisenhüttenwes. 29, 160 [1958].

### Abtrennung des Eisens

Hierfür bieten sich zwei Möglichkeiten:

1. Die Isopropyläther-Methode: Extraktion des Eisens aus stark salzsaurer Lösung mit Isopropyläther;

2. Die Zinkoxyd-Methode: Ausfällung des Eisens als basisches Oxyd mit Zinkoxyd-Aufschlammung.

Bei der Zinkoxyd-Methode werden außer Fe auch Cr, W, Mo, Ta, Ti, Nb, Zr, V, Cu ausgefällt. Überschüssige Zinkionen stören nicht. Mit beiden Verfahren lassen sich Gehalte von 0,001% Co sehr genau, kleinere ausreichend bestimmen. Die Äthermethode dauert etwas länger, läßt aber sehr kleine Co-Gehalte besser erfassen.

Reagentien: Alle Reagentien müssen auf Kobalt geprüft werden. So wurden z. B. in  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NiCl}_2$  bekannter Markenfirmen Kobalt-Gehalte gefunden, die die Eichkurven völlig verfälschen könnten. Farbreaens: Verwendet wurden im allgemeinen 0,5proz. wäßrige Lösungen von Nitroso-R-Salz. Sie wurden vorsichtshalber alle drei Tage frisch angesetzt, obwohl die Haltbarkeit mindestens zwei Wochen beträgt. Pufferlösung: Na-citrat-Lösung wurde hergestellt durch Auflösen von 250 g Naoitrat p. a. zu 1 l wäßriger Lösung. Test-Eisenlösungen wurden aus Reinst Eisen mit einem Co-Gehalt < 0,0002% hergestellt.

#### 1. Die Isopropyläther-Methode

Ausschüttelmethode müssen eine rasche und sichere Trennung ermöglichen. Im System Eisen-Isopropyläther fanden sich nach dreimaligem Ausschütteln, was insgesamt 15 min erfordert, von 1 g Eisen in der salzsaurer Lösung nur noch 0,02 bis 0,03 mg Eisen, die nicht extrahiert waren. Von 0,1 mg Co, die 1 g Fe zugesetzt waren (= 0,010% Co), wurden 0,098 mg wiedergefunden. Das entspricht einem Verlust von 0,002 mg (= 0,0002% Co).

#### Arbeitsvorschrift

1 g Probegut wird in einem 250 ml Becherglas in 20 ml Salzsäure (1 + 1) gelöst; anschließend oxydiert man mit 1 g Kaliumchlorat, dampft zur Trockne ein und löst den Rückstand mit 20 ml Salzsäure (3 + 1) unter Erwärmen. Bei Silicium-Gehalten über 0,5% filtriert man und wäscht mit heißer Salzsäure (1 + 10); das Filtrat wird auf 20 ml eingedampft.

Die Lösung, die keine auskristallisierten Salze enthalten darf, wird in einen 150 ml Scheidetrichter eingefüllt, wobei das Becherglas zunächst mit 30 ml Salzsäure (3 + 1) und dann mit 30 ml Isopropyläther gespült wird. Nach dem Schütteln und der Trennung der beiden Phasen saugt man die leichtere Äther-Schicht ab, setzt 0,2 g Kaliumchlorat und 30 ml Isopropyläther zu und wiederholt den ganzen Vorgang zweimal. Die eisenfreie Lösung wird abgelaßen und nach sorgfältigem Spülen des Scheidetrichters zur Trockne eingedampft. Man nimmt mit 2 ml Salpetersäure (D = 1,4) auf, dampft nochmals ein, wobei ein Rösten zu vermeiden ist, und löst in 10 ml Salpetersäure (1 + 1); nach Zugabe von 10 ml Natriumcitrat-Lösung wird mit NaOH ein  $p_H$ -Wert von 6 bis 6,5 eingestellt; die Lösung wird nun in einem 50 ml Meßkolben zur Marke aufgefüllt und filtriert. 25 ml des Filtrats = 0,5 g Einwaage werden dann in einem 50 ml Meßkolben mit 5 ml 0,5proz. Nitroso-R-Salzlösung und nach 10 min mit 5 ml Salpetersäure (1 + 2) versetzt. Man füllt ohne zu erwärmen zur Marke auf, schüttelt durch und photometriert. Als Vergleichslösung dient eine Blindprobe, die unter Zugabe aller Reagentien in der gleichen Weise wie die Probelösung behandelt wird. Die Kobalt-Werte entnimmt man dann einer entsprechend aufgestellten Eichkurve.

Erze und Schlacken: Bei der Analyse von Erzen und Schlacken muß zunächst die Kieselsäure abgeschieden werden. Da sie Kobalt mitreißen kann, wird sie abfiltriert, mit Flußsäure abgeraucht, der Rückstand aufgeschlossen, gelöst und mit der Hauptlösung vereinigt. Dann arbeitet man wie beschrieben weiter. Dabei kann beim Einstellen des für die Anfärbung erforderlichen  $p_H$ -Wertes von 6,0 bis 6,5 eine Trübung durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  auftreten, die vor der Anfärbung durch Filtration entfernt wird. Die erhaltenen Kobalt-Werte sind sehr genau.

#### Einfluß von anderen Elementen im Stahl

Mangan: Mangan verringert die Extinktion, doch hat schon ein niedriger Gehalt fast den gleichen, vermutlich katalytischen Einfluß wie größere Mengen (Abb. 1). Danach fällt bei Zusatz von 5% Mangan die Extinktion für 0,02% Co von 1,45 bei

der reinen Kobalt-Kurve auf 1,30. Es ergibt sich daraus, daß die Eichlösungen einen der Praxis entsprechenden Mangan-Gehalt haben müssen, wobei jedoch ein maximaler Zusatz von 1 % ausreicht. Ein Erwärmen der farbigen Lösung vergrößert die Abweichung.

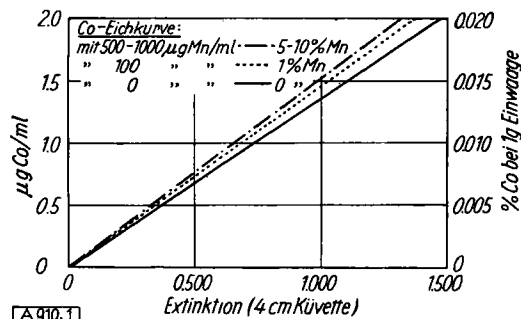


Abb. 1. Einfluß von Mn auf die photometrische Co-Bestimmung mit Nitroso-R-Salz (Isopropyläther-Methode)

**Kupfer:** Kupfer muß bei kleinen Kobaltgehalten berücksichtigt werden, da es die Extinktion erhöht. Dabei gilt, daß bei einer Einwaage von 1 g Stahl 2–3 µg Co je mg Cu in Abzug zu bringen sind (Abb. 2).

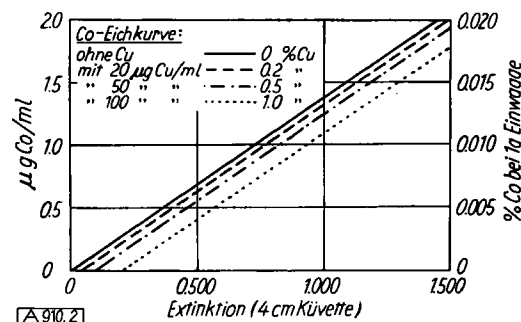


Abb. 2. Einfluß von Cu auf die photometrische Co-Bestimmung mit Nitroso-R-Salz (Isopropyläther-Methode)

**Nickel und Chrom:** Durch Nickel wird zusätzlich Nitroso-R-Salz verbraucht; in der Vorschrift ist das berücksichtigt, so daß etwa 10 % Nickel ohne Einfluß bleiben. Völlig anders ist das beim Chrom. Dieses verursacht in Abhängigkeit von der Oxydationsstufe eine starke und streuende Eigenfärbung, so daß Chrom über 0,2 % auf jeden Fall entfernt werden muß. Der einfachste Weg dafür ist die Zinkoxyd-Methode, die im Schichtbetrieb außerdem leichter auszuführen ist.

## 2. Zinkoxyd-Methode

### Arbeitsvorschrift

1 g Stahl oder Roheisen werden in einem 100 ml Meßkolben mit 10 ml Salpetersäure (1 + 1) gelöst. Die nitrosen Gase werden durch kurzes Kochen entfernt. Man fügt 3 ml Wasserstoffperoxyd-Lösung (1:1) zu, hält 2 min im Sieden, verdünnt mit Wasser auf 30 ml und setzt eine Aufschlammung von 5 g ZnO unter Umschwenken hinzu. Nach kurzem Aufkochen kühlt man ab, füllt zur Marke auf, schüttelt und filtriert. 50 ml des Filtrates (= 0,5 g Einwaage) werden in einem 100 ml Meßkolben mit 10 ml Natriumcitrat-Lösung und 10 ml Nitroso-R-Salz-Lösung versetzt. Nach 15 min fügt man 10 ml HNO<sub>3</sub> (1 + 2) hinzu, füllt mit dest. Wasser zur Marke auf, schüttelt und photometriert gegen Wasser unter Verwendung einer Hg-Lampe und Filter Hg 546. Ein Blindwert muß abgezogen werden. Die Eichkurve wird unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Bei Gebrauch von 1–4 cm Küvetten lassen sich Co-Gehalte von 0,001 bis 0,1 % gut erfassen.

Manche Stähle (z. B. Sieromal) lösen sich nicht in Salpetersäure. Dann wird mit 15 ml Salzsäure (1 + 1) gelöst und mit etwa 1 g KClO<sub>3</sub> oxydiert. Das Chlor wird dann durch Kochen vertrieben.

Anschließend wird nach der Zinkoxyd-Methode weitergearbeitet. Diese ist schnell und genau. Man erreicht eine ausreichende Trennung von folgenden Stahlbegleitern: Fe, Cr, Cu, W, Mo, Ta, Ti, Nb, Zr, V. Entscheidend ist, daß Zink keinen Einfluß auf den Farbkomplex hat.

### Einfluß der übrigen Stahlbegleiter

Nach einer Zinkoxyd-Fällung können sich neben Kobalt nur noch Mangan und Nickel in Lösung befinden.

**Mangan:** Es gelten die gleichen Bedingungen, wie bei der Äther-Methode. Auch hier ist ein Erwärmen der farbigen Lösungen zu vermeiden.

**Nickel:** Die Arbeitsvorschrift gilt nur für Nickel-Gehalte bis zu 2 %. Für höherlegierte Stahlsorten wird die Fällung in einem größeren Volumen vorgenommen und ein entsprechend geringerer Teil der Einwaage angefärbt und photometriert.

### Ergebnisse von Kobalt-Bestimmungen

Nachdem die analytischen Voraussetzungen geschaffen waren, konnten die kleinen Kobalt-Gehalte in Eisenerzen, Roheisen und Stahl ermittelt werden. Dabei ergaben sich zunächst von Erz zu Erz, bisweilen auch zwischen Rohstoffen gleicher Herkunft erhebliche Unterschiede (Tabelle 3).

		% Co	% Fe
<b>Erze</b>			
1	Kahn Stadt Harlem .....	0,001	67,6
2	Kahn Stadt Rotterdam .....	0,001	63,6
3	Cella .....	0,005	62,4
4	Winschermann .....	0,012	48,3
5	Christensen .....	0,019	59,2
6	Bertha .....	0,021	61,7
7	Lagererz I .....	0,0006	48,0
8	Lagererz II .....	0,0008	49,8
<b>Roheisen</b>			
9	Ofen 8 vom 28. 5. 1958 .....	0,022	
10	Ofen 7 vom 28. 5. 1958 .....	0,019	
11	Hämatit-Roheisen .....	0,013	
12	Feinkorn-Eisen .....	0,018	
13	Sonderroheisen PHX I 1958 .....	0,005	
14	Sonderroheisen PHX II 1958 .....	0,0002	
15	Elektrolyteisen I .....	0,006	
16	Elektrolyteisen II .....	0,003	
<b>Stahl</b>			
17	SM-Stahl .....	0,017	
18	Thomas-PL-Stahl .....	0,021	
19	18/8-Stahl .....	0,070	
20	18/8-S-Stahl .....	0,080	
21	18/12-S-Stahl .....	0,180	

Tabelle 3

Tabelle 3 zeigt weiterhin, daß normales, in Deutschland erschmolzenes Roheisen Kobalt-Gehalte zwischen 0,013 und 0,022 % hat und daß entsprechende Mengen auch im üblichen SM- und Thomasstahl zu finden sind. Da Nickel meist mit Kobalt verunreinigt ist, muß man bei legierten Stählen erheblich mehr Kobalt erwarten. Dabei ergaben sich Unterschiede.

Jedoch ist auch (vgl. Tabelle 3 Nr. 13–16) die Herstellung von Roheisen (und entsprechend von Stahl) mit sehr geringen Kobalt-Gehalten möglich. Zu prüfen bleibt, ob und wann die dafür erforderlichen Anstrengungen und Kosten sinnvoll sind.

Eingegangen am 8. August 1958 [A 910]