

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen

Über ein in Deutschland vorkommendes Mineral, das Edelerden als Hauptbestandteil enthält

Von F. Henrich

(Eingegangen am 20. Oktober 1934)

Vor einer Reihe von Jahren fand ich¹⁾, daß ein im Auerbacher Eisenerzrevier (Grube Nitzelbuch) selten vorkommendes, auf Eisenerz aufgewachsenes Mineral aus Phosphaten von Edelerden besteht. Früher hatte man das Mineral für Wavellit gehalten, aber Laubmann hatte dann darauf hingewiesen, daß es sich kristallographisch und im Verhalten gegen Säuren und Alkalien vom Wavellit unterscheidet. Ich habe dann durch eine genaue qualitative Analyse gezeigt, daß das Mineral ein Phosphat von Edelerden ist und außer Wasser kein Element mehr enthält. Nachdem so die chemische Natur des neuen Minerals aufgeklärt war, erhielt es, nach dem Namen des bekannten Petrographen, den Namen Weinschenkit. Leider konnte, trotz eifriger Bemühungen der Herren Laubmann, H. Dyck, Hiller bisher nicht genug Material zusammengebracht werden, um eine ausreichende Trennung der Edelerden durchzuführen. Auch war es damals noch nicht möglich, eine völlig befriedigende quantitative chemische Analyse auszuführen, weil das Material auf einer eisenoxydischen Unterlage so aufgewachsen war, daß es nicht hinreichend davon getrennt werden konnte. Ferner war eine Atomgewichtsbestimmung aus Mangel an einem regulierbaren elektrischen Ofen damals nicht vorschriftsmäßig durchzuführen. Darum

¹⁾ Ber. 55, 3013 (1922).

stimmten die Resultate der Analyse und Atomgewichtsbestimmung nur sehr unvollkommen auf eine Formel. Inzwischen habe ich durch die Bemühungen der oben genannten Herren und der „Eisenwerk-Gesellschaft Maximilianshütte der Grubenverwaltung Auerbach Oberpfalz (Bayern)“ weiteres z. T. schneeweißes Material erhalten, so daß die Untersuchung weitergeführt werden konnte.

Zur Charakteristik des Minerals sei zusammenfassend bemerkt, daß es in schneeweißen monoklinen Nadelchen oder in feinfilzigen kugeligen Aggregaten in dem löcherigen Brauneisenstein der Grube Nitzelbuch bei Auerbach gefunden wird. Im Exsiccator verliert das Mineral kein Wasser, beim Erhitzen auf 100° nur wenig, dagegen beim Erhitzen im Glühröhrchen oder beim Glühen im Platintiegel etwa 15% . Vor dem Lötrohr ist es unschmelzbar und färbt sich nach dem Betupfen mit Kobaltnitratlösung und starkem Glühen dunkel, ohne eine charakteristische Farbe anzunehmen. — In der Phosphorsalz- oder Borax-Perle lösen sich kleine Mengen farblos auf, erst bei sehr starker Sättigung entsteht eine Trübung der Perlen. — In mäßig konzentrierten Mineralsäuren (etwa 1 : 3) löst sich das Mineral beim Erhitzen auf, nicht aber in Alkalien. Das durch Glühen vom Wasser befreite Mineral löst sich viel schwerer in Säuren. Beim Einengen scheiden die Lösungen in Säuren die Edelerden in Form krystallisierter Salze, die schwach rötlich gefärbt sind, z. T. wieder ab. Von den Edelerden ist Yttrium zweifellos in größter Menge vorhanden und durch das Bogenspektrum sicher identifiziert, ebenso Neodym in kleineren Mengen; für Holmium sind spektralanalytisch Anzeichen vorhanden. Ein starkes Absorptionsspektrum gehört dem Erbium an. Die schwach orange Farbe des aus den Oxalaten erhaltenen Erdgemischs deutet auf Spuren von Terbium. Um Anhaltspunkte über die Möglichkeit, sie zu trennen, zu erhalten, wurden die Edelerden schon früher aus ihrer Lösung durch allmählichen Zusatz von Ammoniak in 13 Fraktionen abgeschieden. Dabei hatten die ersten Fraktionen eine etwas intensivere Farbe und ein höheres Molekulargewicht als die späteren, die fast farblos waren. Cererden waren chemisch mit kleineren Mengen Mineral nicht nachzuweisen, wohl aber durch das Röntgenspektrum. Herr Professor

Dr. Prandtl hatte die große Liebeshwürdigkeit, die Edelerden des Minerals nach dieser Richtung hin zu untersuchen und schrieb mir folgendes darüber: „Ihre Erden aus dem Weinschenkit hat Herr Dr. Grimm röntgenspektrographisch untersucht; sie bestehen, wie schon die frühere Untersuchung ergab, vorwiegend aus Yttererden. Das Mengenverhältnis, aus der Intensität der L_{α_1} -Linien geschätzt, ist folgendes: Y (10), Gd (4), Dy (4), Ho (3), Er (4), Tb (Spuren), Yb (Spuren); außerdem kleine Mengen von Ceriterden. Das Spektralgebiet der Ceriterden wurde mit sehr langer Belichtungszeit noch eigens aufgenommen. Sie bestehen hauptsächlich aus Neodymoxyd. Wenn man dessen Menge in den Ceriterden = 10 annimmt, so ergeben sich aus der Intensität der L_{α_1} -Linien für die anderen Ceriterden die ungefähren Mengen Sm = 4, Eu = 2, Pr = 1.“ Man kann also durch das Röntgenspektrum mit kleinen Mengen erheblich mehr Edelerden erkennen als durch chemische Reaktionen. Bei dem schneeweißen, für eine quantitative Analyse besonders geeignet erscheinenden Material zeigte es sich auch wieder, daß die einzelnen Krystall-Büschel oder -Drusen um einen kleinen eisenoxydhaltigen Kern so dicht gelagert waren, daß es nicht vollständig davon getrennt werden konnte. Da dieser Kern Phosphorsäure und Wasser enthielt, so konnte das bei der quantitativen Analyse zum Ausdruck kommen. Sie ergab folgende Resultate:

0,2146 g Mineral lieferten 0,0005 g Gangart; entspr. 0,23%.

0,2638 g Mineral gaben beim Glühen mit der Bunsenflamme 0,0421 g Wasser ab; entspr. 15,96% H_2O .

0,2138 g Mineral lieferten 0,1131 g Oxyde von Edelerden. Das sind 52,9% Oxyde.

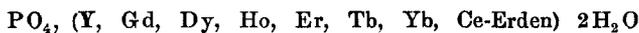
0,2146 g Mineral gaben 0,1048 g $Mg_2P_2O_7$ = 31,15% P_2O_5 .

Bei der Atomgewichtsbestimmung, die nach den Angaben von R. J. Meyer und O. Hauser¹⁾ ausgeführt wurde, gaben 0,2448 g Oxyde 0,4816 g Sulfate. Daraus berechnet sich für das Gemisch der Elemente der Edelerden $X^{III} = 100,05$. — Legt man diesen Wert der Berechnung der Formel zugrunde, so stimmen die Analysenwerte hinreichend auf die Formel $PO_4 X^{III} \cdot 2H_2O$.

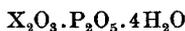
¹⁾ Die Analyse der seltenen Erden usw. 1912, S. 222 ff.

Gef.	Ber.		Gef.	Ber.
H ₂ O = 15,96	15,59 %		H ₂ O = 15,96	15,59 %
P ₂ O ₅ = 31,15	30,73	oder	PO ₄ = 41,68	41,12
X ₂ O ₃ = 52,90	53,69		X = 42,66	43,29
Gangart = 0,23			Gangart = 0,23	

Daher sind dem Weinschenkit folgende Formeln



oder



zuzuerteilen, wobei X die vorher genannten Elemente bedeutet.

Beziehungen des Weinschenkits zu anderen Mineralien ließen sich bisher nicht feststellen. Im Gehalt an Elementen kommt er am nächsten dem Scovillit (Rhabdophan), der ein Phosphat von Lanthan, Didym, Yttrium, Erbium u. a. darstellt und dem man die Formeln



zuerteilte. Aber Scovillit hat 1 Mol. Wasser weniger als Weinschenkit, ist farbig und besitzt eine andere Krystallform. Xenotim ist in der Hauptsache Yttriumphosphat, das auch bei gewissen Fundorten Erbium enthält. Xenotim ist indessen farbig, wasserfrei und krystallisiert tetragonal. Von Hussakit unterscheidet sich Weinschenkit auch noch durch das Fehlen von Schwefelsäure. Eine analoge Zusammensetzung wie Weinschenkit hat der Variscit $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, der auch farblos vorkommt, aber rhombisch und nicht monoklin krystallisiert.

Um zu sehen, ob und wie sich das natürliche Phosphat, eben der Weinschenkit, von der Fällung der Edelerden des Minerals mit Natriumphosphat unterscheidet, wurde die schwach saure Lösung der Edelerden in überschüssige Natrium-Phosphatlösung eingetragen. Der Niederschlag wurde mit Wasser tüchtig gewaschen, abgesaugt und zunächst im Exsiccator getrocknet. Eine Wasserbestimmung ergab dann einen Gehalt von 19% H₂O. Bei 105° verlor das Phosphat weiter Wasser, so daß noch 15% H₂O darin waren. Als es mit der Bunsenflamme geglüht wurde, ging alles Wasser weg. Dabei zeigte es sich, daß das künstliche Phosphat beim Erhitzen im Glüh-

röhrchen oder im Platintiegel eine vorübergehende Leuchterscheinung zeigt, die beim natürlichen Mineral nicht auftritt. Diese Leuchterscheinung beobachtete ich auch beim Erhitzen der exsiccatorrocknen Fällungen reiner Y- und Er-Salze mit Natriumphosphat.

Der Gehalt an Edelerden (X_2O_3) ergab sich beim Phosphat aus dem Erdgemisch zu 49,91%, an P_2O_5 zu 30,9%.

Bisher ist es noch nicht gelungen, ein Phosphat aus den Edelerden des Weinschenkits krystallisiert zu erhalten, doch sind noch nicht alle Möglichkeiten durchprobiert.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.