Risörit ein neues Mineral.

Von

OTTO HAUSER.

Vor einiger Zeit machte ich den Berichten der D. Chem. Ges.¹ die vorläufige Mitteilung von einem neuen Yttrianioibatvorkommen, das durch seine Zusammensetzung als ein neues Mineral charakterisiert schien. Diese damals geäußerte Ansicht fand bei der eingehenden Untersuchung vollkommene Bestätigung, so daß mir eine eingehendere Beschreibung der Substanz und ihre selbständige Benennung geboten erscheint.

Ich erhielt das fragliche Material durch Herrn ANSGAR GULDBERG-Kristiania, nach dessen Angaben es von Risör im südlichen Norwegen her stammt. Damit in Übereinstimmung ist das Muttergestein, ein ziemlich quarzreicher Granitpegmatit, wie solcher aus der Umgebung des angegebenen Fundortes bekannt ist.² In diesem Gestein ist das Mineral in Form von haselnuß- bis faustgroßen, mitunter auch lamellenartig ausgebildeten Einsprenglingen enthalten. Gut ausgebildete Krystalle konnte ich bisher nicht erhalten. Nach einigen in meinem Besitz befindlichen Krystallbruchstücken ist der tetragonale Habitus wahrscheinlich. Die Frage nach dem Krystallsystem ist übrigens sekundärer Natur. Das Mineral in der mir vorliegenden Form ist nämlich zweifellos durch metamiktische Umlagerung der ursprünglichen aus dem Pegmatitmagma ausgeschiedenen Krystallsubstanz unter Wasseraufnahme entstanden, wie aus dem Nachstehenden hervorgehen wird. Spaltbarkeit ließ sich an ihm weder direkt noch im Dünnschliff konstatieren. Bei der optischen Untersuchung einer Anzahl von Dünnschliffen zeigte es

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **40**, 3118.

² BRÖGGER, Mineralien der südnorwegischen Granitpegmatitgänge, Kristiania 1906, S. 16.

sich mit hellbrauner Farbe durchsichtig und durchgehends vollkommen isotrop, gleichgültig wie die Schliffe orientiert waren. Die amorphe, glasige Hauptmasse zeigte sich rissig zersprungen in den Rissen ist eine ockergelbe erdige Masse abgelagert, die leicht als Eisenhydroxyd erkennbar wird. Außer dieser Beimengung finden sich in der Glassubstanz sehr kleine doppelbrechende Einschlüsse in geringer Zahl. Die Doppelbrechung ist schwach, einachsige, und positiv. Näheres über die Natur dieser Krystallisationen ließ sich nicht feststellen, da die optischen Konstanten der Titanate und Niobate viel zu wenig bekannt sind.

Die Farbe des Minerals ist gelblichbraun mit einem eigentümlich grünen glimmerartigen Glanz. Das spezifische Gewicht ist $4.179 \text{ } 16^\circ$. Die Härte $5\frac{1}{2}$, der Strich gelblichweiß. Vor dem Lötröhr schmilzt das Mineral nicht, es gibt beim Glühen reichlich Wasser, wobei es den fettigen Glanz verliert und eine hellere gelbbraune Farbe annimmt. Der Bruch des frischen Minerals ist uneben splitterig; ursprünglich von beträchtlicher Festigkeit ist es nach dem Erhitzen auf helle Rotglut leicht zerbröckelbar geworden. Sein spezifisches Gewicht ist alsdann auf $4.678 \text{ } 16^\circ$ gestiegen. Dünnschliffe von erhitztem Material ließen keinen deutlichen Unterschied gegen das frische erkennen, auch war beim Erhitzen keinerlei Glimmerscheinung zu bemerken zum Unterschied von dem in der Zusammensetzung ihm nahestehenden Fergusonit.

Sehr bemerkenswert sind die radioaktiven Eigenschaften des Minerals auf die weiter unten näher eingegangen werden soll.

Von den gewöhnlichen Säuren wird es in der Kälte nicht angegriffen, der Aufschluß kann aber leicht durch kochende konzentrierte Schwefelsäure oder besser mit Natriumbisulfat bewirkt werden. In 40% Flußsäure löst es sich glatt schon in der Kälte unter Abscheidung der schwerlöslichen Fluoride der Yttererden.

In meiner ersten Mitteilung hatte ich bereits zwei Analysen des Vorkommens mitgeteilt, die jedoch nur mit einem sehr spärlichen Material angestellt waren und deshalb nur als vorläufige Resultate anzusehen waren. Inzwischen habe ich mit einem ausgezeichneten Material mehrere weitere Analysen angefertigt und sie durch die präparative Verarbeitung von $1\frac{1}{2}$ kg Material im einzelnen ergänzt, so daß die Resultate nunmehr als abgeschlossen gelten können. Sie stehen übrigens mit den früheren durchaus in Einklang.

Für die einzelne Analyse wurden jeweils 5—10 g der feingepulverten Substanz mit der sechsfachen Menge vorher entwässertem

Natriumbisulfat unter ständigem Umrühren und gelegentlicher Zugabe von einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure $\frac{3}{4}$ —1 Stunde lang verschmolzen. Nach dem Abkühlen wurde die Schmelze mit wenig Wasser aufgenommen und aus der trüben Flüssigkeit nach dem Verdünnen mit ca. $2\frac{1}{2}$ l Wasser die Erdsäuren durch zehnstündiges Kochen am Rückflusskühler abgeschieden. Die überstehende Flüssigkeit mußte dann auf Wasserstoffsuperoxydzusatz absolut farblos bleiben. War das nicht der Fall, so wurde sie weiter stark verdünnt und so lange durchgekocht, bis die Titanreaktion nicht mehr erhalten wurde. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen wurden die Erdsäuren direkt auf dem Filter mit einer 10%igen Lösung von Mannit in starker Kalilauge aufgelöst. Man entfernt aus dieser Lösung das Blei durch Zusatz von einigen Tropfen Schwefelammonium. Das klare Filtrat vom Bleisulfid läßt man in einen Überschufs von mäßig konzentrierter gekühlter Schwefelsäure einlaufen. Nach mehrstündigem Stehen fällt alles Niob aus, während Titan in Lösung bleibt.

Diese Methode gewährt gegenüber der bisherigen Arbeitsweise mehrere erhebliche Vorteile. Zunächst erkennt man ohne weiteres, ob der Aufschluß vollkommen war, und kann, wenn auf dem Filter in der Mannitlösung unlösliche Substanz hinterbleibt, diese leicht einem zweiten Aufschluß unterwerfen, oder falls es sich um mit Bisulfat überhaupt nicht aufschließbare gangartige Bestandteile handelt, sie von der Ausgangsmenge in Abzug bringen. Außerdem ermöglicht sie eine einfache Abscheidung des in diesen Mineralien häufig übersehenen Bleis.¹ Die Trennung von Niob und Titan ist gegenüber den bisher gebräuchlichen Methoden befriedigend. Ich werde über diesen Gegenstand an anderer Stelle noch nähere Mitteilung machen.

Das Filtrat von den Erdsäuren wurde mit Wasserstoffsuperoxyd aufgekocht und nach dem Versetzen mit Chlorammonium das Calcium von den schwächeren Basen mittels kohlensäurefreiem Ammoniak getrennt. Der die Ytter- und Ceriterden, sowie Eisen und Aluminium enthaltende Niederschlag wurde in üblicher Weise weiter behandelt.

In einem besonderen Aufschluß wurden 30.5218 g Mineral speziell auf den Gehalt an Niob-, Tantal- und Titansäure zunächst in

¹ Vgl. BLUMSTRAND, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **12**, 1722. — HOFFMANN und PRANDTL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 1064.

der oben geschilderten Weise verarbeitet, und dann die einzelnen Erdniederschläge nach der MARIGNACSchen Fluoridmethode weiter verarbeitet.

Die Mittelwerte aus den vier Analysen führen auf folgende Zusammensetzung:

Proz. Mittelwerte		Molekularquotienten
Nb ₂ O ₅	36.21	0.1422
Ta ₂ O ₅	4.00	0.0090
		<hr/> 0.1512
TiO ₂	6.00	0.0749
SnO ₂	0.01	—
ThO ₂	Spur	—
UO ₂	0.10	—
Y(Er ₂ O ₃	36.28	0.1480
Ce(La, Nd) ₂ O ₃	2.88	0.0088
		<hr/> 0.1568
CaO	1.93	0.0348
FeO	2.61	0.0363
		<hr/> 0.0721
PbO	0.20	—
Fe ₂ O ₃	1.20	0.0075
Al ₂ O ₃	0.81	0.0079
		<hr/> 0.0154
CO ₂	0.23	—
N ₂ He	0.90	—
H ₂ O	7.11	—
	<hr/> 100.67	

Zu der Analyse ist folgendes zu bemerken. Als wesentliche Bestandteile sind anzusehen: Niob-, Tantal- und Titansäure, Ytter- und Ceriterden, sowie Calcium- und Ferrooxyd. Die übrigen Bestandteile tragen mehr accessorischen Charakter. Ein Teil des Titanats dürfte auf Rechnung der mikroskopisch beobachteten doppelbrechenden Einsprengungen fallen; indess sind diese nicht zahlreich genug, um den ganzen Gehalt an Titansäure zu erklären. Das mittlere Atomgewicht an Yttererden betrug 105, der Ceriterden 150. Demnach ist das Mineral chemisch ein Orthoniobat der Yttererden mit teilweiser isomorpher Vertretung der Hauptkomponenten durch Tantalsäure bzw. Ceriterden und etwas isomorph beigemengtem Calcium- (Ferro)titanat. Daß das Yttria-(Cerit)-Niobat (Tantalat) als die Grundmasse anzusehen ist, geht auch daraus mit Sicherheit hervor, daß das Verhältnis $\frac{Y_2O_3, Ce_2O_3}{Ta_2O_5, Nb_2O_5}$ bei allen Ana-

lysen konstant gefunden wurde, während die absoluten Werte um $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ % um den Mittelwert schwanken und das Verhältnis derselben Bestandteile zu den übrigen Komponenten nicht im gleichen Grade konstant ist. Aluminium und Eisenoxyd müssen nach dem mikroskopischen Befund als völlig accessorische Bestandteile angesehen werden. Der Wassergehalt ist jedenfalls zum Teil konstitutiv, da das Mineral beim Glühen seinen Habitus völlig ändert. Eine besondere Rolle spielt der Urangehalt. Bei dem besten Material liefs er sich nach der gewöhnlichen Methode nicht nachweisen. Wurde jedoch die betreffende schwach salzsaure Lösung nach Entfernung der seltenen Erden mit Oxalsäure einige Zeit im intensiven Tageslicht stehen gelassen, so bildeten sich regelmäfsig geringe Mengen des sehr schwerlöslichen Urano-Oxalats. Nach derselben Methode wurden bei der Aufbereitung grösserer Mengen des Minerals die Anwesenheit von Uran sicher festgestellt. Der Gehalt daran ist nicht konstant. Im Mittel betrug er 0.1 %, stieg aber bis 0.5 % in einigen derberen Proben. Der geringe Gehalt an Uran ist überraschend, wenn man ihn in Beziehung setzt zu dem Gehalt an Helium, der ca. 0.15 % beträgt. Bekanntlich soll der Heliumgehalt der dieses Gas führenden Mineralien in einem konstanten Verhältnis stehen zu ihrem Urangehalt. Nun war Helium in allen Proben des fraglichen Minerals mit Leichtigkeit als in ziemlich reichlicher Menge enthalten nachzuweisen, auch in solchen, in denen Uran nur spurenweise gefunden werden konnte, so dafs vorläufig ein Widerspruch gegen obige Theorie besteht.

Die aus dem Mineral dargestellten Bleipräparate besaßen durchweg ziemlich kräftige β -Aktivität, was in Anbetracht des geringen Urangehalts bemerkenswert ist. Dem Blei verdankt das Mineral jedenfalls seine in ihrer Stärke für die einzelnen Proben allerdings ziemlich stark schwankende Radioaktivität; von den in grösserer Menge vorhandenen Bestandteilen erwiesen sich nur die seltenen Erden als aktiv, und zwar ist ihre Aktivität sehr gering.

Was die Zusammensetzung der seltenen Erden anlangt, so bestehen die Yttererden, wie sich aus dem Atomgewicht entnehmen läfst, zu 70 % aus Yttria selbst. Für die Zusammensetzung der farbigen Bestandteile gilt, was ich schon in meiner vorläufigen Mitteilung¹ ausgeführt habe. Ytterbium und Scandium liefsen sich auf chemischem Wege nicht nachweisen. Die Ceriterden bestehen

¹ l. c.

aus Cer, Lanthan und Neodym; Praseodym und Samarium sind nur sehr spärlich vorhanden bzw. nicht mit Sicherheit nachzuweisen.

Es bliebe noch zu erörtern die Frage nach dem Verhältnis des Minerals (x) zu den ihm am nächsten verwandten. Der Zusammensetzung nach steht es zwischen den an Titansäure armen Euxeniten und dem Fergusonit. Zum Vergleich mögen die Analysen eines Fergusonits von Berg Råda¹ sowie eines titansäurearmen Euxenits von CLEVE² dienen.

	Euxenit	x	Fergusonit
Nb ₂ O ₅	39.05	36.21	39.30
Ta ₂ O ₅	—	4.00	6.25
TiO ₂	21.16	6.00	—
SiO ₂	—	—	1.44
SO ₂	—	0.01	0.98
ZrO ₂	—	—	Spur
ThO ₂	—	Spur	2.51
MO ₂	4.78	0.10	4.68
Al ₂ O ₃	—	0.81	—
Fe ₂ O ₃	—	1.20	0.72
Ce ₂ O ₃	} 3.17	2.88	2.25
(Di, La) ₂ O ₃			
(Y, Er) ₂ O ₃	30.88	36.28	35.03
FeO	1.38	2.61	0.78
MnO	—	—	0.15
MgO	—	—	0.05
BeO	—	—	0.40
PbO	—	0.20	—
CaO	—	1.93	1.23
H ₂ O ³	2.63	8.04	4.00
	99.09	100.47	99.77

Dabei ist jedoch zu beachten, daß in den Euxeniten die Niob-säure zweifellos als Metasäure vorliegt,⁴ in dem fraglichen Mineral dagegen, wie im Fergusonit, als Orthosäure. Es sind also, da es vom Euxenit sicher wesensverschieden ist, lediglich seine Unterschiede vom Fergusonit zu diskutieren. Chemisch liegen dieselben, wie der Vergleich der Analysen zeigt, in dem Gehalt an Titansäure, die im Fergusonit völlig fehlt, sowie in dem gegenüber dem Fergusonit sehr geringen Urangehalt. Die Differenz im Wassergehalt

¹ BRÜGGER, Mineralien, S. 36.

² RAMMELSBERG nach BRÜGGER l. c., S. 111

³ Glühverlust.

⁴ GROTH, Tabellarische Übersicht. — BRÜGGER, l. c. S. 37.

ist unwesentlich, da es auch Fergusonite mit erheblich höherem Glühverlust gibt. Sonst besteht eine bemerkenswerte Übereinstimmung in der Zusammensetzung beider Mineralien, die sich selbst bis auf die Yttererden erstreckt, deren mittleres Atomgewicht nach BLOMSTRAND¹ im Fergusonit 107.5 beträgt, und deren Mischung nach einem mir vorliegenden Präparat aus Material von HÖGTVEIT eine ganz ähnliche ist, wie die für das RISÖRE Mineral beschriebene.

Der Gehalt an Titansäure allein würde genügen, das Vorkommen von den Fergusoniten zu trennen, allein auch seine mineralogischen Merkmale unterscheiden es scharf von diesem. Die Farbe der Fergusonite ist sammet schwarz, ihre Härte und ihr spezifisches Gewicht beträchtlich höher 4.8—5.6 für dieses, 6 für jene, der Strich dunkler, der Bruch muschelig.

Aus diesen Gründen schlage ich vor, das Mineral als selbständige Spezies mit der Bezeichnung Risörit zu benennen. Man stellt es am besten zum Fergusonit und kann es als Fergusonit mit einer isomorphen Beimengung von Metatitanat betrachten. Einwandfrei wird sich seine Stellung im mineralogischen System erst angeben lassen, wenn es gelungen sein wird, meßbare Krystalle davon aufzufinden.

Bei einem Teil der für die obige Untersuchung benötigten analytischen Arbeiten wurde ich von Herrn Kand. K. EHLERS in sehr verständnisvoller Weise unterstützt.

¹ BRÖGGER, l. c. S. 36.

Charlottenburg, Anorg. Laboratorium d. kgl. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. September 1908.