

# Beiträge zur Methodik der chemischen Analyse der Uranpechblenden.

(I. Teil)

Von

Eduard Körner und Friedrich Hecht

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Mai 1923).

Ein schwieriges Kapitel der Mineralanalyse ist die Analyse der Uranpechblenden. Eine der größten Schwierigkeiten bedeutet das Überwiegen des Urans in diesen Mineralen. Indessen sind genaue Analysen von größter Wichtigkeit, da bekanntlich aus dem Blei-Uranverhältnis das geologische Alter des Minerals berechnet werden kann, falls es sich um primäre Minerale handelt, von denen angenommen werden kann, daß sie bei ihrer Entstehung kein gewöhnliches Blei (*Plumbum commune*) enthielten. Neuerdings äußerte G. Kirsch<sup>1</sup> die Ansicht, daß ein genetischer Zusammenhang zwischen Uran und Thorium bestehe, wodurch die Frage nach der Zusammensetzung, insbesondere nach dem Thoriumgehalt, solcher Minerale erhöhtes Interesse gewinnt.

Am bekanntesten dürften wohl die klassischen Untersuchungen von W. F. Hillebrand<sup>2</sup> über Uranminerale sein. Von anderen Arbeiten möchten wir noch die Abhandlung über die Bröggerite von E. Gleditsch<sup>3</sup> hervorheben. In jüngster Zeit erschien nun eine bemerkenswerte Arbeit von C. W. Davis<sup>4</sup>, in der eine genaue Analysenmethode für die Uranminerale von Katanga, South Dakota und Utah angegeben wurde. Diese stützte sich zum Teil auf die Untersuchungen von W. F. Hillebrand und E. Gleditsch. Wir entschlossen uns, diese Analysenmethode von Davis einer näheren Überprüfung zu unterziehen. Es war dies eine Aufgabe, welche nicht nur vom Gesichtspunkte der Altersbestimmungen, sondern auch vom rein analytisch-chemischen Standpunkte ohne Rücksicht auf eventuelle Schlußfolgerungen radiochemischer Natur reizvoll erschien<sup>5</sup>. Aus dem Wiener Radiuminstitut erhielten wir Uranerz von Katanga, das allerdings mit dem von

<sup>1</sup> Mitt. Inst. Radiumf. Wien. Nr. 150, 551 (1922).

<sup>2</sup> W. F. Hillebrand, Bull. Geol. Surv. U. S., Nr. 78 (1891).

<sup>3</sup> E. Gleditsch, Archiv for Mathematik og Naturvidenskab, B. 36, Nr. 1 (1919). Oslo.

<sup>4</sup> C. W. Davis, Amer. Journ. Sci. (5), XI, 201—217 (1926).

<sup>5</sup> Diesem Umstande verdanken wir die Anregung zur vorliegenden Arbeit, wofür Herrn Professor Dr. A. Franke, an dessen Institut sie ausgeführt wurde, unser aufrichtiger Dank ausgesprochen sei.

C. W. Davis verwendeten Material nicht identisch war. Als Vorarbeit — hauptsächlich zur Einübung der Analysenmethoden von Uranerzen — sollten Analysen des gleichfalls im Radiuminstitut noch vorhandenen Morogoroerzes dienen, welches von O. Hönigschmid und St. Horowitz<sup>6</sup> für ihre Atomgewichtsbestimmungen des Uranbleis verwendet worden war. Außerdem sollten durch die Analysen des Morogoroerzes die früheren Analysen dieses Erzes<sup>7</sup> kontrolliert werden, insbesondere um die Frage zu prüfen, ob eine wesentliche Verschiedenheit in der Zusammensetzung der einzelnen vorhandenen Kristalle festzustellen sei<sup>8</sup>.

### Analysen des Morogoroerzes<sup>9</sup>.

Das Erz bestand aus Bruchstücken einzelner Kristalle, war schwarz und an der Oberfläche schwach gelb bis braun verwittert. Die einzelnen Kristalle waren von G. Kirsch mit MI bis MVII bezeichnet worden. Sie unterschieden sich äußerlich in keiner Weise voneinander. Im ganzen waren etwa 20 g dieses Materials vorhanden. Wir führten Analysen von MIII und MIV aus.

Das Material wurde in  $\text{HNO}_3$  1 : 4 gelöst, u. zw. wurden für je 0.1 g Einwage 2 cm<sup>3</sup> dieser Salpetersäure angewendet. Die Einwagen lösten sich leicht bei Wasserbadtemperatur unter lebhafter Gasentwicklung (jedenfalls größtenteils He). Der unlösliche Rückstand wurde abfiltriert, mit salpetersäurehaltigem, heißem Wasser gewaschen, verascht, geglüht und gewogen.

Das Filtrat wurde eingedampft und mehrmals mit konzentrierter Salpetersäure abgeraucht, worauf die Kieselsäure abfiltriert, geglüht und gewogen wurde. Hierauf wurde mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und HF abgeraucht, der Gewichtsverlust bestimmt. Auf diese Weise wurde also die in Salpetersäure der angewendeten Stärke lösliche Kieselsäure bestimmt. Das Filtrat wurde eingedampft, hierauf mit Wasser aufgenommen und elektrolysiert, wobei sich das Blei auf einer als Anode dienenden Platinschale abschied. Kathode war eine Platinscheibe. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde unter Benützung einer Hebevorrichtung mit heißem Wasser ohne Stromunterbrechung ausgewaschen und die abgeheberte Lösung, die etwa 1 l betrug, eingedampft. Das abgeschiedene Bleisuperoxyd wurde noch

<sup>6</sup> O. Hönigschmid und St. Horowitz, Monatshefte f. Chemie 36, 355 (1915)

<sup>7</sup> Siehe die Abhandlung von G. Kirsch in: C. Doelter und H. Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie, Bd. IV., 2. Abt., S. 909—935.

<sup>8</sup> Für die lebenswürdige Überlassung dieses Materials, des Katangaerzes sowohl als auch des Morogoroerzes, sei an dieser Stelle dem Vorstand des Wiener Radiuminstitutes, Herrn Professor Dr. Stefan Meyer, bestens gedankt, ebenso auch dem Herrn Dozenten Dr. G. Kirsch für seine freundliche Vermittlung.

<sup>9</sup> Diese Analysen wurden nicht nach der erwähnten Vorschrift von Davis, sondern nach selbst zusammengestellten, zum Teil der Literatur entnommenen Methoden ausgeführt.

mit Alkohol gewaschen und schließlich durch schwaches Glühen in gelbes Bleioxyd umgewandelt.

Bei der Berechnung des Prozentgehaltes an Blei wurde das von O. Hönigsmid und St. Horovitz (l. c.) gefundene Atomgewicht 206.05 des Morogoro-Uranbleis zugrunde gelegt. Dieser Atomgewichtswert läßt den Schluß zu, daß es sich bei dem vorliegenden Blei um reines RaG handelt, das durch kein gewöhnliches Blei verunreinigt ist.

Die eingedampfte Lösung mit allen übrigen Bestandteilen des Minerals wurde mehrmals mit Salzsäure abgeraucht. Hierauf wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, um zu prüfen, ob die Bleielektrolyse vollständig gewesen war. Eine Fällung trat jedoch nicht mehr auf, bloß etwas Schwefel schied sich ab. Dann wurde eingeeengt, der Schwefelwasserstoff durch Kochen und Bromwasser entfernt, das überschüssige Brom durch abermaliges Kochen vertrieben, worauf die seltenen Erden mit Oxalsäure und Ammoniak gefällt wurden, und zwar in zwei Fraktionen, von denen die eine (A) in ziemlich stark saurer, die andere (B) in beinahe neutraler Lösung ausfiel. Beide Fraktionen wurden in Salzsäure gelöst. Aus der stark sauren Lösung wurde mit Natriumsubphosphat das Thorium gefällt und über Nacht stehen gelassen.

In stark salzsaure Lösung werden vom Natriumsubphosphat nur Thorium, Zirkon, Hafnium, ferner Uran, Cer, Titan in vierwertiger Form gefällt<sup>10</sup>. Cerionen sind aber in starker Salzsäure nicht beständig. Titan war im Morogoroerz nicht vorhanden, Uranoionen waren wegen der vorhergehenden Oxydation mit Bromwasser ausgeschlossen. Es konnte also unter diesen Bedingungen außer Thorium nur Zirkon und Hafnium mitfallen. Nun ist nach den Analysen anderer Autoren im Morogoroerz keinesfalls Zirkon in einer Menge vorhanden, welche die Thoriumbestimmung nennenswert beeinträchtigen würde, daher konnte der ausgefallene Niederschlag wohl ohneweiters als Thoriumsubphosphat angesehen werden. Spätere Untersuchungen deuteten allerdings darauf hin, daß das Thoriumsubphosphat scheinbar beim Ausfallen noch andere Elemente, wahrscheinlich seltene Erden, mitreißt.

Der Subphosphatniederschlag wurde abfiltriert, mit heißem Wasser, welches schwach mit Salzsäure angesäuert war, und schließlich mit reinem, heißem Wasser gewaschen, hierauf samt dem Filter im Platintiegel verascht, geglüht und als Thoriumpyrophosphat  $\text{ThP}_2\text{O}_7$  gewogen.

Nach A. Rosenheim<sup>11</sup> erfolgt allerdings beim Glühen die Oxydation des Thoriumsubphosphates zu Thoriumpyrophosphat nicht ganz vollständig, doch ist der Fehler, wenn man als Pyrophosphat wägt, nur gering und kommt vollends im vorliegenden Falle in Anbetracht der kleinen Thoriummengen, um die es sich handelt, nicht in Betracht.

Aus dem Filtrat des Thoriumsubphosphates und aus der Lösung von B wurden die beiden Fraktionen der seltenen Erden

<sup>10</sup> R. J. Meyer und O. Hauser, Die Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren. Stuttgart 1912. Seite 172. Die Fällbarkeit des vierwertigen Urans durch Natriumsubphosphat wurde von G. Kirsch entdeckt (Privatmitteilung).

<sup>11</sup> A. Rosenheim, Chem. Ztg. 36, 821 (1912).

in gleicher Weise wie beim erstenmal ausgefällt. Die filtrierten Oxalate wurden zu Oxyden geglüht und als solche gewogen.

Die Filtrate von den Erdoxalaten wurden vereinigt und in der Wärme mit 10 g Hydroxylaminchlorhydrat versetzt, hierauf zum Sieden erhitzt und Ammoniak im Überschuß zugefügt, worauf noch einige Zeit erwärmt wurde. Uran mußte dabei komplex in Lösung bleiben<sup>12</sup>, Eisen und Aluminium hingegen sollten als Hydroxyde und Calcium als Oxalat ausfallen<sup>13</sup>. Es zeigte sich jedoch kein Niederschlag. Deshalb wurde möglichst weit eingedampft und dann mit konzentrierter Salpetersäure zur Zerstörung des Hydroxylamins mehrmals abgeraucht. Bei dieser Behandlung werden auch die Oxalsäure größtenteils und die Ammonsalze<sup>14</sup> zum Teil zerstört.

Dabei tritt heftiges Spritzen ein, weshalb sehr hohe Bechergläser verwendet wurden, die selbstverständlich mit einem Uhrglase bedeckt waren.

Nach mehrmaligem Abrauchen wurde wieder in etwa 400 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und nach Zusatz von 10 g Hydroxylaminchlorhydrat und etwas Oxalsäure neuerlich die Trennung vorgenommen. Diesmal bildete sich ein Niederschlag, der wieder in Säure gelöst wurde. Die Trennung wurde dreimal bei Anwendung von 5 g (2·5 g, 2·5 g) Hydroxylaminchlorhydrat und ein wenig Oxalsäure wiederholt. Die Filtrate wurden vereinigt. Als Waschflüssigkeit diente heißes, ammonoxalathaltiges Wasser.

Die Ursache der Erscheinung, daß beim ersten Fällungsversuch mit Ammoniak kein Niederschlag entstand, ist vielleicht auf eine Behinderung der Fällung durch allzu viele Ammonsalze zurückzuführen. Mit synthetischen Lösungen, welche Uran, Eisen, Aluminium und Calcium enthielten, angestellte Versuche bei Gegenwart von Oxalsäure die Hydroxylaminchlorhydrattrennung vorzunehmen, ergaben, daß auch in diesem Falle ein Niederschlag der Hydroxyde bzw. des Oxalats von Eisen, Aluminium und Calcium entsteht. Es wurde jedoch stets nur ein geringer Teil der eingewogenen Mengen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wiedergefunden. Die Einwägen von U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsprachen ungefähr den beim Morogoroerz vorliegenden Mengenverhältnissen. Es scheint also auch — vielleicht ausschließlich — Oxalsäure störend zu wirken, indessen wurden diese Versuche nicht so weit geführt, um eine sichere Entscheidung zu ermöglichen.

Es ist aber wohl besser, den Oxalsäurezusatz zu unterlassen, so daß das Calcium beim Uran bleibt. Bei den späteren Analysen wurde immer so gearbeitet.

Die Niederschläge von Eisen, Aluminium und Calcium wurden in Salpetersäure gelöst und mit kohlenstofffreiem Ammoniak gefällt. Eisen- und Aluminiumhydroxyd wurden filtriert, gewaschen, geglüht und gewogen. Der Niederschlag bestand seinem Aussehen nach wohl fast ganz aus Aluminium-

<sup>12</sup> A. Becker und P. Jannasch, Jahrbuch für Radioakt. und Elektron. 12, 9–10 (1915); P. Jannasch u. J. Schilling, Journ. prakt. Chem. 72, 26 (1905).

<sup>13</sup> A. Becker und P. Jannasch führen die Trennung bei Abwesenheit von Oxalsäure aus (siehe später!).

<sup>14</sup> A. Becker u. P. Jannasch, l. c., S. 10–12; P. Jannasch, Journ. prakt. Chem. 72, 38 (1905).

hydroxyd. Im Filtrat befand sich Calcium und wurde als Oxalat gefällt und zu Oxyd geglüht.

Das Filtrat, welches das Uran enthielt, wurde eingedampft und mehrmals mit konzentrierter Salpetersäure abgeraucht, um das Hydroxylamin, die Oxalsäure und den größten Teil der Ammonsalze zu zerstören. Der Rückstand wurde mit Wasser und wenig Salpetersäure aufgenommen und das Uran mit Ammoniak gefällt. Das Ammoniumuranat wurde filtriert, mit 5%iger, warmer Ammonnitratlösung gewaschen und im Platintiegel im elektrischen Ofen zu  $U_3O_8$  konstant geglüht.

Erwähnt sei auch, daß versucht wurde, das Uran zu elektrolysieren, doch wurden keine befriedigenden Ergebnisse erzielt. Die Elektrolyse hat auch den Nachteil, daß man höchstens 0.15 g  $U_3O_8$  aus der Nitratlösung elektrolytisch abscheiden soll, was also nur etwa einem Zehntel der Gesamtmenge entspricht, wodurch dementsprechend die Genauigkeit vermindert wird.

Es zeigte sich, daß bei der Hydroxylaminchlorhydrattrennung trotz Zusatzes von Oxalsäure nicht das ganze Calcium vom Uran getrennt wurde. Im Filtrat des Ammonuranatniederschlags war noch Calcium zu finden. Es wurde daher bei den späteren Analysen auf den Oxalsäurezusatz ganz verzichtet und völlig nach Becker und Jannasch vorgegangen, welche, wie bereits dargelegt, lediglich Eisen und Aluminium mit Ammoniak vom Uran (und Calcium) trennen und hierauf das Hydroxylamin durch Abrauchen des Trockenrückstandes mit Salpetersäure und am Ende mit Salzsäure zerstören, wodurch auch die Ammonsalze verjagt werden. Das Filtrat vom Ammonuranatniederschlag wurde eingedampft, die Ammonsalze wurden abermals durch Abrauchen mit Salpetersäure und Salzsäure vertrieben, hierauf geringe Mengen Uran, die der ersten Fällung entgangen waren, mit kohlenstofffreiem Ammoniak ausgefällt und im Filtrat Calcium als Oxalat abgeschieden.

#### Resultate der Morogoroerzanalysen.

Einwage	M III.		M IV.		
	1.9028 g	1.9715 g	2.5310 g	3.3060 g	2.8173 g
Unlös. Rückstand:	0.16 %	0.18 %	0.13 %	0.03 %	0.02 %
SiO <sub>2</sub> :	0.51	0.28	0.09	0.12	0.09
RaG = PbO:	7.48	7.46	7.06	7.05	7.10
(RaG = Pb):	(6.94	6.92	6.55	6.54	6.58)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	0.20	0.30	0.46	n. b.	0.52
CaO:	0.15	0.13	0.10	n. b. <sup>15</sup>	0.08
ThO <sub>2</sub> :	0.21	0.06	0.17	0.08	0.22
Seltene Erden A:	1.49	1.38	3.08	3.50	n. b.
Seltene Erden B:	0.55	0.56	0.57	0.54	0.55
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> :	90.47	n. b.	n. b.	n. b.	88.12
(U):	(76.73	—	—	—	74.73)
Rückstand des unreinen SiO <sub>2</sub> :	0.19	0.10	0.04	0.03	0.02
	<u>101.41 %</u>				

Auffallend ist bei M III, daß die Summe ziemlich stark 100 % überschreitet. Es ist aber zu bedenken, daß der Oxydationsgrad des Urans nicht bestimmt wurde und das Uran sicher nicht genau als  $U_3O_8$  vorliegt. Wenn man bei M IV die fehlenden Werte durch die Mittelwerte der beiden anderen Analysen ersetzt, so erhält man der Reihe nach folgende Summen:

<sup>15</sup> = nicht bestimmt.

99·82% 100·05% 100·01%

Doch gilt auch hier das vorhin Gesagte.

Im folgenden seien weitere Analysen angeführt von

M III.

Einwage:	1·7560 g	3·3119 g	3·1061 g	3·1076 g
Unlös. Rückstand:	0·05 <sub>7</sub> %	0·02 <sub>7</sub> %	0·08 <sub>7</sub> %	0·08 <sub>4</sub> %
SiO <sub>2</sub> unrein:	0·54	0·47	0·59	0·60
RaGO = PbO:	7·50	7·46	7·48	7·57
(RaG = Pb):	(6·96	6·92	6·94	7·02)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	n. b.	n. b.	0·42	0·63
CaO:	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Selt. Erden + ThO <sub>2</sub> :	1·91	1·78	2·19	1·89
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> :	90·23	90·48	n. b.	n. b.

Anschließend zitieren wir zu Vergleichszwecken eine Reihe von Analysen der Morogoropechblende, die von anderen Autoren stammen und denen (ausgenommen Analysen 8, 9, 10, 11 und 12) anderes Material zugrunde lag.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
CaO:	2·1	0·5	0·3	—	—	—
FeO:	1·0	0·7	0·6	1·0	—	—
PbO:	7·5	7·2	7·1	7·5	7·4	7·3
Selt. Erd.:	—	2·0	2·4	—	—	—
ThO <sub>2</sub> :	—	0·4	0·3	—	—	—
UO <sub>2</sub> :	} 87·7	38·2	38·6	} 87·7	} 87·9	} 86·5
UO <sub>3</sub> :		45·4	44·9			
SiO <sub>2</sub> :	0·2	} 3·2	4·5	0·3	—	—
Unlös.:	0·3		—	0·2	—	0·7
H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> ,	} 0·5	} 0·8	} 1·3	} 0·5	} —	} 2·0
He:						
	99·3	98·4	100·0	—	—	—

Analytiker W. Marckwald, Analyse 1: ZB. Min. etc. (1906), 761; Ref. Chem. CB. 1907 I, 369; Analysen 2—6: Jahrb. f. Landwirtschaft 38, Erg. Bd. V, 424 (1909).

	7.	8.	9.	10.	11.	12.
CaO:	0·82	0·41	} 0·55	} 0·44	} 0·58	} 0·86
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	—	0·22				
FeO:	0·48	—	—	—	—	—
PbO:	6·87	—	6·51	6·68	7·45	6·94
Selt. Erd.:	—	1·77	1·49	2·00	1·69	3·41
ThO <sub>2</sub> :	0·20	0·23	0·31	0·33	0·16	0·46
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> :	89·47	—	85·50	85·42	88·02	85·96
SiO <sub>2</sub> :	0·52	—	0·68	0·83	0·17	0·36
H <sub>2</sub> O:	2·03	—	—	—	—	—
	100·39	—	95·04	95·70	98·07	97·99

Analyse 7: P. Krusch, Z. prakt. Geol. 19, 83 (1911); Analytiker Dr. Klüss. Analysen 8, 9, 10, 11 („M III“), 12 („M IV“): Analytiker G. Kirsch (vgl. Mitt. Inst. Radiumf. in Wien, Nr. 150: Wien. Ber. 1922); ferner: Handbuch der Mineralchemie I. c.