

## 5. Yttriumhaltiger Mangangranat.

Von

Carl Benedicks.

Seltene Erdmetalle sind einigemal als in verschiedenen Granaten enthalten angegeben worden.

Im Jahre 1840 teilte APJOHN<sup>1</sup> der Irländischen Akademie mit, dass er in einem von ihm untersuchten böhmischen Pyrop (Magnesiumtongranat) 3  $\frac{0}{10}$  der sehr seltenen Yttererde entdeckt habe.

Die Mitteilung veranlasste HAUSMANN,<sup>2</sup> eine genauere Untersuchung ausführen zu lassen, bei welcher sich jedoch ergab, dass Yttererde nicht entdeckt werden konnte.

Von BERGEMANN<sup>3</sup> wurde i. J. 1854 als »Yttergranat« ein Kalkeisengranat aus Brevig bezeichnet, welcher nach der Analyse dieses Forschers einen Gehalt an Yttererde von nicht weniger als 6,66  $\frac{0}{10}$  aufwies.

Die betreffende Analyse hatte folgendes Aussehn (Analyse A):

	A.	B.	Spez. Gew. 3,88.
SiO <sub>2</sub>	34,94	33,36	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,01	—	
FeO	—	34,60	
MnO	1,09	1,81	
MgO	0,50	Spuren	
CaO	26,04	25,80	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,66	—	
TiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub>	—	3,07	
	<hr/> 99,24	<hr/> 98,64	

<sup>1</sup> DR. APJOHN. Phil. Mag. 19 (1841), 594.

<sup>2</sup> J. F. L. HAUSMANN. Handbuch d. Min., Göttingen 1847, II, 596. (Siehe auch HINTZE Handb. d. Min., Leipzig 1897, II, 66.)

<sup>3</sup> C. BERGEMANN. Niederrhein. Ges. f. Nat. Bonn. 12 (1854), I.

Unter B. findet sich eine von BERGEMANN<sup>1</sup> einige Jahre früher veröffentlichte Analyse eines titanhaltigen Granats angegeben, der nach BRÖGGER<sup>2</sup> von demselben Fundort, Stokö in der Nähe von Brevig, herstammte, und der wahrscheinlich mit dem ersteren identisch war.

Wenn schon die Übereinstimmung zwischen diesen Analysen verschiedenen zu wünschen übrig liess, so wurde dass Resultat hinsichtlich des Gehalts an Yttererde ziemlich zweifelhaft, als BRÖGGER<sup>2</sup> i. J. 1890 eine von G. V. PETERSSON an Material von demselben Fundort ausgeführte Analyse mitteilte, die hier wiedergegeben wird:

SiO <sub>2</sub>	31,51	Spez. Gew. 3,85.
TiO <sub>2</sub>	3,52	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,68	
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,15	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,01	
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,38	
CaO	30,78	
MgO	0,38	
Na <sub>2</sub> O	0,79	
H <sub>2</sub> O	0,43	
	98,63	

Die Yttererde wurde also von PETERSSON als sehr unbedeutend befunden, nur 0,38 %/. Auch wird in den mineralogischen Handbüchern, z. B. bei DANA,<sup>3</sup> BERGEMANN'S Resultat als zweifelhaft bezeichnet.

I. J. 1868 publizierte WEBSKY<sup>4</sup> die Analyse eines Eisentongranats von Schreiberbau in Schlesien, in welchem Yttererde enthalten war:

SiO <sub>2</sub>	35,83	Spez. Gew. 4,197.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,65	
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,64	
MnO	8,92	
FeO	31,52	
CaO	0,76	
	100,32	

Andere Angaben über Yttriumgehalt in Granaten dürften in der Litteratur nicht vorkommen.

Als ich vor einigen Jahren an dem bekannten Mineralfundort Kårfvet bei Falun einen Granat einsammelte, der dort verhältnismässig reich-

<sup>1</sup> C. BERGEMANN. Pogg. Ann. 84 (1851), 486.

<sup>2</sup> W. C. BRÖGGER. Zeitschr. f. Krist. 16 (1890), 169.

<sup>3</sup> E. S. DANA. Descriptiv Min., 6 ed., 1892, 443.

<sup>4</sup> M. WEBSKY. Zeitschr. d. geol. Ges. 20 (1868), 257.

lich vorkommt — Sammler hatten ihm wahrscheinlich kein grösseres Interesse beigemessen; man sieht indessen oft in Sammlungen Granate von diesem Fundort in Zusammenhang mit anderen Mineralien — schien es mir von Interesse, zu sehn, ob dieser Granat, von einem an seltenen Erdmineralien sonst reichen Fundort, nicht möglicherweise die früheren Angaben über Yttriumgehalt bestätigen könnten.

Eine qualitative Prüfung zeigte, dass wirklich Yttererde enthalten war, wenn auch in ziemlich geringer Menge. Darauf folgende quantitative Bestimmungen, wie sie in untenstehender Analysentabelle vorgelegt werden, ergaben, dass der Granat unerwarteterweise aus einem Mangantongranat, Spessartit, bestand.

Der Spessartit kommt in ziemlich grossen, runden Stücken, oft mehrere cm, in Quarz oder Albit vor. Im allgemeinen ist undeutliche Kristallbegrenzung vorhanden. Das Mineral ist deutlich stark gepresst und dicht von feinen Spalten durchzogen, welche bewirken, dass es ziemlich leicht zerbröckelt.

Hinsichtlich der Farbe bestehen zwei deutlich verschiedene Varietäten, hellrot und dunkelbraun (mit einem Stich ins Grüne).

Von beiden gelang es mir, einige wohlausgebildete Krystalle zu finden. Sie zeigten das für Granate gewöhnliche Ikositetraeder (211); die gemessenen Winkelwerte stimmten vollständig mit den theoretischen Werten überein:  $\wedge 211 : \bar{2}11 = 48^{\circ},2$  und  $\wedge 211 : 121 = 33^{\circ},6$ .

Dem Rhombendodekaeder oder anderen Formen angehörige Flächen kamen nicht vor.

Unter dem Mikroskop konnte kein typischer Unterschied zwischen den beiden verschiedenfarbigen Varietäten entdeckt werden. Beide waren durchsichtig und völlig isotrop. Fremde Einschlüsse schienen nicht vorzukommen, aber längs den zahlreichen Spalten ist das Mineral dunkler; bisweilen ist in den Spalten schwache Döppelbrechung zu sehn, in ihnen sekundär abgesetzte fremde Substanz andeutend.

An einer Reihe von Stellen ist das Mineral von kleinen weissen oder gelben, opaken Partien durchzogen, die unter dem Mikroskop sich als doppelbrechend erweisen. Diese opaken Partien, die gegen den Granat scharf begrenzt sind, zeigen recht eigentümliche, von dem Granat umschlossene Loben, wie beifolgende Mikrophotographie bei 90facher Vergr. und in gewöhnlichem Licht sie ziemlich gut abbildet. Wegen des sehr spärlichen Vorkommens dieser Substanz habe ich nicht feststellen können, in welchem Zusammenhang sie mit dem Spessartit steht. Sie kommt meistens in der Nähe von Albit vor; bei Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure wird sie teilweise, unter Entwicklung von Kohledioxyd, gelöst. Aus der so entstandenen Lösung bildet sich mit Oxalsäure kein Niederschlag von Erdmetalloxalat.

Die einzige in dem sorgfältig ausgelesenen Analysenmaterial enthaltene Verunreinigung dürfte die in den Spalten vorkommende Substanz sein, die natürlich nicht vermieden werden kann.

Bestimmungen des spezifischen Gewichts zeigten nur unbedeutenden Unterschied zwischen den beiden Varietäten. Folgende Werte wurden erhalten:

*Spez. Gewicht.*

Hellroter Spessartit.	Dunkelbrauner Spessartit.
$\left. \begin{array}{l} 4,198 \\ 4,196 \end{array} \right\} 4,197$	$\left. \begin{array}{l} 4,075 \\ 4,060 \end{array} \right\} 4,068$

Analysen führte ich teils an der hellroten, teils an der dunkelbraunen Varietät aus. Für die Ausführung der unter 2 angegebenen Analyse habe ich Herrn Fil. Lic. O. TENOW zu danken.

Folgende Resultate wurden erhalten:

	<i>Hellrot.</i>		<i>Dunkelbraun.</i>	<i>Theoretisch.</i>
	1.	2.	3.	4.
SiO <sub>2</sub>	35,67	36,29	35,36	36,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,50	19,15	22,34	20,6
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,19	1,18	1,23	
FeO	19,17	18,76	22,01	} 43,0
MnO	21,91	23,44	18,80	
CaO	Spuren	0,56	Spuren	
	100,44	99,38	99,74	100,0

Von den unter 1 aufgeführten Werten sind die für SiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und FeO Durchschnittszahlen aus zwei Bestimmungen.

Aus den Analysen geht hervor, dass der Yttriumgehalt in sämtlichen Fällen gleich annähernd 1,2 % gefunden wurde. Da das Erdmetalloxalat aus eisenhaltiger Lösung etwas eisenhaltig auszufallen pflegt, wurde es zweimal gefällt. Das erhaltene eisenfreie Oxyd war für rohe Yttererde ungewöhnliche hell in der Farbe; es hatte einen Stich ins Lachsgelbe, an die gewöhnliche Farbe des Samariumoxyds erinnernd.

Ferner geht daraus hervor, dass der Manganengehalt beträchtlich und dass das Mineral entschieden als Spessartit zu rubrizieren ist. Mit der theoretischen Zusammensetzung dieses letzteren, nach der Formel 3MnO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3SiO<sub>2</sub>, stimmen die Analysen ziemlich gut überein, wie man aus der Kolumne 4 ersieht; am besten scheint die Analyse 2 sich den berechneten Werten anzuschließen.

Das ein deutlicher Unterschied in der Zusammensetzung zwischen der hellroten und der dunkelbraunen Varietät aus den Analysen hervorginge, lässt sich kaum sagen, wahrscheinlich aber hängt die dunklere Farbe der letzteren damit zusammen, dass sie reicher an Eisenoxydul und weniger reich an Manganoxydul ist als die erstere.

Der Yttriumgehalt ist zwar sicher konstatiert, aber es liesse sich stets vermuten, dass er vielleicht von einer späteren Infiltration herrührte —

obwohl Kohlendioxyd nicht beobachtet werden konnte. In solchem Fall liess sich indessen erwarten, dass sie mit Leichtigkeit durch verdünnte Säuren herausgelöst werden würde.

Um zu entscheiden, wie es sich hiermit verhielt, wurden 1,727 g feinpulverisirten hellroten Minerals während 6 Stunden im Wasserbade mit 150 ccm 7,5 %iger Chlorwasserstoffsäure digerirt. Die Lösung, die auch bei gewöhnlicher Temperatur die Nacht über stehen blieb, war gelb gefärbt, obwohl das Mineralpulver dem Äussern nach unangegriffen schien.



C. B. Photo.

*Opake Einschlüsse im yttriumhaltigen Mangangranat.*  
Gew. Licht; Vergr. 90 X.

Eine an der Lösung ausgeführte Analyse zeigte, dass folgende Mengen, angegeben in % der abgewogenen Substanzmenge, in Lösung gegangen war.

SiO <sub>2</sub>	5,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nicht bestimmt
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7
FeO	3,1
MnO	1,4
CaO	nicht bestimmt

Von der Kieselsäure und dem Eisenoxydul war also  $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{7}$  in Lösung gegangen, von der Yttererde dagegen über die Hälfte. Beruhte der

Yttriumgehalt auf einer sekundären Infiltration, so sollte man erwarten, dass sich mehr gelöst hätte; ein sicherer Schluss dürfte sich jedoch nicht ziehen lassen, da doch immerhin die gelöste Yttriummenge nicht unbedeutend ist.

Mangangranat dürfte ein in Schweden weniger gewöhnliches Mineral sein. Analysen darüber liegen, soweit mir bekannt, nur in zwei Fällen vor. D'OHSSON<sup>1</sup> teilte 1820 eine von ihm vorgenommene Analyse an einem Granat von Finnbo mit, der die folgende Zusammensetzung zeigte:

SiO <sub>2</sub>	39,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,30
FeO	15,44
MnO	27,90
W-halt. SnO <sub>2</sub>	0,50
Si- » SnO <sub>2</sub>	0,50
	97,64

Diese Analyse stimmt ja recht schlecht mit der theoretischen Zusammensetzung des Spessartits oder mit den obigen Analysen überein.

Eine bedeutend bessere Übereinstimmung mit diesen zeigt eine von WEIBULL<sup>2</sup> 1883 veröffentlichte Analyse eines manganhaltigen Eisentongranats von V. Silfberget. Diese ergab:

SiO <sub>2</sub>	36,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,91
FeO	21,26
MnO	17,79
CaO	4,43
	100,42

Dieses stimmt ja sehr nahe mit den oben angeführten Analysen überein; ein Teil des Manganoxyduls ist offenbar durch Kalk ersetzt.

Zusammenfassend kann also gesagt werden:

Der bei Kårarfvet vorkommende Granat, von dem eine Analyse bisher nicht publiziert worden, besteht aus Mangantongranat, Spessartit.

Bezüglich des Yttriumgehalts der Granate erhalten wir folgende Angaben:

<sup>1</sup> C. D'OHSSON. K. Vetenskapsakademiens Handl. 1817, 23; Schweiggers Journ. 30 (1820), 23.

<sup>2</sup> M. WEIBULL. Geol. Fören. Förh. 6 (1882—1883), 503.

Mg-Al-Granat, Pyrop: 3 %  $Y_2O_3$  (APJOHN); 0,0 %  $Y_2O_3$  (HAUSMANN).  
Fe-Al-Granat, Almandit: 2,64 %  $Y_2O_3$  (WEBSKY).  
Mn-Al-Granat, Spessartit: 1,20 %  $Y_2O_3$  (Vorliegende Arbeit.)  
Ca-Fe-Granat, Andradit: 6,66 %  $Y_2O_3$  (BERGEMANN); 0,38 %  $Y_2O_3$   
(PETTERSSON).

Uppsala, Chemisches Universitätslaboratorium, Mai 1906.