

DK 543.062 : 546.27 : 546.46'264 : 543.42.062
DEC D 312 (B)

Beitrag zur Bestimmung kleiner Borgehalte in Magnesiten

Von H. Dohr, Bonn, und A. Pertl, Radenthein

(Die natürlichen Borgehalte verschiedener Magnesittypen, welche unabhängig von den Laboratorien des Forschungsinstitutes der Feuerfest-Industrie in Bonn, der Österr.-Amerik. Magnesit A. G. in Radenthein und von einem anderen ausländischen Laboratorium gefunden wurden, werden angegeben; ergänzend werden auch die spektrochemischen Arbeitsmethoden der beiden erstgenannten Laboratorien beschrieben.)

(The natural boron contents of various crude magnesite types are listed, which have been determined independently by the laboratories of the Research Institute of the Refractories Industries, Bonn, the Österr.-Amerik. Magnesit AG, Radenthein, and another foreign laboratory; in addition to this, the spectro-chemical methods of the two laboratories first mentioned are described.)

(On donne les teneurs en bore naturelles de différents types de magnésites qui ont été déterminées séparément par les Laboratoires de l'Institut de Recherches de l'Industrie de Réfractaires à Bonn, de la Österr.-Amerik. Magnesit AG, à Radenthein et par un autre laboratoire étranger; en complément, on décrit les méthodes spectrochimiques appliquées par les deux premiers laboratoires.)

1. Allgemeines

In den letzten Jahren wurde im Zusammenhang mit der Verwendung von Magnesia bei der Anreicherung von Uran bzw. mit der Verwendung von Magnesitsteinen beim Reaktorbau das Problem aktuell, den natürlichen Borgehalt verschiedener Magnesite zu bestimmen. Kalkarme Uranerze werden bekanntlich meist mit Schwefelsäure aufgeschlossen. Die Aufschlußlösung enthält das Uran in Form von Anionenkomplexen $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ und $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_4^{4-}$. Diese Komplexe werden an Anionenaustauschern adsorbiert und aus dem Eluat wird bei pH 3,7 das Eisen entfernt und dann mit Ammoniak oder Magnesia das Uranat gefällt (1).

Da es sich um Gehalte in der Größenordnung zwischen 1 und 1000 ppm B_2O_3 handelt, stellt die quantitative Bestimmung analytisch gesehen eine nicht ganz einfache Aufgabe dar.

Aus Erfahrung konnte man sagen, daß die klassische Methode, das Bor als Methylester abzutrennen und volumetrisch zu erfassen, schon bei Gehalten unter 1 % B_2O_3 versagt. Die Methode der Anreicherung bzw. der Abtrennung durch Destillation der Borsäure in einer Quarz-Destillationsapparatur und anschließende photometrische Bestimmung der Borsäure als Dianthrimidkomplex, wie sie von J. A. Leeb und F. Hecht (2) beschrieben wurde, schien komplizierter als eine spektrochemische Methode. Da wir schon Erfahrungen in der spektralanalytischen Bestimmung von Borgehalten in der Größenordnung von etwa 0,1 – 1,5 % B_2O_3 hatten, wurde letzterer Weg gewählt. Damals lag schon eine Veröffentlichung über Borgehalte in Magnesiten von M. Brandenstein und E. Schroll (3) vor. Die beiden Verfasser arbeiteten ebenfalls nach einem spektralanalytischen Verfahren. Die in der Veröffentlichung angegebenen Gehalte verschiedener Magnesittypen wichen jedoch sehr von den im Labor Radenthein gefundenen Werten ab. Und zwar lagen alle Werte der beiden Autoren M. Brandenstein und E. Schroll um etwa eine Zehnerpotenz tiefer. Unabhängig davon wurde

vom Forschungsinstitut der Feuerfest-Industrie in Bonn an verschiedenen Magnesittypen das Bor bestimmt. Auch das Forschungsinstitut arbeitete nach einem spektralanalytischen Verfahren. Die Arbeitsweise war aber in allen drei genannten Laboratorien sehr verschieden, wohl aber stimmten die Ergebnisse der Laboratorien des Forschungsinstitutes der Feuerfest-Industrie und der Österr.-Amerik. Magnesit AG. in Radenthein recht gut überein.

Aus diesem Grunde haben sich das Forschungsinstitut und das Labor Radenthein entschlossen, die Methoden und die von beiden Laboratorien gefundenen Werte zu veröffentlichen.

2. Kurzbeschreibung der Arbeitsmethoden der Laboratorien Forschungsinstitut Feuerfest-Industrie, Bonn, und Österr.-Amerik. Magnesit AG., Radenthein

2.1. Laboratorium Forschungsinstitut Feuerfest-Industrie.

2.1.1. Probenvorbereitung.

Um ein Einbringen von Bor zu vermeiden, wurde die Zerkleinerung des Probegutes in einem Mikromörser, welcher aus einem Al_2O_3 -Einkristall besteht, von Hand vorgenommen. Es wurde auf eine Korngröße von 40 μm zerkleinert und mit borfreiem Spektralkohlepulver (Hersteller Ringsdorff-Werke, Bad Godesberg-Mehlem) im Verhältnis von 1 Gewichtsteil Probe + 3 Gewichtsteile Spektralkohlepulver gemischt. Das Kohlepulver enthielt 0,01 Gewichtsprozent BeO als inneren Standard.

2.1.2. Herstellung der Eichproben.

Als Ausgangsmaterial diente Magnesiumoxid der Qualität p.a. Dieses wurde mit wenig verdünnter HCl behandelt, der Lösung Methanol zugesetzt, im Quarztiegel eingedampft und diese Operation so oft wiederholt, bis kein Bor mehr nachzuweisen war.

Der verbliebene Rückstand wurde durch Glühen in Oxid überführt. Die Eichproben wurden durch Zumischen von B_2O_3 in den Abstufungen 10 ppm,

25 ppm, 70 ppm, 100 ppm, 400 ppm und 1000 ppm erhalten. Es wurde das gleiche Verfahren angewendet wie unter 2.2.2. beschrieben. Vor Zugabe der B_2O_3 -Lösung wurde das borfreie MgO in der Tiegelmitte zu einem Kegel angehäuft und eine halbrunde Vertiefung in diesen Kegel gedrückt. Diese Vertiefung diente zur Aufnahme der B_2O_3 -Lösung. Hierdurch wird vermieden, daß sich B_2O_3 am Tiegelboden anreichert und dort festhaftet, wodurch die Gefahr besteht, daß es nicht quantitativ mit dem MgO aus dem Tiegel entfernt wird.

2.1.3. Anregung und Auswertung.

Spektrograph 1,5 m Gitter (ARL).

Spalt: 20 μm .

Gleichstrom-Dauerbogen 12 Amp.

Gegenelektrode: RW 0027.

Elektrodenabstand: 2 mm

Trägerelektrode: RW 0006.

Die Trägerelektrode wird bis zum Rand gefüllt und der Inhalt mit einem passenden Metallstift von Hand zusammengedrückt. Um einen gleichmäßigen Abbrand zu erzielen, stand die Trägerelektrode in einem Jet und wurde von einem N_2 -Strom mit gleichmäßiger Strömungsgeschwindigkeit umspült. Hierdurch werden bei SiO_2 -haltigen Proben die störenden SiO -Banden in der Nähe der beiden Borlinien unterdrückt.

Belichtungszeit: 15 Sek.

Aufnahmematerial: Kodak Spektralfilm Nr. 1.

Analysenlinien: Be 2348,6 / B 2497,7 / 2496,8.

2.2. Laboratorium Österr.-Amerik. Magnesit AG., Radenthein.

2.2.1. Probenvorbereitung.

Die Proben wurden in einer Scheibenschwingmühle fein gemahlen (unter 63 μm) und mit Spektralkohle (RWA-Ringsdorff), welche Beryllium als Standard enthielt, im Verhältnis 1 + 1 in einer Achat-Reibschale homogen gemischt und zu Pastillen gepreßt. Die homogene Zumischung des Berylliums zum Spektralkohlepulver erfolgte in Form von $BeCl_2$ auf nassem Wege.

2.2.2. Herstellung der Eichproben.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Eichserie wurde ein eisenarmer Sintermagnesit griechischer Herkunft verwendet, welcher etwa 3 ppm B_2O_3 enthielt. Dieser Wert wurde durch nachträgliche Extrapolation der Eichkurve abgeschätzt und später bei der Aufstellung der Eichkurve vernachlässigt.

Die Zumischung abgestufter Bor-Mengen (10 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 500 ppm, 1000 ppm B_2O_3) in Form von Borsäure-Lösung erfolgte ebenfalls auf nassem Wege. Und zwar wurden die Proben vorerst mit destilliertem Wasser aufgeschlämmt und dann die Borsäurelösung zugegeben. Beim Aufschlämmen der Probe bildet sich etwas Magnesiumhydroxid und die Lösung reagiert alkalisch. Beim nachfolgenden Eindampfen der alkalischen Probe treten keine Borsäurever-

luste auf. Nach dem Eindampfen und Trocknen der Proben bei 600 °C wurden diese noch im trockenen Zustand homogenisiert.

2.2.3. Anregungsbedingungen und Auswertung.

Für die spektrochemische Borbestimmung stand im Labor Radenthein ein Spektrograph Type Q 24 von Zeiß und eine Anregung nach Pfeilsticker (4) (Niederspannungsfunke) zur Verfügung. Da diese Anregung für die Erfassung so geringer Borgehalte nicht ausreichte, mußte folgender Trick angewendet werden. Es wurden von jeder Probe drei Pastillen hergestellt und diese unter den stärkst möglichen Anregungsbedingungen abgefunkt. Dabei wurden nicht wie üblich drei Spektren aufgenommen, sondern es wurde die photographische Platte (Perutz Spektralplatte 450 blau) dreimal auf derselben Stelle belichtet und so ein intensives Spektrum erzeugt. Auf diese Weise war es möglich, Borgehalte in der Größenordnung von einigen ppm noch erfassen zu können.

Spektrograph: Zeiß Q 24.

Anregung: Niederspannungsfunke nach Pfeilsticker.

Vorfunkens: 10 Sekunden mit hochfrequenten Zündfunken.

Bogenkreis: Spannung 180 Volt.

Kapazität 10.000 μF .

Bogendauer 0,32 Sekunden.

Pause 0,08 Sekunden.

Spalt: 20 μm .

Elektrodenabstand: 2 mm.

Gesamte Belichtungsdauer: 15 Minuten (3x5 Min.).

Filter: Zeiß Dreistufenfilter 100 — 50 — 10 %.

Platte: Perutz Spektralplatte 450 blau.

Analysenlinien: Be 23 48,6/B 24 97,7.

2.2.4. Ergebnisse.

In den nachstehenden Tabellen werden die Analyseergebnisse beider Laboratorien angegeben. Dazu wird bemerkt, daß die Untersuchungen von beiden Laboratorien ganz unabhängig und zu verschiedenen Zeiten durchgeführt wurden. Vom Laboratorium des Forschungsinstitutes der Feuerfest-Industrie wurden nur Handstücke verschiedener Magnesittypen untersucht, wogegen im Radentheiner Laboratorium in den meisten Fällen Durchschnittsproben aus großen Mengen analysiert wurden. Da die Verteilung von Spurenelementen, wie in diesem Falle des Bors, innerhalb eines Vorkommens gewissen Schwankungen unterworfen ist, kann die Übereinstimmung der Analysenwerte im allgemeinen als gut bezeichnet werden. Ganz deutlich geht die Tatsache, daß die Borgehalte innerhalb einer Lagerstätte stark schwanken können, aus Tabelle 1 hervor. Unter Punkt 3, 4 und 5 sind für verschiedene Leoganger Rohmagnesittypen die Analysenwerte angegeben. Bei der dunkelgrauen Variante wurden vom Laboratorium des Forschungsinstitutes in Bonn 50 ppm B_2O_3 , bei der grauen Variante 40 ppm B_2O_3 und bei der braunen Variante 250 ppm B_2O_3 gefunden. Der letztere Wert von 250 ppm B_2O_3 stimmt gut mit dem vom Laboratorium

Tabelle 1

Borgehalte verschiedener Magnesittypen (Handstücke) Analysenergebnisse Laboratorium Forschungsinstitut für Feuerfest-Industrie, Bonn. Alle Werte beziehen sich auf gegläute Substanz

Nr.	Rohmagnesit	Fundort	B ₂ O ₃ in ppm
1	pinolitartig	Tux bei Mayerhofen, Tirol	210
2	von Hochfilzen	Rettenwand, Tirol	710
3	dunkelgraue Variante	Leogang, Salzburg	50
4	graue Variante	" "	40
5	braune Variante	" "	250
6	schwarz-weiß gescheckt. grobkrist.	Goldegg/Weng, Salzburg	250
7	dunkelgrau, kleinkrist.	Lassing, Obersteiermark	300
8	kleinkrist., graue Var.	St. Oswald, Kleinkirchheim, Krtn.	210
9	grobkrist., gelbl.-weiß	" "	210
10	grobkrist., Variante 1	Millstätter Alpe, Radenthein	100
11	grobkrist., Variante 2	" "	70
12	feinkristallin	" "	90
13	pinolit-Magnesit	" "	180
14	grobkrist. (weißgrau)	Wald am Schoberpaß, Stmk.	50
15	grobkrist. (weiß)	" "	110
16	kryptokrist. Magnesit	Wawdos, Griechenland	50

torium der Österr.-Amerik. Magnesit AG. an einer Durchschnittsprobe gefundenen Wert von 270 ppm B₂O₃ (Tabelle 2) überein. Eine weitere Bestätigung für die Schwankungen der Borgehalte innerhalb eines

Vorkommens sind die Analysenwerte, welche an verschiedenen Radentheiner Magnesiten gefunden wurden. Die vom Forschungsinstitut für vier verschiedene Radentheiner Magnesittypen angegebenen Werte

Tabelle 2

Borgehalte verschiedener Magnesittypen (Proben aus der Produktion) Laboratorium der Österr.-Amerik. Magnesit AG., Radenthein, und des Forschungsinstitutes der Feuerfest-Industrie, Bonn. Alle Werte beziehen sich auf gegläute Substanz

Nr.	Fundort	Österr.-Amerik.	Forschungsinst.	Ausländ. Laboratorium
		Magnesit AG.	Bonn	
		B ₂ O ₃ in ppm	B ₂ O ₃ in ppm	B ₂ O ₃ in ppm
1	Tux, Tirol	100		
2	Hochfilzen, Tirol	730 770 770 ¹⁾	710 ¹⁾	
3	Leogang, Salzburg	250		
4	Goldegg, Salzburg	270		
5	Lassing, Steiermark	150		
6	Millstätter Alpe, Krtn.			
	Sinter A	90		
	Sinter B	125		
	Sinter C	120		
	Sinter D	80		
7	Wald, Steiermark	100		
8	Wawdos - Siladi	3 ¹⁾	10 ¹⁾	
9	Euböa	30		
10	Seewasser-Magnesit	580		
11	Sinter E	81 ²⁾		78 ²⁾

¹⁾ Austauschanalyse Forschungsinstitut Feuerfest-Industrie Bonn — Laboratorium Österr.-Amerik. Magnesit AG, Radenthein

²⁾ Die Bestimmung wurde von beiden Laboratorien an derselben Probe durchgeführt. Die Bestimmungsmethode des ausländischen Laboratoriums ist unbekannt.

liegen zwischen 70 ppm und 180 ppm B_2O_3 bezogen auf Sinterbasis (Tabelle 1), die Werte des Laboratoriums der Österr.-Amerik. Magnesit AG., gefunden an fünf verschiedenen Sinterqualitäten (Tabelle 2), liegen im Bereich von 80 und 125 ppm B_2O_3 . Im Falle der Tuxer und der Lassinger Lagerstätten wurden von beiden Laboratorien jeweils nur Handstücke untersucht. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die relativ großen Abweichungen zwischen beiden Laboratorien nicht auf die Bestimmung, sondern auf Magnesittypen mit verschiedenen Borgehalten zurückgeführt werden können.

Ein Probenaustausch von Hochfilzener Rohmagnesit und griechischem Rohmagnesit (Siladi — Wawdos) zwischen dem Forschungsinstitut in Bonn und dem

Laboratorium Radenthein ergab gute Übereinstimmung (Tabelle 2).

Im Falle des Sinters „E“ (Tabelle 2) wurde die Bestimmung des Laboratoriums Radenthein in sehr guter Übereinstimmung von einem ausländischen Laboratorium mit 78 ppm B_2O_3 bestätigt. Im Gegensatz zu allen in dieser Arbeit angegebenen Werten liegen die von den Autoren M. Brandenstein und E. Schroll (3) an den entsprechenden Magnesittypen gefundenen Werte zum Teil um eine Zehnerpotenz niedriger. So zum Beispiel geben die beiden Autoren für die Radentheiner Lagerstätte Werte in der Größenordnung von etwa 1 ppm B entsprechend 3 ppm B_2O_3 an, was einer Abweichung von weit mehr als einer Zehnerpotenz entspricht.

Zusammenfassung

Sintermagnesite mit möglichst kleinen Borgehalten und von entsprechender Zusammensetzung werden zur Anreicherung von Uran verwendet. Obwohl in der Literatur Angaben über die natürlichen Borgehalte verschiedenster Magnesittypen vorlagen, mußten diese seitens der Sintermagnesit-Erzeuger überprüft werden. Dabei stellte sich heraus, daß die Analysendaten des Laboratoriums der Österr.-Amerik. Magnesit AG. in Radenthein weit von den in der Literatur angegebenen Werten abwichen. Etwa zur gleichen Zeit wurden unabhängig davon vom Forschungsinstitut der Feuerfest-Industrie in Bonn im Rahmen spurenanalytischer Untersuchungen auch die Borgehalte an Handstücken verschiedener Magnesittypen bestimmt. Die Werte des Forschungsinstitutes der Feuerfest-Industrie stimmten mit den Ergebnissen

der Österr.-Amerik. Magnesit AG., wenn man von verteilungsbedingten Schwankungen und der Tatsache absieht, daß vom Laboratorium in Radenthein im Gegensatz zum Laboratorium des Forschungsinstitutes größtenteils Durchschnittsproben untersucht wurden, gut überein. Zu einem späteren Zeitpunkt wurden zwischen beiden Laboratorien Analysenproben ausgetauscht. Auch in diesem Falle war die Übereinstimmung der Werte recht gut, obwohl die Arbeitsweisen recht unterschiedlich waren. Schließlich wurden die angegebenen Analysendaten und die Brauchbarkeit der Methoden von einem ausländischen Abnehmerlaboratorium, welches an einer Analysenprobe nahezu identische Werte mit dem Laboratorium in Radenthein gefunden hat, bestätigt.

Summary

For the concentration of uranium, dead burned magnesite with minimum contents of boron and corresponding composition is used. Although various data on natural magnesites are found in the literature, the producers of dead burned magnesite had to check them. It was then found that the analytical data obtained by the laboratory of Österr.-Amerik. Magnesit AG., Radenthein, were quite different from those of the literature. Approximately at the same time and independently the Research Institute of the Refractories Industry in Bonn had determined boron contents of various sample pieces of magnesites. The values obtained by the Research Institute of the Refractories Industry quite nicely corresponded with

those obtained by Österr.-Amerik. Magnesit AG., considering variations caused by distributions and the fact that the Radenthein laboratory investigated averaged samples contrary to the Research Institute. Later on analytical samples were exchanged between the two laboratories. Also in this case correlation of the values was good, despite the use of different analytical procedures. Finally, the analytical data and the practical use of the methods were checked by a laboratory of a foreign customer whose analytical method is completely unknown, but who found almost identical values with an analytical sample analyzed at Radenthein, thus ascertaining the usefulness of the same.

Résumé

Des magnésies frittées ayant des teneurs en bore aussi faibles que possible et de composition déterminée sont utilisées pour l'enrichissement de l'uranium. Quoique l'on trouve dans la littérature des données sur les teneurs en bore naturelles des types les plus variés de magnésies, ces dernières devaient

être vérifiées par les fabricants de magnésie frittée. Il s'est avéré que les résultats d'analyses du laboratoire de la Österr.-Amerik. Magnesit AG. à Radenthein présentaient des différences considérables par rapport aux données de la littérature. A peu près au même moment, mais tout à fait indépendamment

de ces travaux, l'Institut de Recherches de l'Industrie des Réfractaires à Bonn a également déterminé, dans le cadre d'analyses de traces, les teneurs en bore dans des échantillons de différents types de magnésie. Les résultats de ces analyses sont en accord avec ceux de la Österr.-Amerik. Magnesit AG., si l'on ne tient pas compte des variations dues à la répartition et du fait qu'au laboratoire de Radenthein, contrairement à ce qui s'est produit à celui de l'Institut, on a surtout étudié des échantillons ayant une valeur

moyenne. Plus tard, un échange d'échantillons a eu lieu entre ces deux laboratoires. Dans ce cas également la corrélation des résultats a été bonne, quoique les méthodes d'analyse aient été assez différentes. Enfin les résultats d'analyses et la possibilité d'utilisation des méthodes ont été confirmés par un laboratoire étranger appartenant à un utilisateur, dont le procédé d'analyse est absolument inconnu, mais qui a trouvé sur l'un des échantillons des résultats presque identiques à ceux du laboratoire de Radenthein.

Literaturverzeichnis

1. Winnacker-Küchler, *Anorganische Technologie*, Bd. 5, 1961.
2. Leeb, A. J., Ternitz, u. F. Hecht, Wien, *Radex-Rundschau*, Heft 1/60, S. 62.
3. Brandenstein, M., u. E. Schroll, Wien, *Radex-Rundschau*, Heft 3/60, S. 150.
4. Kahler, F., H. Haas, u. Chr. Fischer, Radenthein, *Spektrochemische Analyse von Magnesit*, *Radex-Rundschau*, Heft 1, 1952.