

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

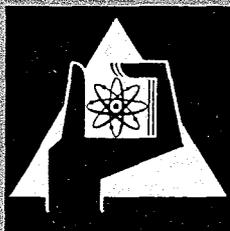
November 1966

KFK 501

Institut für Material- und Festkörperforschung

Stickstoff- und Sauerstoffbestimmungen in Uranmononitrid

W. Hein, H. Schneider, H. Schumann



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt.

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor.

Gesellschaft für Kernforschung m. b. H.

Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE

November 1966

KFK 501

Institut für Material- und Festkörperforschung

Stickstoff- und Sauerstoffbestimmungen in Uranmononitrid

Wolfgang Hein  
Helga Schneider  
Hannelore Schumann

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



## Einleitung

Wegen seiner guten Wärmeleitfähigkeit und seiner höheren Uran-dichte gegenüber  $UO_2$  bestehen für UN gute Aussichten, in Zukunft als Reaktorbrennstoff in Betracht gezogen zu werden. Da die physikalischen und chemischen Eigenschaften des UN vom Stickstoffgehalt und damit von ggf. anwesenden weiteren Phasen abhängig sind, ist es wünschenswert, ein der stöchiometrischen Zusammensetzung möglichst nahe kommendes Produkt herzustellen. Um dies überprüfen zu können, sind genaue und zuverlässige Analysenmethoden für die Bestimmung des Stickstoffs und des Sauerstoffes erforderlich.

Zur Stickstoffbestimmung werden üblicherweise drei Methoden herangezogen: die naßchemische nach Kjeldahl, das Dumas-Verfahren und die Heißextraktion. Beim naßchemischen Verfahren kommt es darauf an, das Probenmaterial vollständig und ohne Verlust an Stickstoff in Lösung zu bringen; eine Forderung, die gerade bei Urannitrid nicht leicht zu erfüllen ist. In nicht oxydierenden Säuregemischen ist Urannitrid nämlich nicht immer vollständig löslich, und in Gegenwart von Oxydationsmitteln treten oft Stickstoffverluste auf.

Lathous, Huber, Chase<sup>1)</sup> haben die verschiedensten Lösungsgemische z.T. in Gegenwart von  $H_2O_2$  und in Gegenwart von Kupferselenat erprobt. In Gegenwart von  $H_2O_2$  lagen die Stickstoffwerte in der Regel zu niedrig, mit anderen Mischungen konnte das Material garnicht in Lösung gebracht werden. Mit HCl 1+1, in Gegenwart von Kieselfluorwasserstoffsäure und Kupferselenat wurde eine vollständige Lösung der Proben erzielt.

Dabei traten auch keine Stickstoffverluste auf, wie eine Überprüfung mit verschiedenen Urannitriden ergab.

Crowther und Johnson <sup>2)</sup> berichten, daß zum Lösen von Urannitrid HCl 1+1 unter Zusatz von Perchlorsäure verwendet wurde. Es wird aber besonders darauf hingewiesen, daß zur Vermeidung von Stickstoffverlusten ein Nebeln länger als 5 Min. zu vermeiden ist.

Auch Anderson und Langford <sup>3)</sup> befaßten sich mit der N<sub>2</sub>-Bestimmung von UN, UN<sub>2</sub> und U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> in geschmolzenem UO<sub>2</sub>; auch sie erprobten verschiedene Lösungsgemische. Die vom Battelle Institut empfohlene Methode brachte bei diesem Versuch ebenfalls die besten Ergebnisse.

Milner und Mitarbeiter <sup>4) 5)</sup> haben zur Stickstoffbestimmung sowohl die Dumas-Methode angewandt, als auch bei der naßchemischen Methode nach Kjeldahl die Proben in HCl-HF gelöst. Für UN brachten die nach diesen beiden Methoden ermittelten Werte eine gute Übereinstimmung, bei höheren Nitriden lagen jedoch die naßchemisch ermittelten Werte zu niedrig.

Takahashi, Yasou <sup>6)</sup> führten eine vergleichende Untersuchung zwischen der Kjeldahl- und der Dumas-Methode durch. Bei der Kjeldahl-Methode wurde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>, SeOCl<sub>2</sub>, oder SeO<sub>2</sub> zum Lösen verwendet. Für U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> ergaben sich nach beiden Methoden übereinstimmende Werte. Für UN jedoch lagen die nach dem Kjeldahl-Verfahren ermittelten Werte um ca. 5% unter den nach der Dumas-Methode gefundenen.

Ein weiteres Verfahren, das zur Bestimmung der Gase vor allem in Metallen angewandt wird, ist die Heißeextraktionsanalyse.

Sie findet als Vakuum- bzw. Trägergas-Verfahren häufig bei Stahl- und Eisenlegierungen Anwendung. Diese Methode lieferte bisher jedoch keine einwandfreien Ergebnisse für die Stickstoffbestimmung in Urannitriden. Griffith, Albrecht und Mallett <sup>7)</sup>, die den Stickstoffgehalt in metallischem Uran untersuchen, fanden gegenüber dem Kjeldahl Verfahren viel zu geringe Werte. Die Minderbefunde werden auf drei Ursachen zurückgeführt:

- 1) Die Nitride werden nicht restlos zersetzt.
- 2) Eine Getterung des entstehenden Stickstoffs findet in kälteren Teilen der Apparatur statt.
- 3) Analysenfehler.

Wie Booth, Bryant und Parker <sup>8)</sup> beweisen konnten, spielen die Punkte 2 und 3 keine Rolle. Daraus läßt sich schließen, daß die bisher angewandten Temperaturen zur Zersetzung der Nitride nicht ausreichen.

Anderson und Langford <sup>3)</sup>, die UN in  $UO_2$  bestimmten, gelangten mit der Vakuumheißeextraktion ebenfalls zu unbefriedigenden Ergebnissen. Sie nehmen an, daß zur Zersetzung von UN eine Temperatur von  $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$  erforderlich ist.

Mosen, Kelley und Mitchell <sup>9)</sup> entwickelten eine Trägergasapparatur, in der Temperaturen bis  $3.100\text{ }^{\circ}\text{C}$  erzielt werden können. An Hand von Analysen, bei denen unter anderem Stickstoff in  $UC_2$  und Stahl - allerdings in geringen Mengen - bestimmt wurden, läßt sich schließen, daß zumindest in den vorliegenden Fällen die Bedingungen zur vollständigen Zersetzung der Nitride erreicht wurden.

Ziel unserer Arbeit war es, eine einwandfreie Analysenmethode für UN zu entwickeln, sowie einen Vergleich zwischen naßchemischen Methoden und einem bei uns modifizierten Vakuumheißextraktionsverfahren zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes in verschiedenen UN-Proben durchzuführen. Der Sauerstoffgehalt der Proben, sollte ebenfalls erfaßt werden.

### Naßchemisches Verfahren

Da offenbar nur das von BMI <sup>1)</sup> empfohlene Verfahren, daß als Oxydationsmittel Kupferselenat verwendet, zufriedenstellende Werte liefern soll, haben wir das dort empfohlene Säuregemisch zum Lösen der von uns untersuchten UN-Proben verwendet. In einer zweiten Versuchsreihe lösten wir die UN-Proben in einem nichtoxydierenden Säuregemisch aus HCl 1+1 und  $H_2SiF_6$ , um einerseits zu überprüfen, ob tatsächlich durch das Kupferselenat keine Stickstoffverluste entstehen und andererseits um festzustellen, wie UN sich beim Lösen einem nichtoxydierenden Säuregemisch gegenüber verhält.

### Durchführung der Versuche

Methode A (vom BMI empfohlenes Säuregemisch)

100 mg UN werden mit 25 ml HCl 1+1 und 1 ml  $H_2SiF_6$  versetzt, zum Sieden erhitzt und 30 Minuten am Sieden gehalten. Anschließend werden 200 mg  $CuSeO_4$  zugesetzt und die Proben bis zum vollständigen Inlösunggehen in der Wärme stehen gelassen. Nach dem Abkühlen wird die Lösung in den Destillationskolben einer Kjeldahl-Apparatur gebracht und nach Zusammenbau der Apparatur mit einer frisch bereiteten, abgekühlten Lösung von 25 g NaOH p.a. versetzt.

Anschließend wird mittels Wasserdampfdestillation der Ammoniak in die Vorlage destilliert. Als Vorlage dienen 25 ml n/20  $H_2SO_4$ . Nach 1/2 stündiger Destillation wird die Vorlage unter Verwendung des Mischindikators 5 der Firma Merck mit n/20 NaOH zurücktitriert und so der Stickstoffgehalt ermittelt. (1 ml n/20  $H_2SO_4$  entspricht 0,7004 mg N)

#### Methode B:

100 mg Urannitrid werden mit 25 ml HCl 1+1 versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von 1 ml  $H_2SiF_6$  setzt man das Erhitzen bis zum vollständigen Lösen fort. Der Verlauf der weiteren Bestimmung erfolgt wie unter Methode A beschrieben.

Der Blindwert der Reagenzien ist nach beiden Methoden zu bestimmen und zu berücksichtigen.

#### Diskussion der Ergebnisse:

Ein Vergleich der nach den beiden Methoden erhaltenen Werte, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind, zeigt, daß bei einigen UN-Proben eine sehr gute Übereinstimmung erreicht worden ist. Bei der Mehrzahl der untersuchten Proben liegen jedoch die Werte, die nach Methode A ermittelt wurden, deutlich niedriger, als die nach Methode B gefundenen.

Betrachtet man die Standardabweichungen der beiden Methoden, wie sie in Tabelle 2 wiedergegeben sind, so zeigen beide sehr günstige relative Fehler.

Dabei muß aber darauf hingewiesen werden, daß der nach Methode A gefundene Mittelwert um ca. 5 % unter dem nach der Methode B bestimmten Mittelwert liegt.

Interessant ist außerdem das Ergebnis der Probe A 8. Wie aus der Tabelle 1 zu ersehen ist, konnten nach Methode A keine übereinstimmenden Werte erzielt werden. Eine Inhomogenität des betreffenden Materials liegt jedoch offensichtlich nicht vor, da nach Methode B durchaus im Rahmen der Fehlergrenze übereinstimmende Werte für dieses Material gefunden werden konnten. Eine Erklärung hierfür kann vom Analysenverfahren her nicht gegeben werden; evtl. ist ein von der Herstellung bedingter Unterschied im Aufbau der einzelnen UN-Proben dafür maßgebend. Auf die gleiche Ursache läßt sich vielleicht der Umstand zurückführen, daß von den 16 untersuchten UN-Proben nach Methode B 14 vollständig in Lösung gingen, bei einer Probe ein geringfügiger, unlöslicher Rückstand blieb und eine Probe nicht in Lösung gebracht werden konnte.

Es kann somit gesagt werden, daß offensichtlich Methode B die richtigen Ergebnisse liefert, da bei verschiedenen UN-Proben auch die Anwesenheit von Kupferselenat im Lösungsgemisch Stickstoffverluste zur Folge hat. Demgegenüber besitzt Methode B jedoch den Nachteil, daß mit dem hier verwendeten nichtoxydierenden Säuregemisch nicht alle UN-Proben vollständig in Lösung gebracht werden können.

Tabelle 1

Vergleich der an verschiedenen UN-Proben nach Methode A und B  
erhaltenen Stickstoffwerte

---

Probe	Methode A	Methode B
	%N <sub>2</sub>	%N <sub>2</sub>
A 3	5,38	5,45
A 4	5,39	5,39
A 5	5,52	5,55
A 6	5,62	5,55
A 7	5,31	5,43
A 8	5,3 x)	5,51
A 9	5,06	5,49
A 10	5,33	5,40
A 11	5,21	5,47
A 12	5,28	5,50
A 13	5,38	5,57
A 14	5,32	5,47
A 16	5,28	nicht gelöst
A 17	5,36	5,41 geringer Rückst.
A 18	5,23	5,51
A 19	5,3	5,48

Bei den in der Tabelle angegebenen Werten handelt es sich in der Regel um Mittelwerte aus 3 bis 4 Einzelbestimmungen.

x) Mittelwert aus folgenden starkschwankenden Werten:

5,41, 5,21, 4,87, 4,88, 5,41, 5,58, 5,57, 5,36, 5,38, 5,50, 5,20,  
5,17

Tabelle 2

Bestimmung der Standardabweichung für Methode A und B

Methode A	Probe A 12	Methode B	Probe A 19
5,28 % N <sub>2</sub>		% N <sub>2</sub>	
5,26 % "		5,51	
5,25		5,48	
5,31		5,50	
5,28		5,45	
5,29		5,47	
5,26		5,52	
5,32		5,46	
5,29		5,45	
5,25		5,50	
<u>5,28</u>		<u>5,49</u>	
Mittelw. 5,28		5,48	
Standard <sup>+</sup> -0,02 abw.		0,025	
rel. " 0,4 %		0,45 %	

Aus Materialgründen konnte die Bestimmung der Standardabweichungen nicht an der gleichen Probe durchgeführt werden.

## Heiextraktionsanalyse.

### Die Apparatur:

Bei der bei uns angewandten Heiextraktionsanalyse handelt es sich um ein Hochvakuumverfahren. Zur Bestimmung der Gase in Metallen, für die dieses Gerät entwickelt wurde, wird in einen mittels Widerstandsheizung oder - wie bei uns - induktiv erhitzten Tiegel eine Probe eingeworfen und aufgeschmolzen. Dabei treten Wasserstoff und Stickstoff in elementarer Form aus, während der meist in Oxydform vorliegende Sauerstoff als Kohlenmonoxyd entweicht.

Der Ofenraum steht bei diesem Vorgang unter Hochvakuum von ca.  $5 \times 10^{-6}$  Torr. Die entstehenden Gase werden über eine Hg-Diffusionspumpe abgesaugt und einer Sammelpumpe zugeführt. Nach Beendigung der Extraktion gelangt das Gas in den Analysator. Bei neueren Geräten verwendet man im allgemeinen Gaschromatographen unterschiedlicher Bauart und Empfindlichkeit. Für sehr geringe Gasmengen, was den Einsatz kleiner Proben gestattet, wird beispielsweise ein Gaschromatograph mit Ionisationsdetektor eingesetzt. Normalerweise schmilzt man jedoch größere Proben auf. Hierbei verwendet man, wie auch bei unserem Gerät, häufig den Janak-Gaschromatographen mit  $\text{CO}_2$  als Trägergas und direkter volumetrischer Messung, was eine Eichung überflüssig macht, oder man arbeitet mit einem Gaschromatographen mit Wrmeleitfhigkeitsmezelle, die die unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit der Gase zur quantitativen Analyse ausnutzt.

Für die vorliegenden Untersuchungen war das vorhandene konventionelle Gerät nicht zu verwenden. Wie bereits erwähnt, sind zur Zersetzung der Nitride sehr hohe Temperaturen erforderlich. Diese Schwierigkeit versucht man im allgemeinen durch Anwendung verschiedener Schmelzbäder zu umgehen; d.h. die Proben werden in einen Sumpf eines geschmolzenen Metalles wie Eisen, Nickel, Kobalt oder deren Gemische bzw. Platin eingeworfen. Unsere ersten Versuche basierten ebenfalls auf dieser Methode. Dabei verwandten wir Platin als Badmetall. Vor den Untersuchungen an Urannitriden wurde durch Analoganalysen an verschiedenen Nitriden die Methodik überprüft. Dabei ergab sich, daß die Stickstoffbestimmung bei den Nitriden von Titan, Niob, Zirkon, Tantal und Chrom mit zufriedenstellender Genauigkeit durchzuführen ist.

Ein vollkommen anderes Bild erhält man aber, wenn unter gleichen Bedingungen Urannitrid auf seinen Stickstoffgehalt analysiert wird, wie Tabelle 3 zeigt.

Tabelle 3

Stickstoffgehalte von Urannitridproben unterschiedlicher Herstellung nach dem Kjeldahl- und Heiextraktionsverfahren.

Probe	Kjeldahl	Heißextraktion	
		1900°C	2000°C
1	5,14 %	4,36 %	3,73 %
2	5,99 %	3,14 %	3,17 %
3	5,20 %	3,86 %	3,83 %
4	5,21 %		4,58 %

Die mit der Heißextraktion gefundenen Stickstoffwerte liegen weit unter den nach der Kjeldahl-Methode ermittelten und befriedigen nicht. Hinzu kommt, daß die einzelnen Werte um 10 bis 20 % um ihren Mittelwert streuen.

Das bedeutet, daß quantitative Analysen mit der uns zur Verfügung stehenden Apparatur nicht möglich sind. Getterung und Analysenfehler wie Griffith, Albrecht und Mallett <sup>7)</sup> vermuten, können derartig große Differenzen nicht erklären. Es bleibt demnach nur die Möglichkeit, daß die Nitride nicht zersetzt werden, d.h., daß die Schmelztemperaturen nicht ausreichen. Um wesentlich höhere Temperaturen zu erzielen, konstruierten wir unseren Hochfrequenzofen um. (Abb. 1.) Der in einem wassergekühlten Quarzrohr freistehende Graphittiegel strahlt beim Erhitzen zuviel Energie ab. Um die Strahlungsverluste zu verringern, griffen wir auf ein Ofensystem zurück, das unter anderem schon bei der amerikanischen NRC-Apparatur <sup>10)</sup> verwandt wurde und änderten es für unsere Verhältnisse ab.

Um dem Ofenrohr einen größeren Durchmesser geben zu können, ließen wir den Khlwassermantel fort. In das Rohr wird ein Quarztiegel gestellt, in dessen Mitte sich der Graphittiegel befindet. Der Zwischenraum ist mit lockerem Graphitpulver gefllt. Dieses Graphitpulver zeigt verschiedene Wirkungen:

1. Da es locker liegt und keinen geschlossenen elektrischen Leiterkreis bildet, tritt keine Induktion ein. Ein Aufglühen und damit Reaktion mit der Quarzwand wird so vermieden.

2. Das äußere Quarzrohr wird nur warm, da die Licht- und Wärmestrahlung nicht durchtritt. Die Wasserkühlung kann somit entfallen.
3. Die Strahlung des erhitzten Tiegels wird durch das Graphitpulver zum großen Teil reflektiert, was eine wesentliche Temperatursteigerung im Tiegel zur Folge hat.

Die auf diese Weise erzielte Temperaturerhöhung ist beträchtlich. Bei unserem Generator kann man nicht mehr im Dauerbetrieb fahren, da die erzielten Temperaturen zu hoch werden. Auch bei "Impuls-Betrieb", d.h., Aufheizzeiten von 1-2 Minuten, gelingt es ohne Schwierigkeiten, Urannitride aufzuschmelzen. Die auftretenden Temperaturen sind allerdings nicht meßbar, da auch Graphit in beträchtlicher Menge abdampft, was ein sofortiges Beschlagen der Wandungen und des Beobachtungsfensters zur Folge hat. Wir glauben aber, daß Temperaturen von  $3.000^{\circ}\text{C}$  zu erreichen sind, wenngleich diese Temperaturen auch kaum beim UN angewandt werden müssen.

#### Vakuumanalyse der Urannitride.

Mit dem modifizierten Gerät wurden unsere weiteren Urannitrid-Untersuchungen durchgeführt. Wegen der entstehenden großen Gasvolumina kann man praktisch nur mit dem Janak-Gaschromatographen arbeiten, mit dem selbst 2 ml und mehr Gas noch gut bestimmt werden können. Trotzdem muß man auf geringe Einwaagen von 30-50 mg UN zurückgehen, um noch verarbeitbare Gasmengen freizusetzen.

Die pulverförmigen Proben werden in Platinfolie eingewickelt und in die Apparatur eingelegt; auf ein besonderes Platinbad im Tiegel wird hingegen verzichtet. Trotz der großen Menge an Graphit ist der Leerwert der Apparatur bemerkenswert gering. Nach Erreichen des Arbeitsdruckes von  $5 \times 10^{-6}$  Torr und einem entsprechend kleinen Blindwert beim Ausheizen des Tiegels wird die Probe in den kalten, d.h., nicht glühenden Tiegel eingeworfen. Die Hochfrequenz wird nur impulsweise eingeschaltet und der im Innern des Ofens herrschende Druck beobachtet. Dieser darf den Bereich von  $10^{-3}$  Torr nicht überschreiten, was sich aber leicht mit einiger Übung erreichen läßt. Im anderen Falle kann durch die großen freiwerdenden Gas-mengen Probegut aus dem Tiegel herausgeschleudert werden. Dies ist jedoch gut zu beobachten und kaum zu übersehen; in einem solchen Falle wird die Analyse verworfen.

Ist die Hauptreaktion beendet, läßt man die Hochfrequenzinduktionsspule einige Zeit eingeschaltet, bis die Arbeitstemperatur erreicht ist, was in etwa durch Augenschein - ca. 3 Minuten - zu bestimmen ist. Nach Abschalten der Hochfrequenz läßt man abkühlen, bis der Tiegel nicht mehr glüht. In dieser Zeit wird das Gas gesammelt. Nach 15 Minuten führt man dieses der Analyse zu, und heizt den Ofen erneut 2 Minuten ununterbrochen auf. Nach erneutem Abkühlen von 15 Minuten wiederholt man den Vorgang noch ein bis zweimal, bis der Leerwert der Apparatur wieder erreicht ist. Die jeweils abgepumpten Gasmengen werden einzeln analysiert und die Einzelwerte addiert.

Nach Erreichen des Leerwertes kann eine neue Probe in den Tiegel eingeworfen und wie beschrieben analysiert werden.

Tabelle 4

Bestimmung der Standardabweichung der Stickstoff- und Sauerstoffbestimmung in Urannitrid.

---

Einwaage	% Stickstoff	% Sauerstoff
50,4	5,48	0,12
37,3	5,43	0,11
32,6	5,48	0,13
43,2	5,55	0,10
35,4	5,52	0,11
32,2	5,51	0,11
49,4	5,52	0,10
34,2	5,58	0,13
43,4	5,60	0,12
31,5	<u>5,54</u>	<u>0,12</u>
Mittelwert	5,52	0,115
max. Abweichung	± 0,09	0,015
rel. max. Abweichung	1,6 %	13 %
Standardabweichung	± 0,05	0,01
rel. Standardabweichung	0,9 %	9 %

Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, tritt bei der Stickstoffbestimmung nur eine Standardabweichung von 0,9 % rel. auf. Dieses Ergebnis erscheint uns erstaunlich gut.

Die eingesetzte Probenmenge ist mit 30 bis 50 mg relativ klein, wodurch sich u.a. mögliche Inhomogenitäten des Probegutes sowie eventuelle Schwankungen im Gasgehalt der Platinfolie stärker auswirken. Zudem wird für die Bestimmung des Gasgehaltes einer Einwaage die Gasanalyse drei bis viermal durchgeführt, wobei ein möglicher Fehler bzw. eine Änderung des Leerwertes wiederholt eingeht.

Das Hochvakuumheißextraktionsverfahren besitzt zudem den Vorteil, daß auch die Gase Wasserstoff und Sauerstoff gleichzeitig mitbestimmt werden. Bei den vorliegenden Urannitridproben bewegt sich der Wasserstoffgehalt im allgemeinen um 10 ppm, d.h., bei der kleinen Einwaage an der unteren Nachweisgrenze des Janak-Gaschromatographen. Sauerstoff hingegen liegt im Bereich von Zehntelprozent vor. Aus Tabelle 4 ist ebenfalls zu entnehmen, daß auch diese Werte gut konstant sind, wie die max. Abweichung vom Mittelwert zeigt. Die hohe relative Standardabweichung kommt dadurch zustande, daß die absoluten Werte verhältnismäßig klein sind.

Vergleich der Ergebnisse des naßchemischen Verfahrens mit denen der Vakuumheißextraktionsanalyse.

Die nach dem naßchemischen und dem Vakuumheißextraktionsverfahren für verschiedene UN-Proben bestimmten Mittelwerte sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

Probe	naßchemisches Verfahren	Vakuumheißextraktion	
	% N <sub>2</sub>	% N <sub>2</sub>	% O <sub>2</sub>
A 3	5,45	5,41	0,09
A 4	5,39	5,43	0,11
A 5	5,55	5,55	0,05
A 6	5,55	5,57	0,05
A 7	5,43	5,41	0,10
A 8	5,51	5,48	0,05
A 9	5,49	5,54	0,07
A 10	5,40	5,38	0,15
A 11	5,47	5,45	0,17
A 12	5,50	5,48	0,14
A 13	5,57	5,55	0,08
A 14	5,47	5,49	0,13
A 18	5,51	5,51	0,13
A 19	5,48	5,52	0,11

Die auftretenden Unterschiede zwischen den Mittelwerten beider Methoden liegen innerhalb der statistischen Fehlergrenzen. Da die angewandten Analysenverfahren auf völlig verschiedenen Grundlagen beruhen, ist anzunehmen, daß die ermittelten Werte mit den wahren Gehalten übereinstimmen, zumindest aber ihnen sehr nahe kommen. Zur Unterstützung und Bestätigung der mit beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse wurden von allen UN-Proben

röntgenographische Feinstrukturaufnahmen angefertigt. Auf den Filmaufnahmen waren nur die Interferenzen des UN-Gitters zu beobachten.

Von diesem Ergebnis her könnten beide Methoden als gleichwertig angesehen werden. Der Vorzug des naßchemischen Verfahrens liegt darin, daß es sich mit einfachen Mitteln und geringem Zeitaufwand durchführen läßt. Es sei aber nochmals darauf hingewiesen, daß in vereinzelten Fällen das U mit dem nichtoxydierenden Säuregemisch nicht in Lösung gebracht werden konnte.

Demgegenüber zeigt die Vakuumheißextraktion den Vorteil, für alle Urannitride anwendbar zu sein; hinzu kommt noch, daß dabei gleichzeitig eine Bestimmung des Sauerstoff anfällt. Allerdings ist der apparative Aufwand beträchtlich; auch der Zeitbedarf für die Bestimmung des Stickstoffs in einer Urannitridprobe ist wesentlich höher als bei der naßchemischen Methode.

#### Zusammenfassung:

Es wurden UN-Proben nach einer naßchemischen Methode (Lösen in HCl mit  $H_2SiF_6$ ) nach Kjeldahl und einem modifizierten Vakuumheißextraktionsverfahren auf ihren Stickstoffgehalt analysiert. Die nach beiden Methoden gefundenen Stickstoff-Werte zeigen eine gute Übereinstimmung, die Standardabweichungen beider Verfahren sind gering. Das BMI-Verfahren (oxydierendes Lösen mit Kupfersele-  
nat) ergibt in manchen Fällen zu geringe Stickstoffwerte.

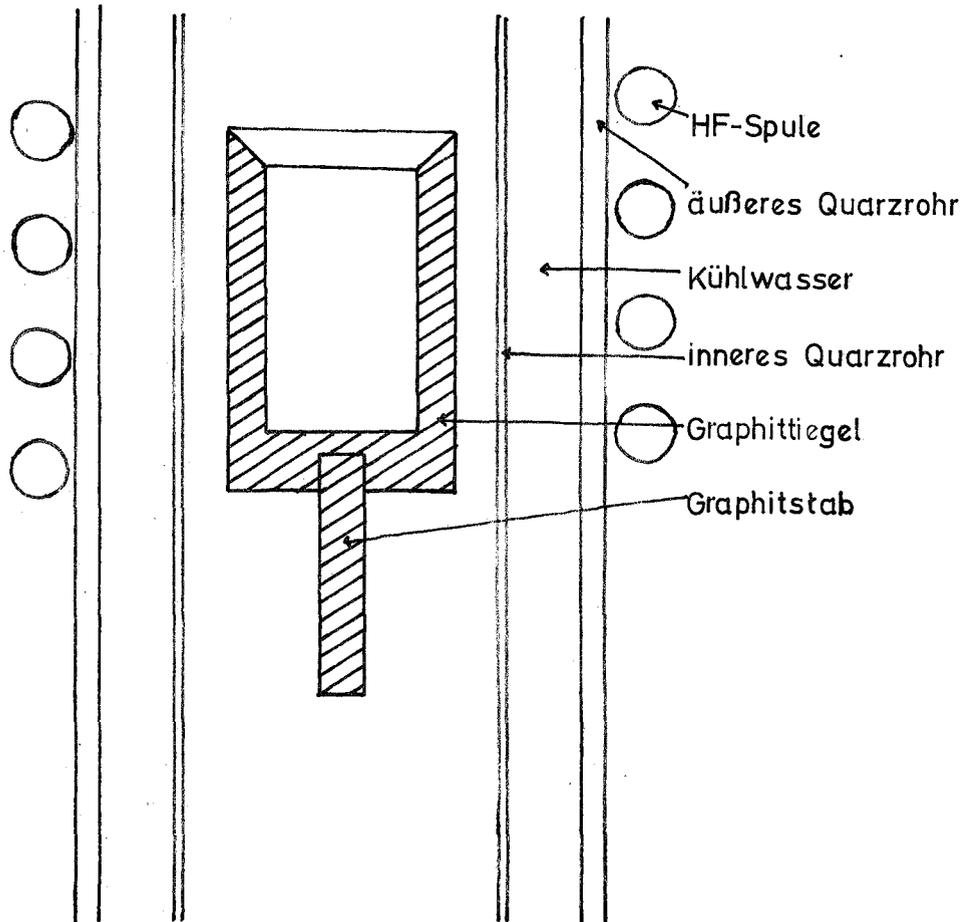
Bei der Heißextraktion werden gleichzeitig die Sauerstoffgehalte mit befriedigender Genauigkeit erhalten.

Wir danken Herrn Dr. H. Wedemeyer für die Herstellung zahlreicher Urannitridproben.

Literaturverzeichnis:

- 1) J. Lathouse, F.E. Huber, Jr u. D.L. Chase, BMI Columbus Ohio, Anal.Chem. 31 1606 (1959)
- 2) A.B. Crowther u. C.R. Johnson IGO, TM/S - 016
- 3) H.J. Anderson u. J.G. Langford Anal.Chem. 35 1093 (1963)
- 4) G.W.C. Milner, D.H. Rowe, E. Foster u. G. Phillips AERE-R-4644
- 5) G.W.C. Milner, G. Jones, D. Crossley u. G. Phillips AERE-R-4713
- 6) Takahashi u. Yasuo NSA 20 7025 (1966)
- 7) C.B. Griffith, W.M. Albrecht, u. M.W. Mallett USAEC BMI-1033 (1955)
- 8) E. Booth, F.J. Bryant u.A. Parker Analyst. 82 50 (1957)
- 9) A.W. Mosen, R.E. Kelley u. H.P. Mitchell Jr., Talanta 13 371 (1966)
- 10) Gasanalysengerät GA01 der Firma Leybold - Hochvakuum-Anlagen Köln-Bayental

### alte Form



### neue Form für hohe Temperaturen

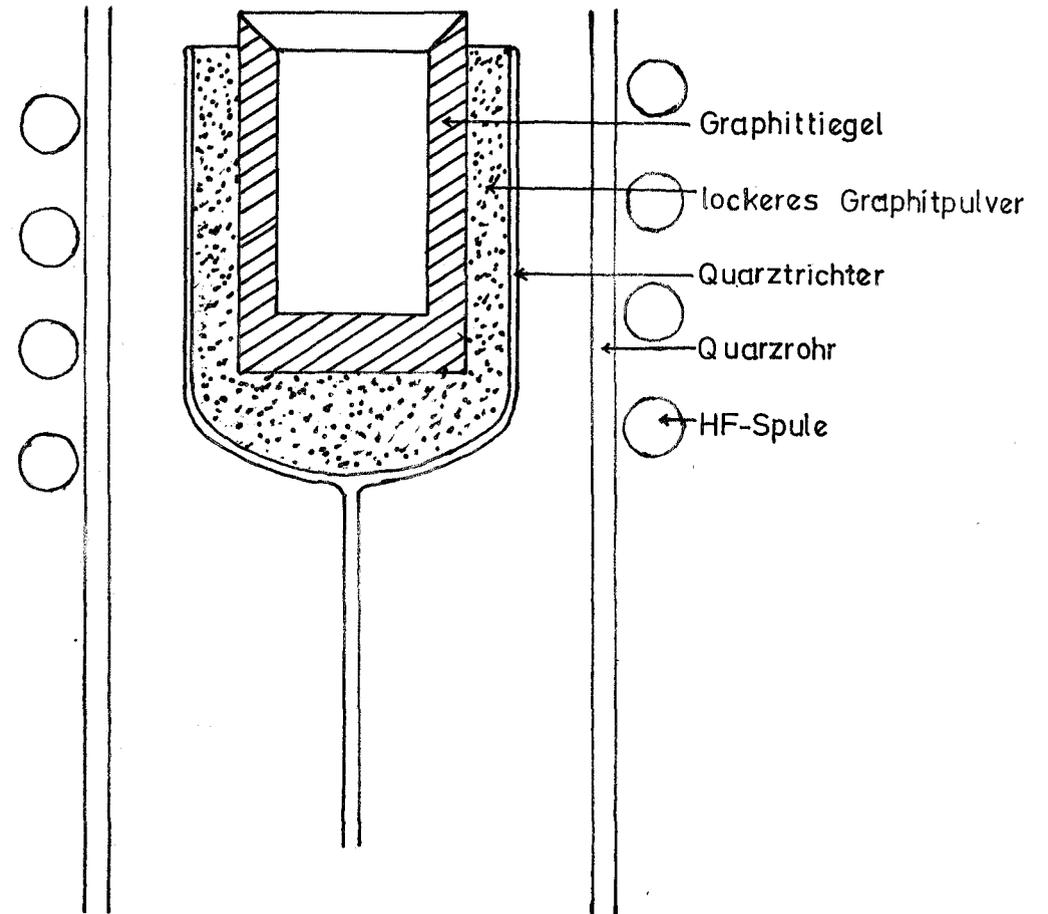


Abb.1: Hochfrequenzofen