

Die Aufschließung radiumarmer Erze.

Von ERICH EBELER und A. J. VAN RHYN.

(Eingeg. 24./8. 1921.)

Einleitung.

Im Jahre 1915 veröffentlichten E. Ebler und W. Bender¹⁾ eine Arbeit über „Neue Methoden zur Gewinnung des Radiums aus Uranerzen“. In dieser wurde gezeigt, daß es in der Natur der Sache liegt, den Darstellungsgang aus praktischen Gründen in vier Phasen zu zerlegen.

In der ersten Phase wird neben einer Aufschließung der unlöslichen Rohstoffe eine Wegschaffung des größten Teils der inaktiven Materie angestrebt. Zuletzt wird die Schwerlöslichkeit des Radiumsulfats ausgenutzt und das Radium als Sulfat zusammen mit anderen Sulfaten, silikatischen und tonigen Massen, als unreines „Rohsulfat“ abgeschieden.

Die zweite Phase bezweckt sodann die Überführung der „Rohsulfate“ in „Rohchloride“, wiederum möglichst verbunden mit einer Wegschaffung eines Teils der inaktiven Materie.

Die dritte Phase bezweckt eine Reinigung der „Rohchloride“, derart, daß die am Ende resultierende Substanz neben dem Radiumsalz nur noch Bariumsulfat enthält.

Die vierte Phase befaßt sich dann mit der Wegschaffung des Bariums und Anreicherung des reinen Radiumsalzes, wozu eine ganze Anzahl Verfahren angegeben wurden.

In der erwähnten Arbeit von E. Ebler und W. Bender sind für die Phase zwei, drei und vier eine Anzahl neuer Methoden ausführlich beschrieben worden. Die Phasen zwei, drei und vier werden ohne Rücksicht auf die Natur des ursprünglichen Erzes stets etwa dieselben bleiben, weil ja die Phase zwei mit den „Rohsulfaten“ beginnt.

Hingegen wird die Phase eins, die zur Aufgabe hat, aus dem rohen Erz angereicherte Rohsulfate herzustellen, je nach der Natur und Zusammensetzung der Roherze ganz verschieden durchzuführen sein.

Es ist ein wesentliches Kennzeichen aller Radiumerze, daß sie uranhaltig sind und nur sehr wenig Radium enthalten. Bei ausgebildetem und eingehaltenem radioaktiven Gleichgewicht zwischen Uran und Radium verhält sich die Radiummenge zur Uranmenge, $Ra/U = 3,4 \times 10^{-7}$, das heißt 100% Uran entsprechen nur $3,4 \times 10^{-5}$ % Radium.

Es kann also aus theoretischen Gründen kein Uranerz mehr als 340 mg Radium je Tonne enthalten. Erze, die im Durchschnitt die Hälfte dieser Menge enthalten, gehören schon zu den radiumreichsten Vorkommen. Abgesehen von mineralogischen Einzelfunden, die für die technische Darstellung nicht in Frage kommen, ist das klassische Material, in dem das Radium entdeckt wurde, die St. Joachimsthaler Pechblende, das einzige Material geblieben, das in größeren Mengen einen derartig hohen Radiumgehalt hat.

In der erwähnten Arbeit von E. Ebler und W. Bender wurde schon darauf hingewiesen, daß dem Vorteil des relativ hohen Radiumgehaltes der St. Joachimsthaler Pechblende das unregelmäßige gangartige Vorkommen in hartem Gestein und die dadurch verursachte schwierige und kostspielige bergmännische Gewinnung als Nachteil gegenübersteht. Es wurde damals schon angedeutet, daß die zwar viel radiumärmeren Radiumvorkommen im amerikanischen Carnotit und portugiesischen Autunit und Chalkolith an Bedeutung gewinnen können.

Die durch den Krieg hervorgerufenen wirtschaftlichen Zustände in Mitteleuropa haben diese Entwicklung zu Ungunsten der St. Joachimsthaler Pechblende beschleunigt, so daß heutzutage der amerikanische Carnotit bei weitem das wichtigste und am meisten benutzte Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Radiums geworden ist.

Der amerikanische Carnotit und der in Portugal in gewissen Distrikten reichlich vorkommende Autunit haben vor St. Joachimsthaler Pechblende den Vorteil der einfacheren bergmännischen Gewinnung, verbunden mit viel reichlicherem Vorkommen.

Als wirtschaftlich besonders günstiger Umstand muß hervorgehoben werden, daß der Carnotit vanadinhaltig ist, so daß bei der Verarbeitung von Carnotit das wertvolle Vanadin einen Teil der Verarbeitungskosten trägt. Dasselbe läßt sich vom Uran nicht sagen, weil die Verwendung von Uranverbindungen eine sehr beschränkte und untergeordnete in der Industrie der keramischen Farben ist, während das Vanadin für die Erzeugung von Spezialstahl eine dauernd steigende Bedeutung hat. Man muß sich klar sein, daß angesichts des reichlichen Vorkommens von Vanadin und Radium enthaltenden Erzen in den Vereinigten Staaten die europäischen vanadinfreien Radiumerze auf die Dauer mit der amerikanischen Produktion nicht konkurrieren können.

Der amerikanische Carnotit und die Erze vom Typus der Autunit enthalten im Durchschnitt etwa nur 5 mg Radium je Tonne Fördererz. Die Hauptmasse des Materials besteht nicht aus Uranmineral, sondern aus silikatischen Massen. Diese Vorkommen sind also in ihrem Radiumgehalt und in ihrer ganzen chemischen Zusammensetzung grundverschieden von der St. Joachimsthaler Pechblende.

Es wurde deshalb schon früher ausgesprochen²⁾, daß die erste Phase der Verarbeitung, das ist die Aufschließung und Erzeugung von „Rohsulfaten“, für diese radiumarmen und silikatreichen Radiumvorkommen ganz anders durchgeführt werden muß als bei den Pechblenden.

Die Verteilung des Radiums in den radiumarmen Erzen.

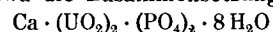
Die geologischen Gebilde, die man als arme Uranerze (Carnotit, Autunit, Chalkolith) bezeichnet, sind eigentlich keine Erze, sondern durch Verwachsung oder Infiltration gebildete grobe Gemenge von normal uranhaltigem Carnotit, Autunit, Chalkolith mit Sandstein oder zersetztem Granit.

Carnotit.³⁾

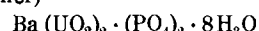
„Carnotit“ ist ein wasserhaltiges Kaliumuranylvanadat von wechselnder Zusammensetzung, der etwa die Formel $K_2O \cdot 2(UO_2) \cdot V_2O_5 \cdot 3H_2O$ entspricht: das Kalium kann dabei durch Calcium ersetzt sein. In reinem Zustand enthält er 52–57% Uran; er stellt ein gelbes Kristallpulver dar, kommt jedoch in größeren Mengen nur mit Quarz und viel Gestein vermischt vor, so daß Carnotit-Vorkommen mit 6–7% Uran zu dem technisch allerbesten zu rechnen sind.

Autunit (Kalkuranit, Kalkuranglerit) und Chalkolith (Torbernit, Kupferuranit, Kupferuranglerit).

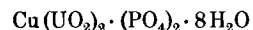
Diese natürlichen Uranyl-doppel-orthophosphate sind wichtige Ausgangsmaterialien für die Radiumdarstellung geworden. Autunit ist ein rhombisch kristallisierendes wasserhaltiges Uranyl-calcium-orthophosphat, das etwa die Zusammensetzung



hat. Das Calcium ist darin oft durch Barium und Kupfer ersetzt, wodurch eine Art umkehrbaren Überganges zum Uranocircit (Bariumuranit, Baryturanglerit)



und zum Chalkolith



statthet.

Diese drei Mineralien kommen fast stets in wechselndem Mengenverhältnis zusammen vor, aber in größeren abbauwürdigen Mengen nicht wie die Pechblende in annähernd reinem Zustande, sondern stets als Überzug oder als Inkrustation mit pegmatitischen oder pneumatolytisch veränderten Graniten.

Diese Inhomogenität, die bei den Uranglimmern (Autunit, Chalkolith) besonders grob ist und deutlich hervortritt, beim Carnotit weniger ausgesprochen ist, läßt sich besonders gut in mikroskopischen Dünnschliffen der Gesteine feststellen.

Fig. 1: Quarzaggregat, durchsetzt von einer Ader, die aus feinem körnigem Quarz nebst Autunit und vielleicht auch Torbernit besteht.

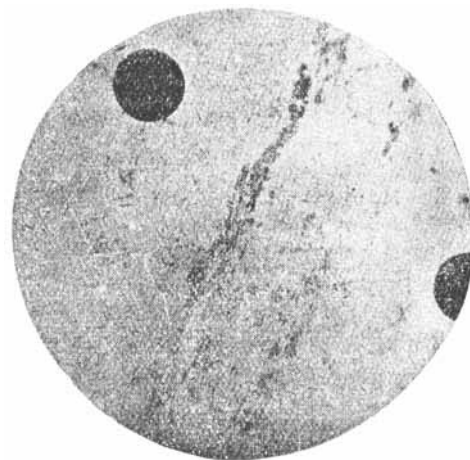


Fig. 1. Autunitvorkommen.

Der Autunit erscheint im Dünnschliff von unregelmäßiger Form, durchsetzt von scharfen geradlinigen Spaltungsrisen parallel der Basis, hell-

¹⁾ E. Ebler und W. Bender a. a. O.

²⁾ Eine ausführliche Zusammenstellung aller Uran- und Vanadinmineralien findet man bei Richard B. Marx und Karl L. Kithil in Bulletin 70 Dep. of Int. Bureau of Mines; Mineral Technology 2. — In der Arbeit von E. Ebler und W. Bender, Ztschr. f. angew. Chemie 28, 25 und 41 [1915], finden sich nähere wirtschaftlich-chemische Angaben über die Radium-Uranerze.

³⁾ E. Ebler und W. Bender, Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 25 und 41 [1915].

⁴⁾ S. C. Lind and L. D. Roberts: Journ. Amer. Chem. Soc., Vol. 42, Nr. 6, June 1920.

grünlich gelb bis farblos. Absorption für Schwingungen parallel zur Basis größer als für Schwingungen senkrecht zur Basis. Die Auslösung der Autunite erfolgt senkrecht und parallel zu den Spaltungsrisen.³⁾

Fig. 2: Sandstein mit nachträglich orientiert fortgewachsenen Quarzkörnchen. Der Zement besteht außer aus Eisenoxydhydrat viel-

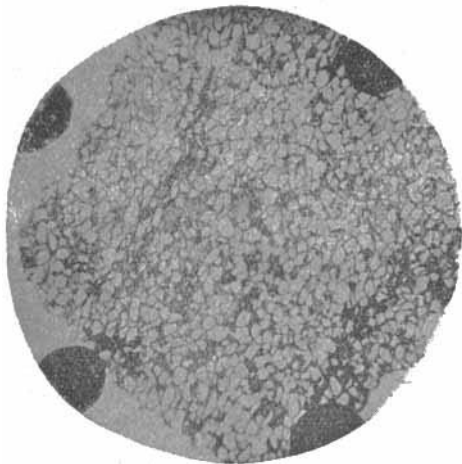


Fig. 2. Carnotitsandstein.

fach aus Carnotit in dichten Aggregaten, die unter dem Mikroskop gelblich bis hellbräunlich erscheinen und Doppelbrechung zeigen.

Das Autunitvorkommen ist aus Portugal und der Carnotitsandstein aus Colorado.

Man sieht deutlich aus den Figuren 1 und 2, daß der Autunit und der Carnotit in diesen uran-radiumarmen Erzen nicht homogen durch die ganze Masse verteilt ist. Der Autunit durchzieht die im wesentlichen aus Quarz und zersetzten Feldspaten bestehende Grundmasse in kompakten Adern. Der Carnotit bildet zusammen mit Kieselsäure und Eisenoxyd die die Quarzkörner des Sandsteins ver kittende Masse.

Diese Umstände sind von hervorragender Bedeutung für die später zu beschreibende Aufschließung dieser Gebilde und für die Frage der mechanischen Anreicherung. Was die letztere anbelangt, so spielen für deren Durchführung auch Fragen, wie Verschiedenheiten des spezifischen Gewichts, Korngröße, Gestalt der zu trennenden Partikel eine wesentliche Rolle. Die Vorbedingungen für die Möglichkeit einer mechanischen Anreicherung sind bei den uranglimmerhaltigen Gesteinen auf jeden Fall günstiger als beim Carnotitsandstein. Denn die Uranglimmerpartikelchen sind ziemlich grob, plattenförmig und lassen sich zum größten Teil vom tauben Gestein trennen. Hingegen ist der uranhaltige Teil des Carnotitsandsteins eine außerordentlich feine, den Sandstein scheinbar homogen gelbfärbende Infiltration in einem sehr feinkörnigen Sandstein.

In ihrem sonst sehr ausführlichen Bericht über „Uran, Radium und Vanadin“ machen Richard B. Moore und Karl L. Kithil⁶⁾ nur einige Andeutungen über amerikanische Versuche, arme Carnotiterze mechanisch anzureichern. Die Frage ist praktisch noch nicht entschieden und wird sich, wenn sie einigermaßen angereicherte Konzentrate liefern soll, nur mit großen Verlusten vom Gesamtradiumgehalt ausführen lassen.

Bei den Uranglimmergesteinen ist, wie schon erwähnt, die mechanische Anreicherung aussichtsvoller. Auf jeden Fall steckt bei den Uranglimmergesteinen der größte Teil des in ihnen enthaltenen Radiums, wie zu erwarten, im Uransalz. Zur Feststellung dieser Tatsache wurde folgender Versuch angestellt:

Ein Stück Uranglimmergestein von etwa 10–20 g wurde grob gepulvert. Mit einer Messerklinge wurden die gelben Uranglimmerblättchen abgetrennt und von etwa anhaftenden silikatischen Teilchen durch Abspülen befreit. Es gelingt auf diese Weise, einige Gramm reinen Uranglimmer zu isolieren. Der vom größten Teil des Uranglimmers befreite silikatische Rückstand enthält, mit der Lupe sichtbar, noch etwas Uranglimmer. Um ihn auch davon zu befreien, wurde er feinst gepulvert und mehrmals mit Wasser abgeschlämmt. Es gelingt so, die silikatische Grundmasse von Uranglimmer einigermaßen zu befreien. Nun wurden in den beiden Endfraktionen Radium- und Uranbestimmungen ausgeführt, die folgendes Ergebnis hatten (Tab. 1).

Man sieht aus diesen Versuchen, daß, wie zu erwarten, der Uranglimmerteil wesentlich mehr (und zwar beiläufig die 40fache Menge) Radium enthält als die silikatische Grundmasse; andererseits ist zu bemerken, daß diese keineswegs ganz frei von Radium ist.

³⁾ Herr Professor Johnson war so liebenswürdig, die Dünnschliffe unter dem Mikroskop zu betrachten und die Erklärungen zu diesen (1 und 2) und den späteren Figuren (3, 4 und 5) zu geben. Wir sind ihm dafür zu herzlichem Danke verpflichtet.

⁶⁾ Bulletin 70, 111 [1914].

Tabelle 1.

Versuchsbezeichnung	Material	Angew. Menge z. Ra- u. Ur-Best.	Gefund. Menge Ra-Elem. in g	Ra-Menge in % Ra-Elem.	Gefund. Menge Uran in % Ur.	Radium Uran
210/30	Uran-glimmer	0,1525 g	$1,4 \times 10^{-8}$	923×10^{-8}	$50,3 \%$	$1,7 \times 10^{-7}$
210/31	silikatische Grundmasse	2,7088 g	$5,32 \times 10^{-9}$	$19,6 \times 10^{-8}$	$0,2 \%$	$9,8 \times 10^{-7}$

Es ist dabei bemerkenswert, daß das Verhältnis Radium zu Uran im silikatreien Uranglimmer wesentlich kleiner, dagegen das Verhältnis Radium zu Uran in der silikatischen Grundmasse wesentlich größer ist als das von der Umwandlungstheorie geforderte Gleichgewichtsverhältnis $Ra/U = 3,4 \times 10^{-7}$.

Dieser Befund steht bezüglich des Uranglimmers im besten Einklang mit den Beobachtungen von W. Marckwald und Al. S. Russel⁷⁾. Der Befund über das Radium-Uranverhältnis in der silikatischen Grundmasse ist neu und zunächst auffallend. Er erklärt sich jedoch in einleuchtender Weise durch die Annahme, daß der zu geringe Radiumgehalt des Uranglimmers durch irgendwelche Auslaugungsvorgänge veranlaßt wurde, und daß der durch die Auslaugung entstehenden Radiumlösung das Radium durch die adsorbierende Wirkung des zersetzten Granits teilweise entzogen und in der zersetzten Granitmasse durch Adsorption festgehalten wurde.

Rechnet man nach dem bekannten Gleichgewichtsverhältnis $Ra/U = 3,4 \times 10^{-7}$ den vom Urangehalt geforderten Radiumgehalt aus, so kommt man auf $194,3 \times 10^{-7} \%$ Radium für den Uranglimmer. Man sieht, daß der Uranglimmer nur etwa 40% von der vom Gleichgewicht geforderten Radiummenge enthält.

Das Mengenverhältnis zwischen reinem Uranglimmer und silikatischer Masse ist in diesen Erzen etwa 1:15 bis 1:18. Wollte man annehmen, daß das von der Gleichgewichtsmenge im Uranglimmer fehlende Radium sich in der silikatischen Grundmasse befände, so wäre dazu das Vorhandensein einer 50 mal größeren Menge silikatischer Grundmasse notwendig; d. h. das Mengenverhältnis Uranglimmer zu silikatischer Grundmasse ergäbe sich zu 1:850. Dieses Verhältnis weicht ganz außerordentlich von den tatsächlichen Beobachtungen ab. Es ist mithin zu erkennen, daß nur ein kleiner Teil des ausgelagerten Radiums in der silikatischen Grundmasse zurückgehalten wird.

In einer früheren Arbeit⁸⁾ wurde gezeigt, daß das Kieselsäurehydrat als allgemeinstes Verwitterungsprodukt silikatischer Gesteine eine außerordentliche Rolle spielt und daß die schon von J. Elster und H. Geitel⁹⁾ beobachtete größere Aktivität verwitterter Gesteine auf die adsorbierende Wirkung des Kieselsäurehydrats zurückzuführen ist. In diesem Zusammenhang ist die chemische Zusammensetzung der Gesteinsmasse der Uranglimmer führenden Gesteine von Interesse. Eine Analyse ergab¹⁰⁾:

94,2% — SiO_2
1,3% — Fe_2O_3
3,7% — Al_2O_3
0,2% — MgO
0,9% — Glühverlust (H_2O).

Man sieht, daß der Kieselsäuregehalt des zersetzten Gesteins wesentlich höher ist als der Kieselsäuregehalt normaler Granite und Porphyre, der um 70% herum liegt. Trotzdem die Quarze unzersetzter Granite, die den Hauptanteil des Kieselsäuregehaltes ausmachen, radiumfrei sind, wie weiter unten gezeigt wird, hat die kieselsäurereiche Grundmasse dieser Autunitgesteine einen etwa 1000 mal höheren Radiumgehalt als normale Granite; diese zahlenmäßigen Verhältnisse beweisen einwandfrei die Auslaugungstheorie¹¹⁾.

Diese Uranglimmer enthaltenden Granite sind stark zersetzt und sekundär verändert, und ihr hoher Uran- und Radiumgehalt stammt sicher nicht aus dem primären Granit, sondern ist die Folge einer sekundären Infiltration und Mineralbildung aus zugeschwämmtem Material.

Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse, den Radiumgehalt und die Verteilung des Radiums in unzersetzten gesunden Graniten zu prüfen. Zu diesem Zwecke wurde ein normaler unzersetzter Granit aus dem Odenwald bei Heidelberg in folgender Weise untersucht. Es wurde eine größere Menge des Granites grob gepulvert und in einem Teil des homogenen Pulvers eine Radiumbestimmung ausgeführt. Sodann wurden 100 g des gröblichen Pulvers vermittelst auf die

⁷⁾ Ber. d. deutschen Chem. Ges. 44, 771 [1911].

⁸⁾ E. Ebler und M. Fellner, Zeitschr. f. anorg. Chem. 73, 18 [1911].

⁹⁾ Physik. Zeitschr. 5, 11 [1904].

¹⁰⁾ Die Analyse wurde von Herrn Grau ausgeführt.

¹¹⁾ Diese Frage ist von einer gewissen grundlegenden Bedeutung, weil der zu geringe Radiumgehalt der Autunite auch daher rühren könnte, daß infolge zu geringen geologischen Alters dieser Mineralien sich die Gleichgewichtsmenge Radium aus dem Uran noch nicht bilden konnte. F. Soddy, „Le Radium“ 7, 299 [1910].

spezifischen Gewichte der Mineralbestandteile des Granits genau eingestellter Lösungen von Kaliumquecksilberjodid in Wasser einer mechanischen Trennung unterworfen. Die getrennten Bestandteile

wurden gewogen und sodann in jedem einzelnen quantitative Bestimmungen des Radiums ausgeführt.

Die Tabelle 2 zeigt die erhaltenen Ergebnisse:

Tabelle 2.

Versuchs- bezeichnung	Material	Menge in g	Angewandte Mengen z. Radium- bestimmung	Gefundene Radiummengen			
				in der angew. Menge in g	in % d. angew. Menge	in % des Gesamtgranits	in % d. Gesamt- Ra-Menge
210/44	Gesamtgranit	96,569	13,3594	$3,8 \times 10^{-11}$	$2,84 \times 10^{-10}$	$2,84 \times 10^{-10}$	100
210/45	Schwere Anteile insbes. Glimmer	9,9952	9,9952	$1,78 \times 10^{-10}$	$1,78 \times 10^{-9}$	$1,80 \times 10^{-10}$	63,3
210/46	Leichte Bestand- teile, insbesond. Feldspat	38,65	9,5123	$2,6 \times 10^{-11}$	$3,4 \times 10^{-10}$	$1,09 \times 10^{-10}$	38,4
210 46	Quarzrest	47,6238	—	—	—	—	—

Man sieht, daß über 60% des Radiums in den schweren Anteilen des Granits, die aus Glimmer und Hornblende bestehen, enthalten sind. Deren Gehalt an Radium ist, da sie insgesamt vom Gewicht des Granits nur etwa 10% ausmachen, am größten. Der Radiumgehalt der Feldspate ist natürlich ein viel kleinerer; aber bei dem reichen Gehalt der Granite an Feldspaten ist doch ein erheblicher Teil, nämlich 38,4%, des Radiums in den Feldspaten.

Bemerkenswert ist, daß der Quarz eines nicht zersetzten Granits frei von Radium ist.

Die Anhäufung des Radiums in den dunklen und schweren Bestandteilen granitischer Gesteine ist ganz allgemein und ist besonders auffallend beim Vergleich der Radiumgehalte von Minette- und Aplitgängen eines Granitstücks.

Es wurden aus einem Granitstück (Chamionix), das die gangförmigen Abscheidungen von dunkler Minette und bellem Aplit in besonders schöner Ausbildung zeigte, die dunklen und hellen Stücke abgeschlagen, gepulvert, aufgelöst und auf ihren Radiumgehalt untersucht.

Die Tabelle 3 zeigt das Ergebnis:

Tabelle 3.

Ver- suchs- bezeich- nung	Mate- rial	Angew. Meng. in g	Gefund. Ra-Gehalt in g Ra-El.	Ra-Gehalt in % Ra- Element	chemische Zu- sammensetzung in %
210 48	Aplit	4,9989	0,175	$3,4 \times 10^{-10}$	76,7 SiO ₂ ; 10,8 Al ₂ O ₃ ¹²⁾ 0,33 Fe ₂ O ₃ ; 0,54 FeO 6,2 Na ₂ O; 3,4 K ₂ O
210 49	Minette	5,0007	0,66	$13,2 \times 10^{-10}$	61,6 SiO ₂ ; 20,3 Al ₂ O ₃ ¹³⁾ 2,4 Fe ₂ O ₃ ; 5,6 FeO 1,6 Na ₂ O; 2,8 K ₂ O 2,7 MgO; 3,2 CaO

Die Figuren 3, 4 und 5 zeigen die mikroskopischen Bilder der Dünnschliffe der in den Tabellen 2 und 3 beschriebenen Gesteine.



Fig. 3.

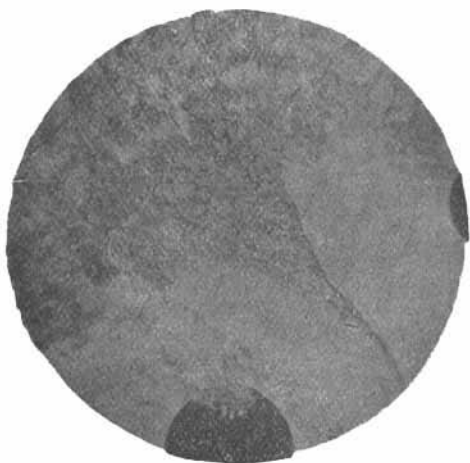


Fig. 4.

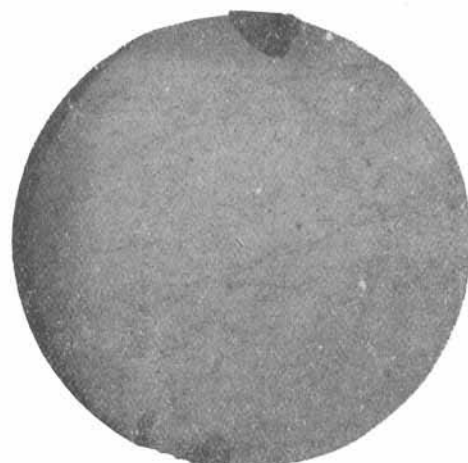


Fig. 5.

Fig. 3. Granit: Besteht aus Quarz, Plagioklas, Biotit (olivfarben), der öfters Zirkon mit „pleochroitischen Höfen“ einschließt, stellenweise auch chloritisiert ist. Magnetit, grüne Hornblende, etwas Apatit und ein ziemlich großes Stück Titanit.

¹²⁾ Diese Analyse wurde von Fräulein Nadenheim ausgeführt.

¹³⁾ Diese Analyse wurde von Fräulein Loos ausgeführt.

In nachfolgendem wird ein Aufschlußverfahren beschrieben, bei dem einerseits der radiumfreie Quarz von der eigentlichen Aufschließung unberührt bleibt, aber andererseits eine chemische Aufschließung der die Quarzteile verkittenden radiumhaltigen Stoffe

¹⁴⁾ Bulletin 104. Technologie 12 „Department of the Interior. Bureau of Mines“, Seite 31.

Tabelle 4.

Versuchs- bezeichn.	Material	Auslaug- mittel	Art der Behandlung	Ra-Gehalt im Aus- gangs- material in %	Ra-Gehalt der Lösungen in % vom ges. Ra-Gehalt
210/4	Torbenit	Reine	Ausge- kocht (gut)	$4,5 \times 10^{-7}$	90,9%
210/5	Porphy-	verd. HCl	kocht	$4,5 \times 10^{-7}$	71,4%
	"	Verd. HCl mit Zusatz v. $0,002\% \text{H}_2\text{SO}_4$	Aus- gekocht	$4,5 \times 10^{-7}$	71,4%
210/11	"	HCl verd. rein	Auf dem Wasserbad	$4,5 \times 10^{-7}$	77,7%

erzielt wird. Es geschieht dies durch Erhitzen der gepulverten Materialien im innigen Gemenge mit Chlornatrium oder Chlorcalcium, eventuell mit Zusatz von Calciumcarbonat. Letztere Gemenge wirken wie Soda. In einigen Fällen, z. B. beim Carnotit, gelingt das Aufschließen mit Chlornatrium allein besonders gut.

Zur Ausführung der Aufschlüsse werden die innigst gemengten Materialien in einem Muffelofen auf die angegebene Temperatur erhitzt und während des Erhitzens öfters durchgearbeitet. Die Temperatur wird stets so gehalten, daß keine Schmelzung, sondern nur eine Sinterung eintritt. Nach dem Erkalten werden die Massen gröblich gepulvert und mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Schwefelsäure und Chlorbarium zerrieben und gelaugt. Dabei entsteht eine trübe Flüssigkeit, die sich leicht von den Quarzkörnern abgießen läßt.

Die Waschungen werden so lange fortgesetzt, bis das Wasser klar abläuft und reiner Quarzsand als Rückstand bleibt. Aus den trüben Waschwässern wird durch Absitzenlassen und Filtrieren das Radium-„Rohsulfat“ gewonnen.

Das Verfahren ist also dadurch gekennzeichnet, daß aus den aufgeschlossenen Massen das Radium nicht in Lösung gebracht, sondern als „Rohsulfat“ in einem schwerlöslichen Rückstand angesammelt wird.

Es ist wesentlich zur Mitfällung des Radiums, etwa 1 pro Mille vom Erzgewicht Bariumsulfat hinzuzufügen, und später dafür zu sorgen, daß genügend Schwefelsäure vorhanden ist, um das gesamte Barium auszufällen. Das Verfahren gestattet mithin, mit einfachen Mitteln unter Verwendung billiger Hilfsstoffe die weitaus größte Menge der inaktiven Materie zu entfernen und das Radium in einem „Rohsulfat“ anzureichern, das nach einem der früher beschriebenen Verfahren weiter verarbeitet werden kann.

Als Versuchsmaterial diente torbernithaltiges Gestein aus Portugal mit einem mittleren Radiumgehalt von $4,5 \times 10^{-7}\%$ Radiumelement, ein Carnotit enthaltender Sandstein aus Colorado mit einem mittleren Radiumgehalt von $5,0 \times 10^{-7}\%$ Radium und ein Pechblende enthaltender Quarzit aus Mexiko mit einem mittleren Gehalt von $2,84 \times 10^{-7}\%$ Radium.

Zur Feststellung der Wirkung der Anreicherung wurden die relativen Radiumgehalte der Ausgangsmaterialien und der ausgelaugten Rückstände durch Messung der Gesamtstrahlen in einer α -Strahlungsionisationskammer ermittelt. Es wurden hierzu stets gleiche Mengen, in gleicher Schichtendicke unter gleichen äußeren Umständen gemessen. Die Tabelle 5 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 5.

Versuchs- bezeichn.	Material	Mengenverhältnis in g				Erhitzungs- temperatur	Erhitzungs- dauer in Std.	Auslaugungs- temperatur	Menge des Rohsulfats	Menge des Rückstandes	Gesamtstrahlung des Rückstandes in % der Strahlung des Erzes
		Erz	NaCl	CaCl ₂	CaCO ₃				in % des Roherzes		
16, 17	Torbernith	100	—	30	200	600°	6	100°	3,4	80	20,1
18	"	100	—	40	200	1000°	7	100°	3,6	84	32,36
20	Pechblende ¹⁵⁾	100	—	30	200	1060°	6	100°	8,4	82	19,2
21	Torbernith	100	—	30	200	800°	4	100°	4,2	80	8,9
23	"	100	40	—	20	800°	4	100°	4,6	86	8,6
24	"	100	183	—	166	930°	6	40°	5,6	85	9,5
25	"	100	100	—	333	900°	5	kalt	9,1	80	1,8
26	"	100	—	100	333	900°	5	"	5,3	76	21,4
27	"	100	100	—	100	800°	5	"	7,0	76	16,4
29	"	100	100	—	200	900°	4	"	5,0	70	28,7
7/10	Carnotit- Sandstein	100	17	—	—	700°	3	"	13	69	19,8
7 22	Torbernith	100	calc. Soda 12	—	—	unter Schmelz- temp. Soda	1/2	H ₂ O heiß verd. H ₂ SO ₄	15,3	90	22

Man sieht, daß im Durchschnitt dem Roherz 80–85% des Radiums entzogen werden, und daß die Menge der Rohsulfate, in denen diese 80–85% des Radiums enthalten sind, durchschnittlich nur 7% vom Gewichte des Ausgangsmaterials beträgt. Es wird also eine Wegschaffung von rund 93% der inaktiven Materie bei einer durchschnittlichen Ausbeute von 83% des Radiums bewirkt. Weitere Aufschlußversuche mit Chlornatrium allein ohne Zusatz von Kalk haben gezeigt, daß bei einer Temperatur, bei der das Salz gerade beginnt mit dem Erz zusammenzusintern, sich auf diese vereinfachte Weise ebenfalls ein Aufschließen und Lösen des Radium enthaltenden Massen von der Hauptmasse der Quarzes erreichen läßt. Dabei wurden Mengenverhältnisse von einem Drittel Gewichtsteil Chlornatrium bis einem Gewichtsteil Chlornatrium auf ein Gewichtsteil Erz unter gleichzeitigem Zusatz von 1–3 pro Mille Bariumchlorid angewendet und ähnliche Ausbeuten erzielt, wie sie in Tabelle 5 angegeben sind.

Die in dieser Arbeit erwähnten quantitativen Bestimmungen des Radiums wurden nach der früher von Erich Ebler¹⁶⁾ genau beschriebenen Emanationsmethode ausgeführt. [A. 201.]

Frankfurt a. M., Chemisches Institut der Universität,
anorganische Abteilung. Juli 1921.

Personal- und Hochschulschriften.

Es wurden ernannt (berufen): Staatsgewerbeschulprof. Dr. H. Brell, Privatdozent an der Universität Graz, zum Extraordinarius für Physik und der Grazer Staatsrealschulprof. Dr. A. Walter zum o. Prof. für Mathematik, an die Montanistische Hochschule in Leoben (Steiermark); F. W. Durkee, Prof. für Chemie am College, und W. H. Nichols von der Allied Chemical and Dye Corp., New York City, vom Tufts College zum Dr. of Science; Sir W. Pope, Prof. für Chemie in Cambridge, von der Mc. Gill Universität zum Dr. der Rechte e. h.; Dr. H. Lee Ward von der National Aniline Co. zum

¹⁵⁾ Pechblende aus Mexiko.

¹⁶⁾ Erich Ebler, Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 658 [1913]. — „Chemiker-Kalender“. II. Band. Abschnitt: „Die radioaktiven Substanzen“.

Assistant Professor für Chemie an der Washington Universität, St. Louis, Mo.

Gestorben ist: E. Schaeffer, Chemiker in der Elizabeth, N. J.-Fabrik von Morana, Inc., infolge Einatmens von Dämpfen von Benzoylchlorid am 8. 8.

Bücherbesprechungen.

Die Fabrikation der Toiletteseifen und der Seifenspezialitäten. Von Friedrich Wiltner. Dritte, neubearbeitete und wesentlich erweiterte Auflage. Chemisch-technische Bibliothek, Band 114. A. Hartlebens Verlag, Wien und Leipzig 1921.

Geh. M 24,— + 20% Verlagszuschlag.

Dieses für den Techniker geschriebene Handbuch zerfällt in zwei Hauptteile: eine Warenkunde der Toiletteseifenfabrikation und einen der besonderen Technik dieser Fabrikationsart gewidmeten Teil. Jeder der beiden Hauptteile gliedert sich wieder in eine Abhandlung allgemeiner Art, die mit zahlreichen Abbildungen versehen, in leicht verständlicher Art sich mit technologischen Fragen befaßt und anschließend in eine Zusammenstellung einerseits der wichtigsten Materialien (Fette und Öle, Chemikalien, Riech- und Farbstoffe usw.), andererseits einer umfangreichen Rezeptsammlung zur Herstellung verschiedener Arten von Toiletteseifen und Seifenspezialitäten. Diese Zusammenstellungen bieten, was zunächst die Materialien betrifft, an Quantität mehr als wie an Qualität und vermögen nur bescheideneren Ansprüchen zu genügen; bezüglich der Rezeptsammlung ist anzunehmen, daß sie, da von einem Fachmann veröffentlicht, dem Praktiker Vorteile zu bieten vermag. Die Gesamtanordnung des Buches ist als eine gute zu bezeichnen. Ein gutausgearbeitetes Sachregister ist ihm beigegeben. Fischer. [BB. 90.]

Das Gipsformen. Von Dr. A. Moye. Berlin 1921. 2. Aufl. Tonind.-Ztg. G. m. b. H. 37 S. 23×15. geb. M 6,—; kein Zuschlag.

Die Schrift, ein unveränderter Neudruck der 1. Auflage von 1911, behandelt außer der Herstellung der Formen aus Gips auch die aus Leim, Ton, Wachs, Stanniol, Schwefel und Papier; sie dürfte dem angehenden und sich weiterbildenden Fachmann ein Berater bei mancherlei Schwierigkeiten sein. F. Wecke. [BB. 93.]