

für

# Berg- und Hüttenwesen.

Redaction:

Hans Höfer,

k. k. Hofrath und o. ö. Professor der Bergakademie in Leoben.

C. v. Ernst,

k. k. Oberbergrath und Commerzialrath in Wien.

Unter besonderer Mitwirkung der Herren: Dr. Moriz Caspaar, Oberingenieur der österr.-alpinen Montan-Gesellschaft in Wien, Eduard Donath, Professor an der technischen Hochschule in Brünn, Willibald Foltz, k. k. Commerzialrath, Vice-Director der k. k. Bergwerks-Prod.-Verschl. Direction in Wien, Karl Habermann, k. k. o. ö. Professor der Bergakademie Leoben, Julius Ritter von Hauer, k. k. Hofrath und Bergakademie-Professor i. R. in Leoben, Hanns Freiherrn von Jüptner, o. ö. Professor an der technischen Hochschule in Wien, Adalbert Kás, k. k. o. ö. Professor, Rector der Bergakademie in Příbram, Franz Kupelwieser, k. k. Hofrath und Bergakademie-Professor i. R. in Leoben, Johann Mayer, k. k. Bergrath und Central-Inspector der k. k. priv. Kaiser Ferdinands-Nordbahn, Franz Poech, Oberbergrath, Vorstand des Montandepartements für Bosnien und die Herzegowina in Wien und Friedrich Toldt, Hüttendirector in Graz.

Verlag der Manz'schen k. u. k. Hof-Verlags- und Universitäts-Buchhandlung in Wien, Kohlmarkt 20.

Diese Zeitschrift erscheint wöchentlich einen bis zwei Bogen stark und mit jährlich mindestens zwanzig artistischen Beilagen. Pränumerationspreis jährlich mit franco Postversendung für Oesterreich-Ungarn 24 K ö. W., halbjährig 12 K, für Deutschland 24 Mark, resp. 12 Mark. — Reclamationen, wenn unversiegelt portofrei, können nur 14 Tage nach Expedition der jeweiligen Nummer berücksichtigt werden.

INHALT: Ueber das Uranpecherz von Sanct Joachimsthal und über die Uranprobe. — Eine neue Feuerungsanlage. — Aus dem Ruhrkohlenreviere. Bleiberger Bergwerks-Union. — Kupferproduction der Welt. — Notizen. — Literatur. — Ankündigungen.

## Ueber das Uranpecherz von Sanct Joachimsthal und über die Uranprobe.

Von F. Janda, k. k. Oberhüttenverwalter.

Neben den Silber-, Blei-, Wismuth-, Kobalt- und Nickelerzen ward auch das Uranpecherz bereits seit Anbeginn des Sct. Joachimsthaler Bergbaues, d. i. seit dem zweiten Decennium des XVI. Jahrhunderts, daselbst angetroffen. Bis zu Beginn des verfloßenen Jahrhunderts blieb indess das Uranpecherz völlig unbeachtet; man stürzte es über die Halden oder ließ es als Versatz in den Gruben zurück, denn es wurde von Werner für ein Eisenerz, von Anderen für ein Zinkerz gehalten. Erst als Klaproth im Jahre 1789 darin ein eigenthümliches Metall entdeckte, welches er mit dem Namen „Uranium“, u. zw. nach dem acht Jahre zuvor von Herschel entdeckten Planeten belegte, lenkte das Uranpecherz das Interesse der Mineralogen und Chemiker einigermaßen auf sich.

Während die gründliche chemische Erforschung dieses Elementes erst vom Jahre 1840 durch Péligot datirt, indem er das Metall selbst darstellte, hatte man schon vorher, d. i. in den 1830er Jahren, die Verwendbarkeit des Uranpecherzes und der Uranoxyde als ausgezeichnete schwarze Porzellanfarbe, sowie deren Eigenschaft, den Glasflüssen eine prächtige, fluorescirende, gelbgrüne Färbung zu geben, kennen und schätzen gelernt, und bereits damals beschäftigten sich verschiedene chemische Fabriken mit der Darstellung von Uranfarben aus den in Sct. Joachimsthal gewonnenen Uranpecherzen,

obwohl die Farbenanwendung anfänglich beschränkt blieb und sorglichst geheimgehalten wurde.

Als mit Beginn der Fünfziger-Jahre die schönen gelbgrünen Urangläser stets größeres, allgemeines Gefallen bei den Kunden fanden und infolgedessen die Nachfrage nach Uranfarben sich vermehrte, wurde vom k. k. Finanzministerium in der damaligen Silberhütte in Sct. Joachimsthal, also an der Fundstätte dieses Erzes, unter Leitung des Assistenten Ad. Patera und des k. k. Hüttenmeisters Rud. Vogl die Errichtung einer eigenen Uranfabrik für die Verarbeitung der in den ärarischen Gruben gewonnenen Uranerze angeordnet.

Versuchsweise waren im Jahre 1853 aus Erzen mit 45% Uranoxydoxydul die ersten 15 Wr. Centner Urangelb erzeugt worden. Die Einrichtung der Urangelbfabrik wurde im Sommer 1855 ausgeführt und ist seit October dieses Jahres in currentem Betriebe.

Seit jener Zeit gelang es, 8 Uranpräparate darzustellen, welche vermöge ihrer technischen Verwerthung auf den Markt gebracht werden, u. zw.:

1. Uranoxydnatron gelb licht I (Uransaures Natron, Natriumuranat) mit 80—82%  $U_3O_8$ , 4,380 Dichte, 1,767 kubisches Gewicht;

2. Uranoxydnatron gelb licht II, mit 71—73%  $U_3O_8$ , 6,257 Dichte, 2,429 kubisches Gewicht;

3. Uranoxydnatron orange, mit 79—81%  $U_3O_8$ , 5,015 Dichte, 2,160 kubisches Gewicht;

4. Uranoxydnatron hochorange, mit 84—85%  $U_3O_8$ , 6,769 Dichte, 3,198 kubisches Gewicht;

5. Uranoxydkali hochorange, mit 82—83%  $U_3O_8$ , 4,912 Dichte, 2,414 kubisches Gewicht;

6. Uranoxydammon (Uransaures Ammonium, Ammoniumuranat, schlechtweg Hydrat genannt), schön lichtgelb, mit 83—84%  $U_3O_8$ , 3,833 Dichte, 1,796 kubisches Gewicht;

7. Uranprotoxyd schwarz, 100%  $U_3O_8$ , 11,373 Dichte, 5,328 kubisches Gewicht;

8. Urannitrat (richtiger Uranyl nitrat) mit 56%  $U_3O_8$ , 2,807 Dichte.

Diese Uranpräparate zeichnen sich durch besondere Reinheit aus. Die Dichte wurde mit Hilfe eines mit rectificirtem Benzin gefüllten Pyknometers auf bekannte Weise bestimmt. Das kubische Gewicht wurde in der Weise ermittelt, dass 1 l des Präparats stark zusammengestampft und sodann gewogen wurde.

Bei der Gewinnung dieser Uranfarben kommt lediglich nur das Uranpecherz in Betracht. Wenn auch die uranhaltigen Mineralien in Sct. Joachimsthal, obwohl derzeit äußerst selten, vorkommen, so sind sie infolge ihrer sehr untergeordneten Menge für die fabrikmäßige Verarbeitung bedeutungslos.

Das Uran kommt in der Natur in vielen Mineralien und verschiedenen Verbindungen vor, allein als Gegenstand des Bergbaues ist nur das Uranpecherz und als dessen Hauptfundort der Jetztzeit kann Sct. Joachimsthal bezeichnet werden.

Dieses Uranpecherz ist im wesentlichen eine Verbindung von Uranoxyd mit Uranoxydul, also Uranoxydoxydul ( $U_3O_8$ ), welches aber mehr oder weniger auch andere Gemengtheile enthält. Die wichtigsten Begleiter des Pecherzes sind Arsenkies, Kupferkies, Bleiglanz, zinkisches Fahlerz, Schwefelkies, Titaneisenerz, ferner Wismuth, Nickel- und Kobalterze; manche Varietäten enthalten Spuren von Vanadinsäure und verschiedene Verbindungen des Molybdäns. Auf das Vorkommen des Vanadins machte zuerst Svanberg aufmerksam; die Anwesenheit des Molybdäns constatirte Patera erst gelegentlich der Reinigungsversuche, die er mit dem Urangelb anstellte. Durch Patera, Gützl und Lindacker wurden überdies Spuren von Selen nachgewiesen.<sup>1)</sup>

Das Uranpecherz (Werner), auch Pecherz, Schwarzuranerz, Uranin, Nasturan (v. Kobell), unrichtig, da es keine Schwefelverbindung des Metalls ist, auch Uranpechblende genannt, erscheint in den Sct. Joachimsthaler Gruben entweder derb, nierenförmig, krummschalig mit flachmuschligem bis unebenem Bruche, eingesprengt in glimmerschieferigem Urgebirge oder in Gängen mit einer Füllung von calcitischem oder rothem Dolomit, zuweilen mit grünem oder violettem Flussspath (Stinkspath), oder mit einer

lettigen Füllung von zersetztem Glimmerschiefer und gemengt mit den vorgenannten erzigen Nebenbestandtheilen.

Das Uranpecherz ist scheinbar amorph, doch ist es von Scheerer in krystallinisch-körnigen Aggregaten, ja selbst in deutlichen Octaedern beobachtet worden und gehört nach diesem Beobachter, wie auch nach Shepard, seiner Krystallform gemäß in das reguläre System. Seine Dichte schwankt zwischen 4, 8 bis 7,3 (eine sehr reine, pechscharze Varietät hatte 7,08 bis 7,23 Dichte), seine Härte variirt von 3 bis 6,75, die Farbe ist eisenschwarz und der Glanz geht durch alle Abstufungen vom Metallglanz bis hinab zum Mattglanz, der Strich ist schwarz oder dunkel bläulichschwarz. Es ist undurchsichtig, höchstens in dünnen Splintern an den Kanten durchscheinend. Das ganz reine Uranpecherz verwittert wohl sehr schwer, allein die stets in seiner Begleitung auftretenden Kiese und sein Constitutionswasser leiten die Verwitterung ein und ziehen dadurch das Uranerz ebenfalls in den Bereich einer raschen und entschiedenen Umwandlung; die mehrfachen schwefel-, kohlen- und kieselsauren Uranverbindungen scheinen secundäre, durch Verwitterung des Uranpecherzes infolge des durch Jahrtausende währenden Einflusses der Atmosphärrillen entstandene Gebilde zu sein.

Das in die Fabrik gelangende Uranerzgefälle besteht aus Scheiderzen mit durchschnittlich 57%  $U_3O_8$  und aus Schlichen mit durchschnittlich 52%  $U_3O_8$ . Ein sehr reines Erz enthielt 79,2%  $U_3O_8$ , von solcher Reinheit ist jedoch nur ein sehr geringer Theil der durch sorgfältige Handscheidung gewonnenen Erze.

In einigen Erzstücken kommen kleine Partien von Bleiglanz und Fahlerz vor; solche abgesonderte Stückchen enthielten 45,69%  $U_3O_8$ , 6,94%  $PbS$ , 5,30%  $ZnS$ , 2,73%  $Cu_2S$ , 0,49%  $Bi_2S_3$  und 0,055%  $Ag_2S$ .

Die chemische Analyse der bei 120° C getrockneten Durchschnittsprobe des Erzgefälles der westlichen Grube vom Jahre 1900 hatte das nachstehende Ergebniss:

$U_3O_8$	49,949%	$MnO_3$	0,107%
$As_2S_3$	0,711 "	$CaCO_3$	3,690 "
$PbS$	1,848 "	$CaSO_4$	0,893 "
$PbO$	0,250 "	$MgCO_3$	0,756 "
$PbSO_4$	Spur	$MgSO_4$	0,068 "
$Cu_2S$	1,115 "	$SiO_2$	18,545 "
$CuSO_4$	Spur	$V_2O_5$	0,015 "
$Bi_2S_3$	0,308 "	Ni, Mo, W, Polonium, Radium, Actinium	Spuren
$Ag_2S$	0,040 "	Co, F	0
$Fe_2S_3$	7,928 "	Constitutions-Wasser,	1,343 "
$FeS_2$		Alkalien, Phosphorsäure u. s. w.	
$Fe_2O_3$	1,136 "		
$FeCO_3$	6,960 "		
$Al_2O_3$	3,245 "		
$ZnS$	1,093 "		100,000%

Die Dichte dieser analysirten Probe betrug 4,213.

Das Uranoxydoxydul wurde nach der von Ad. Patera angegebenen und von An. Seifert etwas modificirten, gewichtsanalytischen Probe ermittelt. Man digerirt bei reicheren Erzen 2,5 g, bei ärmeren 5 g der feinst verriebenen Probe in Salpetersäure unter möglichster Vermeidung eines starken Säureüberschusses in einem mit Uhrglas bedeckten hohen Becherglase, verdünnt

<sup>1)</sup> „Oesterr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw.“ 1857, S. 42, sowie Gangverhältnisse und Mineralreichthum Joachimsthals von Jos. F. Vogl, Teplitz, 1856, S. 133.

mit wenig Wasser und übersättigt schwach, ohne zu filtriren, mit gesättigter Sodalösung. Hierauf erhitzt man die Lösung schnell bis zum Kochen, um einerseits das entstandene kohlensaure Uranoxydnatron vollständig aufzulösen, andererseits um die etwa in Lösung gegangenen Hydrobicarbonate des Kalkes, des Eisenoxyduls, sowie der übrigen Erdalkalien und Metalle in unlösliche Carbonate und Kohlensäure zu zersetzen. Natriumcarbonat in angemessener Menge fällt blassgelbes, der Formel  $\text{UO}_2 \text{CO}_3$  nahestehendes Uranylcarbonat, im Uebermaß löst es sich zu Uranylatriumdoppelcarbonat ( $\text{UO}_2 \text{CO}_3, 2 \text{Na}_2 \text{CO}_3$ ) auf, besonders leicht, wenn sich durch Einwirkung von freier Säure auf das Natriumcarbonat Natriumhydrocarbonat hat bilden können; beim Kochen der Lösung fällt ein Niederschlag von Uranoxyd, Natron und Kohlensäure wieder aus und deshalb darf das Kochen der Probe nicht anhaltend sein; bevor das Kochen beginnt, nimmt die Farbe des Niederschlages — wesentlich von Eisenhydroxyd — ein ständiges Aussehen an. Der Niederschlag wird nun über ein weiches Filterpapier filtrirt und so lange mit heißem Wasser gewaschen, bis eine Probe des Filtrats mit Essigsäure angesäuert und mit gelbem Blutlaugensalz versetzt, keine braune Färbung mehr gibt, was ungefähr nach drei- bis viermaligem Auswaschen eintritt. Das schön goldgelbe Filtrat, welches außer Uran als kohlensaures Uranylatrium nur sehr geringfügige Mengen fremder Metalle enthalten kann, wird behufs Ausfällung des Urans als orangefarbiges, saures uransaures Natron ( $\text{Na}_2\text{O}, 2 \text{UO}_3 + 6 \text{aq.}$ ) mit einer 1,27 dichten oder 24%igen Auflösung von Aetznatron in entsprechendem Ueberschusse versetzt. Nach dem Absetzen wird der Niederschlag über ein hartes Filterpapier filtrirt und bloß einmal mit heißem Wasser gewaschen. Hiebei verwende ich mit Vortheil meinen Schnellfiltrirtrichter, der in der „Chemiker-Zeitung“, Jahrg. 1902, Nr. 3, S. 28 beschrieben und abgebildet ist. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen vom Filter vorsichtig abgelöst, worauf das Filter im Platintiegel besonders eingäschert wird; zu dieser Asche gibt man den Niederschlag und glüht das Ganze von neuem. Das Glühen wird zuerst im bedeckten und nachher im halbbedeckten Platintiegel vorgenommen und so lange fortgesetzt, bis der geglühte Niederschlag eine gleichmäßige Farbe annimmt, was ungefähr in 10 Minuten stattfindet. Nach dem Erkalten wird der Tiegelinhalt auf ein kleines Filter aus weichem Filterpapier gebracht und zur vollständigen Entfernung der Alkalien mit heißem Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagirt. Der Niederschlag wird getrocknet und sodann sammt dem veraschten Filter im Platintiegel geglüht. Sodann lässt man erkalten und wiegt den Niederschlag von wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  aus, wodurch das Gewicht  $g$  ermittelt wird. Es erscheint geboten, das Auswiegen unverzüglich vorzunehmen, da der geglühte Niederschlag mit der Zeit die Luftfeuchtigkeit anzieht.

Das ausgewogene Uranoxydnatron wird in verdünnter Salpetersäure unter Kochen aufgelöst, wobei

man eine grünlichklare Lösung von Uranoxyd erhält, da das Oxydul beim Erwärmen mit Salpetersäure in Oxyd übergeführt und die kohlige Filtersubstanz zerstört wird. (Uranoxydul als solches ohne Base ist in verdünnter Salzsäure unlöslich.) Der unlösliche Rückstand der Kieselsäure wird abfiltrirt und nach dem Trocknen und Glühen ausgewogen; dieses Gewicht der Kieselsäure sei mit  $a$  bezeichnet. Das erhaltene Filtrat wird mit Sodalösung schwach übersättigt, worauf in die lauwarme Flüssigkeit Schwefelwasserstoff eingeleitet wird. Dadurch werden die in sehr geringen Mengen den Niederschlag des Natriumuranats verunreinigenden fremden Metalle (As, Cu, Fe, Va, Polonium u. s. w.) als Sulfide gefällt. Insbesondere bei starkem Kupfergehalte der Erze geht eine geringe Menge Kupfer mit in die alkalische Lösung und wird beim Zusatz von Aetznatronlauge mitgefällt, indess mittels Schwefelwasserstoff getrennt. Der Sulfidniederschlag wird filtrirt, gewaschen, getrocknet und sodann in einem Porzellantiegel durch Rösten in Oxyde umgewandelt, deren nachher constatirtes Gewicht mit  $b$  bezeichnet sei.

Es ergibt sich nun das corrigirte Gewicht  $g_1$  des chemisch reinen Natriumuranats mit  $g - (a + b)$ . Falls die Einwage 0,5 Probircentner betrug, ist der in Procenten ausgedrückte Halt an  $\text{U}_3\text{O}_8$

$$h = 2 g_1 \times 0,885,$$

weil 100 Theile des  $\text{Na}_2\text{O}, 2 \text{UO}_3$  88,5%  $\text{U}_3\text{O}_8$  oder 75,23% U entsprechen.<sup>2)</sup> Hiebei wurde das neuere Atomgewicht für Na mit 22,99, für O mit 15,96 und für U mit 239,5 eingesetzt.

Das Aufschließen der Erze mit Salpetersäure ist hinlänglich; es wurde ein schwarzrother Probenrückstand von solcher Aufschließung nachher noch mit Königswasser behandelt, ohne dass sich im Filtrat Uran nachweisen ließ. Auch der Sodianiederschlag enthielt bei Beachtung der angeführten Maßregeln kein Uran. Das Erz, aufgeschlossen mit Soda und Salpeter, ergab 18,35%  $\text{SiO}_2$ , und aufgeschlossen mit Salpetersäure 18,74%; der kleine Unterschied deutet auf die Abwesenheit der Metallsilicate hin.

Die vorangeführte Probirmethode liefert ganz befriedigende Ergebnisse und ist in Sect. Joachimsthal bei der Uebernahme von Uranerzgefällen als Einlösungsprobe im Gebrauch; sie empfiehlt sich durch ihre Kürze und Bequemlichkeit. Zur Beurtheilung ihrer Genauigkeit werden einige Proben I und Gegenproben II und III, sowie die Correctionsmengen von Kieselsäure  $a$  und Metalloxyden  $b$  für die Probe I in der nachfolgenden Tabelle mitgetheilt.

Bis zum Jahre 1848 wurde bei der im k. k. Generalprobiramte ausgeführten Bestimmung des Uranhaltes in den Erzen im Wesentlichen der Gang befolgt, den schon Rammelsberg 1841 bei der Untersuchung des Joachimsthaler Uranpecherzes eingeschlagen hatte.<sup>3)</sup>

<sup>2)</sup> „Zeitschr. f. anal. Chem.“, von Dr. R. Fresenius, Jahrg. V, S. 229.

<sup>3)</sup> „Zur Geschichte der Glasfarben-Erzeugung in Joachimsthal“ von Dr. H. Peterson, Wien 1894, S. 12.

Post-Nr.	Bezeichnung	I			II	III
		a	b	$\frac{E_1}{Na_2U_2O_7}$	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> - Halt	
		Kieselsäure	Metall-oxyle		P r o c e n t	
		Pfund in 0,5 Centner			P r o c e n t	
1	Uranerzschlich I	0,345	0,555	40,780	72,2	71,4
2	" II	0,245	0,315	30,430	53,8	54,2
3	" I	0,055	0,235	40,125	71,0	71,5
4	" II	0,075	0,320	30,900	54,7	54,2
5	" I	0,040	0,290	40,090	70,9	69,5
6	" II	0,280	0,365	29,865	52,8	53,6
7	" III	0,300	0,105	20,530	36,3	36,0
8	" IV	0,055	0,210	14,638	25,9	26,0
9	Uranscheiderz	0,090	0,285	31,070	55,0	54,9
10	"	0,065	0,340	33,555	59,4	60,1
11	Uranerzschlich I	0,140	0,330	28,365	50,2	50,0
12	" II	0,230	0,385	22,110	39,1	37,4

Diese Probirmethode, die sich wohl recht gut zu genaueren Uranbestimmungen eignet, war jedoch wegen ihrer Umständlichkeit als technische Probe nicht verwendbar und man benutzte daher seit dem Jahre 1848 zur Werthbestimmung der Joachimsthaler Uranerze das sich ebenso sehr durch Genauigkeit wie durch Einfachheit auszeichnende Verfahren von Patera.

Die vollkommene Oxydation des Urans zu U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> wird durch Glühen des uransuren Ammoniums entweder in einem Platin- oder Porzellantiegel über dem Gebläse ausgeführt. Da das olivengrüne Oxyduloxyd in der Hitze zum Theil zersetzt wird, so kann der Glührückstand noch etwas schwarzes Urandioxyd oder Uranoxydul (UO<sub>2</sub>) enthalten, weshalb das Glühen stets in offenem Platintiegel oder noch besser im Sauerstoffstrom vorgenommen werden soll.

Nach Cl. Zimmermann ist das U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> nur in dem Fall absolut beständig, wenn es im Sauerstoffstrom erhitzt war und in demselben auch erkaltete; wird U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> an der Luft gegliht und rasch erkaltet, so verliert es eine kleine, wechselnde Menge Sauerstoff, die sehr zunimmt, wenn das Erkalten in einem indifferenten Gas geschieht; in einem indifferenten Gas, wie Stickstoff oder Kohlendioxyd gegliht, wird U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> unter allmählicher Zersetzung vollständig in Urandioxyd übergeführt; das schwarze Oxyd Péligot's ist lediglich ein Gemenge, das vorwiegend aus dem Oxyde U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> mit mehr oder weniger UO<sub>2</sub> besteht, und dem eine bestimmte Zusammensetzung, wie z. B. U<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, nicht zukommt; die Farbe kann für die Reinheit des U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> nicht entscheidend sein, weil selbst das reinste U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> oft ein vollständig schwarzes Aussehen hat, obwohl die Analyse genau die richtige Zusammensetzung ergab; dagegen ist der Strich auch des schwarzen U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> auf einer unglasirten Porzellanfläche stets grün; die Verschiedenheit der Farbe wird demnach, wie dieses auch schon Rammeisberg und Remelé vermuthen, lediglich durch die Dichte des Präparates und die Höhe der Erhitzungstemperatur bedingt.

Wenn vor der Fällung des Uranates in der Lösung Schwefelsäure vorhanden war, so bleibt eine geringe

Menge davon hartnäckig beim Niederschlag, und es ist in so einem Falle nothwendig, zur Austreibung der Säure den Niederschlag mit festem kohlen sauren Ammon zu glühen, oder man verwendet hierbei den Hitzesammler nach K. Jung (zu beziehen von W. J. Rohrbeck's Nachfolger in Wien).

Wenn die zu fällende Lösung viel Alkali oder alkalische Erden enthalten hat, so kann auch von diesen etwas in das gefällte Ammoniumuranat übergehen, was an der ins Orange ziehenden Färbung des geglihten Niederschlages zu erkennen ist. In so einem Falle löst man den Niederschlag in Salpetersäure und fällt nochmals mit Ammoniak.

Für den speciellen Fall der Trennung des Uranoxyds von Kalk hat Foullon <sup>4)</sup> als quantitatives Trennungsmittel oxalsaures und kohlen saures Ammon vorgeschlagen, u. zw. soll sich in der durch kohlen saures Ammon alkalisch gemachten Lösung der Kalk durch oxalsaures Ammon von Uranoxyd vollständig trennen lassen. Nach seinen Angaben versetzt man die salzsaure Lösung mit etwas oxalsaurem Ammon und dann so lange mit kohlen saurem Ammon, bis alles Uranoxyd wieder gelöst ist, fügt hierauf oxalsaures Ammon in erheblichem Ueberschusse zu und lässt in nicht zu greller Beleuchtung absitzen.

Nach Alibegoff geschieht die Fällung des Urans bei Anwesenheit von Chloriden des Calciums und Strontiums wie folgt. Man versetzt die in einem Becherglas befindliche Uranoxychloridlösung mit einigen Tropfen Chlorammoniumlösung und erhitzt zum Kochen. Man fügt nun reines, geschlämmtes Quecksilberoxyd zu, u. zw. nur wenig, weil schon kleine Mengen desselben viel Uran zu fällen vermögen, und weil die Anwendung größerer Mengen die Ausführung der Analyse bedeutend erschweren würde. Nach nochmaligem Aufkochen unter Umschwenken (nicht Umrühren mit einem Glasstab) lässt man erkalten; der Niederschlag setzt sich dann rasch zu Boden und die überstehende Flüssigkeit wird farblos. Man decantirt jetzt einigemal, bringt den Niederschlag auf das Filter und wäscht mit kaltem, chlorammoniumhaltigem Wasser aus. Der ausgewaschene Niederschlag wird sammt Filter im Platintiegel anfangs vorsichtig, dann in offenem Tiegel unter steter Steigerung der Temperatur, schließlich über dem Gebläse erhitzt und so in zu wägendes, olivengrünes Uranoxyduloxyd übergeführt.

Sind im Verhältniss zum Uran sehr viel alkalische Erden vorhanden, so können die letzteren in geringerer Menge mitniedergerissen werden, was aber leicht zu beseitigen ist, wenn man den Niederschlag nach dem Decantiren mit chlorammoniumhaltigem Wasser noch einigemal aufkocht und nach dem Erkalten filtrirt. Die geringste Beimengung von alkalischen Erden in dem Niederschlag läßt sich daran erkennen, dass sich nach dem Glühen in der sonst vollständig olivengrünen Masse

<sup>4)</sup> „Zeitschr. f. analyt. Chemie“ von Dr. R. Fresenius, Jahrg. XXVI, S. 632.

des Uranoxyduloxys gelbe bis orangefarbige Partikelchen von Uranaten vorfinden.

Im Filtrate von dem durch Quecksilberoxyd erzeugten Niederschlag werden Kalk und Strontian nach Entfernung des Quecksilbers mittels Schwefelwasserstoffs in bekannter Weise bestimmt.

Die Methode der maßanalytischen Bestimmung des Urans nach Bělohoubek beruht, analog der Eisentitrirung, auf der Reduction des Uranylsulfats mittels Zinks zu Uranosulfat, welches durch Kaliumpermanganat wiederum zu Uranylsalz oxydirt wird.<sup>5)</sup> Die maßanalytische Bestimmung des Urans kann nach Oliver P. Fritchle in der Weise erfolgen, dass man das noch feuchte Natronuranat in verdünnter Schwefelsäure auflöst, bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen verdampft, erkalten läßt, mit 100  $cm^3$  Wasser verdünnt, Aluminiumstreifen hineingibt, eine halbe Stunde kocht bis die Lösung grün wird und die Uranlösung nach dem Abgießen mit einer Permanganatlösung titirt, die auf Eisen eingestellt ist. Der Eisentiter mal 240:56 gibt den Urangehalt in der eingewogenen Probemenge.<sup>6)</sup>

Zwecks der Untersuchung auf Fluor wurde die <sup>7)</sup> von Henri Lasne angegebene Methode befolgt. Das mit reinem Sand gemengte Probematerial wird in einem Destillationsapparate von Platin, beispielsweise in solchem, welchen die Platin-Affinerie und -Schmelze Franz Eisenach & Co. in Offenbach a. M. liefert, mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt und das Kieselfluorgas in Aetznatronlauge absorhirt. Man gibt 50  $cm^3$  concentrirte Schwefelsäure, 10  $g$  Sand und so viel von der zu untersuchenden Substanz in den trockenen Apparat, dass die Fluormenge etwa 0,2  $g$  Fluorcalcium entspricht, sorgt für luftdichten Schluss des Apparates und leitet einen langsamen, trockenen Luftstrom durch denselben, während man das Entwicklungsgefäß mittels eines Sandbades auf ungefähr 180 bis 200°C erhitzt. Nach einer Stunde, während welcher man häufig umschütteln muss, ist die Zersetzung beendet; man lässt dann unter Durchleiten des Luftstroms erkalten und vereinigt hierauf den Inhalt beider Wasserflaschen, von denen die erste in 25  $cm^3$  Flüssigkeit 2,5  $g$  Natriumhydroxyd und die zweite nur 0,5  $g$  NaOH enthält, in einem graduirten 125  $cm^3$  Kolben, welcher von der Flüssigkeit jedoch nicht vollständig angefüllt werden darf. Die noch alkalisch reagirende Flüssigkeit wird  $\frac{1}{4}$  Stunde im Sieden erhalten, sodann färbt man sie mit drei Tropfen Phenolphthalein und leitet Kohlensäure bis zur Entfärbung ein; nun erwärmt man  $\frac{1}{2}$  Stunde bei 50°C und gibt von Zeit zu Zeit kohlensaures Ammon zu. Nach dem Erkalten füllt man den Kolben zur Marke auf, filtrirt die gelatinöse Kieselsäure ab und setzt nun mit 100  $cm^3$  des Filtrats, also mit  $\frac{4}{5}$  der ursprünglichen Substanz, die Untersuchung fort. Das mit einigen

Tropfen Tropäolin 00 gefärbte Filtrat wird mit verdünnter Salzsäure vorsichtig neutralisirt. Es ist besonders darauf zu achten, dass der Neutralisationspunkt nicht überschritten wird, weil andernfalls Glasgefäße sehr rasch angegriffen würden. Man setzt nun eine Auflösung von kohlensaurem Natron, 0,5  $g$  enthaltend, zu, kocht etwaige freie  $CO_2$  weg und fällt mit einem geringen Ueberschuss von Chlorealcium. Der entstandene Niederschlag von kohlensaurem Kalk und Fluorcalcium wird abfiltrirt, ausgewaschen und geglüht. Den Rückstand behandelt man mit Essigsäure, dampft zur Trockne, nimmt mit Essigsäure wieder auf, sammelt das ungelöst gebliebene Fluorcalcium auf einem Filter, wäscht es aus, glüht und wägt.

Allein in dem analysirten Erzgefälle der westlichen Grube von Joachimsthal konnte kein Fluor nachgewiesen werden. In dem mechanisch abgesonderten, untersuchten Flussspathe wurden sehr geringe Mengen Vanadinsäure in molecularer Verbindung constatirt.

Uebrigens wurde eine Untersuchung auf etwa vorhandene seltene Erden unternommen. Man hat das aufs feinste gepulverte Probematerial mit concentrirter Schwefelsäure unter Erhitzen aufgeschlossen, sodann eingedampft und nach dem Verdünnen mit Wasser filtrirt. Die Lösung wurde mit Oxalsäure versetzt, wodurch die seltenen Erden ausgefällt würden. Außerdem fällt die Oxalsäure unter den Metallen der IV. Gruppe das Nickel-, Kobalt-, Mangan-, Eisen- und Uranoxydul, sowie das Zinkoxyd in ihren neutralen oder mäßig sauren Lösungen als schwer lösliche Oxalate. In dieser Gruppe lassen sich also Mangan-, Eisen- und Uranoxydul von den entsprechenden Oxyden durch Oxalsäure trennen. Man erhielt einen weisssgrauen Niederschlag von Oxalaten, die man durch Rösten in tiefbraune Oxyde überführte. Dieselben wurden in verdünnter Salpetersäure aufgelöst und nach der Anleitung von Dr. A. Classen<sup>8)</sup> weiter untersucht. Es zeigte sich, dass bloß Uran in namhafter und Eisen in kleiner Menge gefällt wurden; betreffend die etwaige Anwesenheit seltener Erden erzielte man aber ein negatives Resultat.

Die eingangs benannten acht Uranfarbenpräparate finden in der Fabrication des Glases und des Porzellans eine ausgedehnte Anwendung, und ihre Wirkungsweise erklärt sich aus dem Umstande, dass Uranoxyd in Kalikalkglas eine grünlichgelbe, etwas getrübe, durch Fluorescenz grünlich schillernde Färbung, hingegen in Bleiglas ein reines und völlig durchsichtiges Gelb gibt, welches beim Zusatz von Kupferoxyd in Chrysoprasgrün übergeht. Das Uransesquioxyd  $U_3O_8$  ertheilt dem Glase eine Goldnünance und sehr feine grünliche Töne.

Zu den durchsichtigen, fluorescirenden Urangläsern gehört das Annagelb mit einem Stiche ins Grüne, ferner das Annagrün, bei welchem etwas Kupferoxyd zugesetzt wird, dessen Blaufärbung mit dem Gelb des Uranoxyds

<sup>5)</sup> Ausgewählte Methoden d. analyt. Chem. von Prof. Dr. A. Classen, Braunschweig 1901, S. 655.

<sup>6)</sup> „Chem.-Ztg.“ 1900, Nr. 100, S. 364.

<sup>7)</sup> „Zeitschr. f. analyt. Chemie“ von Dr. H. Fresenius, Jhrg. XXVIII, S. 348.

<sup>8)</sup> „Ausgewählte Methoden der analyt. Chemie“ von Prof. Dr. A. Classen, Braunschweig 1901, S. 706.

Grün gibt. Das Kanarienglas wird mittels Uransäure  $UO_3$  oder Ueberuransäure  $UO_4$  gefärbt.

Mit Glassätzen für opakes Beinglas geben die Uranfarben das sogenannte Strohgelb, d. i. ein opakes Glas, das mehr oder weniger lichtgelb, mit einem grünen Stiche gefärbt ist, dann das Uranelfenbeinglas, das ausser dem Uranoxyd etwas Braunstein oder Nickeloxydul und etwas Eisenoxyd enthält. Das Strohgelb- und Uranelfenbeinglas sind durchscheinende Gläser. Für die strohgelbe Glasfärbung wird einzig und allein Uranoxyd benutzt; das sogenannte Elfenbeinglas ist bloß eine Imitation und bleibt hinter dem Uranelfenbeinglas weit zurück.

Aus den Urangläsern werden Vasen, Ziergefäße, Kannen, Kronleuchter, Lampengefäße und -Schirme, Decorationsgegenstände, luxuriöse moderne Kunstwaren, sowie Bijouteriewaaren, als Figuren, Blumen, Brochen, Ohrgehänge, Knöpfe u. s. w. angefertigt. Außerdem wird auch Urantafelglas zum Verglasen photographischer Arbeitsräume fabricirt, weil dasselbe die leuchtenden, nicht aber die chemisch wirksamen Lichtstrahlen durchläßt.

In der Porzellan- und Glasmalerei werden die Uranfarben zu Gelb, Orange, Hochorange und feinstem Schwarz der theuren Porzellane verwendet. Uranoxydammon dient neben dem Uranprotoxyd zu feinsten

schwarzen Porzellanfarben unter der Glasur, weil es sich im Scharffeuer der Porzellanöfen in äußerst feuerbeständiges Uranoxyduloxyl verwandelt und eine sehr dauerhafte schwarze Farbe abgibt.

Ebenso werden die Uranfarben in der Emailmalerei verwendet. Auch in der Chamottewaarenindustrie wird das Uranoxydnatron orange für die schön weiße Glasur der Ofenkacheln gebraucht.

Die Anwendung des Uranyl-nitrats wurde in dieser Zeitschrift angeführt.<sup>9)</sup> Es möge noch beigefügt werden, dass im Jahre 1858 Niepce und Hagen das salpetersaure Uranoxyd gebrauchten, um photographische positive Bilder von negativen Bildern zu erzeugen.

Das Uranpecherz hat eine Wichtigkeit für die Herstellung von Uranstahl. Eine nur geringe Menge von Uran ertheilt dem Stahl eine größere Elasticität und zugleich eine größere Härte.

Von besonderem Interesse ist das stickstofffreie Urancarbid ( $C_3U_2$  für  $U = 240$  und  $C_3U_4$  für  $U = 120$ ), welches schwerschmelziger als Platin ist und statt des letzteren deshalb bei Herstellung von Pyrometern und ähnlichen Instrumenten vorgezogen wird.

<sup>9)</sup> „Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw.“, Jhrg. 1901, S. 342.

## Eine neue Feuerungsanlage.

Bei einer Gesamtproduction der Welt von 13 000 Millionen Centner Kohlen ist Deutschland mit mehr als 2000 Millionen Centner Kohlen betheilig, und es vermag jedermann leicht zu ermessen, welche ungeheure Bedeutung alle Bestrebungen haben, die auf eine Verminderung des Verbrauches an Brennstoffen bei gleicher Leistungsfähigkeit der Anlage abzielen.

Die in einer bestimmten Brennstoffmenge aufgespeicherte Wärmemenge wird in der Praxis je nach Anwendungsart, Zweck und Construction der Feuerungsanlage procentual sehr wechselnd ausgenützt. In Dampfkesselanlagen ist eine Ausnützung von nur 50% leider nicht sehr selten, in Mittel werden 60—65% erzielt, und nur bei besonders sachgemäß angelegten, mit vielen Nebeneinrichtungen versehenen und gut behandelten Dampfkesselanlagen steigt die Ausnützung des Heizwerthes eines Brennstoffes auf 75, sehr selten auf 80%, und dies auch nur bei Verwendung guter Steinkohlen oder Briquettes.

Dies vorausgeschickt, halte ich es als Techniker für eine Pflicht, dem allgemeinen Interesse dienend, über eine Feuerungsanlage zu berichten, welche in der meiner Leitung unterstellten elektrischen Centrale im Fabriksgebäude in Berlin N., Chausseestraße 82, nach System „Sommer“ von der Firma Benno Sommer & Co., Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Berlin W. 30, etablirt wurde. Es handelt sich um eine Unterwindfeuerungsanlage, bei welcher, wie ich durch Bethheiligung an den vorgenommenen Verdampfungsversuchen feststellen

konnte, in ausgezeichneter Weise die Verbrennungstheorie mit der Praxis in Einklang gebracht wurde.

Die Luftvertheilung über die Rostfläche ist völlig zwangsläufig und gleichmäßig. Auch bei längstem Gebrauch vermögen uncontrolirte Luftmengen nicht in die Brennstoffsicht einzutreten. Die Forcirbarkeit der Anlage ist, relativ genommen, eine völlig beliebige, der Luftüberschuss ist selbst bei hoher Forcirung nicht nennenswerth steigend, trotzdem mit hoher Windpressung gearbeitet wird. Die Verbrennung ist eine absolut vollkommene, d. h. der gesammte Rückstand ist eine total ausgebrannte, klingende Schlacke. Die Schlackenbildung ist eine gutartige, d. h. die Schlacke backt auf dem Roste absolut nicht fest und lässt sich mühelos mit der Krücke entfernen. Die Bedienung der Feuerung ist für den Heizer sehr bequem, die Roststäbe bleiben völlig kalt, und es ist mir nicht zweifelhaft, dass der Verschleiß äußerst gering sein wird.

In Verbindung mit einer selbstthätigen Beschickungseinrichtung und einem Economiser muss die Unterwindfeuerungsanlage „Sommer“ das Ideal einer Dampfkesselfeuerungsanlage sein und sichere 85% Ausnützung des Heizwerthes einer Steinkohle ergeben.

Unzweifelhaft ist dieselbe aber auch für alle sonstigen industriellen Feuerungsanlagen mit hohem Nutzen anwendbar; ich habe feststellen können, dass sogenannte minderwerthige, d. h. schwer entzündliche Brennstoffe hier in vorzüglicher Weise verfeuert werden können. So z. B. verbrennen wir zur Zeit die Vorräthe unserer