

## Über die Flußpat-Ytthrofluoritgruppe.

Von

**Thorolf Vogt** in Kristiania.

Mit 1 Textfigur.

Vor einigen Jahren<sup>1</sup> beschrieb ich die neue Mineralspezies Ytthrofluorit aus dem Feldspatbruch Hundholmen in Tysfjorden, einem Fjord im nördlichen Norwegen. Dieser Ytthrofluorit zeigte sowohl in physikalischer wie in chemischer Hinsicht eine ausgesprochene Verwandtschaft zum Flußpat. Die beiden Mineralien gehören in das reguläre Kristallsystem und besitzen oktaedrische Spaltung. Die Lichtbrechung, die Dispersion derselben, die Härte wie auch das spezifische Gewicht ist bei Ytthrofluorit etwas größer als bei Flußpat, was von dem vorhandenen Yttriumfluorid verursacht ist. In chemischer Hinsicht besteht der Ytthrofluorit aus  $\text{Ca.F}_2$  und  $\text{YF}_3$ , aber nicht in stöchiometrischem Verhältnisse. Die Zusammensetzung entspricht am nächsten  $20 \text{Ca.F}_2 . 3 \text{YF}_3$ . Sie ist indessen nicht ganz konstant, sondern schwankt, wie auch die physikalischen Eigenschaften, innerhalb gewisser Grenzen. Die Schwankungen sind nicht auf Fehlerquellen zurückzuführen.

In der erwähnten Abhandlung habe ich deshalb ausgesprochen, „daß wir im Ytthrofluorit keine stöchiometrische Verbindung von Calcium- und Yttriumfluorid haben, sondern daß man das Mineral als Glied einer isomorphen Mischungsreihe der genannten Fluoride deuten muß. Die Annahme einer be-

<sup>1</sup> Centralbl. f. Min. etc. 373. 1911.

grenzten Mischbarkeit zwischen  $\text{Ca F}_2$  und  $\text{Y F}_3$  (weniger wahrscheinlich zwischen  $\text{Ca F}_2$  und einer Doppelverbindung von  $\text{Ca F}_2$  und  $\text{Y F}_3$ ) verträgt sich mit den vorliegenden Beobachtungen vollkommen.“

Es wäre dann natürlich von Interesse, diese Annahme durch Experimente nachzuprüfen. Während eines kurzen Studienaufenthaltes am physikalisch-chemischen Institut des Herrn Prof. Dr. G. TAMMANN in Göttingen im Frühjahr 1913 bot sich die Gelegenheit, einige orientierende Schmelzversuche über das System  $\text{Ca F}_2$  —  $\text{Y F}_3$  auszuführen.

Das Ausgangsmaterial war reiner wasserklarer Flußpat in Spaltstücken, welches in liebenswürdigster Weise von Prof. TAMMANN zu meiner Verfügung gestellt wurde, samt 25 g Yttriumoxydatum, von MERCK in Darmstadt bezogen.

Das Yttriumoxyd wurde in Schwefelsäure gelöst und mit Fluorwasserstoffsäure als  $\text{Y F}_3$  gefällt, dann filtriert, getrocknet und gegläht. Es wurde ca. 22 g  $\text{Y F}_3$  erhalten. Die verschiedenen Mischungen mit Flußpat wurden im Probierrohre aus Kohle in dem TAMMANN'schen Kohlenrohrofen geschmolzen. Die erstarrten Reguli fielen bei Umkehren der Röhren leicht heraus. Die Abkühlungskurven wurden mittels LE CHATELIER'schen Thermoelements aufgenommen, das nach dem Schmelzpunkt des reinen Nickels ( $1451^\circ$ ), Kupfers ( $1085^\circ$  mit Oxydeutektikum bei  $1065^\circ$ ) und Antimons ( $630^\circ$ ) geeicht wurde.

Eine experimentelle Schwierigkeit bestand darin, daß die geschmolzenen Fluoride die Porzellanschutzhöhren des Thermoelements fast augenblicklich zerfressen. Auch das nackte Thermoelement war unbrauchbar, weil es sehr spröde wird und sofort zerbricht. Es empfiehlt sich deshalb, die Porzellanschutzhöhren mit einer gebrannten Schicht von Graphit und Teer<sup>1</sup> zu umgeben. Dadurch war es möglich, ein bis zwei Abkühlungskurven mit demselben Rohr aufzunehmen. Die Graphitkohlenstoffschicht verhindert jedoch eine deutliche Überführung der thermischen Umgänge in der Schmelze auf das Thermoelement. Es gelang deshalb nicht, den Schluß der Erstarrungsintervalle der Mischkristalle genau zu bestimmen, wie auch die  $\text{Y F}_3$ -Seite des Diagramms wegen der kleinen Einwägungen nicht genügend erforscht werden konnte.

<sup>1</sup> B. KARANDÉEFF, Zeitschr. f. anorg. Chemie. **68**. 188. 1910.

Unterkühlungen der Schmelze von 5—10° waren mehrmals zu beobachten. Es wurden gewöhnlich zwei Abkühlungskurven mit den entsprechenden Erhitzungskurven aufgenommen.

Zusammen wurden zehn verschiedene Mischungen untersucht; davon waren die vier Einwägungen auf 10 g, die übrigen nur auf 5 g. Die Schmelzpunkte der ersteren konnten genau ermittelt werden, während diejenigen der letzteren als weniger genau anzusehen sind. Die Kristallisationstemperaturen der sechs calciumreichsten Glieder sind die folgenden:

Gew.-% $YF_3$	Einwägung	Beginn der Kristallisation
0	10 g	1384°
10	5 "	1386
20	10 "	1408
30	5 "	1389
40	10 "	1367
60	10 "	1269

Die Erstarrungstemperatur des reinen Flußspats wurde zu 1384° gefunden; dies stimmt mit dem von B. KARANDÉEFF<sup>1</sup> ermittelten Werte 1378° ganz gut überein, und bestätigt somit diesen Wert. Die kleine Abweichung konnte von dem Ausgangsmaterial herrühren. Eine Bestimmung von RUFF und PLATO<sup>2</sup> (1330°) weicht von diesen beiden ziemlich ab.

Die sicher ermittelten Erstarrungstemperaturen der vier 10 g-Mischungen sind in das Diagramm (Fig. 1) gezeichnet und die Punkte durch eine ausgezogene Kurve verbunden. Es ergibt sich eine Kurve mit einem Maximum etwa bei 20%  $YF_3$ .

Von den zehn Reguli wurden Dünnschliffe hergestellt, die in Kristiania mikroskopisch untersucht wurden.

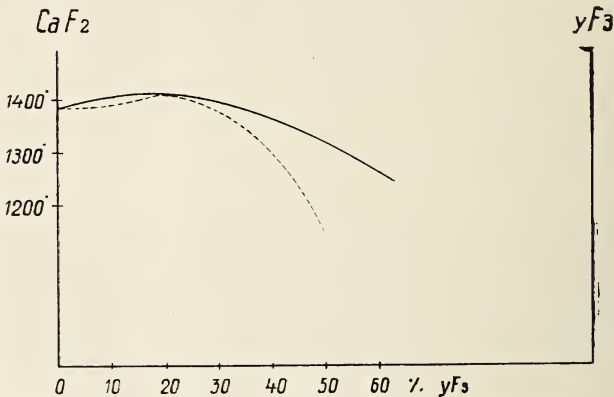
Es ergab sich folgendes:

Die Dünnschliffe mit 0, 10, 20, 30 und 40%  $YF_3$  zeigen isotrope Kristallgebäude mit vollkommen ähnlichen Strukturen. Die Lichtbrechung ist bei sämtlichen Präparaten bedeutend niedriger als diejenige des Kanadabalsams (1,54). Der

<sup>1</sup> B. KARANDÉEFF, l. c.

<sup>2</sup> O. RUFF und W. PLATO, Ber. deutsch. chem. Ges. **35**. 3616. 1902; **36**. 2363. 1903.

Dünnschliff mit 60%  $YF_3$  zeigt 1. isotrope Kristallskelette und 2. eine anisotrope Zwischenmasse, die sich als einachsig und optisch  $\div$  erwies. Die Lichtbrechung der ersteren ist schwächer als diejenige der letzteren. Der Dünnschliff mit 75%  $YF_3$  zeigt ein wenig isotrope Substanz und überwiegend anisotrope Kristallskelette, einachsig und optisch  $\div$ , mit einer schwachen Doppelbrechung. Die Kristallskelette sind sehr fein struiert. Der Dünnschliff mit 90%  $YF_3$  zeigt grobe, anisotrope Skelette, einachsig und optisch  $\div$ , mit  $\omega > 1,54$  und  $\varepsilon \approx 1,54$ . Ein Schnitt senkrecht auf die Hauptachse zeigt Äste, die einen Winkel von



60° bilden, und deshalb auf das hexagonale (trigonale) System hindeuten. Der Dünnschliff mit 100%  $YF_3$  war ganz unerwartet verschieden von den übrigen, indem er von zweiachsigen Blättern aufgebaut ist. Die Blätter sind optisch neutral mit  $2V =$  etwa 90° und mit deutlicher Achsendispersion.

Wir werden die  $CaF_2$ -Seite des Diagramms etwas näher behandeln. Die Schliche zwischen 0% und 40%  $YF_3$  zeigen völlig homogene reguläre Kristalle, und deuten deshalb auf Mischkristalle zwischen den erwähnten Grenzen. Die Lücke der Mischkristallreihe fängt zwischen 40% und 60%  $YF_3$  an, sagen wir mit einer sehr groben Annäherung bei etwa 50%  $YF_3$ . Die Schmelzkurve zeigt bei etwa 20%  $YF_3$  ein Maximum, das allerdings wenig ausgeprägt ist. Entweder kann hier eine Doppelverbindung vorliegen

( $YF_3 \cdot 7 CaF_2$ ), mit vollständiger Mischbarkeit mit  $CaF_2$  und unvollständiger mit dem  $YF_3$ -reichen Komponenten, oder man hat ein gewöhnliches Maximum der Mischkristallreihe.

Ganz endgültig läßt sich diese Frage durch thermische Analyse nicht entscheiden, wenn eine Umwandlung in der festen Phase wie hier nicht vorliegt. Die Beobachtungen an den Dünnschliffen lassen jedoch die letzte Deutung, daß eine Mischkristallreihe mit Maximum vorliegt, als die wahrscheinliche hervortreten.

Eine genauere Besprechung der  $YF_3$ -Seite des Diagramms erlauben uns die vorliegenden Beobachtungen nicht. Es scheint hier kein Eutektikum zwischen den regulären und den einachsigen Phasen aufzutreten, sondern wahrscheinlich nur ein Umwandlungspunkt (Knickpunkt).

Wir bekommen somit ein Schmelzdiagramm, das aller Wahrscheinlichkeit nach durch die Kombination eines Maximums mit dem Typus IV von ROOZEBOOM ausgezeichnet ist. Ein solches Diagramm scheint früher nicht bekannt gewesen zu sein, und es verdiente deshalb eine mehr detaillierte Untersuchung, als bei diesen nur orientierende Schmelzversuche gemacht werden konnten. Die Möglichkeit derselben ist von BAKHUIS-ROOZEBOOM<sup>1</sup> erwähnt und läßt sich wärmetheoretisch aus Betrachtungen über die  $\zeta$ -Funktion ausleiten. Es ist die  $\zeta$ -Kurve für fest in ihrem linken Teil stärker gekrümmt als die  $\zeta$ -Kurve für flüssig. In Verbindung mit einem Eutektikum (Typus V, ROOZEBOOM) läßt sich aber ein Maximum (oder Minimum) nicht herleiten (ROOZEBOOM l. c.).

Es war dann auch von Interesse, über das verwandte System  $CaF_2 - CeF_3$  unterrichtet zu sein. Nach privater Mitteilung von Herrn Prof. TAMMANN ist dieses System in seinem Laboratorium thermisch untersucht worden. Es ergab sich hier eine vollständige Reihe von Mischkristallen zwischen den zwei Komponenten. Durch das Entgegenkommen von Herrn Prof. TAMMANN konnte ich Dünnschliffe von einigen Reguli der Reihe herstellen lassen. Sie zeigen homogene isotrope Kristallskelette von 0 jedenfalls bis zum 55,8 %  $CeF_3$ . Die Lichtbrechung ist niedriger als diejenige des Kanadabalsams (1,54).

<sup>1</sup> BAKHUIS-ROOZEBOOM, Zeitschr. f. phys. Chemie. 30. 385.

Wir wollen zunächst die Resultate der Laboratoriumsuntersuchungen an der Mineralogie verwerten. Der Ytthrofluorit von Hundholmen ist aus einer feurigflüssigen Schmelze erstarrt, und obwohl diese sowohl unter Druck gestanden hat wie auch wahrscheinlich nicht trocken gewesen ist, läßt sich die erhaltene Erstarrungskurve mit einiger Annäherung anwenden.

Der Ytthrofluorit entspricht am nächsten der Formel  $3 Y F_3 \cdot 20 Ca F_2$ , und liegt somit sehr nahe am Maximum der Mischkristallkurve. Dies kann möglicherweise ein eigentümlicher Zufall sein; es ist aber leicht einzusehen, daß eine fraktionierte Kristallisation („Differentiation“) zu derselben chemischen Zusammensetzung führen kann. Auf beiden Seiten des Maximums liegen die zuerst ausgeschiedenen Kristalle dem Maximum näher als die Schmelze. Wenn die Kurve wie im vorliegenden Fall sehr flach ist, erreicht diese Differenz zwischen der Schmelze und den zuerst ausgeschiedenen Kristallen einen großen Betrag.

Das Schmelzprodukt der rechten Seite des  $Ca F_2 - Y F_3$ -Diagramms ist einachsigt optisch  $\div$  mit sehr schwacher Doppelbrechung und wahrscheinlich hexagonal. Nach seinen Eigenschaften erinnert es sehr an den Tysonit ( $Ce F_3$ ), mit welchem es auch möglicherweise zu parallelisieren ist.

Analog mit dem Ytthrofluorit ist der Yttrocercit als Mischkristall von  $Ca F_2$  und  $(Ce Y) F_3$  aufzufassen. Jedenfalls in der  $Ca F_2$ -Hälfte des Diagramms kommen hier homogene Mischkristalle vor. Die  $Ce F_3$ -Seite des Diagramms wird hier nicht näher besprochen. Es ist hier vorläufig ein Widerstreit zwischen dem Vorkommen des hexagonalen Tysonits und der unbeschränkten Mischbarkeit von  $Ca F_2$  mit  $Ce F_3$ .

Die Aufmerksamkeit wurde früher<sup>1</sup> auf den von JULIUS THOMSEN<sup>2</sup> beschriebenen Fluorit aus Ivigtut in Grönland gelenkt. Dieses Mineral enthält ein paar Prozent von Fluoriden der seltenen Erden und wird von THOMSEN zu der Yttrocercitgruppe gerechnet. In der erwähnten Abhandlung habe ich das Mineral „vermutungsweise als ein Übergangsglied zwischen Fluorit und der Ytthrofluoritgruppe“ aufgefaßt. Diese Vermutung ist nach der obigen Darstellung sehr wahrscheinlich gemacht.

<sup>1</sup> TH. VOGT, l. c.

<sup>2</sup> J. THOMSEN, Overs. over det. danske Vid. selskabs forh. 1898. No. 1.

### Zusammenfassung.

Aus Schmelzfluß kristallisiertes Calciumfluorid nimmt Yttriumfluorid bis etwa 50 Gew.-%  $YF_3$  und Ceriumfluorid wenigstens bis 55,8 Gew.-%  $CeF_3$  auf. Es entsteht in dieser Weise ein dreieckiges Gebiet von regulären Mischkristallen zwischen den drei Komponenten.

Innerhalb dieses Dreiecks sind bis jetzt mehrere reguläre Mineralien von verschiedener Zusammensetzung bekannt und mehrere sind wohl künftig zu erwarten. Es empfiehlt sich deshalb, eine bestimmte Terminologie zu fixieren.

Reguläre Mischungen von Calciumfluorid in der Richtung zu Yttriumfluorid ist schon Yttrifluorit genannt.

Reguläre Mischungen von Calciumfluorid in der Richtung zu Ceriumfluorid können wir Cerfluorit nennen, um eine möglichst einheitliche Nomenklatur zu erhalten. Der Cerfluorit ist bis jetzt nur künstlich dargestellt.

Für Mischungen von Yttrifluorit und Cerfluorit wird der alte Namen Yttrocerit beibehalten.

Es empfiehlt sich nun natürlich, die Grenzen zwischen den verschiedenen Spezies nicht allzu eng zu ziehen; so muß z. B. der Yttrifluorit auch ein klein wenig Cerfluorit enthalten können und umgekehrt.

Die erwähnten regulären Mineralien gehören zu einer natürlichen Mineralgruppe zusammen, welche wir die Fluorit-Yttrifluoritgruppe benennen wollen, da sie sich so eng an den Fluorit anschließt.

Kristiania, November 1913.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1914

Band/Volume: [1914\\_2](#)

Autor(en)/Author(s): Vogt Thorolf

Artikel/Article: [Über die Flussspat-Ytthrofluoritgruppe. 9-15](#)