

Der Thoriumgehalt der Katangapechblende

Analytisch-chemische Untersuchungen

Von

Friedrich Hecht und Eduard Körner

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Mai 1928)

Die vorliegenden Untersuchungen beschäftigen sich in engem Anschlusse an frühere Arbeiten¹ mit der Frage nach dem Thoriumgehalt des Katangaerzes, da diese nicht ohne eine gewisse Bedeutung theoretischer Natur ist, worauf in der Schlußbemerkung eingegangen werden soll. Als Ausgangspunkt diene uns die spezielle Methode der Kontrollbestimmung von Blei und Thorium in der Katangapechblende, die von C. W. Davis in einer Arbeit angegeben wurde², deren Überprüfung Gegenstand unserer erwähnten, früheren Untersuchungen war. In diesen findet sich auch alles Nähere über das Material, welches Davis benutzte, und über dasjenige, welches uns zur Verfügung stand. In der jetzigen Arbeit wird einerseits die von uns ausgeführte Überprüfung der vorhin angeführten Davisschen Kontrollbestimmungen von Blei und Thorium beschrieben, wobei besonderes Gewicht auf die Thoriumbestimmung gelegt wird, andererseits wird aber auch die Anwendbarkeit der Fällung des Thoriums mittels Natriumsubphosphat untersucht. Das Natriumsubphosphat³ stellten wir uns selbst her nach einem Verfahren von A. Rosenheim und J. Pinsker (l. c.), nämlich durch Erhitzen von weißem Phosphor unter beschränktem Luftzutritt in einer Lösung von Kupferniträt⁴. Diese Methode ist allerdings durchaus nicht die beste, doch genügte sie für unsere Zwecke, da wir ja keine besonders großen Mengen von Natriumsubphosphat benötigten. Gleichzeitig wurde von dem einen von uns eine Reihe von Versuchen angestellt, die den Thoriumsubphosphatniederschlag und das daraus durch Glühen entstehende Thoriumpyrophosphat, sowie die Aufschließbarkeit beider Substanzen zum Gegenstand hatten und die an anderer Stelle zur Veröffentlichung gelangen sollen. Einige Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden bereits in der vorliegenden Arbeit verwertet. Wo es anging, bestimmten wir bei den im folgenden beschriebenen Analysen auch noch

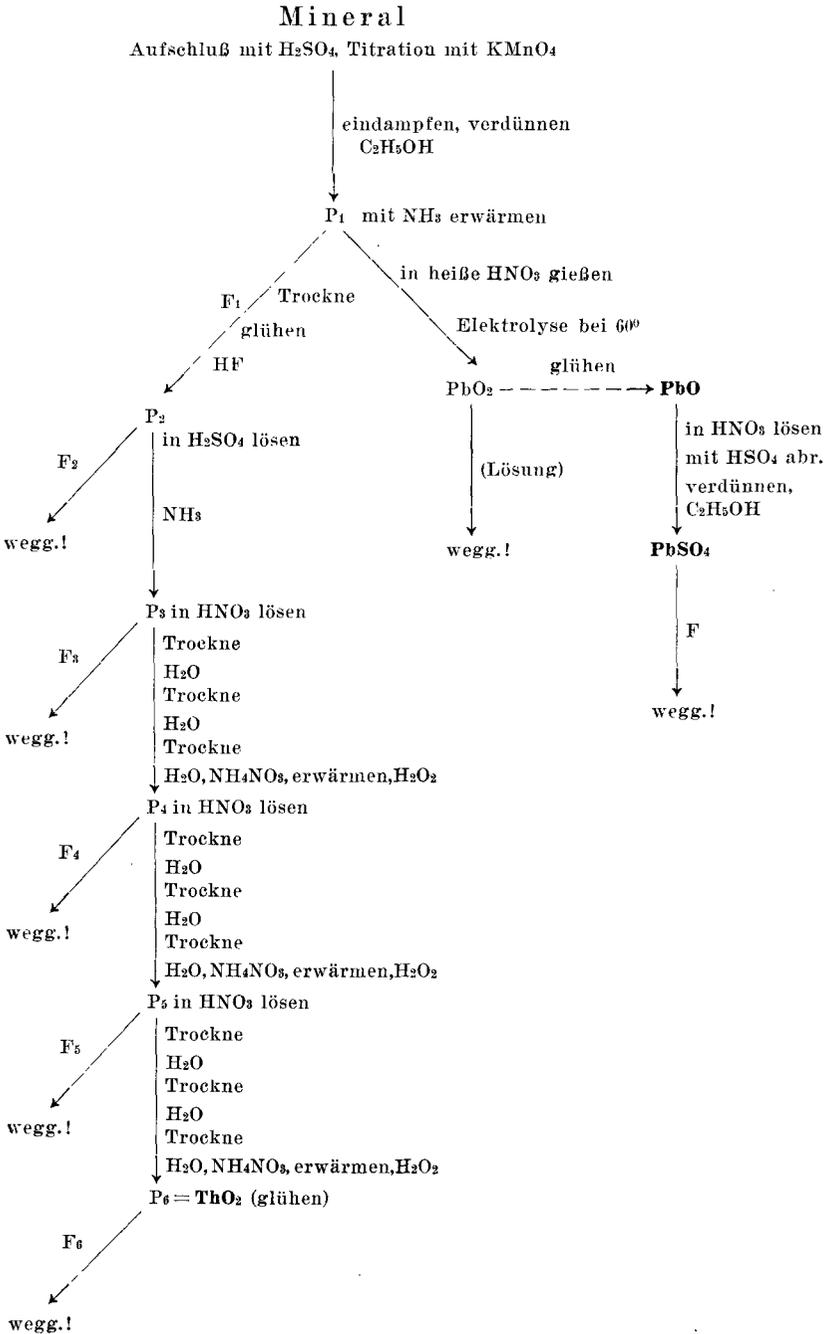
¹ E. Körner und F. Hecht, *Monatsh. f. Chemie* 49, 443–464 (1928).

² C. W. Davis, *Am. Journ. Sci.* (5), 11, 201–217 (1926).

³ Darstellung: A. Rosenheim und J. Pinsker, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 43 II 2003 (1910); Ref.: *Chem. Ztg. Repert.* 1910, 405; A. Rosenheim, R. J. Meyer, J. Koppel *D. R. P.* 230927 vom 22. Juni 1910; Ref.: *Chem. Ztg. Repert.* 1911, 129.

⁴ Zuerst angegeben von Corne, *Journ. Pharm. Chim.* (5), 6, 123 (1832).

**Analysengang für die Kontrollbestimmung von Pb und Th
(nach C. W. Davis).**



verschiedene andere Bestandteile des Minerals, um unsere früheren Arbeiten in mancher Hinsicht zu ergänzen. Außerdem suchten wir die von G. Kirsch beobachtete, scheinbare Hydrolyse des Uranbleinitrats aufzuklären. Der Davissche Analysengang ist auf der vorausgehenden Seite in einer graphischen Darstellung angegeben. Die Bezeichnungsweise ist folgende: R_n = Rückstand (Residue), F_n = Filtrat (Filtrate), P_n = Niederschlag (Precipitate). Die Pfeile bedeuten Lösungen.

Experimenteller Teil.

C. W. Davis benutzte besondere Proben seines Materials für die UO_2 -Titration mit KMnO_4 nach Aufschließung der Substanz mit Schwefelsäure in der mit CO_2 gefüllten Bombe. Nach ausgeführter Titration wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, mit Wasser verdünnt, Alkohol zugesetzt und filtriert (P_1)⁵. Dieser Niederschlag enthielt also vor allem Bleisulfat und außerdem alles, was sonst noch in der Schwefelsäure schwer löslich ist. Da wir keine UO_2 -Titrations vornahmen, verwendeten wir grobe Stücke wie sonst, zersetzten sie in gewohnter Weise auf dem Wasserbad mit Salpetersäure und filtrierten vom Unlöslichen ab. Sodann wurde die Kieselsäure durch mehrmaliges Abrauchen mit Salpetersäure abgeschieden. Bei zwei Bestimmungen („K III“, „K IV“) setzten wir jetzt bestimmte Mengen von festem Thoriumnitrat bekannten Gehaltes hinzu, um das Verhalten des nunmehr unter allen Umständen vorhandenen Thoriums⁶ zu untersuchen. Erst jetzt rauchten wir mit Schwefelsäure ab und erhielten so den Niederschlag P_1 . Wir nahmen außerdem noch zwei Bestimmungen („K VI“, „K VII“) ohne zugesetztes Thorium vor.

Analyse von „K III“.

Die Einwage betrug 8·8201 g. Das in Salpetersäure Unlösliche wurde filtriert und gewogen, worauf sein Gehalt an SiO_2 bestimmt wurde. Die nicht mit HF flüchtige Gangart wurde von der Einwage abgezogen, so daß die so „korrigierte Einwage“ 8·8188 g betrug. Der Unterschied war demnach minimal. Nach Abscheiden der Kieselsäure wurden 0·3274 g $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zugesetzt, welche, da der Gehalt des Salzes an ThO_2 46·12% betrug, 0·1510 g ThO_2 entsprachen. Die Lösung wurde mit etwas Schwefelsäure versetzt, eingedampft, schließlich abgeraucht, erkalten gelassen, mit etwa 300 cm^3 Wasser verdünnt, dann unter Umrühren einige Zeit erwärmt, wieder erkalten gelassen und mit ungefähr der gleichen Menge Alkohol versetzt. Am nächsten Tage wurde filtriert und mit der üblichen Waschflüssigkeit gewaschen; P_1 — F_1 . Mit P_1 verfährt

⁵ Siehe die graphische Darstellung.

⁶ Davis hatte in dem von ihm verwendeten Erz kein Thorium gefunden, während das uns vorliegende Mineral nach den früheren Bestimmungen einen Thoriumoxyd Gehalt von nur 0·01% aufwies.

nun Davis folgendermaßen: er erwärmt den Niederschlag mit Ammoniak, gießt dann das Ganze in heiße Salpetersäure, lie in einer Platinschale enthalten ist, welche als Kathode (?) geschaltet ist, und elektrolysiert bei 60° mit ND_{100} , 1.5 Ampere. Er elektrolysiert also offenbar bei Gegenwart der Sulfationen. Nun wird das abgeschiedene PbO_2 mit Wasser gewaschen, zu PbO geglüht und gewogen. Hierauf wird das PbO in Salpetersäure gelöst und nochmals als Sulfat bestimmt. Die Lösung, aus der PbO_2 elektrolysiert wurde, wird nach Davis vernachlässigt. Dies hielten wir für unstatthaft, denn es war anzunehmen, daß die schwerlöslichen Sulfate des Thoriums und mancher seltenen Erden wenigstens teilweise beim Bleisulfat (P_1) geblieben waren. Diese hätten sich nun in der besagten Lösung befinden müssen. Dafür sprach auch die Tatsache, daß G. Kirsch bei seinen Analysen des Morogoroerzes aus dem mit Schwefelsäure aus der Lösung des Minerals abgeschiedenen Bleisulfat mit eiskaltem Wasser Thoriumsulfat extrahiert hatte. Wir richteten also unsere Arbeitsweise danach ein.

Frühere Versuche hatten ergeben, daß, wenn man Bleisulfat (das schon zwecks Bestimmung des Bleies geglüht worden war) mit konzentriertem Ammoniak (etwa 25%ig) auf dem Wasserbade so lange erhitzte, bis durch das entweichende Ammoniakgas keine Blasen mehr aufgeworfen wurden, dieses Bleisulfat größtenteils in Bleihydroxyd übergegangen war, u. zw. um so mehr, je besser es aus dem zusammengebackenen Zustand in die Pulverform gebracht worden war. Es löste sich nach Filtration in verdünnter Salpetersäure unter schwachem Aufbrausen (offenbar hatte sich infolge des Kohlensäuregehaltes des Ammoniaks etwas Bleikarbonat gebildet) zum größten Teile und schließlich beim Erwärmen und eventuellen Zusatz weiterer Salpetersäure meistens ganz. Wenn der Aufschluß nur schlecht gelungen war, dann genügte ein zweiter Aufschluß des schwerlöslichen Rückstandes, um in verdünnter, schwach erwärmter Salpetersäure völlige Lösung zu bewirken. Dieses Verfahren wendeten wir nun auf P_1 an.

Das Bleihydroxyd wurde dann durch ein Schleicher- und Schüll-Blaubandfilter filtriert und mit Wasser, dem ganz wenig Ammoniak zugesetzt war, gewaschen. Dabei gingen manchmal gegen Schluß der Filtration oder beim Auswaschen ganz geringe Mengen des Niederschlags durchs Filter, die aber durch nochmalige Filtration ohneweiters quantitativ zu gewinnen waren. Oftmalige Versuche hatten ergeben, daß das Filtrat des Bleihydroxyds, wenn es klar war, mit Schwefelammon absolut keine Dunkelfärbung ergab, daß also kein Blei mehr im Filtrat war. Das Bleihydroxyd wurde nun gleichfalls in Salpetersäure gelöst. Wenn dazu viel Salpetersäure erforderlich gewesen war, wurde eingedampft und mit 20 cm^3 konzentrierter Salpetersäure (Merck) sowie Wasser aufgenommen und wie gewöhnlich in der Platinschale elektrolysiert, die aber als Anode geschaltet war. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde unter Abhebern mit heißem Wasser gewaschen, bis die Flüssigkeitsmenge 1 Liter überstieg, die Lösung aufbewahrt und das PbO_2 zuerst mit Alkohol gewaschen und hierauf zu PbO geglüht und als solches gewogen.

Diese Arbeitsweise verfolgten wir sowohl bei „K III“ als auch bei den im folgenden beschriebenen Analysen. Die vorhin erwähnte, aus der Platinschale abgeheberte Lösung, die eventuell noch Thorium enthalten konnte, wurde vollständig zur Trockne verdampft, wobei sich ein merklicher Rückstand zeigte, der allerdings bloß aus Ammonsalzen hätte bestehen können, denn das Bleihydroxyd war mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen und hierauf in Salpetersäure gelöst worden, so daß sich geringe Mengen Ammonsalz bilden mußten. Dieser Rückstand wurde mit etwas heißem Wasser aufgenommen, wobei er sich nicht klar löste, sondern eine Art „Schaum“ erkennen ließ, eine Erscheinung, die wir jedesmal bei vollständigem Eindampfen einer Lösung von Thoriumnitrat und nachherigem Aufnehmen des Trockenrückstandes mit heißem Wasser feststellten. Nun wurde zuerst etwas Salpetersäure hinzugesetzt, worauf Lösung eintrat, und hierauf Ammoniak in geringem Überschuß zugefügt. Es zeigte sich eine erhebliche weiße Fällung, welche filtriert, mit schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen, hierauf in verdünnter Salpetersäure gelöst und schließlich zu F_1 hinzugefügt wurde. Wir verzichteten bei dieser Analyse darauf, nachzuweisen, daß dieser weiße Niederschlag wirklich Thorium (oder seltene Erden) wäre, da wir die gesamte Menge Thorium feststellen wollten, die bei nunmehriger weiterer Verfolgung des Davisschen Analysenganges wiederzufinden wäre. Außerdem sollte dieses Thoriumpräparat zu einer radioaktiven Messung dienen, die außerhalb des Rahmens der vorliegenden, rein analytisch-chemischen Arbeit fiel.

F_1 wird nun zur Trockne eingedampft, bezw. abgeraucht, geglüht, der Rückstand gelöst, worauf die seltenen Erden (und Thorium, dagegen nicht Zirkon) mit Flußsäure gefällt werden. Bei diesem Glühen ist sehr darauf zu achten, daß nicht das Uranyl-sulfat zu U_3O_8 geglüht wird, denn wenn man jetzt mit Flußsäure zersetzt, bildet sich aus dem UO_2 das unlösliche UF_4 , das dann die Hauptmenge des Fluoridniederschlages ausmacht.

Die weitere Aufarbeitung der seltenen Erden erfolgte wie bei Davis. Die schließliche Auswage an ThO_2 betrug 0.1484 g. Trotz der dreimaligen Fällung war es noch immer schwach gelblich gefärbt. Es waren 0.1510 g ThO_2 zugesetzt worden. Der Verlust betrug also 0.0026 g ThO_2 . Nimmt man an, daß das Erz 0.01% ThO_2 enthielt, so entspräche das bei der gewählten Einwage von etwa 9 g einem Gehalt von 0.9 mg. Insgesamt kann man also mit einem Verlust von $3\frac{1}{2}$ mg rechnen, das sind etwas mehr als 2% der gesamten vorhandenen ThO_2 -Menge.

Das Filtrat F_2 wird von Davis vernachlässigt. Es enthält vor allem das Uran. Wir wollten den Uranprozentgehalt wissen, erstens, um das Blei-Uranverhältnis berechnen zu können, zweitens wollten wir auch möglichst viele Uranwerte erhalten, um die Schwankungen des Urangelhaltes unserer Erz-

stücke kennenzulernen. Wir verarbeiteten also F_2 weiter. Da Davis homogenes, gepulvertes Material verwendete, konnte er den Urangehalt schon aus den Hauptbestimmungen.

Es wurden zunächst die Sulfide der noch vorhandenen Elemente der Schwefelwasserstoffgruppe abgetrennt, hierauf wurde mehrmals hintereinander die Schwefelammon-Ammonkarbonattrennung vorgenommen und schließlich Uran als U_3O_8 bzw. UO_2 bestimmt.

Analysenresultate:

Gangart (+ SiO_2)	0'110	} SiO_2 (unlöslich): 0'095
Gangart (ohne SiO_2) 0'015	0'015	
SiO_2 (löslich)	0'395	
PbO (RaGO) ⁷	7'47	} Elektrolyse
Pb (RaG)	6'93	
PbO (RaGO)	7'45	} Sulfatmethode (Kontrollbestimmung)
Pb (RaG)	6'92	
U_3O_8	89'21	
U	75'65	

Analyse von „KIV“.

Die Einwage betrug 26'1928 g, korrigiert 26'1911 g. Die zugesetzte Menge $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ wog 0'5061 g = 0'2334 g ThO_2 . Es wurden wieder wie bei „K III“ Gangart und SiO_2 bestimmt, hierauf wurden die Sulfate P_1 abgeschieden, nachdem vorher die Lösung zum Zwecke der Kontrolle bei der Weiterverarbeitung in zwei gleiche Teile geteilt worden war.

Die nach der Bleielektrolyse abgeheberte Lösung wurde von beiden Parallelbestimmungen vereinigt, zur Trockne eingedampft, mit heißem Wasser aufgenommen (Schaumbildung), mit Salzsäure schwach angesäuert, worauf in die heiße Lösung bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde. Minimale Mengen Blei, die der Elektrolyse entgangen waren, schieden sich als Sulfid aus und wurden abfiltriert (und vernachlässigt). Das Filtrat wurde zur Verjagung des Schwefelwasserstoffes einige Zeit gekocht, schließlich wurde ein Drittel des Lösungsvolumens an konzentrierter Salzsäure hinzugefügt und die siedende Lösung mit kaltgesättigter Natriumsubphosphatlösung tropfenweise gefällt⁸. Es schied sich eine erhebliche Menge Niederschlag ab, der genau wie Thoriumsubphosphat aussah und am nächsten Tage filtriert wurde. Als Waschflüssigkeit diente heißes Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, und schließlich heißes Wasser. Der

⁷ Hier und bei den folgenden Analysen wurde mit dem von O. Hönigschmid und L. Birkenbach (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56B, 1837 [1923]) gefundenen Atomgewicht des Katangableies von 206'05 gerechnet.

⁸ Siehe auch: M. Koss, Chem. Ztg. 36, 686-687 (1912); A. Rosenheim bei R. J. Meyer und O. Hauser, Die Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren, Stuttgart 1912; A. Rosenheim, Chem. Ztg. 36, 821 (1912).

Niederschlag wurde samt dem Filter verascht, geglüht und gewogen: 0.1268 g.

Diese Substanz wurde mit Natrium-Kaliumkarbonat aufgeschlossen, der wasserunlösliche Rückstand wurde geglüht (0.0745 g), in der Lösung die Phosphorsäure bestimmt (0.0461 g P_2O_5). Die 0.0745 g wurden mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen, die Schmelze in Salzsäure gelöst, eine Ammoniakfällung vorgenommen, der Niederschlag in Salzsäure gelöst und mittels Ammonoxalats eine Trennung von Thorium und eventuell vorhandenem Cer vorgenommen. Es fanden sich so: 0.0010 g CeO_2 (?) und 0.0673 g ThO_2 .

Da vor der Subphosphatfällung etwa vorhandenes (von P_1 okkludiertes) Uran durch den Schwefelwasserstoff reduziert werden konnte und dann nicht mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert wurde, war es denkbar, daß, wie schon G. Kirsch gefunden hatte, vierwertiges Uran mit Natriumsubphosphat ausfallen konnte. Dieses wäre dann beim Karbonataufschluß jedenfalls in Lösung gegangen und also im Filtrat der Phosphorsäurefällung zu finden gewesen. Tatsächlich gab dieses Filtrat mit Ammoniak einen Uranniederschlag, der filtriert und zu U_3O_8 geglüht wurde: 0.0035 g.

Was aus dem Uranosubphosphat beim Glühen wird, ist unseres Wissens noch nicht erforscht. Wenn wir aber annehmen, daß es auch in Uranopyrophosphat übergeht (denn ein Uranylpyrophosphat würde doppelt so viel P_2O_5 erfordern, während ja nur das im gefällten Subphosphatniederschlag vorhandene P_2O_5 verfügbar ist), so kann man die zu den gefundenen 0.0035 g $U_3O_8 = 0.0034$ g UO_2 gehörige P_2O_5 -Menge wie bei Th berechnen, da der Unterschied der Atomgewichte hier nicht in Betracht kommt. Wie setzen also 0.0034 g $UO_2 = 0.0034$ g ThO_2 . Wenn wir auch noch statt 0.0010 g CeO_2 (?) 0.0010 g ThO_2 annehmen, so sind insgesamt 0.0717 g ThO_2 in Rechnung zu setzen, um das zugehörige P_2O_5 zu finden. Letzteres errechnet sich zu 0.0386 g (gegenüber den wirklich gefundenen 0.0461 g).

Die Summe der Oxyde (inklusive P_2O_5) beträgt demnach 0.1178 g gegenüber dem Gewicht des geglühten Subphosphatniederschlags von 0.1268 g. Über die Zusammensetzung des letzteren kann also nichts Bestimmtes ausgesagt werden.

Die beiden Filtrate F_1 wurden eingedampft und die Schwefelsäure vollständig weggeraucht. Hierauf wurde in stark salzsaurer Lösung mit Natriumsubphosphatlösung gefällt. Die geglühten Niederschläge wogen 0.1788 g, bzw. 0.1801 g. Nach Aufschluß mit Natrium-Kaliumkarbonat wurden die wasserunlöslichen Rückstände gewogen: 0.1015 g, bzw. 0.1044 g.

Hierauf wurde die Substanz mittels Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen, die Schmelze in verdünnter Salzsäure gelöst, eine Ammoniakfällung vorgenommen, filtriert, gewaschen,

der Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Oxalsäure gefällt. Hierbei mußten die Oxalate von Zirkon (und Hafnium) in Lösung bleiben, Thoriumoxalat jedoch ausfallen. Der filtrierte Niederschlag wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und mehrmals mit rauchender Salpetersäure zur Trockne eingedampft, bis beim Aufnehmen des Rückstandes mit heißem Wasser nur mehr die gewisse „Schaumbildung“ eintrat, also kein Thoriumoxalat mehr vorhanden war. Jetzt wurde genau so verfahren wie bei „K III“, d. h. es wurde eine dreimalige Fällung des Thoriums mit Ammonnitrat und Wasserstoffsperoxyd vorgenommen. Der dritte Niederschlag wurde verascht, gegliht und gewogen: 0·0742 g, bzw. 0·0773 g ThO_2 .

Die geglihten Niederschläge waren nichtsdestoweniger noch immer schwach gelblich gefärbt, doch waren die Verunreinigungen sicherlich minimal.

Wenn man das ursprüngliche, geglihte Thoriumpyrophosphat für reines ThP_2O_7 halten könnte (in Wahrheit mußte es ja auch noch Zirkon und Hafnium enthalten), so würden sich an ThO_2 ergeben: 0·1163 g, bzw. 0·1171 g.

Addiert man diese und noch dazu die schon früher gefundenen 0·0673 g ThO_2 , so erhält man als Summe 0·3007 g. Nimmt man als ThO_2 - und $\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2$ -Gehalt des Erzes je 0·01%, so hätte man dafür 0·0052 g⁹ zu setzen. Eingewogen und zugesetzt wurden 0·2334 g ThO_2 . Die Summe beträgt demnach 0·2386 g⁹ gegenüber dem gefundenen Wert 0·3007 g. Der Mehrbetrag des letzteren ist also 0·0621 g⁹. Folglich kann das geglihte „Pyrophosphat“ nicht ThP_2O_7 gewesen sein. Es war auch nicht weiß, sondern gelbbraun gefärbt. Wir vermuten demnach, daß bei der Fällung des Thoriums mittels Natriumsubphosphats noch andere Elemente, wahrscheinlich seltene Erden, zum Teil mitgerissen werden¹⁰.

Nach dem Aufschluß wurden an „Oxyden“ gefunden: 0·1015 g, bzw. 0·1044 g. Addiert man diese und die schon früher gefundenen 0·0673 g ThO_2 , so beträgt die Summe: 0·2732 g, ist also noch immer um 0·0346 g höher als der zu erwartende Wert von 0·2386 g. Es können also auch diese „Oxyde“, die ebenfalls gelblich gefärbt waren, noch nicht reines $\text{ThO}_2 + \text{ZrO}_2 (\text{HfO}_2)$ gewesen sein. Selbstverständlich beweist die gelbliche Färbung noch keineswegs die Anwesenheit größerer Mengen anderer Erden, da ja schon Spuren zur Verfärbung genügen. Wie jedoch von dem einen von uns eigens angestellte Untersuchungen ergeben haben, ist der Gewichtsunterschied zwischen dem durch Karbonataufschluß aus dem Thoriumpyrophosphat erhaltenen „ ThO_2 “ und dem nach dem Pyrosulfataufschluß durch Glühen des Oxalats erhaltenen ThO_2 nicht sehr groß. Er würde keinesfalls genügen, um allein die geschilderten Differenzen zu erklären. Es weist also auch dies auf die Anwesenheit fremder Oxyde hin.

Während bei „K III“ fast die ganze vorhandene Thoriummenge wiedergefunden wurde ($3\frac{1}{2}$ mg Verlust), war bei „K IV“ der Verlust viel höher. Da man mit annähernd 0·236 (0·2334 + 0·0026) g ThO_2 zu rechnen hatte und 0·0673 g beim Blei gefunden worden waren, so wären pro Parallelbestimmung noch 0·0844 g ThO_2 zu finden gewesen, während die tatsächlichen Werte 0·0742 g und 0·0773 g betragen. Die Fehlbeträge sind also 0·0102 g

⁹ Diese Werte sind natürlich nur geschätzte Näherungswerte.

¹⁰ Dies wird auch von A. Rosenheim angegeben; Chem. Ztg. 36, 1. c.

und 0.0071 *g*. Allerdings kann eingewendet werden, daß schon bei der Bestimmung des Thoriums, welches bei P_1 war, Verluste eingetreten sein können und daher bei den beschriebenen Parallelbestimmungen die Fehlbeträge kleiner anzusetzen seien. Dies ist zweifellos möglich. Andererseits dürfte aber doch bei den letzteren Bestimmungen die Hauptquelle der Verluste zu suchen sein, da bei ihnen der Weg der Thoriumbestimmung viel länger war. Ein Verzicht auf die dreimalige Fällung mit Ammonnitrat und Wasserstoffsperoxyd war aber schwer, weil ja die Verunreinigung des Thoriums mit anderen seltenen Erden auf Grund des früher Gesagten wahrscheinlicher war. Für analytische Zwecke hätte wohl eine einzige derartige Fällung (anstatt dreier) genügt, doch sollte wie bei „K III“ auch hier das Thoriumoxyd zu einer radioaktiven Messung dienen und mußte zu diesem Zwecke von ausnahmsweiser Reinheit sein.

Wir möchten aus dem Vorangegangenen und auch aus der Tatsache, daß die Auswagen bei beiden Parallelbestimmungen bis auf einige *mg* (im gleichen Sinne) übereinstimmen, schließen, daß die angewendeten Methoden dem Thorium doch gewissermaßen „zuviel zumuten“ und schließlich im Laufe des Analysenganges ein beträchtlicher Teil sich der Bestimmung entzieht.

Aus den vereinigten Filtraten der Thoriumsubphosphatfällung wurden die noch vorhandenen Elemente der Schwefelwasserstoffgruppe als Sulfide entfernt. Nach dem Fortkochen des Schwefelwasserstoffes und mehrmaligen Abrauchen mit Salpetersäure bis zur Trockne wurde die Unterphosphorsäure durch Kochen mit starker Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydiert. Hierauf wurde durch Eindampfen der größte Teil der Säure vertrieben, die Lösung in mehrere Teile à 50 *cm*³ geteilt und die Phosphorsäure nach Woy gefällt. Der Niederschlag wurde filtriert und vorschriftsmäßig in Ammoniak gelöst, wobei sich zeigte, daß er sehr große Mengen Uran okkludiert hatte, die natürlich als Ammoniumuranat ausfielen.

A. Schoep und W. Steinkuhler¹¹ veröffentlichten eine Arbeit über die Bestimmung des Urans bei Gegenwart von Phosphorsäure. Sie scheiden in dem betreffenden, phosphorsäurehaltigen Mineral zuerst Kieselsäure und die Schwefelwasserstoffgruppe ab, oxydieren mit einigen Tropfen Salpetersäure und fällen die Phosphorsäure mit Ammonmolybdat. Das Filtrat wird schwach ammoniakalisch gemacht, worauf man einige Zeit erwärmt (die Lösung soll nicht zum Sieden kommen) und sodann bis zur Blutrotfärbung Schwefelammon zusetzt. Durch 20 Minuten andauerndes Erwärmen auf dem Wasserbade entsteht aus dem Uranat schwarzes Uransulfid, welches sich gut absetzt. Nun wird filtriert und mit verdünntem, warmem Schwefelammon, das einige Tropfen Ammoniak enthält, gewaschen. Das Uranosulfid wird einfach durch Glühen in U_3O_8

¹¹ A. Schoep und W. Steinkuhler, Bull. Soc. Chim. Belgique 34, 156–159 (1922).

übergeführt. Diese Methode wurde an synthetischen Lösungen von Natriumphosphat und Uranylнитrat erfolgreich geprüft.

Wir vermuten jedoch, daß die Methode an Lösungen geprüft wurde, die weitaus nicht so große Mengen Uran enthielten wie unsere, bei der wir von 26 g Mineral ausgegangen waren. Wir mußten daher die Phosphorsäurefällung dreimal vornehmen, bis kein Uran mehr okkludiert wurde. Wie erwähnt, fiel beim Lösen des Phosphorammonmolybdatniederschlages in Ammoniak Ammoniumuranat aus. Dieses ging natürlich beim Zusatz der Salpetersäure gemäß der Woyschen Fällungsvorschrift wieder in Lösung. Doch auch die zweite Phosphorsäurefällung riß noch Uran mit. Es war eine dritte notwendig. Dieser dritte Niederschlag hinterließ beim Auflösen in Ammoniak kein Uran mehr.

Die Filtrate der Phosphorammonmolybdatfällungen wurden vereinigt und nach den Angaben von A. Schoep und W. Steinkuhler in zwei gleichen Teilen weiterbehandelt. Der Schwefelammonniederschlag okkludierte so viel Ammoniumsulfomolybdat, das sich nicht auswaschen ließ, daß die Fällung insgesamt viermal vorgenommen werden mußte. Der letzte Ammonsulfidniederschlag wurde in Salpetersäure gelöst. Infolge des Karbonatgehaltes des Ammoniaks war anzunehmen, daß etwas Uran in Lösung gehalten worden war. Aus diesem Grunde wurden die vereinigten Sulfomolybdatlösungen angesäuert, MoS_3 und Schwefel abfiltriert und im Filtrat Uran mit Ammoniak gefällt. Der nicht sehr bedeutende Niederschlag wurde in Salpetersäure gelöst und diese Lösung zur Hauptmenge des Urans gefügt. Nach fünfmaliger Schwefelammonkarbonattrennung, Abscheidung der seltenen Erden und Erdalkalien als Oxalate, bzw. darauffolgend als Sulfate, zweimaliger Fällung des Urans mit Ammoniak und Lösen des Niederschlages in verdünnter Salpetersäure wurde das Uran nach der von E. Gleditsch¹² beschriebenen, von H. Brearley¹³ ausgearbeiteten Methode als Uranylpyrophosphat bestimmt.

Sehr zuverlässig dürfte dieser Wert nicht sein, weil es bei dem angewendeten, sehr komplizierten Analysengang selbstverständlich sehr schwierig ist, vollkommen exakt zu arbeiten, noch dazu bei so großen Mengen. Kleinere Ungenauigkeiten konnten wir nicht vermeiden. Selbstverständlich wird man normalerweise den Uranwert durch eine besondere Bestimmung ermitteln. Für uns aber waren zwei Probleme von Interesse: einmal die Bestimmung des Thoriums nach Abscheidung mit Natriumsubphosphat direkt aus der noch uranhaltigen Lösung des Minerals und zweitens die Bestimmung des Urans bei Gegenwart größerer Mengen von Phosphorsäure im Zusammenhang mit der Arbeit von A. Schoep und W. Steinkuhler. Wir stellten die Schwierigkeiten dieser Trennung bei Gegenwart von viel Uran fest und erhielten schließlich einen, wenn auch nicht ganz zuverlässigen, so doch bei Berücksichtigung der bei früheren Analysen erhaltenen Prozentgehalte durchaus wahrscheinlichen Uranwert.

¹² E. Gleditsch, Archiv for Mathematisk og Naturvidenskab, B. 36, Nr. 1 (1919), Oslo.

¹³ H. Brearley, The Analytical Chemistry of Uranium. London 1903.

Analysenresultate:

Gangart (+ SiO ₂)	0'165	} SiO ₂ (unlöslich) 0'159
Gangart (ohne SiO ₂)	0'006	
SiO ₂ (löslich)	1'053	
PbO (RaGO)	7'66	} Elektrolyse (Mittel)
Pb (RaG)	7'11	
PbO (RaGO)	7'62	} Sulfatmethode (Kontrollbestimmung, Mittel).
Pb (RaG)	7'07	
U ₃ O ₈	84'26	
U	71'46	

Analysen von „K VI“ und „K VII“.

Es war naheliegend, zu untersuchen, ob auch dann, wenn kein Thorium zugesetzt wurde, beim Bleisulfat Thorium zu finden war, d. h. also, ob sich die kleinen Mengen des im Mineral an und für sich vorhandenen Thoriums ebenso verhalten würden wie die zugesetzten, größeren Mengen. Diesem Zwecke dienten die Analysen „K VI“ und „K VII“. Die Einwage von „K VI“ betrug 29'8477 g, korr. 29'8431 g, die von „K VII“ war 29'6191 g, korr. 29'6179 g.

Bei „K VI“ wurde in der bei der Bleielektrolyse abgeheberten Lösung eine Subphosphatfällung vorgenommen. Vorher wurde mit H₂O₂ oxydiert. Der geglühte Niederschlag wog 0'0033 g, entsprechend 0'0021 g ThO₂. Jedoch konnte dieser Niederschlag auch noch Zirkon enthalten. Eine Trennung wurde nicht versucht. Im Filtrat des Subphosphatniederschlages wurden mit Oxalsäure seltene Erden gefällt, die demnach auch als schwerlösliche Sulfate bei P₁ geblieben waren (0'0692 g = 0'23% Oxyde).

In F₁ wurde eine Flußsäurefällung vorgenommen (mehrmaliges Abrauchen mit Flußsäure). Die Fluoride wurden wie bei Davis weiterbehandelt, doch nach der ersten Fällung des Thoriums mit Ammonnitrat und Wasserstoffsuperoxyd lösten wir den Niederschlag in Salzsäure und fällten das Thorium mit Natriumsubphosphat. Der geglühte Niederschlag wog 0'0056 g, entsprechend 0'0036 g ThO₂. Zirkon konnte dieser Niederschlag deshalb keines enthalten, weil es durch die Flußsäurefällung schon vom Thorium getrennt worden war, da Zirkonfluorid in überschüssiger Flußsäure löslich ist.

Der Fluoridniederschlag war nicht sehr bedeutend. Wenn man ihn gegen den späteren Wasserstoffsuperoxyd- und den Subphosphatniederschlag verglich, so war anzunehmen, daß er größtenteils aus Thoriumfluorid bestanden hatte. Es war also der größte Teil der seltenen Erden bei P₁ geblieben. Darauf deutet schon die relativ hohe Prozentzahl dieser Oxyde hin.

Die 0'0056 g ThP₂O₇ würden 0'012 % ThO₂ entsprechen. Betrachtet man die früher gefundenen 0'0033 g als Thoriumpyrophosphat (ohne Zirkon), was nicht ganz sicher ist, so ent-

sprechen diese 0·007% ThO_2 . Die Gesamtsumme an Thoriumoxyd wäre also maximal 0·019%. Diesem Wert haften natürlich die Unsicherheiten der Thoriumbestimmung als Pyrophosphat an.

Bei „K VII“ wurde das bei P_1 befindliche Thorium genau wie bei „K VI“ bestimmt. Der geglähte Subphosphatniederschlag wog jedoch nach Abzug des Gewichtes der Filterasche bloß 0·0001 g, war also fast gleich Null. Im Filtrat wurden ebenso wie bei „K VI“ die seltenen Erden gefällt. Die Summe ihrer Oxyde betrug 0·0616 g = 0·21%.

In F_1 wurde diesmal das Thorium nicht als Fluorid, sondern direkt aus der uranhaltigen Lösung mit Natriumsubphosphat gefällt. Der geglähte Niederschlag wog 0·0055 g. Ein Natrium-Kaliumkarbonataufschluß ergab einen wasserunlöslichen Rückstand von 0·0029 g ($\text{ThO}_2 + \text{ZrO}_2$). Nach Aufschluß mit Kaliumpyrosulfat wurden tatsächlich 0·0015 g ZrO_2 nachgewiesen (Trennung von Thorium mit Oxalsäure, Identitätsprobe mit Kurkumapapier, das sich beim Eindampfen der salzsauren Zirkonlösung auf dem Wasserbad deutlich braunrot färbte). Die 0·0015 g ZrO_2 würden 0·0032 g ZrP_2O_7 entsprechen. Zieht man diese von den ursprünglichen 0·0055 g „Pyrophosphaten“ ab, so bleiben 0·0023 g für das Thoriumpyrophosphat übrig, entsprechend 0·0015 g $\text{ThO}_2 = 0·005\%$. Die Summe $\text{ThO}_2 + \text{ZrO}_2$ wäre demnach 0·0030 g, was mit dem Gewichte des wasserunlöslichen Rückstandes von 0·0029 g in guter Übereinstimmung steht. Doch ist dem, in Anbetracht der früher betonten Unsicherheit der Subphosphatmethode, kein allzu großes Gewicht beizulegen.

Durch die Untersuchung von „K VI“ und „K VII“ scheint es wohl bewiesen zu sein, daß je nach den Umständen, auch bei ganz geringen Mengen Thorium ein gewisser, wechselnder Bruchteil der Gesamtmenge zum Bleisulfat (P_1) geht. Ferner scheint es uns, als ob die Abtrennung des Thoriums vom Uran mittels Flußsäure bessere Ergebnisse lieferte als die Subphosphatfällung. Dafür spricht die Tatsache, daß bei „K III“ mehr Thorium als bei „K IV“, bei „K VI“ mehr als bei „K VII“ gefunden, bzw. vielleicht eben weniger verloren wurde. Dies müßte allerdings noch genauer untersucht werden.

Anschließend seien die Resultate der Gangart- und der Bleibestimmung bei „K VI“ und „K VII“ angeführt.

	„K VI“	„K VII“	
Gangart (+ SiO_2) . .	0·202	0·068	
Gangart (ohne SiO_2)	0·015	0·004	
SiO_2 (unlöslich) . . .	0·186	0·064	
PbO (RaGO)	8·26	7·50	} Elektrolyse
Pb (RaG)	7·66	6·96	
PbO (RaGO)	8·16	7·40	} Sulfatmethode (Kontrollbestimmung)
Pb (RaG)	7·57	6·86	

Die scheinbare „Hydrolyse“ des Uranbleis.

Schon vor einer Reihe von Jahren hatte G. Kirsch beobachtet, daß das aus dem Morogoroerz, dem Bröggerit von Moss und dem Katangaerz abgeschiedene Blei in Form des Nitrates nach dem Eindampfen zur Trockne und Aufnehmen mit heißem Wasser „hydrolysierte“ (Privatmitteilung). Diese Erscheinung konnte leicht reproduziert werden, und zwar sowohl bei Bleinitrat, das durch Auflösen von elektrolytisch aus dem Uranerz abgeschiedenem Bleioxyd gewonnen wurde, als auch bei solchem, welches auf dem Wege Bleisulfid-Bleisulfat-Bleihydroxyd-Bleioxyd (Elektrolyse)-Bleinitrat erhalten worden war.

Eine Reihe von Parallelversuchen zeigte, daß gewöhnliches Bleinitrat von Merck (purissimum) diese Erscheinung nicht zeigte. Auch Bleinitrat, welches aus Bleiacetat (p. a.) durch wiederholtes Abrauchen mit Merckscher Salpetersäure (p. a.) dargestellt worden war, zeigte keine derartige „Hydrolyse“. Auch wenn dieses Bleinitrat elektrolysiert und das aus dem abgeschiedenen Bleisuperoxyd durch Glühen erhaltene Bleioxyd in Salpetersäure gelöst wurde, fiel der Versuch negativ aus.

Nun wurde schon erwähnt, daß bei unseren Analysen eine Art Hydrolyse („Schaumbildung“) immer eintrat, wenn Thoriumnitrat zur Trockne verdampft und der Rückstand mit heißem Wasser aufgenommen wurde. Dies legte den Gedanken nahe, ob nicht auch beim Bleinitrat das Thorium die Ursache der „Hydrolyse“ sei. Es war denkbar, daß das Bleisuperoxyd bei der Elektrolyse Spuren von Thorium mitreißt, so wie dies ja auch für andere Elemente, z. B. Wismut, beobachtet worden war. Vielleicht auch konnte sich ThO_2 in Spuren anodisch abscheiden (analog dem PbO_2).

Es wurde daher folgender Versuch vorgenommen: Von einer Bleinitratlösung (purissimum, Merck) wurde ein Teil, der etwa 0·38 g Blei entsprach, mit 0·2971 g $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ versetzt. Dieses Thoriumnitrat hatte nach unseren Bestimmungen einen mittleren Gehalt von: 47·12% ThO_2 (Glühen des Oxalates, bezw. des Nitrates zu Oxyd). Die eingewogene Menge entsprach also: 0·1400 g ThO_2 .

Das Blei wurde nun elektrolysiert und ergab 0·4057 g $\text{PbO} = 0·3766$ g Pb. Die abgeheberte Lösung wurde zur Trockne verdampft, mit heißem Wasser aufgenommen (Schaumbildung, Flocken!), dann mit Salpetersäure angesäuert und das Thorium mit Oxalsäure und Ammonoxalat gefällt. Der filtrierte Niederschlag wurde gegläht und gewogen: 0·1397 g ThO_2 . Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem Wert 0·1400 g für die Einwage an Thoriumoxyd. Die Differenz beträgt 0·0003 g ThO_2 und liegt selbstverständlich innerhalb der Versuchsfehler.

Das geglähte Bleioxyd wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, hierauf mit heißem Wasser aufgenommen, wobei sich ganz deutlich die Erscheinung der „Hydrolyse“ zeigte. Nun wurde abermals zur Trockne verdampft, sodann mit Salzsäure mehrmals abgeraucht und schließlich mit Salzsäure 1:10 aufgenommen und das Bleichlorid filtriert. Die klare Lösung wurde in der üblichen Weise mit Natriumsubphosphat gefällt. Nach einigen Tagen fielen Spuren eines Niederschlages aus, dessen Aussehen völlig dem von Spuren Thoriumsubphosphat glich. Es scheint also tatsächlich bei der Bleielektrolyse eine Spur Thorium an die Anode mitzugehen.

Es mußte jetzt noch eine Erklärung dafür gewonnen werden, daß auch Bleinitrat „hydrolysierte“, welches, wie schon erwähnt, aus Bleisulfid auf dem Wege über das Sulfat, das Hydroxyd, das Superoxyd und das Oxyd erhalten worden war. Zu diesem Zwecke wurde folgender qualitativer Versuch ausgeführt:

Aus einer Lösung, welche etwa 1·14 g Blei in Form von Nitrat enthielt, wurde das Blei als Sulfat mit Merckscher Schwefelsäure p. a. abgeschieden, filtriert und gegläht. Hierauf wurde das Sulfat mit Ammoniak aufgeschlossen.

und jetzt soweit als möglich in verdünnter Salpetersäure gelöst. Da ein Teil unlöslich blieb, wurde Ammoniak in großem Überschuß zugesetzt und neuerlich ein Aufschluß vorgenommen. Dies wurde noch dreimal wiederholt. Beim fünften Male löste sich zwar alles Bleihydroxyd in Salpetersäure, doch über Nacht fiel wieder eine geringe Menge Niederschlag aus. Er wurde einfach abfiltriert und vernachlässigt. Aus dem Filtrate wurde das Blei elektrolysiert. Das Bleisuperoxyd wurde zu Oxyd geglüht, hierauf in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und mit heißem Wasser aufgenommen. Auch jetzt blieb ein geringer Rückstand. Dieser Rückstand kann wohl nur Bleisulfat gewesen sein. Wie uns von Herrn Dozent Dr. G. Kirsch bestätigt wurde, wird bei der Bleielektrolyse, wenn die Lösung Sulfationen enthält, Bleisulfat an die Anode mitgerissen. Die verwendete Salpetersäure (Merck, p. a.) wurde auf Schwefelsäure geprüft, indem zweimal je 100 cm³ zur Trockne eingedampft, mit einem Tropfen verdünnter Salpetersäure angesäuert und mit Bariumchlorid gefällt wurden. Es zeigte sich so gut wie kein Niederschlag. Auch der Ammoniak war pro analysi (Kahlbaum). Es ist also wohl anzunehmen, daß trotz des fünfmaligen Ammoniakaufschlusses noch immer Sulfationen zurückblieben, die dann anodisch mitgerissen wurden und die scheinbare „Hydrolyse“ verursachten. Letztere Annahme würde auch erklären, daß die Elektrolysen-RaG-Werte bei „K III“, „K IV“, „K VI“ und „K VII“ sämtlich höher sind als die auf Grund der Bleisulfatmethode gewonnenen. Da das Bleisuperoxyd nur schwach geglüht wird, könnte wohl Bleisulfat zurückbleiben und so zu hohe Bleiwerte vortäuschen.

Der geschilderte Versuch macht also die Annahme, daß auch in dem erwähnten zweiten Falle der sogenannten „Bleihydrolyse“ Thorium eine Rolle spielt, durchaus überflüssig. Es wäre auch kaum zu glauben, daß Thorium, wenn auch nur in Spuren, regelmäßig von dem Bleisulfid mitgerissen werden sollte.

Wir untersuchten auch den Brögerit von Moss, von dem wir aus dem Wiener Radiuminstitut einiges Material erhalten hatten, in bezug auf das „Hydrolyseprodukt“, d. h. den hydrolysierenden Teil des Bleinitrats. Bei anderen Versuchen hatten wir bereits festgestellt, daß das „Hydrolyseprodukt“ meist kein Blei enthielt.

Etwa 10 g oder etwas mehr Brögerit wurden genau so behandelt wie seinerzeit die Morogoroerze¹⁴. Das elektrolytisch abgeschiedene Bleisuperoxyd wurde zu Bleioxyd geglüht und dieses dann in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und mit heißem Wasser aufgenommen. Der unlösliche Rückstand wurde filtriert, in Salzsäure 1 : 4 gelöst, Wasserstoffsperoxyd zugefügt und zur siedenden Lösung Natriumsubphosphat hinzugesetzt. Am nächsten Tage hatte sich eine ganz geringe Menge Niederschlag gebildet, der wie Thoriumsubphosphat aussah. Der Niederschlag wurde abfiltriert und geglüht: 0·0011 g. Eine nähere Untersuchung wurde mit dieser geringen Menge Niederschlag nicht vorgenommen.

Das Filtrat vom Thoriumsubphosphat wurde geteilt. In einem Teil wurde mit Kaliumferrocyanid die Berlinerblaureaktion sehr deutlich erhalten, also Eisen nachgewiesen, im andern wurde eine Ammoniakfällung vorgenommen. Der Niederschlag wurde filtriert und auf dem Filter mit alkalischer Natriumstannitlösung übergossen, wobei er sich einwandfrei und stark schwarz färbte, was für Wismut spricht. Es wäre natürlich von vornherein naheliegend gewesen, das „Hydrolyseprodukt“ für Wismut zu halten, doch diesbezügliche, von G. Kirsch angestellte Versuche, chemisch und röntgenspektroskopisch Wismut nachzuweisen, hatten kein eindeutiges Ergebnis gezeigt. Es erscheint demnach die ganze Frage noch nicht mit genügender Sicherheit geklärt und sie wird Gegenstand einer besonderen Arbeit sein.

¹⁴ E. Körner und F. Hecht, Monatsh. f. Chemie 1. c.

Schlußbetrachtung.

Die vorstehend beschriebenen Versuche beweisen, daß die von C. W. Davis angegebene Methode, genau den Thoriumgehalt eines Uranerzes zu bestimmen, einer Verbesserung insoferne bedarf, als man nach der Bleielektrolyse die abgeheberte Lösung nicht weggießen darf, sondern sie zur Hauptlösung (F_1), aus der das Thorium abgeschieden werden soll, hinzufügen muß, so wie das bei „K III“ geschehen ist. Der Thoriumoxydgehalt des von uns untersuchten Katangaerzes scheint maximal ein bis zwei Hundertstelprozent zu betragen. Für vollkommen aufgeklärt halten wir aber die Frage nach dem Prozentgehalt an Thoriumoxyd noch nicht. Das wird erst dann der Fall sein können, bis die angewendeten Abscheidungsmethoden an synthetischen Lösungen eingehend geprüft sein werden, was in einer künftigen Arbeit geschehen soll. Insbesondere bedürfen die Verhältnisse beim Thoriumsubphosphat noch gründlicher Klärung. Die Abscheidung des Thoriums als Fluorid ist allerdings von E. Gleditsch (l. c.) an synthetischen Lösungen geprüft worden. Indessen dürfte eine nochmalige Untersuchung trotzdem von Wert sein, da aus dem Thoriumgehalt der praktisch thoriumfreien Uranerzvorkommen auf die Richtigkeit oder Unrichtigkeit der von G. Kirsch geäußerten Ansicht¹⁵, daß das Thorium durch α -Zerfall eines hypothetischen Uranisotops mit dem Atomgewicht 236 entstanden sei, geschlossen werden kann. Nach dieser Anschauung müßte jede Pechblende einen ihrem Alter entsprechenden Minimalgehalt an Thorium aufweisen. Es wäre dann möglich, daß sich auf den Thoriumgehalt eines primären, kristallisierten Uranerzes eine Methode der Altersbestimmung des Minerals aufbauen ließe, die eine gute Kontrolle für die Altersbestimmung nach der Bleimethode bilden würde. Das Alter könnte nämlich aus dem Thorium-Uranverhältnis berechnet werden unter der Voraussetzung, daß das Mineral ursprünglich kein Thorium enthielt. Da nun C. W. Davis in der von ihm analysierten Katangapechblende überhaupt kein Thorium fand und daraus auf die Unrichtigkeit der Theorie von Kirsch schloß, war die vorliegende Arbeit auch für diese Frage von Bedeutung. Wenn sich die bis jetzt erhaltenen Werte für ThO_2 bestätigen sollten, dann würde dies allerdings bedeuten, daß das Thorium kein Zerfallsprodukt eines Uranisotops sein kann. Der Prozentgehalt an ThO_2 müßte bei unserem Erz nämlich rund das Zehnfache des gefundenen Wertes von 0.01–0.02% betragen.

Die hauptsächlichsten analytisch-chemischen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind, kurz zusammengefaßt, folgende:

¹⁵ G. Kirsch, Mitt. Inst. Radiumf., Wien, Nr. 150 (S. 551 ff.), 1922.

Zum Zwecke der Thoriumbestimmung muß beim Davi-
schen Analysengang die Lösung, aus der das Blei elektrolytisch
abgeschieden worden ist, mit dem uranhaltigen Filtrat, in
welchem später Thorium bestimmt werden soll, vereinigt
werden.

Die Fällung des Thoriums mit Natriumsubphosphat aus
der stark salzsauren Lösung des Uranminerals scheint nicht
ohne weiteres anwendbar zu sein, bedarf jedenfalls noch gründ-
licher Klärung, ebenso die weitere Analyse des Thorium-
subphosphatniederschlages. Es werden vermutlich bei der Fäl-
lung seltene Erden mitgerissen.

Es ist wahrscheinlich, daß bei der Elektrolyse von Blei
aus einer Nitratlösung, welche auch Thorium enthält, Spuren
von Thorium an die Anode mitgerissen werden.

Bei der von A. Schoep und W. Steinkuhler ange-
gebenen Methode der Uranbestimmung bei Gegenwart von
Phosphorsäure sind, wenn es sich um große Mengen von Uran
und Phosphorsäure handelt, die erforderlichen Fällungen mehr-
mals zu wiederholen.
