

# Moderne Methoden der anorganischen Analyse

Vom 5. bis 7. Oktober 1964 veranstaltete die Fachgruppe „Analytische Chemie“ in der GDCh zusammen mit den Chemikerausschüssen der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute, des Steinkohlenbergbauvereins und des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute sowie dem Deutschen Arbeitskreis für Spektroskopie und der Arbeitsgruppe Massenspektrometrie der Deutschen Physikalischen Gesellschaft eine Vortragstagung in Düsseldorf.

Aus den Vorträgen:

## Nachweis und Analyse kleinster Gasmengen in Metallen mit dem Massenfilter

K. G. Günther, Nürnberg

Zur Bestimmung kleinster Restgasgehalte in Metallen hat sich das Heißextraktionsverfahren eingebürgert. Die Metallprobe wird in einem Graphittiegel im Hochvakuum erhitzt, wobei die Gase ausgetrieben werden. Die empfindlichsten nach diesem Prinzip arbeitenden Analysengeräte können noch Gasgehalte bis herab zu etwa 0,1 ppm nachweisen. Versuche, die Empfindlichkeit zu steigern, scheiterten bisher daran, daß ein Teil der Gase in der Apparatur selbst sorbiert oder durch desorbierte Fremdgasschichten überlagert wird.

In einer verbesserten Anordnung wird daher zur Unterdrückung des Restgaspegels und zur Vermeidung störender Adsorptionserscheinungen die gesamte Extraktions- und Analyseneinrichtung in einem Ultra-Hochvakuum-Behälter untergebracht und erst nach einem vorangegangenen Ausheizzyklus in Betrieb genommen. Die Metallproben werden durch Elektronenbeschuß erhitzt. Zur Totaldruckmessung dient ein Bayard-Alpert-Vakuummeter, zur Partialdruckmessung ein elektrisches Massenfilter, dessen Ionenquelle in unmittelbarer Nähe des Probentiegels angeordnet ist. Mit dieser Einrichtung können Restgasgehalte bis herab zu einigen  $10^{-3}$  ppm bei Partialdrücken im Bereich von  $10^{-10}$  Torr nachgewiesen werden.

Das eingebaute Magazin zur Probenaufnahme erlaubt die Analyse von 10 Einzelproben in einer Charge. Die Gasanteile werden dynamisch während der Freigabe aus der Probe bestimmt und analysiert. Aus dem zeitlichen Verlauf der einzelnen Partialdrücke kann die Gaszusammensetzung quantitativ bestimmt und auf die mutmaßlichen Gasquellen geschlossen werden (oberflächennahe Bereiche, eingeschlossene Gasblasen, gleichmäßig gelöste Gase). Mit einem angeschlossenen Oszillographen ist es möglich, auch kurzzeitige Gaserupptionen festzustellen und zu analysieren. Die Untersuchung verschieden vorbehandelter Probenoberflächen zeigt, daß unterhalb 0,1 ppm die Menge der oberflächlich adsorbierten Gase den im Volumen gelösten Gasgehalt weit übersteigen kann.

## Massenspektroskopischer Nachweis von Nichtmetallen in Metallen

H. Hinterberger, Mainz

Es stehen im wesentlichen zwei Verfahren zur Verfügung: Die Heißextraktion mit massenspektroskopischem Nachweis der extrahierten Substanzen und die Festkörpermassenspektroskopie mit Funkenionenquellen.

Der massenspektroskopische Nachweis bei der Heißextraktion führt zu einer wesentlichen Steigerung der Nachweisempfindlichkeit und gestattet, den zeitlichen Ablauf schneller Entgasungsvorgänge im Detail zu verfolgen. Zur quantita-

tiven Bestimmung heiß extrahierter Gase eignet sich aber das Isotopenverdünnungsverfahren besser, das besonders zur Sauerstoff-Bestimmung in Metallen erprobt wurde. Der massenspektroskopische Nachweis der Edelgase ist in der Empfindlichkeit mit radioaktiven Zählmethoden vergleichbar.

Die Festkörpermassenspektroskopie gestattet den Nachweis der meisten Elemente in Mengen von 1 bis  $10^{-3}$  ppm. Sie ist im Prinzip zum Nachweis von Nichtmetallen in Metallen ebenso verwendbar wie zum Nachweis von metallischen Verunreinigungen. Die Nachweisempfindlichkeiten für die einzelnen Elemente hängen von der Beschaffenheit des Spektrums in der Umgebung der zu untersuchenden Linien ab. Allgemein sind bei Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff Verringerungen der Nachweisempfindlichkeit durch einen Störuntergrund von Bruchstück-Ionen aus Verunreinigungen, die nicht aus der Probe stammen, zu erwarten. Außerdem treten bei diesen Elementen verhältnismäßig häufig Störungen durch Überlagerungen mit den Linien mehrfach geladener Ionen aus den Hauptelementen der Probe auf. Bei den Elementen mit höherem Atomgewicht ist die Nachweisempfindlichkeit im Bereich von 1 bis  $10^{-3}$  ppm auch für die Nichtmetalle in der Regel erreichbar. Es treten allerdings noch Fehler um den Faktor 2 bis 3 auf. Zur Zeit kann die Festkörpermassenspektroskopie mit Funkenionenquellen als ein halbquantitatives Analysenverfahren mit sehr hoher Empfindlichkeit angesehen werden, das in einer einzigen Aufnahme einen guten Überblick über alle Verunreinigungen eines Metalls gibt.

## Die Bestimmung von metallischem Nickel und Nickeloxyd in Hüttenprodukten

G. Kraft, Frankfurt/Main

Es wurden vier Verfahren auf ihre Eignung für die chemische Trennung von metallischem Nickel und NiO untersucht: das  $\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ -, das  $\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ -, das  $\text{Cl}_2$ -Gas- und das Ag/CNS-Verfahren.

Die Halogen-Methanol-Mischungen erwiesen sich als unbrauchbar, weil sie nicht nur das metallische Ni lösten, sondern auch das NiO in zwar unterschiedlichem, doch in keinem Falle mehr tolerierbarem Ausmaß angriffen. Das  $\text{Cl}_2$ -Gas-Verfahren versagte, weil dabei weder das Ni noch das NiO in Chloride übergeführt wurden.

Voll befriedigende Resultate wurden mit dem Ag/CNS-Verfahren erzielt, das sich einer mit Na-Aacetat gepufferten Lösung von AgCNS und überschüssigem  $\text{NH}_4\text{CNS}$  bei  $\text{pH} = 5,0$  bedient. Voraussetzung ist dabei aber, daß das Analysengut auf eine Feinheit  $< 0,06 \text{ mm}$  gebracht worden ist. Aus derartigem Material wird das Ni innerhalb 2 Stunden bei  $36^\circ\text{C}$  quantitativ herausgelöst; NiO wird nicht angegriffen. Die so getrennten Komponenten werden nach bekannten Verfahren bestimmt. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt für 50 mg an beiden Phasen etwa  $\pm 2\%$ . Metallisches Fe sowie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  stören nicht.

## Fortschritte bei der Bestimmung des Sauerstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs in Metallen

Th. Kraus, Balzers (Liechtenstein)

Möglichst schnelle Analysen des Gasgemisches aus CO,  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$ , das beim Schmelzen von Metallproben in einem Graphittiegel unter Hochvakuum frei wird, erfordern nahezu verzögerungsfrei anzeigenbare Meßwertgeber, die ohne Trennung der Gaskomponenten spezifische Meßgrößen unmittelbar der Gasphase entnehmen. Dazu eignet sich vor allem die Messung des Totaldruckes in einem gegebenen Volumen in

Verbindung mit den Messungen des Wärmeleitvermögens und der IR-Absorption [1].

Das im Vakuumschmelzofen entstehende Gas wird von einer Hochvakuumpumpe mit hohem Saugvermögen und besonders niedrigem Enddruck abgepumpt und in einem vor-evakuierter Meßraum gesammelt. Der Druck wird ständig aufgezeichnet. Ist aus der Kurve zu erkennen, daß die Probe vollständig entgast ist, so wird der automatische Ablauf der Analyse ausgelöst. Zur Vereinfachung der Auswertung und Erhöhung der Meßgenauigkeit wird zunächst soviel H<sub>2</sub> in den Meßraum eingelassen, bis darin ein vorgegebener Totaldruck herrscht. Da durch die vorangegangene Druckmessung die Gesamtmenge H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> + CO bereits festgestellt wurde, ermittelt man nun über das Wärmeleitvermögen die Teilmengen N<sub>2</sub> + CO und über die IR-Absorption die CO-Menge und erhält aus den Differenzen die H<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>-Mengen. Die Genauigkeit der H<sub>2</sub>-Bestimmung läßt sich noch weiter erhöhen, wenn man auf eine genaue N<sub>2</sub>-Bestimmung verzichtet und zum Auffüllen des Meßraumes an Stelle von Wasserstoff Stickstoff verwendet. Dann geht die H<sub>2</sub>-Menge allein aus der Wärmeleitmessung hervor.

Untersuchungen von *A. Gerhardt* zeigen, daß die Meßfehler bei den geschilderten Methoden für die drei Gase annähernd linear mit der Gasmenge zunehmen. Hierbei betragen die unteren Erfassungsgrenzen für CO ≈ 0,4 Nmm<sup>3</sup>, für N<sub>2</sub> ≈ 1,3 Nmm<sup>3</sup> und für H<sub>2</sub> ≈ 0,5 Nmm<sup>3</sup>. Bei 1 Ncm<sup>3</sup> Gas erreichen die relativen mittleren Fehler der Einzelmessung für CO ≈ ± 0,6 %, für N<sub>2</sub> ≈ ± 0,2 % und für H<sub>2</sub> ≈ ± 0,25 %. Diese Methode ermöglicht also nicht nur sehr rasche, sondern auch sehr genaue Messungen.

#### Radioaktive Nuklide zur Untersuchung physikalisch-chemischer Vorgänge in Graphitelektroden bei der Anregung mit dem Lichtbogen

*H. Nickel*, Jülich

Beim Abbrand borhaltiger Graphitelektroden im Lichtbogen wird stets unabhängig vom Arbeitsgas und der jeweiligen Borverbindung in den anodisch geschalteten Preßlingen Borcarbid gebildet. Das Verdampfungsverhalten, die Materialverluste infolge fraktionierter Verdampfung und Diffusion sowie die Substanzverteilung in den Preßanoden nach dem Abbrand wurden studiert. In Ermangelung eines geeigneten radioaktiven Borisotops wurden die Versuche mit Hilfe des Fe-59-Nuklids als Tracer durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, daß das Bor während der Anregung in Richtung Anodenbrennfläche, also in die heiße Zone transportiert wird. Weitere Versuche mit <sup>59</sup>Fe-dotierten Graphitanoden galten dem Einfluß verschiedener Parameter (z. B. Form der Gegenelektroden, Dynamik des Arbeitsgases) auf das Verdampfungsverhalten von Eisen. Dabei ergab sich, daß beträchtliche Mengen des anodisch verdampften Eisens auf der Gegenelektrode niedergeschlagen werden und teilweise durch kathodische Verdampfung erneut in die Anregungszone gelangen.

#### Sauerstoffbestimmung in Urancarbiden durch Heißextraktion

*H. Nickel* und *J. Rottmann*, Jülich

Kernbrennstoffe auf Urancarbid-Grundlage sind für Hochtemperaturreaktoren besonders interessant. Die Verwendbarkeit dieser keramischen Materialien als Kernbrennstoffe hängt u. a. von ihrem Sauerstoffgehalt ab, da z. B. ihre Ver-

[1] Diese drei Meßgrößen werden beim Analysengerät „Exhalograph“ (Balzers AG) erfaßt.

träglichkeit mit dem Hüllmaterial und ihre Phasendiagramme empfindlich durch dieses Element beeinflußt werden. Es wurden vergleichbare Versuche über die Sauerstoff-Bestimmung in Urancarbiden nach der Heißextraktionsmethode sowohl unter Vakuum als auch mit dem Trägergasverfahren durchgeführt. Dabei zeigte es sich, daß hier die Vakuumextraktion der Trägermethode überlegen ist. Von den untersuchten Badmetallen Eisen, Kobalt und Nickel lieferte das Kobalt bei 1900 bis 2000 °C die besten Ergebnisse. Das Analysengut wurde in Stückchen in die Bäder gegeben; Pulver waren der Graphitausscheidungen in den Bädern wegen ungünstig. Thermodynamische Abschätzungen über den Sauerstoffabbau im Analysenmaterial stimmten mit den Ergebnissen der Experimente überein.

#### Strukturen und chemische Eigenschaften von Nitriden in ternären Eisenlegierungen

*K.-H. Sauer*, Düsseldorf

Für die Bestimmung des Stickstoffs nach dem Säurelösungsverfahren ist es wichtig zu wissen, welche Verbindungen des Stickstoffs in Stählen auftreten und wie sie mit nicht oxydierenden Säuren reagieren. Dazu wurden zunächst reine binäre Legierungen des Eisens hergestellt und zwischen 1000 und 1200 °C im Ammoniakstrom geäugt. Bei diesen Temperaturen zerfällt das Ammoniak weitgehend in die Elemente; der Stickstoff diffundiert schnell in die Legierung hinein. Aus den nitrierten Schichten wurden nun die entstandenen Nitride durch elektrolytische Isolierung freigelegt und ihre Strukturen und chemischen Eigenschaften untersucht. Die reinen Nitride des Chroms, Aluminiums, Titans, Vanadiums, Zirkoniums, Niobs, Tantals und Bors – eine Ausnahme bilden die Siliciumnitride – gehen durch Säurebehandlung oder durch Aufschluß mit Schwefelsäure und Bisulfat in Lösung und bilden dabei quantitativ Ammoniumsalze. Das Brom-Ester-Verfahren ermöglicht es, zwischen dem im Grundgefüge gelösten oder als Eisennitrid ausgeschiedenen Stickstoff und dem an die Legierungselemente gebundenen Stickstoff zu unterscheiden.

#### Bestimmung von Spurenverunreinigungen in hochreinem Germanium(IV)-chlorid und Germanium(IV)-oxyd

*E. Wunderlich* (Vortr.) und *E. Göhring*, Goslar

Es ist bisher üblich, Germanium aus seinen Verbindungen durch Abdampfen mit Salzsäure in Gegenwart von Salpetersäure als GeCl<sub>4</sub> zu verflüchtigen und die Verunreinigungen im Rückstand zu bestimmen, wobei für jedes Spurenelement getrennte Einwaagen benutzt werden. Die Verunreinigungskonzentrationen liegen im allgemeinen unter 0,5 ppm. Hier interessieren besonders As, Fe, Cu und Ni. Ihre Bestimmung in einer Einwaage bei weitgehender Wiedergewinnung des Germaniums aus dem Analysenmaterial ist auf folgendem Wege möglich: 50 ml GeCl<sub>4</sub> werden mit 10 ml bromhaltiger (1 + 1) HCl geschüttelt. As, Fe, Cu, Ni befinden sich quantitativ in der salzauren Phase.

50 g GeO<sub>2</sub> schließt man mit reinster Salzsäure in Gegenwart von Salpetersäure in einer geschlossenen Apparatur auf. GeCl<sub>4</sub> wird abdestilliert und die verbleibende germaniumarme Lösung eingedampft. Trennungen: Extraktion des As aus bromhaltiger Salzsäure (1,19) mit Benzol, Extraktion des Fe aus 6 bis 7 N HCl mit Methylisobutylketon, Extraktion des Cu aus 0,5 N HCl mit Dithizon in CCl<sub>4</sub>. Nickel verbleibt in der Restlösung. 0,05–0,1 ppm der genannten Verunreinigungen sind noch bestimmbar. Das Germanium aus GeCl<sub>4</sub> wird zu 98 %, aus GeO<sub>2</sub> zu ≈ 90 % wiedergewonnen. [VB 867]