

Beiträge zur Methodik der chemischen Analyse der Uranpechblenden

(II. Teil)

Von

Eduard Körner und Friedrich Hecht

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Mai 1923)

In der vorliegenden Arbeit wird die Überprüfung der bereits im ersten Teil erwähnten Analysenmethode von C. W. Davis geschildert. Als Untersuchungsmaterial diente uns Pechblende aus Katanga (im belgischen Kongo). Davis untersuchte außer der Katangapechblende auch noch die Uranminerale von South Dakota und Utah. Davon standen uns jedoch keine Proben zur Verfügung. Seine Methode umfaßt einen ziemlich komplizierten Analysengang, in welchem fast alle Bestandteile der Minerale bestimmt werden, und eine Anzahl Spezialbestimmungen gewisser Elemente und Verbindungen (Selen, Phosphorsäure, Wasser, Fluor, Gase). Außerdem gibt Davis noch genaue Kontrollbestimmungsmethoden von Blei und Thorium an. Die Überprüfung des Hauptanalysenganges war Gegenstand unserer Arbeit, die Spezialbestimmungen hingegen wurden nicht ausgeführt. Außerdem wurde die Löslichkeit des uns vorliegenden Erzes in verdünnter Salzsäure untersucht, wobei in dem löslichen Teil sowohl wie in dem unlöslichen einige Bestandteile bestimmt wurden. Schließlich wird noch das Blei-Uranverhältnis, das sich bei den einzelnen Analysen ergab, berechnet und im Hinblick auf die Frage der Altersbestimmungen diskutiert.

Analysen des Katangaerzes¹.

Wir konnten von einem Reinigungsverfahren, wie es Davis anwendet, absehen, da es uns ja nicht darum zu tun war, eine vollständige Analyse des uns vorliegenden Erzes zu geben, sondern vielmehr darum, die Methode nachzuprüfen, und für diesen Zweck war es besser, die Beimengungen nicht zu entfernen. Es war immerhin denkbar, daß einzelne Elemente, welche im Gang bestimmt werden sollten, hauptsächlich nur in den Beimengungen vorkamen. Davis gibt an, daß er für seine Analysen je 2 g verwendete. Wir benutzten bedeutend größere Einwagen, denn da auch die Hundertstel-Prozente mit möglicher Genauigkeit bestimmt werden sollten, hätte 0.01% bei

¹ Nach der Vorschrift von C. W. Davis, l. c. (Abweichungen werden im Text erwähnt).

2 g Einwage nur 0.2 mg des betreffenden Elementes entsprechen, die angesichts des langwierigen und komplizierten Analysenganges, der oftmaliges Wiederauflösen und Umfällen bedingt, unter Umständen leicht verlorengehen können.

Um die Übersicht zu wahren, soll auf den nächsten Seiten eine graphische Darstellung des Analysenganges gegeben werden, u. zw. so, wie er von Davis beschrieben wird. Die Niederschläge, Rückstände und Filtrate sind genau wie bei Davis numeriert, um einen unmittelbaren Vergleich zu ermöglichen. Die Bezeichnungsweise ist folgende:

R_n = Rückstand (Residue); F_n = Filtrat (Filtrate); P_n = Niederschlag (Precipitate).

Gestrichelte Pfeile bedeuten feste Substanzen, an denen eine (eigens angeführte) chemische Operation vorgenommen wurde. Erwähnt sei schließlich, daß wir unser Mineral, da eine Homogenität der Probe nicht angestrebt wurde, nicht pulverisierten, sondern einzelne Stücke in verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade lösten, was infolge der leichten Löslichkeit keine Schwierigkeiten bereitete.

Analysen „KI“ und „KII“².

Bei diesen beiden Analysen („KI“: etwa 8 g, „KII“: etwa 6 g Einwage) folgten wir dem in der graphischen Darstellung angegebenen Analysengang von Davis, wobei wir uns im großen und ganzen durchaus von seiner Brauchbarkeit überzeugten. Einzelne Abänderungen, die wir vornahmen, seien im folgenden beschrieben.

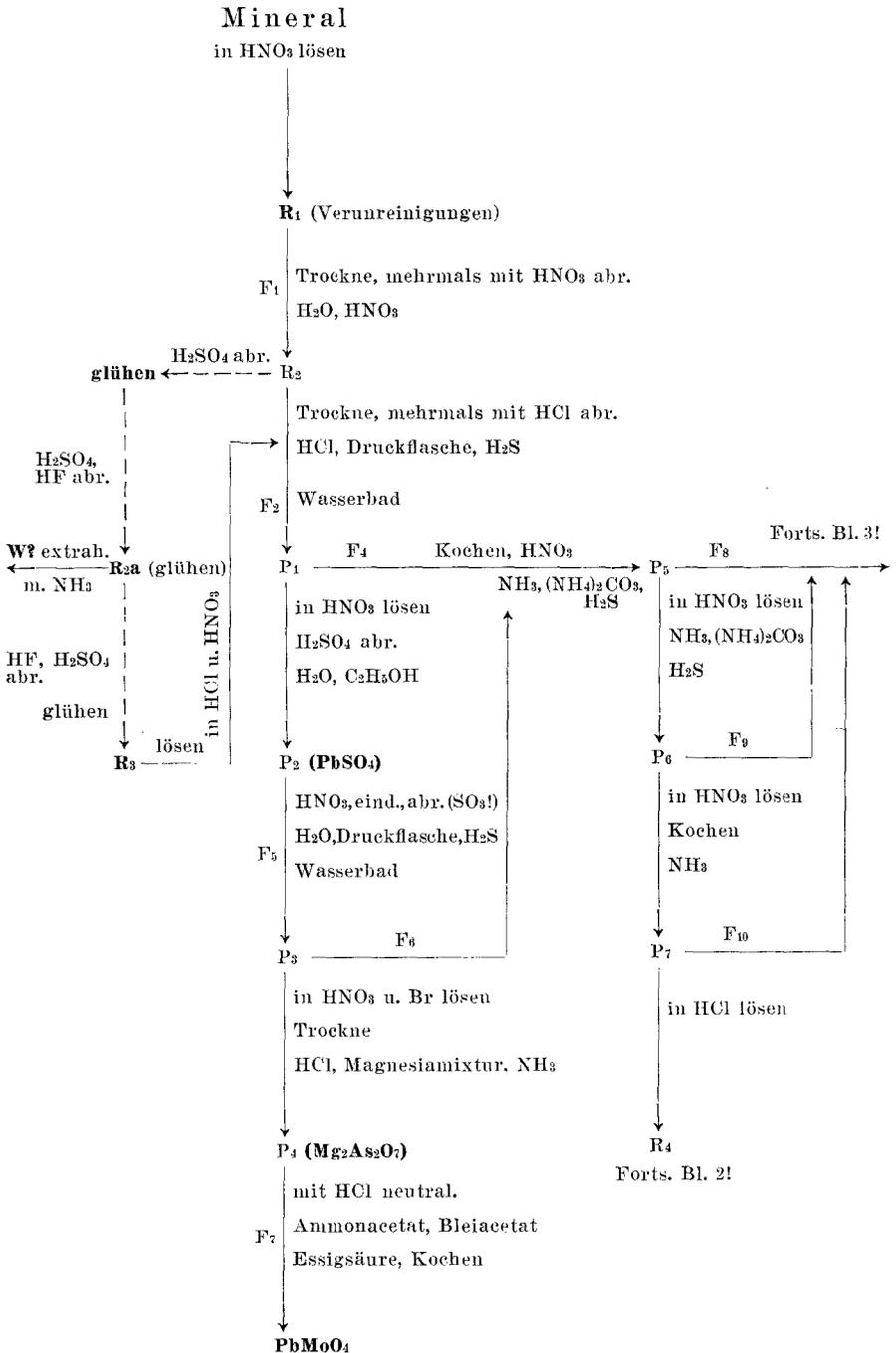
Unser Erz enthielt von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe außer den von Davis bestimmten auch etwas Kupfer. Da wir auf die schöne Bestimmung des Mo als $PbMoO_4^3$ nicht verzichten wollten, mußten wir vor der Bestimmung des Kupfers dieses von dem bei der $PbMoO_4$ -Fällung zugesetzten Blei trennen. Dies erfolgte auf elektrolytischem Wege. Das elektrolytisch abgeschiedene Kupfer wurde zur Kontrolle nochmals als Rhodanür bestimmt, wobei sich übereinstimmende Werte ergaben.

Die Schwefelammon - Ammonkarbonattrennung nimmt Davis zweimal vor. Es gelang uns nie, P_6 schon uranfrei zu erhalten. Wir mußten die Fällung des Niederschlages gewöhnlich (auch bei späteren Analysen) viermal vornehmen. Allerdings waren unsere Einwagen und damit auch die Uranmengen bedeutend größer als die von Davis. Der zuletzt mit Ammoniumsulfid erhaltene Niederschlag (bei Davis P_6) wurde in heißer HNO_3 gelöst und hierauf mit kohlenensäurefreiem Ammoniak gefällt. Davis will auf diese Weise Calcium und Barium von

² Diese und ähnliche, später verwendete Bezeichnungen dienen lediglich zur Unterscheidung der einzelnen Analysen voneinander.

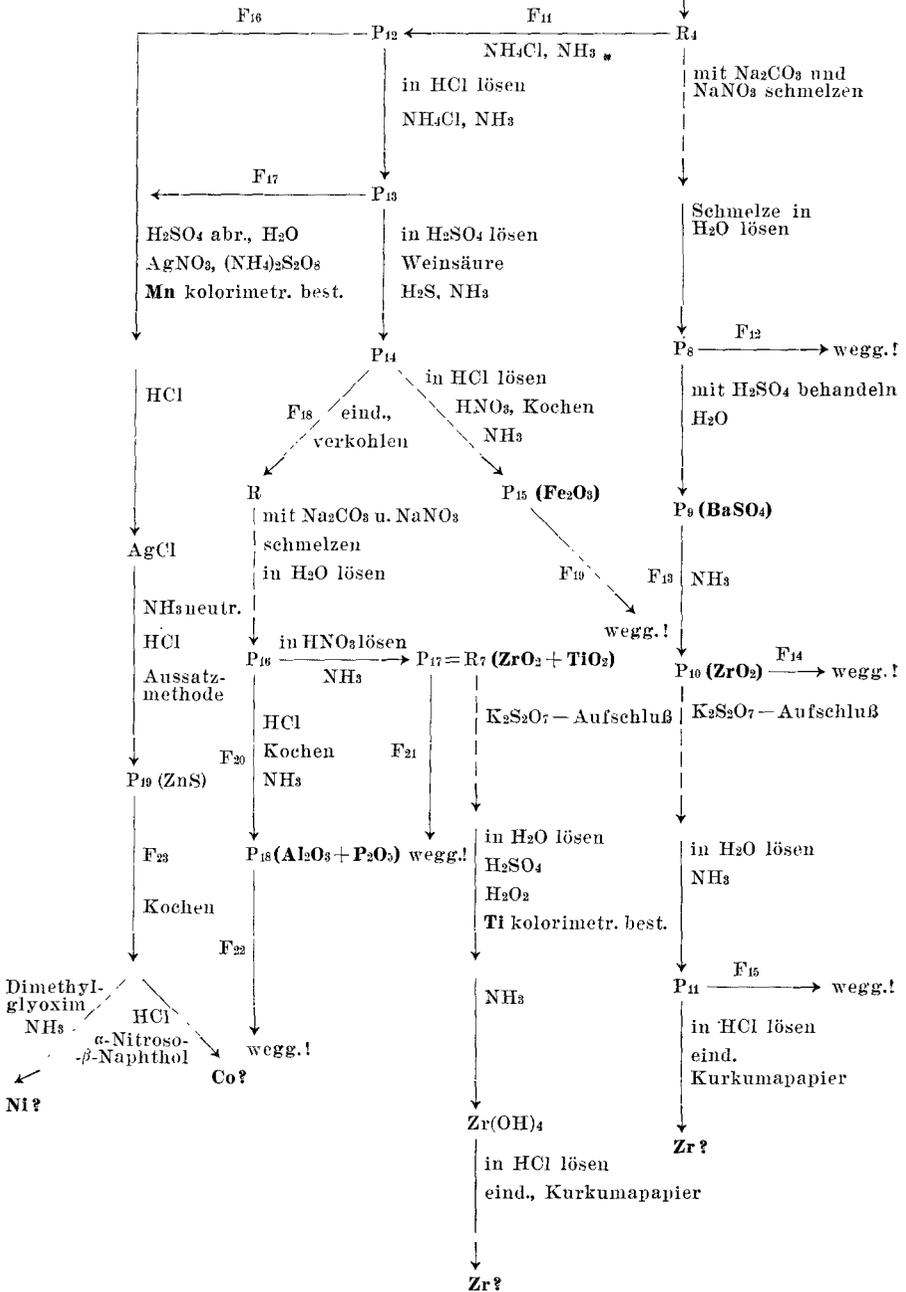
³ H. B. Weiser, Journ. Phys. Chem. 20, 640-652 (1916).

Analysengang für die Katangapechblende (nach C. W. Davis). Bl. 1.

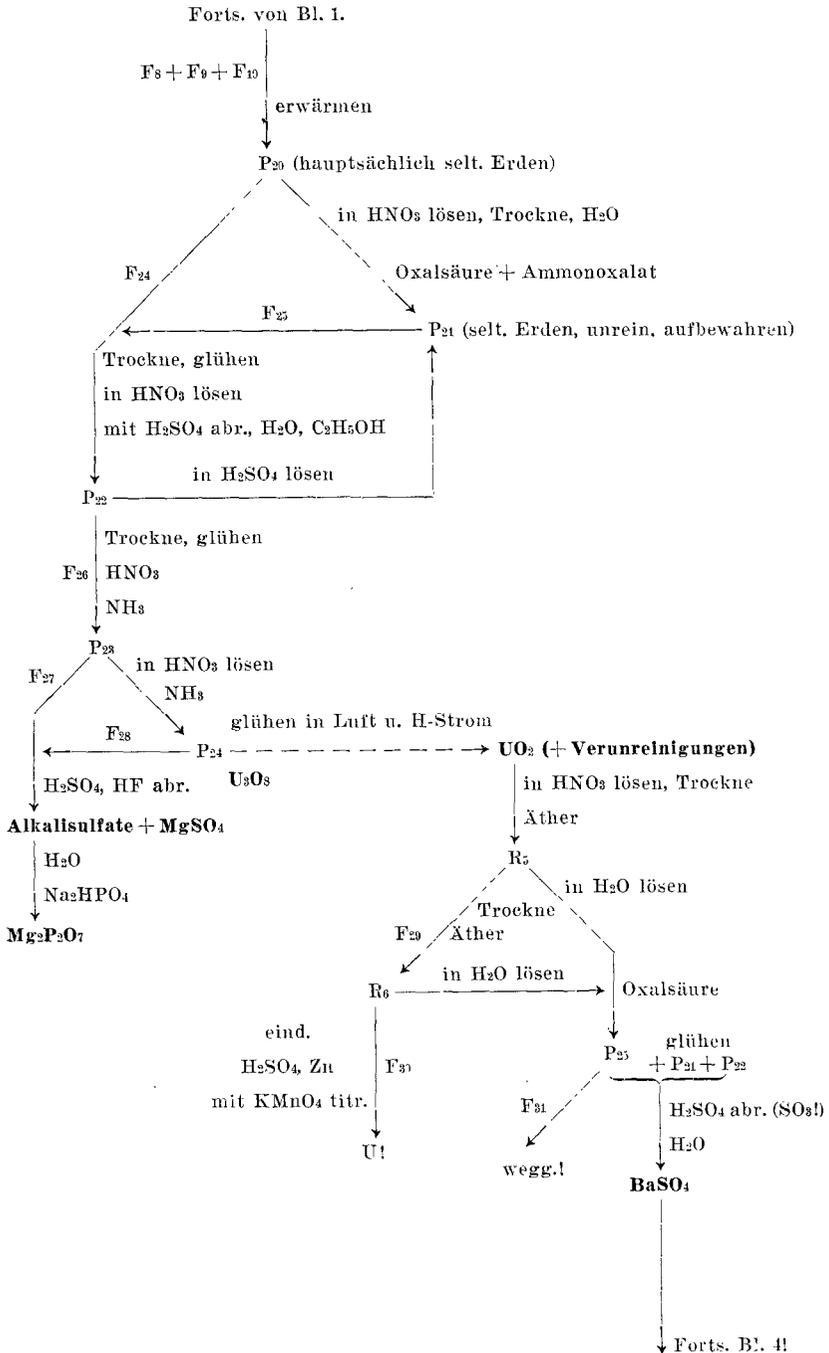


**Analysengang für die Katangapechblende
(nach C. W. Davis). Bl. 2.**

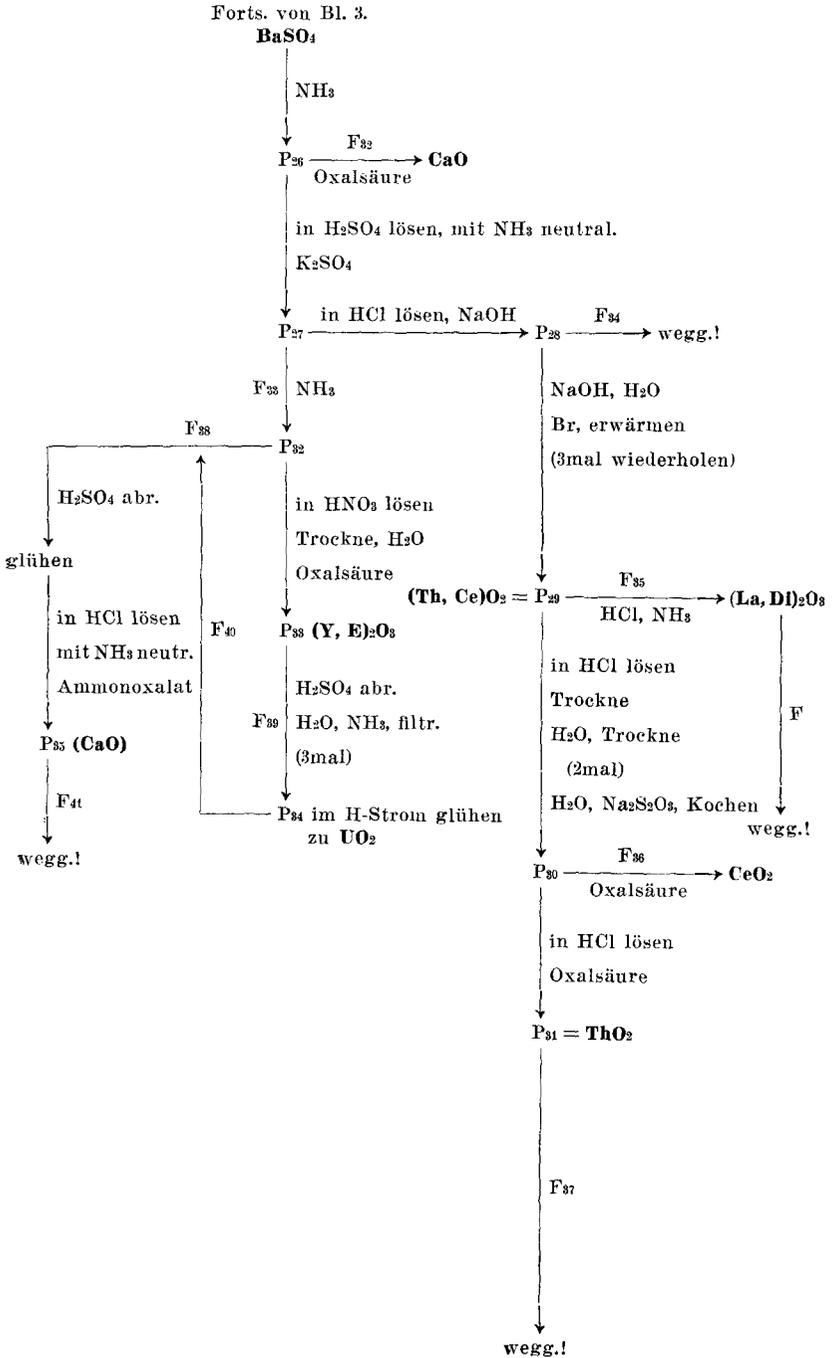
Forts. von Bl. 1.



**Analysengang für die Katangapechblende (nach C. W. Davis).
Bl. 3.**



Analysengang für die Katangapechblende (nach C. W. Davis).
Bl. 4.



den übrigen Elementen abtrennen⁴. Das Filtrat F_{10} , das die Erdalkalien enthält, kommt zu den uranhaltigen Filtraten. D a v i s übersieht aber dabei wahrscheinlich⁵, daß bei der Fällung mit Ammoniak Kobalt, Nickel, Zink und ein Teil des Mangans in Lösung bleiben und zum Uran kommen, denn bei der weiteren Verarbeitung des Ammoniakniederschlages prüft er auch auf diese vier Elemente. Wir folgten bei diesen beiden Analysen mit Absicht seinem Beispiel und konnten im weiteren Verlauf der Analysen tatsächlich an den von ihm angegebenen Stellen Spuren von Kobalt, Nickel, Zink und Mangan finden, die offenbar bei der einmaligen Fällung mit Ammoniak nicht ins Filtrat gegangen waren. Die auf der nächsten Seite folgende graphische Darstellung gibt die von uns vorgeschlagene Modifikation des Analysenganges an.

Bei der Weiterverarbeitung von R_7 wird Zr mit Ammoniak gefällt, filtriert und in HCl gelöst. Die Lösung wurde von uns aber nicht mit Kurkumapapier geprüft, sondern mit Natriumsubphosphat versetzt. Über Nacht schied sich ein geringer Niederschlag ab, der filtriert, mit heißem, salzsäurehaltigem Wasser, hierauf mit reinem heißem Wasser gewaschen, gegläht und als Zirkonpyrophosphat gewogen wurde, was in Anbetracht der minimalen Auswage ($0\cdot0003\text{ g}$ bzw. $0\cdot0006\text{ g}$) ohneweiters angängig war.

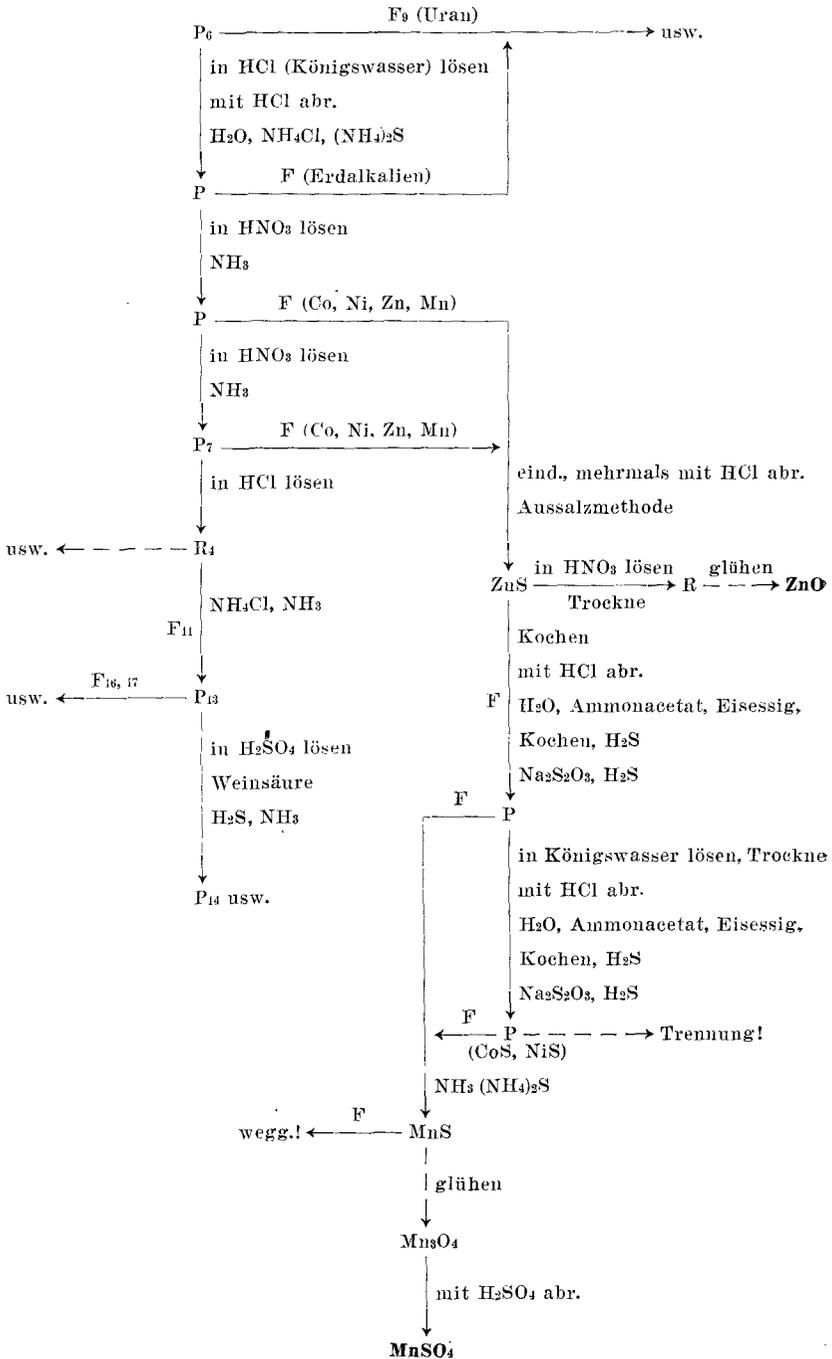
Die Zerstörung der Ammonsalze nahmen wir stets nach A. B e c k e r und P. J a n n a s c h (l. c.) vor, jedoch nicht durch Abrauchen des Trockenrückstandes mit Salpetersäure und am Ende mit Salzsäure, sondern wir fügten zur eingedampften Lösung im Becherglase, wenn die Ammonsalze sich bereits fest ausgeschieden hatten und nichts mehr verdampfte, sogleich Königswasser hinzu und erwärmten das mit einem Uhrglase bedeckte, möglichst hohe Becherglas auf dem Wasserbade. Es tritt sehr rasch stürmische Reaktion ein, die einige Zeit andauert. Schließlich treten keine braunen Stickoxyde mehr auf und die Reaktion ist zu Ende. Man kann nun das Uhrglas abnehmen und ohne Gefahr eindampfen. Es gelingt auf diese Weise, die größten Mengen Ammonsalze mit nicht allzu großem Zusatz von Königswasser gleich beim ersten Male ganz abzu-rauchen. Auch Oxalsäure wird natürlich dabei zerstört. Setzt man Königswasser zu, wenn noch nicht viel feste Ammonsalze abgeschieden sind, sondern noch viel Flüssigkeit vorhanden ist, so wird die Reaktion nie so heftig, dauert aber dafür viele Stunden, während deren zahlreiche kleine Gasblasen aufsteigen, die das Abnehmen des Uhrglases und damit das Abdampfen hindern, da sonst Lösung verspritzen würde. Wir haben jedenfalls mit der zuerst geschilderten Methode, Ammonsalze mit Königswasser zu verjagen, die besten Erfahrungen gemacht.

Immer dann, wenn eine Ammonsalze enthaltende Lösung mit Schwefelsäure abgeraucht werden sollte, verjagten wir zuerst die Ammonsalze mit Königswasser

⁴ Vorausgesetzt ist dabei ein sehr geringer Phosphorsäuregehalt des Erzes.

⁵ Wenigstens soweit aus seiner Publikation zu entnehmen ist.

Vorschlag der Bestimmung von Mn, Zn, Co, Ni im Katangaerz.



und rauchten erst dann mit Schwefelsäure ab. Dieser Vorgang ist dem direkten Abrauchen entschieden vorzuziehen, da jede Gefahr von Verlusten dabei so gut wie vermieden ist.

F_{22} ist nach D a v i s zu vernachlässigen. Im Gegensatz dazu säuerten wir dieses Filtrat mit Salpetersäure an und versuchten eine Phosphorsäurefällung nach W o y, die auch positiv ausfiel. Der Niederschlag wurde filtriert und die Phosphorsäure als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt.

R_5 und R_6 (seltene Erden) werden nach D a v i s in Wasser gelöst und dann mit Oxalsäure versetzt. Wir fanden diese Rückstände niemals ganz wasserlöslich, sondern mußten immer ein wenig Säure zufügen, um Löslichkeit zu erzielen. Außerdem enthielten sie relativ viel Uran, so daß das Filtrat vom Oxalsäureniederschlag nicht zu vernachlässigen ist, da Uran nach D a v i s volumetrisch bestimmt werden soll. Wir führten übrigens diese Kontrollbestimmung durch Titration nicht aus.

Nach dem Auflösen von P_{30} fällten wir das Thorium nicht nach D a v i s mit Oxalsäure, sondern mit Natriumsubphosphat und wogen nach Glühen als Thoriumpyrophosphat. Da es sich um Auswagen von ungefähr 1 mg handelte, wurde von einem Aufschluß und neuerlicher Fällung des Thoriums zwecks vollkommen exakter Bestimmung natürlich abgesehen.

Bezüglich der Fällung des Thoriums als Subphosphat sei folgendes bemerkt. Ein sicherer Schluß auf die Anwesenheit von Thorium (Titan^{IV}, Ce^{IV}, U^{IV}, Zr, Hf) kann allerdings nur dann gezogen werden, wenn der Nachweis erbracht ist, daß Subphosphat in stark saurer Lösung mit keinem anderen Element als den genannten eine Fällung gibt. Wir verließen uns auf die diesbezüglichen Angaben von R. J. Meyer und O. Hauser (l. c.). Demnach können in unserem Falle infolge des Zusatzes von Wasserstoffsuperoxyd bei der Subphosphatfällung Uran, Titan und Cer nicht in Betracht kommen. Zirkon (und Hafnium) können nach dem vorangegangenen Gang ebensowenig vorhanden gewesen sein, so daß der mit Natriumsubphosphat ausgefallene Niederschlag wohl ohneweiters als Thoriumsubphosphat angesehen werden kann. D a v i s findet in seinem Erz kein Thorium. Man kann natürlich die Frage aufwerfen, ob er es in Anbetracht der von ihm angegebenen geringen Einwäge (2 g) und des langwierigen Analysenganges nicht verloren haben kann.

Die vorliegenden Analysen geben keine Totalanalysen des Erzes, da die Spezialbestimmungen von Selen, Phosphorsäure, Wasser, Fluor und der Gase nicht ausgeführt wurden. Der Wassergehalt ist möglicherweise relativ hoch, da das Erz hydrothermalen Ursprunges sein dürfte und möglicherweise mit Umwandlungsprodukten (von denen aus dem belgischen Kongogebiet eine ganze Reihe bekannt sind⁶) stark verunreinigt ist, worauf auch die Betrachtung eines Schlifffes unter dem Metallmikroskop hindeutete. Außerdem wurde der Oxydationsgrad des Urans nicht bestimmt.

Es folgen die Ergebnisse der Analysen:

⁶ Siehe die Beschreibung der Uranmineralien aus dem belgischen Kongo bei: F. Hecht in C. Doelter und H. Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie, Bd. IV., 2. Abt., S. 937 ff.

	„K I“.	„K II“.
MgO	0·37	0·35
CaO	0·55	0·44
CuO	0·12	0·19
BaO	0·03	0·03
PbO = RaGO	8·11	8·09
(Pb = RaG)	(7·53)	(7·51)
Al ₂ O ₃	0·05	0·02
Fe ₂ O ₃	0·13	0·10
(Y, E) ₂ O ₃	0·04	0·04
(La, Di) ₂ O ₃	0·11	0·09
CeO ₂	0·09	0·07
As ₂ O ₃	0·04	0·04
SiO ₂	0·64	0·63
ZrO ₂	0·002	0·004
ThO ₂	0·007	0·011
P ₂ O ₅	0·03	0·05
MoO ₃	1·23	1·29
U ₃ O ₈	83·73	81·87
(U)	(71·01)	(69·43)
In HNO ₃ unlösl. Rückst.	0·045	0·240

Die Prozente des Rückstandes beziehen sich auf die Gesamteinwage, alle anderen Werte auf den in HNO₃ löslichen Teil der Einwage.

Die große Differenz der Uranwerte ist zwar auffallend, jedoch keineswegs unwahrscheinlich, wie auch aus den späteren Katangaerzanalysen hervorgeht, bei denen die Uranwerte gleichfalls stark schwanken.

Zu Vergleichszwecken seien zunächst die Analyse der Katangapecthblende von C. W. Davis (1.) sowie eine Analyse (2.), von C. Ulrich ausgeführt, angegeben, dessen Material wahrscheinlich mit meinem identisch oder zumindest sehr verwandter Herkunft war (Analyse 2, erstmalig veröffentlicht bei G. Kirsch in: C. Doelter und H. Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie, Bd. IV., 2. Abt., S. 920—921).

1.		2.	
Alkalien	0·01	MgO	0·06
MgO	0·01	CaO	0·25
CaO	0·69	CuO	Spur
MnO	0·00 ₂	PbO	5·75
CoO	—	S. Erden (+ Th)	} 0·53
NiO	—	(Al, Fe) ₂ O ₃	
ZnO	—	Bi ₂ O ₃	Spur
BaO	0·06	SiO ₂ + Gangart	1·02
PbO	7·02	P ₂ O ₅	0·01
Al ₂ O ₃	—	SO ₃	0·33
Fe ₂ O ₃	0·15	U ₃ O ₈	85·51
(Y, E) ₂ O ₃	0·35	H ₂ O	4·10
(La, Di) ₂ O ₃	0·15 ₅		<hr/> 97·56
Bi ₂ O ₃	—		
CeO ₂	0·22		
As ₂ O ₃	0·09		
SiO ₂	0·09 ₅		

(Fortsetzung nächste Seite.)

	1.	
ZrO ₂		0·14
ThO ₂		—
P ₂ O ₅		0·03
S		—
Se		—
MoO ₃		0·07
UO ₂		52·77
UO ₃		37·53 ₇
He		0·15 ₉
N ₂		0·07 ₆
CO ₂		0·02 ₄
O ₃		0·00 ₅
H ₂ O		0·38
F ₂		—
		<hr/>
		100·04 ₃
Unlöslich		0·09

Des weiteren führen wir noch zwei andere Analysen an: 3. anal. W. Steinkuhler, Bull. Soc. Chim. Belgique 32, 233—238 (1923); (inniges Gemisch eines Uraninit von Katanga, der in HCl unlöslich war, und eines anderen, dem Bequerélit entsprechenden Minerals). 4. anal. A. Schoep, Bull. Soc. Chim. Belgique 32, 274—281 (1923); (Pechblende von Katanga; sie wurde mit konzentrierter HCl gereinigt, wobei Bequerélit in Lösung ging, während der Uraninit als schweres, schwarzes Pulver zurückblieb, das durch etwas Quarz verunreinigt war).

	3.		4. (Analysenmittel)	
Erdalkalien,	}	4·10	PbO	6·91
Alkalien,			Fe ₂ O ₃	0·48
Wasser			SiO ₂	1·20
PbO		6·39	UO ₂	52·47
Co ₃ O ₄ + NiO +	}	0·67	UO ₃	37·12
Fe ₂ O ₃			(U)	(77·15)
MoO ₃		0·32	Se	0·72
UO ₂		30·60		<hr/>
UO ₃		57·00		98·90
(U)		(74·42)		
Se		0·40		
Unlöslich in	}	0·17		
Säuren				
		<hr/>		
		99·65		

Analyse von „K 47“.

Die etwa 47 g betragende Einwage (danach die Benennung) diente eigentlich präparativen Zwecken, die nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit waren. Immerhin wurden die Werte für einige Komponenten bestimmt. Aus dem Prozentgehalt an Blei, Molybdän und Uran wurden gewisse Schlußfolgerungen gezogen, die in dieser Arbeit an anderer Stelle erwähnt werden sollen. Der Analysengang war zum Teil derjenige von C. W. Davis, wick aber in einigen Punkten doch wesentlich davon ab.

Analysenresultate.

MgO	0 01	Selt. Erden	0 53
CuO	0 03	MoO ₃	1 34
PbO = RaGO	8 03	U ₃ O ₈	82 44
(Pb = RaG)	7 45	(U)	(69 92)

Von „KI“ und „KII“ relativ stark abweichend sind hier also die Werte für die seltenen Erden, für CuO und für MgO. Der Uranwert ist infolge gewisser Ungenauigkeiten bei der Analyse nicht ganz zuverlässig (möglicherweise zu niedrig).

Analyse von „KV“.

Die Einwage betrug etwa 18½ g und bestand aus einem einzigen Stück.

Das Material wurde nicht gepulvert, sondern in kompakter Form im Trockenschrank bei 117—120° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, da es uns interessierte, wieviel das unzerkleinerte Erz bei dieser Behandlung an Gewicht verliere (Wasser?). Nach ungefähr 18stündigem, zum Zweck der Wägung viermal unterbrochenem Erhitzen war konstantes Gewicht erreicht. Diese Abnahme entsprach 1·33% der Einwage.

Hierauf wurde die Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf das Erz untersucht. Es wurde konzentrierte Salzsäure (ca. 37%ig) auf das Zehnfache verdünnt und eine halbe Stunde bei Wasserbadtemperatur auf das Erz einwirken gelassen, wobei das Stück allmählich zerfiel und sich teilweise löste. Nun beließen wir das Erz noch weitere vier Tage in der Kälte in der Salzsäure und filtrierten dann durch ein bei 119° getrocknetes Filter. Die Substanz samt dem Filter wurde bei 119° konstant getrocknet und dann gewogen.

Wenn man den Gewichtsverlust bei 117—120° als Feuchtigkeit betrachtet darf⁷ und zum in Salzsäure löslichen Teil hinzuzählt — denn ein Feuchtigkeitsverlust wäre ja bei einer sofortigen Behandlung des Erzes mit Salzsäure zur eigentlichen Gewichtsabnahme durch Lösung hinzugekommen —, so betrug die Löslichkeit in der Salzsäure der angegebenen Konzentration 35·06% (bezogen auf die lufttrockene Substanz). Schlägt man die Feuchtigkeitsabnahme hingegen nicht zur Löslichkeit in Salzsäure hinzu, so beträgt diese 33·73%, bezogen auf die lufttrockene Substanz, oder 34·18%, bezogen auf das bei 117—120° getrocknete Material. Es wurden nun sowohl von dem salzsäurelöslichen als auch von dem salzsäureunlöslichen Teil des Erzes einige Bestandteile bestimmt.

Der salzsäurelösliche Teil betrug ungefähr 6¼ g, wenn man von der Gewichtsabnahme im Trockenschrank absieht und nur die Differenz des Gewichtes nach dem Trocknen und nach der Behandlung mit Salzsäure in Betracht zieht. Diese Analysesubstanz wurde mit „K V A“ bezeichnet.

⁷ Dafür spricht die Untersuchung der Uranmineralien aus dem belg. Kongo: siehe bei F. Hecht, im Handbuch d. Min.-Chemie, I. c.

Der salzsäureunlösliche Teil wurde „K V B“ genannt.

Das Material war in der Salzsäure sehr stark zerfallen und bestand aus vielen kleinen und ganz kleinen Stücken.

Der Analysengang war bei „K V A“ sowohl als auch bei „K V B“ der von C. W. D a v i s, von gewissen geringfügigen Modifikationen, bzw. Vereinfachungen abgesehen. Selbstverständlich erstreckte er sich nur auf die Bestandteile, an deren Bestimmung uns gelegen war.

Bei „K V B“ bestimmten wir auch Co, Ni, Zn, Mn. Sie wurden durch doppelte Fällung mit Ammoniak von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ getrennt. Zn wurde von Mn, Co, Ni nach der Aussalzmethode geschieden, Mn von Co und Ni nach C. B r e n n e r⁸ getrennt. Co und Ni wurden zusammen elektrolytisch bestimmt, von der Kathode gelöst und Ni mit Dimethylglyoxim gefällt. Zn wurde als Oxyd bestimmt (Lösen des Sulfids in HNO_3 , Eindampfen, Glühen), Mn als Pyrophosphat. Bei der Schwefelammon - Ammonkarbonattrennung war etwas Nickelsulfid kolloidal in die uranhaltigen Filtrate durchgelaufen. Dieses Nickel fand sich später in den beiden Filtraten der doppelten Fällung des Urans mit Ammoniak und wurde dort bestimmt. Da D a v i s in diesen Filtraten Mg und Alkalien bestimmt, wird man an dieser Stelle des Analysenganges auf etwa anwesendes Nickel achten müssen.

Im folgenden sei eine Zusammenstellung der Analysenergebnisse von „K V A“, „K V B“ und der aus beiden gewonnenen Durchschnittsergebnisse von „K V“ gegeben. Bei der Berechnung wurde die Summe der Auswäge (bei „K V A“ und „K V B“) auf die ursprüngliche Gesamteinwäge bezogen.

Resultate von „K V A“:

Resultate von „K V B“:

	Bezogen auf die spezielle Einwäge	Bezogen auf die Gesamt- einwäge		Bezogen auf die spezielle Einwäge	Bezogen auf die Gesamt- einwäge
CuO	0·23	0·08	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 +$		
RaGO	4·83	1·63	$+ \text{ZrO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$	0·11	0·07
(RaG)	(4·49)	(1·51)	MnO	0·008	0·005
As_2O_3	0·03	0·01	CoO	0·46	0·30
MoO_3	1·65	0·56	NiO	0·58	0·38
U_3O_8	83·54	28·18	CuO	0·17	0·11
(U)	(70·85)	(23·90)	ZnO	0·11	0·07
			RaGO	8·86	5·75
			(RaG)	(8·22)	(5·34)
			As_2O_3	0·03	0·02
			MoO_3	1·18	0·77
			U_3O_8	85·93	55·81
			(U)	(72·88)	(47·33)

⁸ C. Brenner bei F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Leipzig und Wien.

Durchschnittsresultate von „K V“.

Bezogen auf die Gesamteinwage

CuO	0·19
RaGO	7·38
(RaG)	(6·85)
As ₂ O ₃	0·03
MoO ₃	1·33
U ₃ O ₈	83·98
(U)	(71·23)

Als Ergebnis dieser Analysen läßt sich also feststellen, daß etwa ein Drittel des uns vorliegenden Erzes in Salzsäure 1:10 löslich ist, sich jedoch in der prozentuellen Zusammensetzung des löslichen und des unlöslichen Teiles, das Blei ausgenommen, keinerlei bemerkenswerte Unterschiede zeigen. Außerdem wurde ein gewisser Gehalt des Erzes an Kobalt, Nickel und Zink festgestellt. Der Wassergehalt scheint relativ nicht unbedeutend zu sein.

Das Blei-Uranverhältnis.

Bei der Analyse „K I“ ergaben sich für PbO 8·11%, für U 71·01%; bei „K II“ betragen die Werte für PbO 8·09%, für U 69·43%. Es waren daher die Mittelwerte ⁹ 8·10% PbO = 7·52% Pb (wobei mit dem von O. Hönigschmid und L. Birckenbach ¹⁰ gefundenen Atomgewichtswert von 206·05 gerechnet wurde) und 70·32% U. Diese Werte entsprechen einem mittleren Pb/U-Verhältnis von 0·106₀. Dieses war unerwartet hoch angesichts des viel niedrigeren von Davis gefundenen Wertes. Wir fragten uns daher, ob nicht vielleicht ein Teil des Bleis als Bleimolybdat (Wulfenit) vorliege, und berechneten unter dieser Annahme das Verhältnis des restlichen Bleis zum Uran.

Die Molybdäntrioxydwerte waren für „K I“: 1·23%, für „K II“: 1·29%, im Mittel also für „K I“ + „K II“ (auf die Gesamteinwage bezogen): 1·26%. Diese entsprachen einem RaG-Wert von 1·80%. Zog man diese von dem Gesamtbleiwert 7·52% ab, so blieben 5·72% übrig, welche, durch den Urangelhalt dividiert, ein Pb/U-Verhältnis von 0·081₃ ergaben.

Das Pb/U-Verhältnis des Davischen Katangaerzes ist 0·083₃. Zieht man wieder das den 0·07% MoO₃ entsprechende RaG im Betrage von 0·10% von dem Gesamtbleiwert 6·51% ab, so ergibt sich infolge des Urangelhaltes von 77·76% ein Pb/U-Verhältnis von 0·082₄.

Das von C. Ulrich gefundene Pb/U-Verhältnis ist 0·073₃.

⁹ Bei dieser Berechnung wurde die Summe der Auswagen auf die Summe der beiden Einwagen bezogen.

¹⁰ O. Hönigschmid und L. Birckenbach, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56 B 1837 (1923).

W. Steinkühler¹¹ fand bei einer Analyse der Pechblende aus dem belgischen Kongo einen PbO-Wert von 6·39%, entsprechend 5·93% RaG, und einen Uranwert von 74·42%. Das Pb/U-Verhältnis ist demnach 0·079₇. Der MoO₃-Wert betrug 0·32%, entsprechend 0·46% RaG. Das korrigierte Pb/U-Verhältnis beträgt somit 0·073₅.

Schließlich liegt noch eine Analyse von A. Schoep¹² vor. Er findet 6·91% PbO = 6·41% RaG und 77·15% U. Daraus ergibt sich Pb/U = 0·083₁. Molybdän findet er keines.

Es zeigt sich also eine befriedigende Übereinstimmung der Blei-Uranverhältnisse. Das korrigierte Pb/U-Verhältnis unserer Analysen paßte so auffällig zu den von C. W. Davis und A. Schoep gefundenen Werten, daß es schwer fiel, an einen Zufall zu glauben. Wir zogen daher auch die Werte von „K 47“ und „K V“ in den Kreis dieser Überlegungen mit folgendem Resultat:

Die Analyse von „K 47“ ergab: 8·03% PbO = 7·45% RaG, 69·92% U, 1·34% MoO₃. Daraus ergab sich ein Pb/U-Verhältnis von 0·106₇. Den 1·34% MoO₃ entsprachen 1·92% RaG. Das restliche Blei verhält sich also zum Uran wie 5·53 : 69·92 = 0·079₁. Dieser Wert ist noch immer mit dem Durchschnittswert bei „K I“ und „K II“ vergleichbar.

Die Analyse von „K V“ ergab: 7·38% PbO = 6·85% RaG, 71·23% U, 1·33% MoO₃. Das Pb/U-Verhältnis ist also 0·962₂. Den 1·33% MoO₃ entsprechen 1·90% RaG. Restblei: Uran ist demnach gleich 0·076₆.

Die vorliegenden Zahlen lassen unsere „Bleimolybdathypothese“ als nicht unwahrscheinlich erscheinen. Ein an einem Stück unseres Erzes ausgeführter Schliff wies unter dem Metallmikroskop einzelne Stellen auf, die das Aussehen von Wulfenit zeigten.

Schlußbemerkung.

Das Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist, daß die Analysenmethode von C. W. Davis, von bestimmten, ausdrücklich erörterten Einzelheiten abgesehen, durchaus brauchbar zu sein scheint. Wir sind uns allerdings bewußt, daß eine endgültige Entscheidung nur durch Analyse einer „synthetischen“ (aus Lösungen bekannten Gehaltes zusammengemischten) Pechblende zu erbringen ist. Wir beabsichtigen, diese Kontrolle tatsächlich durchzuführen.

Auf die Bestimmung des Thoriums wurde deshalb größeres Gewicht gelegt, weil nach einer Theorie von G. Kirsch¹³ Thorium ein Zerfallsprodukt eines hypothe-

¹¹ W. Steinkühler, Bull. Soc. Chim. Belgique 32, 233—238 (1923).

¹² A. Schoep, *ibid.*, 274—281.

¹³ G. Kirsch, Mitt. Inst. Radiumf. Wien, Nr. 150 (S. 551 ff.), 1922.

tischen Uranisotopen vom Atomgewicht 236 sein soll, so daß jede Pechblende einen ihrem Alter entsprechenden Minimalgehalt an Thoriumoxyd aufweisen müßte. Nun fand Davis in seinem Erz überhaupt kein Thorium, wogegen wir in unserem Material etwa 0.01% Thoriumoxyd feststellten. Wenn jedoch die Anschauung von Kirsch richtig ist, so müßte der Prozentgehalt unserer Pechblende an Thoriumoxyd mindestens das Zehnfache betragen. Weitere Arbeiten zur Klärung dieser Frage stehen bevor.
