

202. Semiquantitative Bestimmung von kleinen Mengen Uran, Kupfer und Eisen in Gesteinen

von A. Weiss, S. Fallab und H. Erlenmeyer.

(13. VI. 52.)

In einer früheren Arbeit wurde über eine Methode zur quantitativen Bestimmung von kleinsten Uranmengen (d. i. 1 γ /g) in Gesteinen berichtet¹). Das nach dem Aufschluss weitgehendst abgetrennte Uran wurde hierbei fluorometrisch oder kolorimetrisch bestimmt. Bei einer weiteren Verfolgung solcher im Zusammenhang mit geochemischen Fragestellungen durchgeführten Untersuchungen erwies es sich als wünschenswert, eine einfachere Methode zur halbquantitativen Bewertung des Urangehaltes in Gesteinen in Gegenwart von Eisen und Kupfer, die in nicht zu hohen Konzentrationen vorhanden sind, zu entwickeln.

Die Erfolge, die die papierchromatographische Arbeitsweise auf dem Gebiete der Trennung und Bestimmung von Metallionen zu verzeichnen hat, legten es nahe, zu versuchen, die angegebene Aufgabe mit einer solchen Methode zu lösen.

In der Literatur liegen Angaben von Arden, Burstall & Linstead²) vor über eine papierchromatographische Bestimmung von Uran, wobei auf schmalen Papierstreifen mit Tetrahydro-pyran absteigend entwickelt und die Breite der mit $K_4Fe(CN)_6$ sichtbar gemachten Streifen gemessen wird. Nach dieser Methode können Uranbestimmungen mit einer Genauigkeit von $\pm 30\%$ durchgeführt werden.

Im folgenden berichten wir über eine Methode, die es gestattet, das Uran und gleichzeitig Cu^{++} und Fe^{+++} durch Auswertung der Grösse der aufsteigend entwickelten und mit $K_4Fe(CN)_6$ sichtbar gemachten ovalen Flecken zu bestimmen.

Die drei Ionen Fe^{+++} , Cu^{++} und UO_2^{++} können in Form von Chloriden vorliegen³). Von besonderem Vorteil ist es, dass bei Urankonzentrationen, die über 0,5% liegen, die beim Aufschluss des Gesteins resultierende Lösung direkt, d. h. ohne Abtrennung von Fremdionen, zur Chromatographie gebracht werden kann. Bei Urankonzentrationen, die kleiner als 0,5% sind, tritt eine Störung der chromatographischen Trennung durch die Erdalkali- und Alkali-Ionen auf, die daher in solchen Fällen in einer Vortrennung entfernt

¹) H. Erlenmeyer, W. Oppliger, K. Stier & M. Blumer, Helv. **33**, 25 (1949).

²) T. v. Arden, F. H. Burstall & R. P. Linstead, Soc. **1949**, Suppl. 311.

³) Bei unseren Versuchen zeigte es sich, dass ebensogut die Sulfate bzw. Nitrate der drei Ionen verwendet werden können.

werden müssen. Aus den mit dieser Arbeitsweise erhaltenen Chromatogrammen sind die in Tab. 1 zusammengestellten Rf-Werte zu entnehmen.

Tabelle 1.

	UO ₂ ^{··}	Fe ^{···}	Cu ^{··}
Rf-Wert . . .	0,72	0,57	0,41 (± 0,03)
Farbe	braun	blau	rotbraun

Eine quantitative Beanspruchung dieser Methode ist möglich, indem man die erhaltenen Flecken mit den Flecken einer Eichreihe vergleicht, die durch Auftragen der drei Metallionen in steigenden, sich um einen Faktor 2 unterscheidenden Mengen — d. i. beim Uran von 5 γ bis 80 γ , beim Cu^{··} und Fe^{···} von 10 γ bis 160 γ — erhalten wird. Die Abhängigkeit der Fleckengrösse von der aufgetragenen Menge ist so ausgeprägt, dass eine Einordnung eines durch eine unbekannte Uranmenge verursachten Fleckens sehr gut möglich ist (Fig. 1).

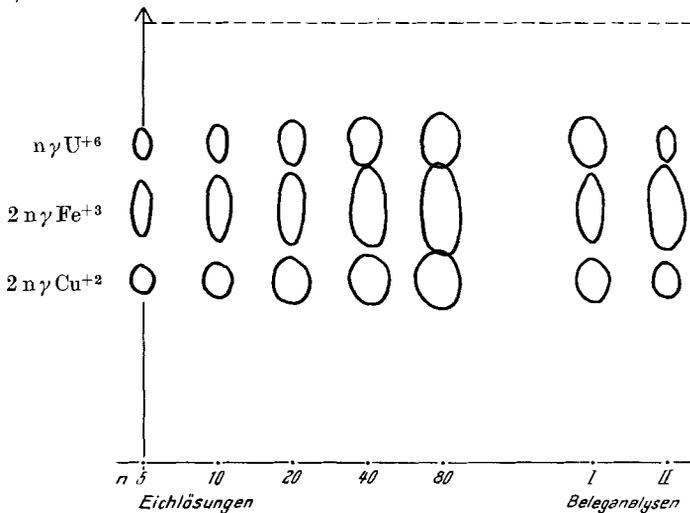


Fig. 1.

Somit können mit dieser Methode Uran, Kupfer und Eisen durch direkten Vergleich des Chromatogramms mit einer gleichzeitig entwickelten Konzentrationsreihe semiquantitativ mit einer Genauigkeit von $\pm 20\%$ bestimmt werden.

Versuchsordnung. Aufsteigende Chromatographie auf *Whatman*-Papier Nr. 1 in Glaskübeln $60 \times 50 \times 30$ cm, die mit eingeschliffener Glasplatte bedeckt sind. Temperatur 18–21°.

Lösungen. Es werden auf einer Linie mit einer Mikropipette nebeneinander aufgetragen und anschliessend mit dem Föhn getrocknet:

1. Von der zu untersuchenden Lösung eine Menge, die einem im Eichbereich liegenden Uragehalt entspricht.

2. Auf 5 Flecken von den für das Eichchromatogramm benötigten Lösungen 0,0005 cm³; 0,001 cm³; 0,002 cm³ usw. bis 0,016 cm³, entsprechend je 5 γ , 10 γ usw. bis 80 γ Uran, und 10 γ , 20 γ usw. bis 160 γ Cu⁺ und Fe⁺⁺⁺.

Entwicklung, 96-proz. Äthanol + 4-n. H₂SO₄ (80:20). Dauer 20 Std.

Nachweis. Nach dem Trocknen mit Heissluft bei 60° wird das Chromatogramm mit 0,5-n. K₄Fe(CN)₆-Lösung besprüht, wobei die UO₂⁺², Cu⁺² und Fe⁺³-Ionen die charakteristischen Farben der entsprechenden [Fe(CN)₆]⁻⁴-Salze ergeben¹⁾.

Beleganalysen. Wir geben im folgenden (Tab. 2) die Resultate von Bestimmungen von UO₂⁺², Cu⁺² und Fe⁺³ in zwei mit bekannten Mengen von UO₂(NO₃)₂·6H₂O, CuSO₄·5H₂O und Fe(NO₃)₃·9H₂O hergestellten Lösungen an (siehe Fig. 1).

Tabelle 2.

	Cu ⁺²	Fe ⁺³	U ⁺⁶
I Ber. . . .	47,6 γ	51,2 γ	55,7 γ
Gef. . . .	40 γ	40 γ	60 γ
II Ber. . . .	17,4 γ	88,9 γ	9,0 γ
Gef. . . .	20 γ	80 γ	7,5 γ

Analyse eines kristallisierten Toubernits und einer Pechblendeprobe²⁾. E g Mineral (siehe Tab. 3) wurden sauer aufgeschlossen, mit 3 Tropfen 30-proz. H₂O₂ versetzt und auf ein Volumen von V cm³ gebracht. Von dieser Lösung wurden mit der Mikropipette a cm³ aufgetragen. Gleichzeitig wurden daneben die oben angeführten Eichreihen auf das Papier gebracht und anschliessend das Chromatogramm entwickelt. Durch direkten Vergleich der Fleckengrössen wurde die Menge m ermittelt und daraus der Uran- bzw. der Kupfergehalt p nach der Formel

$$p = \frac{m}{E} \frac{V}{a} 10^{-4}$$

berechnet. Vergleichsweise wurde der Urangehalt kolorimetrisch nach *Rasin-Streden*³⁾ bestimmt.

Tabelle 3.

	Uran							Kupfer			
	E g	V cm ³	a cm ³	m γ	p %	Ber. %	Col. %	a cm ³	m γ	p %	Ber. %
Toubernit Cu(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ · 10H ₂ O . . .	0,2759	25	0,01	60	54	48,9	46,1	0,01	7,5	6,8	6,5
			0,016	80	45			0,008	5	5,7	
Pechblende . .	0,9847	100	0,01	60	61		54,0				
				0,008	40			51			

Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Prof. P. Huber (Physikalische Anstalt der Universität Basel) für die Unterstützung der Untersuchungen verbindlichst danken.

¹⁾ Infolge Luftoxydation färbt sich das ganze Chromatogramm nach ca. 1 Woche blau.

²⁾ Für die freundliche Überlassung der Mineralien möchten wir auch an dieser Stelle Herrn Dr. P. Galopin (Muséum d'histoire naturelle, Genève) unseren Dank aussprechen.

³⁾ Robert Rasin-Streden, Anal. chim. Acta 4, 94 (1950).

SUMMARY.

A method for the semiquantitative determination of small quantities of uranium, iron, and copper by paper partition chromatography is described. The method is applicable for samples of stone and minerals containing not less than 0.5% uranium.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

203. Zur Kenntnis der Sulfen- und Selenensäuren und ihrer Derivate.

3. Mitteilung¹⁾.

Die Bildung von Selenensäureestern aus Selenbromiden

von **W. Jenny**.

(13. VI. 52.)

Vor kurzer Zeit haben *W. S. Cook & R. A. Donia*²⁾ durch Einwirkung von Silberacetat auf 2,4-Dinitrobenzol-selenbromid in alkoholischer Lösung 2,4-Dinitrobenzol-selenensäureester erhalten. 2,4-Dinitrobenzol-selenenacetat liess sich durch Verkochen mit Alkohol nicht in Selenensäureester verwandeln. Nach *Cook & Donia* scheint die intermediäre Bildung eines Selenenacetats unwahrscheinlich; das Silberacetat soll lediglich als HBr-Akzeptor dienen.

Es konnte dann gezeigt werden, dass durch Verkochen von Anthrachinon-1-selenenacetaten mit Alkoholen sehr leicht Anthrachinon-1-selenensäureester entstehen¹⁾³⁾. Wir stellten uns die Aufgabe, nachzuweisen, dass die Einwirkung von Silberverbindungen auf Selenbromide in alkoholischer Lösung nach der von *Cook & Donia* angenommenen Art vor sich gehen kann. Weder unsere, noch die Arbeiten von *Cook & Donia* geben über diese Frage einen eindeutigen Aufschluss, da bis jetzt nur mit Silbersalzen von Carbonensäuren gearbeitet wurde. Auch bei den von *Cook & Donia* angewandten Silbersalzen der Propion- und Benzoesäure ist prinzipiell die intermediäre Bildung einer Verbindung $R-Se-O-CO-R'$ möglich.

Beim Verkochen von feuchtem Silberoxyd und Anthrachinon-1-selenbromid in Methanol entstand ein in roten Nadeln kristallisierendes Produkt, das sich in jeder Beziehung als identisch mit dem

¹⁾ 2. Mitteilung, *Helv.* **35**, 1429 (1952).

²⁾ *Am. Soc.* **73**, 2275 (1951).

³⁾ *W. Jenny*, *Helv.* **35**, 845 (1952). Die Diskrepanz zwischen dieser und der *Behaghel*'schen Arbeit (*B.* **67**, 105 (1934)) wird kaum mehr endgültig aufgeklärt werden können, da, nach einer freundlichen Mitteilung von Herrn Prof. *O. Behaghel* (Giessen), leider sämtliche Präparate und Aufzeichnungen ein Opfer der Bomben wurden.