

## 140. F. Henrich:

**Beiträge zur Kenntnis der Kalk-uran-glimmer (Autunite)<sup>1)</sup>.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 9. März 1922.)

In einer früheren Mitteilung habe ich über die Analyse eines Kupfer-uran-glimmers aus dem Fichtelgebirge (Steinbruch Fuchsbaue bei Leupoldsdorf nahe Wunsiedel) berichtet<sup>2)</sup>. Durch eine neu ausgearbeitete Methode wurden gut stimmende, gegen eine ältere, von anderer Seite ausgeführte Analyse etwas abweichende Werte erhalten. Auch das Verhältnis von Radium zu Uran wurde bestimmt und bei einer Probe zu  $3.3 \times 10^{-7}$ , bei einer anderen zu  $3.2 \times 10^{-7}$  gefunden. Es ergab sich also, daß es dem Gleichgewicht ( $3.3 \times 10^{-7}$ ) resp. nahezu dem Gleichgewicht der beiden genetisch miteinander verknüpften Elemente entspricht. Da ich in den oben genannten Steinbrüchen auch Kalk-uran-glimmer (oft Autunit genannt) fand, so war es von Interesse, auch ihn in analoger Weise zu untersuchen. Die Kalk-uran-glimmer nahmen nämlich bisher insofern eine Ausnahmestellung unter den Uranmineralien ein, als bei ihnen das Verhältnis von Radium zum Uran nicht dem Gleichgewichtsverhältnis entsprach, sondern oft bedeutend zu niedrig gefunden wurde. Das hat zuerst Frl. E. Gleditsch bei französischen Autuniten nachgewiesen<sup>3)</sup>, dann fand F. Soddy bei portugiesischen Vorkommen nur 44% des Gleichgewichtswertes<sup>4)</sup> von Joachimsthaler Pechblende, und endlich haben W. Marckwald und A. S. Russell<sup>5)</sup> bei einer Reihe von Autuniten die Frage ausführlicher studiert. Sie fanden bei einem Autunitvorkommen von Guarda in Portugal das Verhältnis von Radium zu Uran sehr wechselnd. Bei 5 Proben gleicher Herkunft ergeben sich 20.6, 24.9, 38.6, 41.7 und 68.0% des Gleichgewichtswertes, und als ein Autunit aus Antun untersucht wurde, war das Verhältnis nur 27.5% des theoretischen Gehalts<sup>6)</sup>. Ein Vorkommen unbekannter Herkunft gab wieder 60.6% des Gleichgewichtswertes.

Um dies Verhalten zu erklären, hat man zuerst die Annahme gemacht, daß diese Autunite geologisch noch junge Mineralien sind, bei denen sich das Gleichgewicht zwischen Uran und Radium noch

<sup>1)</sup> Sechste Mitteilung zur Kenntnis der Wässer und Gesteine Bayerns.

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 96, 73 [1917].

<sup>3)</sup> C. r. 148, 1451 [1908]; 149, 267 [1909]; Le Radium 8, 256 [1911].

<sup>4)</sup> Phil. Mag. 20, 345 [1910]; 21, 652 [1911].

<sup>5)</sup> B. 44, 771 [1911]; Jahrb. d. Radioakt. 8, 457 [1911].

<sup>6)</sup> Hrn. W. Marckwald danke ich auch an dieser Stelle für besondere Auskunft.

nicht eingestellt hat. Als nun Marckwald und Russell bei ihnen das Verbältnis von Ionium zu Uran bestimmten, fanden sie es zwar durchweg niedriger als bei der Pechblende, aber viel höher als das relative Verhältnis von Radium zu Uran, während wegen der Langlebigkeit des Ioniums das Verhältnis von Ionium zu Radium konstant sein müßte. Dies zusammen mit der Tatsache, daß der Radiumgehalt eines Minerals an ein- und demselben Fundort, wie oben mitgeteilt, stark schwanken kann, führte Marckwald und Russell zu der Annahme, daß das Radium aus diesen Mineralien durch Wasser in Form von Salzen ausgelaugt worden ist.

In Bayern kommt Kalk-uran-glimmer an einer Reihe von Orten vor, aber diese Vorkommen sind meines Wissens weder analysiert, noch auf ihren Radiumgehalt hin untersucht. Schuld daran mag vor allem die Tatsache haben, daß kaum größere Mengen des Uranglimmers auf kleinem Raume gefunden werden, und daß es große Mühe macht, genügend viel Material für die Analyse entweder aus Lehmbrocken auszulesen oder von anderen Mineralstücken abzutrennen. Dieser Mühe unterzog sich bei einem im Lehm vorkommenden Kalk-uran-glimmer vom Steinbruch Fuchsbau bei Leupoldsdorf im Fichtelgebirge Fr. Dr. E. Ewald, und dadurch war es möglich, eine Untersuchung bei diesem Vorkommen durchzuführen.

Das Mineral wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung eingedampft, mehrmals noch mit konz. Salzsäure zur Trockne gebracht und dann 1 Stde. auf 105—110° erhitzt. Dann wurde mit Salzsäure aufgenommen, mit heißem Wasser verdünnt und filtriert. Es hinterbleiben von 0.5193 g Mineral 0.0078 g unlöslicher Rückstand (1.5%), der sich beim Abrauchen mit Flußsäure als Kieselsäure erwies.

Das Filtrat von der Kieselsäure wurde mit 3 ccm konz. reiner Schwefelsäure, die vorher mit dem doppelten Vol. Wasser verdünnt worden war, versetzt, eingedampft und dann im Luftbade erhitzt, bis  $\text{SO}_3$ -Dämpfe aufraten. Dann wurde erkalten gelassen, mit dem 3-fachen Vol. Wasser verdünnt, über Nacht stehen gelassen und nun mit dem 1½-fachen Vol. absolutem Alkohol unter Umrühren versetzt, wieder einige Stunden stehen gelassen, dann filtriert und mit 70-proz. Alkohol ausgewaschen. Der Niederschlag war rein weiß, wurde getrocknet, verascht und gewogen. Es waren so 0.0746 g  $\text{CaSO}_4$  entstanden (entspr. 5.92% CaO). Das Filtrat wurde eingedampft, die  $\text{SO}_3$  abgeraut und nach dem Verdünnen die Phosphorsäure nach Woy abgeschieden, nach Schmitz in Ammonium-magnesium-phosphat und Magnesium-pyrophosphat übergeführt, wovon 0.1164 g entstanden (14.3%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Das Filtrat von der Phosphorsäure wurde mit Ammoniumcarbonat gefällt, der Niederschlag filtriert, gewaschen, wieder aufgelöst und die Fällung wiederholt. Nach erneutem Abfiltrieren und Auswaschen mit Ammoniak und Ammoniumchlorid-haltigem Wasser wurde das Filter verascht und im Sauerstoff-Strom bis zur Gewichtskonstanz geglüht, was etwa 2 Stdn. dauerte. Es waren 0.3043 g  $\text{U}_3\text{O}_8$  entstanden (entspr. 59.71%  $\text{UO}_3$ ).

Wasser resp. Glühverlust wurden besonders bestimmt. 0.4822 g Calcium-uranit wurden zunächst mehrere Tage im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure und Phosphorsäure-anhydrid stehen gelassen. Sie nahmen dabei um 0.0615 g ab (12.75%). Als nun 2 Stdn. auf 100° erhitzt wurde, fand ein weiterer Wasserverlust nicht statt, was mit Beobachtungen von Church übereinstimmt. Nun wurde im Kohlensäure-Strom geglüht, wobei das Gewicht der Einwage auf 0.3946 g zurückging. Der Glühverlust betrug also (ohne Abzug der Gangart) 18.17%.

Es ergaben sich also für den Kalk-uran-glimmer vom vordersten Steinbruch Fuchsbau bei Leupoldsdorf, je nachdem die Gangart abgezogen wurde oder nicht und je nachdem man auf die Oxyde und Säure-anhydride oder auf die Ionen berechnet, folgende Werte:

	mit Gangart	ohne Gangart		mit Gangart	ohne Gangart
UO <sub>3</sub> . . .	59.71%	60.62%	UO <sub>2</sub> . . .	56.37%	57.23%
CaO . . .	5.92 »	6.01 »	Ca . . . .	4.23 »	4.29 »
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . .	14.30 »	14.52 »	PO <sub>4</sub> . . .	19.13 »	19.42 »
Glühverlust	18.17 »	18.47 »	Glühverlust.	18.17 »	18.47 »
Gangart . . .	1.50 »	—	Gangart . . .	1.50 »	—
	99.6%	99.62%		99.40%	99.41%

Die Analyse stimmt ungefähr gleich gut auf die Formeln:

CaO(UO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 9½ H<sub>2</sub>O mit UO<sub>3</sub> = 60.78%; CaO = 5.94%; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 15.09%; H<sub>2</sub>O = 18.18% und CaO(UO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 10 H<sub>2</sub>O mit UO<sub>3</sub> = 60.21%; CaO = 5.9%; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 14.95%; H<sub>2</sub>O = 18.95%.

Bedenkt man, daß durch den hier nicht vermeidbaren, relativ beträchtlichen Gehalt an Gangart, die anderen Werte ungünstig beeinflußt werden müssen, so ist die Formel mit 10H<sub>2</sub>O als die natürlichere vorzuziehen.

Zur Bestimmung des Verhältnisses von Radium zu Uran wurde der Radiumgehalt in folgender Weise ermittelt. Eine genau gewogene Menge Mineral (zwischen 0.2 und 0.3 g) von bekanntem Urangehalt wurde in überschüssiger Salzsäure gelöst, die Lösung ausgekocht, in einen Rundkolben von passender Form<sup>1)</sup> eingeschmolzen und mindestens einen Monat stehen gelassen. Dann schloß man den Kolben an eine Apparatur an, die a. a. O. beschrieben wurde<sup>1)</sup>, kochte die Emanation aus und füllte sie in ein Elektroskop ein, um nach 3 Stdn. die Aktivität zu messen. Die Werte wurden stets gleich gefunden, einerlei ob der Kolben 1 oder 6 Monate hermetisch verschlossen gestanden hatte. Aus den Versuchsresultaten berechnete sich der Wert von Radium zu Uran für den Kalk-uran-glimmer vom Steinbruch Fuchsbau im Fichtelgebirge zu  $2.8 \times 10^{-7}$ , d. i. 87% des

<sup>1)</sup> F. Henrich, Chemie und chem. Technologie radioakt. Stoffe 1918, S. 83

Gleichgewichtswertes zwischen beiden Elementen ( $3.3 \times 10^{-7}$ ). Dieser Wert ist meines Wissens der höchste, der bisher für Kalk-uran-glimmer (Autunit) gefunden wurde.

Nach diesen, von den bisherigen Werten abweichenden Resultaten war es von Interesse, einen Kalk-uran-glimmer anderer Herkunft zu untersuchen. Ein sehr schönes portugiesisches Vorkommen aus der Provinz Beira Alta verschaffte mir Hr. Dr. Laubmann in München, dem ich auch an dieser Stelle herzlichst dafür danke. Im Gegensatz zu dem Vorkommen im Fuchsbau bildete es große, schön gelbe, leicht von Gangart zu reinigende Krystalle, die bei der Analyse folgende Resultate gaben:

0.6021 g Kalk-uran-glimmer aus Portugal: 0.3588 g  $\text{U}_3\text{O}_8$ , 0.0883 g  $\text{CaSO}_4$ , 0.1873 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  sowie 0.0021 g Gangart. Beim Glühen hatten sie 0.11 g verloren.

	mit Gangart	ohne Gangart		mit Gangart	ohne Gangart
$\text{UO}_3$ . . .	60.72%	60.95%	$\text{UO}_2$ . . .	57.33%	57.54%
$\text{CaO}$ . . .	6.04 »	6.06 »	$\text{Ca}$ . . .	4.31 »	4.33 »
$\text{P}_2\text{O}_5$ . . .	14.55 »	14.61 »	$\text{PO}_4$ . . .	19.46 •	19.53 »
Glühverlust	18.27 »	18.32 »	Glühverlust	18.27 »	18.32 »
Gangart . .	0.53 »	—	Gangart . .	0.35 »	—
	99.93%	99.94%		99.72%	99.72%

Für das Verhältnis von Radium zu Uran ergab sich die Zahl  $1.25 \times 10^{-7}$ , d. i. 38% des theoretischen Wertes. Auch dieser portugiesische Autunit ist also erheblich Radium-ärmer als der vom Steinbruch Fuchsbau im Fichtelgebirge.

Die Arbeit wurde z. T. mit Mitteln ausgeführt, welche die Bayrische Akademie der Wissenschaften bewilligt hatte. Ich möchte auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank dafür aussprechen.