III. Über Yttrocrasit, ein neues Yttrium-Thorium-Urantitanat.

Von

W. E. Hidden und C. H. Warren in Boston, Mass.

Übersetzt von B. Goßner.

Der Krystall, der das Material für die Analyse lieferte, wurde vor drei Jahren im Burnet County, Texas, von Herrn J. J. Barringer gefunden, der auch das berühmte Gadolinitvorkommen unmittelbar am Colorado-Strome in Llano County, jetzt unter dem Namen Barringer Hill bekannt, entdeckte. Er fand sich unter dem Gesteinsschutt, der bei einer Schürfung nach Gadolinit herausgeworfen worden war und zeichnete sich durch seine Größe vor mehreren Stücken im losen pegmatitischen Material aus. Der Fundort liegt östlich gegenüber dem Barringer Hill, ungefähr drei Meilen davon entfernt, in einem Gebiete des Burnet County, wo körniger Granit und Pegmatit in großen Mengen sich vorfindet. Der Krystall war vollständig, abgesehen vom einen Ende und wog, wie er gefunden wurde, ca. 60 g. Er zeigte rhombische Symmetrie; aber die Flächen erwiesen sich zu uneben für eine befriedigende Messung. Der Habitus ähnelte sehr einer in Danas Mineralogie S. 738 für Yttrotantalit angegebenen Figur. Es waren die drei Pinakoide, das primäre Prisma und ein Makrodoma zu sehen; die Basis herrschte vor.

Der Krystall war mit einer dünnen Schicht von braunem, undurchsichtigem, amorphem Material überzogen. Es war dies ohne Zweifel ein wasserhaltiges Umwandlungsproduct, sehr ähnlich dem gelblichbraunem Überzuge, den man am Polykras (?) von Nord- und Süd-Carolina wahrnehmen kann. Das frische Material im Inneren des Krystalles erscheint von schwarzer Farbe, zeigt lebhaften Pech- und Harzglanz, nicht unähnlich dem des Polykras und Euxenit, und hat, wie diese beiden Mineralien, einen unebenen und schwach muscheligen Bruch. Die Härte ist 5,5—6.

Unter dem Mikroskope erscheint an Bruchstücken durch die Kanten eine bernstein- bis hellgelbe Farbe. Sehr dünne Partien sind fast farblos und durchsichtig. Nahe der Oberfläche erkennt man stellenweise kleine schwarze Flecken; sie sind in der Grundmasse zerstreut und vermutlich Umwandlungsproducte oder mechanische Einschlüsse. Zwischen gekreuzten Nicols sieht man, daß das Mineral ein Gemenge eines isotropen und eines schwach doppeltbrechenden Materials darstellt. Stellenweise ist deutlich sphärolithische Structur bei starker Vergrößerung zu erkennen; sonst läßt sich etwas sicheres über die optischen Eigenschaften nicht aussagen. Das Mineral ist also nicht streng homogen. Diese Tatsache, zugleich in Hinsicht auf den Gehalt an Wasser und Kohlendioxyd, läßt vermuten, daß das Mineral ein wasserhaltiges Umwandlungsproduct eines anderen ursprünglich wasserfreien Minerals ist. Es ist zu erwähnen, daß eine solch inhomogene Structur auch für den Polykras (?) von Nord- und Süd-Carolina charakteristisch ist.

Vor dem Lötrohre schmilzt das Mineral nicht, nimmt vielmehr eine dunkle grauliche Farbe an und wird etwas rissig. Im geschlossenen Rohre decrepitiert es schwach und gibt etwas unterhalb der Rotglut Wasser und Kohlensäure ab. Die Reactionen mit Schmelzmitteln am Platindrahte sind nicht charakteristisch. Das Mineral wird leicht durch Flußsäure zersetzt und gibt dabei einen hellgrünlichen Rückstand von Fluoriden der Erden. Fein gepulvert löst es sich unter schwachem Aufbrausen in heißer concentrirter Schwefelsäure und gibt eine schwach opalescierende, blaß gelblichgrüne Lösung. Fügt man dazu Salzsäure und Zink, so nimmt die Lösung zuerst violette, dann nach und nach blaugraue und schließlich tiefblaue Färbung an. Im Anschlusse hieran sei erwähnt, daß der Polykras von Süd-Carolina in feingepulvertem Zustande in heißer concentrirter Schwefelsäure sich ohne Rückstand zu einer vollständig klaren grünen Flüssigkeit löst.

Zur Analyse kam jener Teil des Krystalles zur Anwendung, der unter dem Mikroskope praktisch nichts von den erwähnten dunklen Flecken erkennen ließ.

Das spec. Gewicht ist 4,8043 bei 17° C. (Mittel aus zwei sorgfältigen Bestimmungen).

Die Resultate der chemischen Analyse (Warren) befinden sich auf S. 20 oben.

Hinsichtlich der analytischen Methode sei folgendes erwähnt: Wasser und Kohlendioxyd wurden nach der Verbrennungsmethode durch directes Glühen und Aufsaugen in conc. SO_4H_2 , bezw. Kalilauge bestimmt; die Substanz kam im Platinschiffchen in ein schwer schmelzbares Glasrohr, das nach der Vorschrift von Penfield mit Platinfolie angefüllt war. An

Oxyde:	%	Mol.-Gew.:	Verhältnis:			
TiO_2	49,72	÷ 80,15	= 0,620	}	0,645	16,12
Nb_2O_5	Nachgewiesen					
Ta_2O_5	Spur					
WO_3	1,87	÷ 332,8	= 0,008			
UO_3	0,64	÷ 288,0	= 0,002			
SiO_2	Spur			}	0,413	2,82
CO_2	0,68	÷ 44,0	= 0,015			
$(Y, Er)_2O_3$	25,67	÷ 268,4	= 0,096			
Ce_2O_3 usw.	2,92	÷ 331,0	= 0,008			
Fe_2O_3	1,44	÷ 160,0	= 0,009			
ThO_2	8,75	÷ 268,6	= 0,033	}	0,040	1,00
UO_2	1,98	÷ 271,6	= 0,007			
PbO	0,48	÷ 222,9	= 0,002			
MnO	0,13	÷ 71,0	= 0,001			
CaO	1,83	÷ 56,0	= 0,033			
MgO	Spur			}	0,036	0,90
H_2O	4,36	÷ 18,0	= 0,242			
H_2O hygrosk.	0,10					
Summe	100,57					6

einigen blinden Bestimmungen war vorher die Brauchbarkeit des Apparates erprobt worden. Die Summe aus Wasser + Kohlendioxyd ist etwas größer (0,15 %) als der Glühverlust des Schiffchens mit Inhalt, wahrscheinlich eine Folge der Oxydation von UO_2 . Die gute Übereinstimmung deutet darauf hin, daß wenig oder gar kein Helium oder Stickstoff im Mineral enthalten ist; nachzuweisen waren beide nicht. Nach dem Glühen hatte das Mineral eine hellgelbe Farbe und löste sich schwieriger als vor dem Glühen.

Die Prüfung auf Ferroeisen nach der Methode von Penfield¹⁾ ergab dessen vollständige Abwesenheit. Das Verhalten der kalten schwefelsauren Lösung gegen Kaliumpermanganat wurde demnach so gedeutet, daß wenigstens ein Teil des Urans in der Form von Dioxyd anwesend ist; die hierfür angegebene Zahl in der Tabelle wurde durch Titration mit Permanganat erhalten.

Für die Hauptanalyse wurde das Mineral mit Flußsäure zersetzt (nach der Methode von J. Lawrence Smith). Von dem grünlichweißen Rückstande der Fluoride der Erden wurde abfiltriert; sie wurden in die Sulfate (etwas Bleisulfat wurde hierbei ermittelt) verwandelt und zweimal mit Ammoniak gefällt, um die Erden usw. vom Kalk zu trennen. Vom Eisen

1) Brush und Penfield, Determinative Mineralogy, S. 87.

und Uran wurden die Erden durch Fällern mit Oxalsäure geschieden. Thorium und Cererden wurden dann nach Hillebrand¹⁾ abgeschieden und die Cererden von Thorium mit Natriumthiosulfat und Ammoniumoxalat getrennt²⁾. Die Erden wurden schließlich vor dem Glühen und Wägen als Oxalate gefällt. Große Sorgfalt wurde auf die vollständige Abscheidung der Erdoxalate aus den Filtraten verwendet. Einige wurden fast unveränderlich wieder erhalten, wodurch aufs neue auf die von Hillebrand erwähnte Vorsicht hingewiesen wird. Die Oxyde der Yttriumerden waren von hellgelber Farbe und gaben mit Salpetersäure eine blaßrote Lösung. Ihre spektroskopische Prüfung ließ das charakteristische Absorptionsspectrum des Erbiums erkennen. Das Molekulargewicht wurde zu 268,4 (R_2O_3) gefunden.

Die Ceroxyde waren braun gefärbt und lösten sich in Salzsäure mit gelber Farbe. Die spektroskopische Prüfung zeigte die Didymbande und ein schwaches Band in der Lage der am meisten charakteristischen Erbiumlinie, was auf eine kleine Verunreinigung hindeutete. Das Molekulargewicht 334,0 (R_2O_3) ist wahrscheinlich nicht genau infolge des geringen Gesamtgewichtes der Oxyde. Um in diesem Teile Eisen vom Uran zu trennen, wurde Schwefelwasserstoff durch die warme, an Ammoncarbonat nahezu gesättigte Lösung geleitet³⁾.

Das bei der Behandlung mit Flußsäure erhaltene Filtrat wurde zur Trockne verdampft und mit Schwefelsäure abgeraucht. Die abgekühlte Masse wurde in Wasser gelöst; mit Ammoniak und frisch bereitetem farblosem Ammoniumsulfid wurden dann die Hydroxyde gefällt und noch einige Zeit auf dem Wasserbade digeriert. Die Fällung wurde wiederholt und in den gesamten Filtraten dann das Wolfram bestimmt. Zinn konnte nicht nachgewiesen werden. Etwas Wolfram bleibt ohne Zweifel bei Titan usw.; aber nach unserer Erfahrung hat die eben beschriebene Methode weniger Fehler im Gefolge, als die Schmelzung mit einem Gemenge von Natriumcarbonat und Natriumsulfid. Nach der zweiten Behandlung mit Ammonsulfid blieben die gefällten Hydroxyde längere Zeit mit conc. Schwefelsäure in Berührung, wobei das schwarze Eisensulfid und etwas Titan und Uran in Lösung ging. Wir lösten die Hydroxyde nochmals in Flußsäure, verjagten die letztere mit Schwefelsäure, neutralisierten dann mit Ammoniak und fügten einen Überschuß von Ammoniumcarbonat und etwas farbloses Ammoniumsulfid hinzu. Auf diese Weise blieb Uran mit etwas Titan in Lösung. Nach wiederholter Fällung bei Gegenwart von Ammoniumcarbonat

1) Amer. Journ. of Sc. 1902, **13**, 448.

2) Siehe Metzger, Am. Chem. Journ. 1904, **24**, 904.

3) Diese befriedigende Trennungsmethode für Eisen und Uran verdanken wir Herrn B. B. Boltwood in New Haven.

blieben beim Uran nur noch Spuren von Eisen und Titan. Vom Hauptniederschlag wurde mittels schwefeliger Säure noch etwas Eisen gewonnen. Die geringe Titanmenge, welche sich mit dem Eisen löst, kann leicht wieder mit Natriumacetat bei Anwesenheit von Essigsäure und schwefeliger Säure gefällt werden.

Die geglühten Oxyde von Titan und Niob gehen nach dem Schmelzen mit Kaliumbisulfat beim Behandeln mit kaltem Wasser fast ohne Rückstand in Lösung (von 0,3439 g blieben nur 0,0021 g ungelöst). Quantitative Prüfung nach der Methode von A. A. Noyes¹⁾ ergab die Anwesenheit von Niob; die Lösung färbte sich bei der Reduction mit einer Zinksäule braun; mit Quecksilberchloridlösung entstand sofort reichlich ein weißer Niederschlag. Diese Reaction ist sehr scharf, man erhält sie noch, wenn nur einige Milligramm Niobsäure anwesend sind. Dieser Umstand, sowie die Tatsache, daß beim Ausziehen der Schmelze mit Wasser nur ein kleiner Rückstand blieb, deuten darauf hin, daß Niob und Tantal nur in geringen Mengen vorhanden sind. Nach den Resultaten der folgenden Abhandlung über die Bestimmung von Niob und Tantal bei Gegenwart von Titansäure können ganz leicht mehrere Procente Niob und Tantal anwesend sein und doch kann in Wirklichkeit kein Rückstand bleiben, wenn man die Kaliumbisulfatschmelze mit Wasser auszieht. Gegenwärtig scheint eine genaue Bestimmung der kleinen Niobmenge nicht möglich zu sein. Tantal läßt sich nur in Spuren nachweisen.

Unter der Voraussetzung, daß der Niobgehalt zu klein ist, um das Molekularverhältnis nennenswert zu beeinflussen, erhält man, entsprechend obiger Tabelle, wenn man die sauren und basischen Radicale zusammenfaßt, folgende annähernde Verhältnisse:

^{II}RO ist vorwiegend Kalk, ^{III}R₂O₃ Yttriumerden und ^{IV}RO₂ hauptsächlich Thoriumoxyd. Das Mineral ist also im wesentlichen ein wasserhaltiges Titanat von Thorium und den Yttererden. Die obigen Verhältnisse können nicht mehr als ein zufälliges Zusammentreffen sein; aber sie sind hinreichend scharf, um zu Gunsten der Richtigkeit unserer Annahme zu sprechen. Angesichts der Unvollkommenheit der Analyse und unserer wenig eingehenden Kenntnisse über die wahren Molekularverhältnisse der seltenen Erden und sauren Radicale lohnen sich eingehendere Erörterungen über die Constitution unseres Minerals nicht. Bevor wir überhaupt eine richtige Auffassung von der ganzen Gruppe der sog. Titano-Niobate bekommen wollen, müssen wir nicht nur bessere analytische Methoden, sondern auch

¹⁾ A System of Qualitative Analysis, Technology Quarterly 1904, 17, No. 3.

einen klareren Einblick besitzen, inwieweit diese Elemente und ihre Verbindungen zur Bildung isomorpher Mischungen und fester Lösungen befähigt sind.

Radioactive Eigenschaften. Herr Prof. B. B. Boltwood war so gefällig, einige Bruchstücke des Mineralen auf Radioaktivität zu prüfen. Danach entspricht die gesamte Activität einem Gehalte von 40% Thorium und 2,08% Uran. Bei der Analyse fanden wir 2,29% Uran und 8,75% Thoriumoxyd, was mit Boltwoods Zahlen sehr befriedigend stimmt.

Das Mineral ist ohne Zweifel eine neue Species, wir wollen ihm den Namen Yttrocrasit geben.