

Über die Anwesenheit von reduziertem Zirkonium in den Zirkonen

Autor(en): **Jakob, J.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **17 (1937)**

Heft 1

PDF erstellt am: **11.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-16664>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Über die Anwesenheit von reduziertem Zirkonium in den Zirkonen

Von *J. Jakob* in Zürich

Es sind vornehmlich zwei Entdeckungen, die im Verlaufe der vorliegenden Untersuchungen gemacht wurden:

1. die Tatsache, dass die meisten Zirkone wesentliche Mengen Alkalien enthalten, und
2. die Tatsache, dass in den meisten Zirkonen das Element Zirkonium, zum mindesten teilweise, in reduzierter Oxydationsstufe vorliegt.

Diese beiden Feststellungen sind derart interessant, daß es wohl angebracht erscheint, wenn der ganze Hergang dieser Feststellungen genau beschrieben wird. Zuerst die Frage: Was gab Anlass, die Analyse eines Zirkons in Angriff zu nehmen? Drei Umstände gaben hierzu Veranlassung:

- a) Zu allererst ist zu sagen, dass ich gegen die herkömmliche chemische Formel für Zirkon etwelches Misstrauen hegte. Diese Formel lautet bekanntlich ZrSiO_4 und basiert auf der Annahme, dass das Verhältnis von ZrO_2 : SiO_2 gleich 1:1 ist. Ich konnte nicht recht fassen, dass es unter den in der Natur vorkommenden Mineralien eine so einfache Verbindung des Zirkoniums geben sollte.
- b) Zudem hatte ich wirklich noch nie einen Zirkon analysiert; es war also auch die Neuheit, die reizte.
- c) Dazu kam nun noch der Umstand, dass ich seit einiger Zeit im Besitze von reichlichem und schönem Material war, das mir Prof. Dr. C. BURRI seinerzeit zu analytischen Zwecken zur Verfügung stellte.

Wir beginnen somit gleich mit diesem letztgenannten Material.

1. DER ZIRKON VON ALTER PEDROSO IN PORTUGAL

Dieser Zirkon stammt aus Pegmatiten, die sich in den Natronsyeniten von Alter Pedroso (Provinz Alemtejo, Portugal) befinden.

Er bildet etwa 5 Millimeter grosse, isometrisch ausgebildete, hellbraune, undurchsichtige Körner, die auf den ersten Blick als Oktaeder erscheinen. Als einzige Flächen sind vorhanden die Bipyramide (111) und hie und da ganz schwach auch das Prisma (110). Die Flächen geben leider nicht gute Reflexe, doch konnte auf dem Goniometer mit Sicherheit das Achsenverhältnis, wie es für Zirkone bekannt ist, bestimmt werden. Ausser von C. BURRI ist dieser Zirkon auch schon von V. DE SOUZA-BRANDÃO beschrieben worden (Lit. 1 und 8). Prof. BURRI sammelte seinerzeit reichlich solche Zirkone, die er dann dem Verfasser für seine Untersuchungen zur Verfügung stellte. Ich möchte meinem Kollegen für diese Freundlichkeit herzlich danken. Die chemische Analyse ergab nun merkwürdigerweise folgende Daten:

	SiO ₂	45,96	(76,52)
	ZrO ₂	46,57	(37,79)
	Fe ₂ O ₃	0,74	(0,46)
	Na ₂ O	6,26	(10,10)
	K ₂ O	0,16	(0,17)
+ 106°	H ₂ O	0,47	(2,61)
- 106°	H ₂ O	0,00	
		<hr/>	
		100,16	Dichte: 3,418

Nicht vorhanden sind die Oxyde: TiO₂, Al₂O₃, MnO, MgO, CaO. Diese Analyse führt sehr genau zu der Formel: 6 SiO₂ 3 ZrO₂ 1 Na₂O. Das war nun wirklich ein überraschendes Resultat, natürlich dachte ich gleich an die Möglichkeit, dass hier eine Pseudomorphose vorliegen könnte. Um diesen Fall aufzuklären, bestimmte ich erst das Achsenverhältnis, das aber einwandfrei dasjenige von Zirkon war. Nun wurde dieses Material noch röntgenometrisch untersucht, um festzustellen, ob diese Kristalle auch wirklich einheitlich sind. Dr. E. BRANDENBERGER hatte die Freundlichkeit, diese röntgenometrischen Untersuchungen zu übernehmen. Um das Pulverdiagramm beurteilen zu können, musste noch ein Vergleichsdiagramm von einem idealen Zirkon aufgenommen werden. Einer unserer Zürcher Schüler, R. MASSON, fand nun anlässlich seiner Feldaufnahmen im Val peline sehr kleine dunkle Kristallkörner, die er auf dem Goniometer durchgemessen als Zirkone bestimmte. Dieser Zirkon von R. MASSON diente nun als Vergleichsmaterial. Das Resultat war aber, dass die Pulverdiagramme des Zirkons von Alter Pedroso und des Zirkons aus dem Val peline einander sehr ähnlich waren. Das war eine weitere Überraschung. Die Folge war, dass ich nun auch diesen Zirkon einer chemischen Analyse unterzog.

2. DER ZIRKON VON CLIU BEI OYACE, VAL PELLINE

Dieses Mineral fand R. MASSON in einem Pegmatit des Val peline, südöstlich des Grossen St. Bernhard. R. MASSON hat diesen Zirkon kristallographisch gemessen und wird seine Resultate in einer demnächst erscheinenden Arbeit veröffentlichen. Zur chemischen Analyse standen bloss 0,2552 Gramm Substanz zur Verfügung, mehr Material war zur Zeit nicht aufzutreiben. Aus diesem Grunde musste ich mich beschränken und nur die gewöhnlichen Basen bestimmen; Alkalien und Wasser konnten demzufolge leider nicht bestimmt werden. Auch die Bestimmung der Dichte musste unterbleiben.

Die chemische Untersuchung ergab folgende Resultate:

SiO ₂	29,66	oder mit dreiwertigem	SiO ₂	29,66
ZrO ₂	70,88	Zirkoniumoxyd:	Zr ₂ O ₃	66,25
Fe ₂ O ₃	3,84		Fe ₂ O ₃	3,84
	<u>104,38</u>			<u>99,75</u>

Möglicherweise sind noch etwas Wasser oder Alkalien vorhanden, dagegen sind andere Basen nicht festgestellt worden. Das überraschende Resultat ist also dieses: Der Zirkon aus dem Val peline ist auch kein „normaler“ Zirkon. Die Summe der Analyse ergibt 104,38 Gewichtsprocente, wenn wir aber das vorhandene Eisen anstatt als Fe₂O₃ als FeO berechnen und in der Analyse einsetzen, ergibt sich eine Summe von dennoch 104,00 Gewichtsprozenten. Das Resultat stimmt, es kann höchstens, weil Wasser und Alkalien nicht bestimmt sind, eine noch höhere Summe erreichen. Wie haben wir uns diese Erscheinung zu erklären? Da gibt es nur eine Erklärung und zwar die folgende.

Das Element Zirkonium muss in diesen Zirkonen unbedingt in einer niedrigeren Oxydationsstufe vorhanden sein, als das herkömmlich angenommen wird. Wir wählen vorerst dreiwertiges Zirkonium, Zr₂O₃, dann ergibt sich eine Analysensumme von 99,75 Gewichtsprozenten. Die Diskussion, ob dreiwertiges oder zweiwertiges Zirkoniumoxyd hier angenommen werden muss, verschieben wir auf die zusammenfassende Schlussbetrachtung.

Da auch dieser Zirkon aus dem Val peline kein „normaler“ Zirkon war, suchte ich mir noch einen dritten Zirkon zu analysieren. Diesmal aber wählte ich einen Zirkon von einer klassischen Lagerstätte.

3. DER ZIRKON VON MIASK, ILMENGEbirge

Zur Verarbeitung gelangte ein gelber, ziemlich klarer Kristall. Die Dichte wurde mit dem Pyknometer bestimmt und 4,532 gefunden. Die auftretenden Flächen waren (100) (110) (111) (211). Die chemische Analyse ergab folgende Werte:

SiO ₂	30,62	oder:	SiO ₂	30,62
ZrO ₂	69,00		Zr ₂ O ₃	64,52
Fe ₂ O ₃	1,24		Fe ₂ O ₃	1,24
Na ₂ O	2,56		Na ₂ O	2,56
K ₂ O	0,64		K ₂ O	0,64
+ H ₂ O	0,39		+ H ₂ O	0,39
- H ₂ O	0,08		- H ₂ O	0,08
	<u>104,53</u>			<u>100,05</u>

Irgendwelche andere Elemente wurden nicht gefunden. Die Analyse wurde erst in der gleichen Weise analysiert wie Zirkon Nr. 2, ohne an Alkalien zu denken, das ergab jedoch eine Summe von 101,33, Das war nun zu viel und doch viel zu wenig, um mit Nr. 2 verglichen zu werden. Der hohe Alkaligehalt des Zirkons Nr. 1 von Alter Pedroso brachte mich auf den Gedanken, es könnten vielleicht auch hier wesentliche Mengen Alkalien vorhanden sein. Ich machte mich nun daran, in diesem Falle auch die Alkalien zu bestimmen, und siehe da, nun ergab sich auch jene hohe Analysensumme, nämlich 104,53, wie sie auch für den vorigen Zirkon festgestellt wurde. Es muss hier aber gleich erwähnt werden, dass ich es jedem Analytiker verzeihe, wenn er in den Zirkonen die Alkalien nicht findet. Die Alkalien sind sehr schwierig herauszuholen, wir werden auf die anzuwendende Methode später noch extra zu sprechen kommen.

Wir müssen auch hier reduziertes Zirkonium annehmen. Bringen wir das Zirkonium als Sesquioxid Zr₂O₃ in Rechnung, dann resultiert eine Analysensumme von 100,05. Das ist das Überraschende an dieser Untersuchung. Das Pulverdiagramm dieses Zirkons ist gleicher Art, wie dasjenige des Zirkons von Alter Pedroso, nur ist letzteres etwas linienreicher. Nach allen diesen Untersuchungen war es nun doch wünschenswert, auch einen absolut reinen Zirkon, also einen Edelstein, zu analysieren, um zu sehen, wie die Verhältnisse da liegen.

4. EDLER ZIRKON VON CEYLON

Durch die gütige Vermittlung von E. GÜBELIN erhielt ich von der Edelsteinschleiferei EMIL KURI in Waldkirch (Schwarzwald) einen absolut klaren, ganz farblosen Zirkon, der die Dichte 4,658 zeigte. Kristallflächen konnten an diesem Stück keine festgestellt werden. Die Analyse ergab folgende Resultate:

SiO ₂	32,33	oder:	SiO ₂	32,33	(53,83)
ZrO ₂	68,85		Zr ₂ O ₃	64,38	(27,94)
Na ₂ O	2,37		Na ₂ O	2,37	(3,83)
K ₂ O	0,83		K ₂ O	0,83	(0,88)
+ H ₂ O	0,12		+ H ₂ O	0,12	(0,67)
- H ₂ O	0,00		- H ₂ O	0,00	
	<u>104,50</u>			<u>100,03</u>	

Irgendwelche andere Elemente konnten nicht bestimmt werden. Es zeigt sich auch hier wieder, dass die Zirkone offenbar in den meisten Fällen grössere Mengen Alkalien enthalten. Ohne diese Alkalien hätte die Analyse gleichwohl eine zu hohe Summe ergeben, nämlich 101,30. Nimmt man auch hier wieder dreiwertiges Zr_2O_3 an, dann reduziert sich die Summe auf 100,03. Das ist das Auffallende auch bei diesem Zirkon.

Man könnte für den Zirkon Nr. 1 zum Schlusse kommen, dass es sich in diesem nicht um einen eigentlichen Zirkon handle, sondern um irgend ein sonstiges Zirkoniumsilikat, und zwar gerade des Umstandes wegen, dass sich eine chemische Formel ergibt, die so sehr abweicht von der herkömmlichen Formel für Zirkon.

Auch für den Zirkon Nr. 4 ergibt sich glatt eine chemische Formel, nämlich: $10 SiO_2 \cdot 5 Zr_2O_3 \cdot 1 Na_2O$.

Über den röntgenometrischen Befund wird E. BRANDENBERGER in einer besonderen Arbeit zu sprechen kommen.

5. ÜBER DIE CHEMISCHE ANALYSE DES ZIRKONS

Es erübrigt nun noch etwas zu sagen über die Analyse der Zirkone. Überblickt man die bisherigen Zirkonanalysen, soweit solche veröffentlicht sind, so fällt einem sofort auf, dass nirgends Alkalien bestimmt worden sind (Lit. 2 und 5). Die wenigen Ausnahmen beziehen sich auf höchst wahrscheinlich sekundär umgewandelte Zirkone, der hohe Wassergehalt von 10 bis 12 Prozent lässt darauf schliessen. Es ist das ja sehr begreiflich, denn oft weisen solche Analysen bereits Summen auf von wesentlich über 100 Gewichtsprozenten. Hat man schon zu viel gefunden, dann sucht man folglich nicht noch nach mehr. Unsere Analysen Nr. 3 und 4 würden normalerweise zu gleichen Schlüssen geführt haben, beide gaben ohne Alkalien bereits Summen von 101,33 beziehungsweise 101,30.

Ich möchte es hier vermeiden, einen methodischen Gang der Zirkonanalyse zu schreiben, es sollen bloß einige wenige Erfahrungen mitgeteilt werden.

a) Kieselsäure

Diese wurde bestimmt, wie man das für irgendwelche Silikate auch tut. Da aber Zirkon mit Natriumkarbonat schlecht aufschliesst, wurde der Soda-Aufschluss etwa eine Stunde am Gebläse geglüht, bis die Kohlensäureentwicklung aufhörte und die Reaktion somit beendet erschien. Durch diesen üblichen Gang der Kieselsäurebestimmung bekommt man aber weitaus die Hauptmenge der Zirkonerde mit der

Kieselsäure in den Platintiegel. Das schadet jedoch gar nichts, man muss nur für gutes Auswaschen der Kieselsäure besorgt sein. Wenn man dann zum Abrauchen der geglühten Kieselsäure kommt, so löst sich mit der Kieselsäure auch alles Zirkoniumdioxid glatt auf. Bevor man aber nun vollständig abraucht, gibt man vorsichtig so viel mässig verdünnte Schwefelsäure hinzu, damit die Schwefelsäure dann ausreicht, um alle Zirkonerde in Sulfat umzuwandeln. Der Platintiegel sollte bei beginnendem Abrauchen der Schwefelsäure bis etwa ein Viertel seiner Höhe mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt sein. Nach vorsichtigem und langsamem Abrauchen der Schwefelsäure bleibt das Zirkonium als Zirkonsulfat zurück, das wiederum durch vorsichtiges Erhitzen quantitativ in ZrO_2 übergeführt wird. Dieser Gang der Analyse bietet keinerlei prinzipielle Schwierigkeiten. Man muss nur dafür sorgen, dass genügend Schwefelsäure zugesetzt wird, damit sich keine Zirkonfluoride bilden können. Die Zirkonfluoride dissoziieren nämlich nicht vollständig und sublimieren beim Glühen in bedeutenden Mengen heraus. Der Tiegelrückstand, bestehend zur Hauptsache aus ZrO_2 , wird sodann mit einem Gemenge Soda und Borax aufgeschlossen und mit Salzsäure gelöst. Im übrigen siehe Lit. 7, speziell Seite 436.

b) Alkali-Auflösung

Hier hat nur eine Methode zum Ziele geführt. Die äusserst fein pulverisierte Substanz wurde mit einem Gemenge Ammoniumchlorid und Calciumkarbonat geschmolzen. Die hier verwendete Methode wurde früher bereits auf die Analyse der Glimmer angewandt und auch schon veröffentlicht (Lit. 7, speziell Seite 446—449). Hier kommt nur noch dazu, dass diese Schmelzung nicht nur zweimal, wie bei den Glimmern, sondern sogar dreimal durchgeführt werden muss. Nur auf diese Weise können die Alkalien vollständig herausgeholt werden.

c) Auflösung mit Fluorwasserstoffsäure

Es stellt sich nun noch die Frage: Wäre es nicht möglich, die Zirkone mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure aufzuschliessen und die Menge des vorhandenen reduzierten Zirkoniums durch Titration mit einer Lösung von Kaliumpermanganat zu bestimmen, in der Weise, wie man zweiwertiges Eisen oder dreiwertiges Titan zu bestimmen pflegt? Da ist zu sagen, dass die Zirkonsubstanz gegen diese Reagentien sehr widerstandsfähig ist und kaum angegriffen wird. Diese Methode, den Oxydationsgrad des Zirkoniums zu bestimmen, versagt vollständig. Für diese Bestimmung gibt es zur Zeit keine

andere Methode, als die angewendete, nämlich den Oxydationsgrad aus der Analysensumme zu erschliessen. Die Aufschlussmethode mit Fluorwasserstoffsäure versagt somit auch für die Bestimmung der Alkalien, auch das Schmelzen mit alkalifreier Borsäure versagt hier gänzlich.

6. ZUSAMMENFASSUNG DER GEWONNENEN RESULTATE

Es wurden Zirkone von vier verschiedenen Lagerstätten der chemischen Untersuchung unterworfen, dabei ergaben sich folgende Analysensummen:

1. Zirkon von Alter Pedroso,	Summe 100,16
2. Zirkon von Cliou bei Oyace,	„ 104,38
3. Zirkon von Miask,	„ 104,53
4. Zirkon von Ceylon,	„ 104,50

Die Überschüsse der Analysensummen (von circa 4,50) lassen sich nicht anders erklären, als dass in den Zirkonen Nr. 2, 3 und 4 das Element Zirkonium wenigstens teilweise in einer niedrigeren Oxydationsstufe als der herkömmlichen Vierwertigkeit vorhanden sein muss. Es gibt somit Zirkone, die alles Zirkonium als valenzchemisch vierwertig enthalten (Zirkon Nr. 1) und solche, die das Zirkonium wenigstens teilweise in reduzierter Form enthalten. Es liegt nahe, anzunehmen, dass sich Zirkone mit nur vierwertigem Zirkonium bei relativ niederen Temperaturen bilden, während den Zirkonen mit reduziertem Zirkonium eine bedeutend höhere Bildungstemperatur zukommt. Eine umfangreichere chemische Untersuchung an Zirkonen von verschiedenen Vorkommen könnte diese Frage endgültig lösen.

Nun noch die Frage: Welche Wertigkeit kommt dem reduzierten Zirkonium zu, ist es dreiwertig oder zweiwertig?

Dreiwertiges Zirkonium wird in der Literatur der anorganischen Chemie gelegentlich erwähnt, so gerade Zr_2O_3 (Lit. 3). Aber auch das zweiwertige Zirkonium ist bekannt, man kennt die Verbindung $ZrCl_2$. Prof. Dr. W. D. TREADWELL, dem ich diese Angelegenheit darlegte, äusserte sich in der Weise, dass da nur zweiwertiges Zirkonium, also ZrO , in Frage komme; er wies auch darauf hin, dass $ZrCl_2$ bekannt sei. Bei den drei in Frage stehenden Analysen haben wir nun gesehen, dass dieser Analysenüberschuss von ungefähr 4,50 Gewichtsprozenten verschwindet, wenn wir das Zirkonium als Sesquioxyd, also dreiwertig, auffassen. Sollten wir nun aber das Zirkonium als ZrO in die Analyse einführen, dann dürften wir bloss die Hälfte des Zirkonium als ZrO , die andere Hälfte dagegen als ZrO_2 in der Analyse

aufführen. Es käme dann so, dass das Verhältnis von ZrO zu ZrO_2 in der Analyse, in molekularen Verhältnissen gerechnet, wäre wie 1:1. Nun aber ist dieses Verhältnis ja letztlich auch enthalten in dem Oxyd Zr_2O_3 . Am besten können wir diese Tatsache illustrieren im Falle des

Zirkon Nr. 4.	SiO_2	32,33	(53,83)
	ZrO_2	34,20	(27,75)
	ZrO	30,15	(28,12)
	Na_2O	2,37	(3,83)
	K_2O	0,83	(0,88)
	+ H_2O	0,12	(0,67)
	- H_2O	0,00	
		<hr/>	
		100,00	

Wir berechnen so viel ZrO_2 auf ZrO , bis der Analysenüberschuss glatt verschwindet. Die in Klammern stehenden Zahlen sind die entsprechenden molekularen Werte. Wir sehen hier, dass die Werte für ZrO_2 und ZrO praktisch gleich sind; kleine Abweichungen in der Analysensumme wirken sich eben sehr stark aus. Die übrigen Zirkonanalysen Nr. 2 und 3 eignen sich für diese Illustration weniger gut und zwar des Eisengehaltes wegen, es müsste hier schon wieder der Oxydationsgrad des Eisens diskutiert werden.

Es hat nun meines Erachtens keinen Wert, in der Analyse äquimolekulare Werte für ZrO_2 und ZrO aufzuführen, da diese beiden durch die analytischen Methoden ja nicht unterschieden werden können, umsomehr als ja das Verhältnis 1:1 dieser beiden Oxyde auch in dem Oxyd Zr_2O_3 enthalten ist. Es überschreitet nun die Interessensphäre des Analytikers, wenn man diskutieren wollte, welche Elektronenverteilung nun in dem Oxyde Zr_2O_3 wirklich vorliege. Denn die ganze Fragestellung läuft schliesslich auf diese Diskussion hinaus.

Wenn ich mich entschlossen habe, in den definitiven analytischen Daten Zr_2O_3 und nicht ZrO_2 und ZrO einzusetzen, so hat das noch einen tieferen Grund. Wir haben gesehen, dass der Analysenüberschuss für die Zirkone Nr. 2, 3 und 4 praktisch glatt verschwindet, wenn wir das Zirkonium als Zr_2O_3 in Rechnung stellen. Es ist nun so, dass sich die niederen Oxydationsstufen bei hohen Temperaturen einstellen. Da ist es sehr wohl denkbar, dass sich bei gewissen höheren Temperaturen das Zirkonium als dreiwertiges Oxyd (Zr_2O_3) am Bau der Zirkone beteiligt. Weiter ist sodann denkbar, dass dieses Sesquioxyd bei tieferen Temperaturen dann nicht mehr beständig ist und in ein Gemenge von ZrO_2 und ZrO zerfällt. Genauer gesagt, das dreiwertige Zirkonium, das bei hohen Temperaturen vorhanden war, wandelt sich bei niederen Temperaturen um in ein äquimolekulares Gemenge von zwei- und vierwertigem Zirkonium. Nur diese Annahme

erklärt uns schliesslich ein äquimolekulares Gemenge von ZrO und ZrO_2 . Wenn wir also Zirkonium als Zr_2O_3 in der Analyse aufführen, so geben wir somit viel wahrscheinlicher den Chemismus des Zirkons wieder, wie er bestund bei der Bildungstemperatur. Um diese Frage vollständig zu klären, sollten wir aber noch weit mehr einwandfreie chemische Untersuchungen in der nun eingeschlagenen Richtung haben.

Neu ist nun auch die Feststellung, dass die Zirkone meistens bedeutende Mengen Alkalien enthalten. In jedem Zirkon müssen also künftig auch die Alkalien bestimmt werden, die Methode hiezu ist besprochen worden. In dem bisherigen Vernachlässigen der Alkali-bestimmung liegt die Erklärung für die bisher erhaltenen so sonderbaren Analysensummen von etwa 98,50 bis 101,50, über die sich auch andere Analytiker schon sehr aufregten, Lit. 4 und 5, siehe besonders Lit. 5, Seite 106—117. Zu diesen Literaturzitataten teilte mir Herr Prof. Dr. H. ROSE mit Brief vom 1. März 1937 folgendes mit:

„Wenn Sie sich die Analysen von Zirkonen niedriger Dichte ansehen, die Herr Dr. GAUSE angefertigt hat, so werden Sie bemerken, dass die Gesamtprozentsumme ihrer Bestandteile über 100 hinausgeht. Hierzu möchte ich bemerken, dass dies auch der Fall war bei den Analysen, die ich gemeinsam mit Herrn Kollegen GEILMANN in Hannover vor etwa elf Jahren für die Dissertation Dr. EPPLER angefertigt habe. Herr Dr. GAUSE hat sorgfältig gearbeitet. Die Analysen sind wiederholt durchgeführt und zwar immer wieder mit demselben Ergebnis.“

Wären die Alkalien jeweilen bestimmt worden, dann hätten alle diese Zirkone entweder Summen von ungefähr 100,00 oder aber 104,50 ergeben müssen. Wegen dieses Gehaltes an Alkalien leiten die Zirkone bereits über zu den an Alkalien ärmeren Zirkonsilikaten.

Dr. E. BRANDENBERGER, der die Freundlichkeit hatte, die nötig gewordenen röntgenometrischen Untersuchungen durchzuführen, wird seine Resultate noch in einer besonderen Arbeit darlegen.

LITERATUR

1. BURRI, C., Zur Petrographie der Natronsyenite von Alter Pedroso (Provinz Alemtejo, Portugal) und ihrer basischen Differenziate. Schweiz. Min. Mitt., Bd. VIII, 374, 1928; speziell Seite 414.
2. DOELTER, C., Handb. der Mineralchemie, Bd. III, 1. 134—136, 1918.
3. EPHRAIM, F., Lehrb. der anorg. Chemie, 2. u. 3. Aufl. 1923; speziell Seite 644.
4. EPPLER, W. FR., Dissertation, Hamburg 1926. Neues Jahrb. f. Min. Bl., Bd. 55, Abt. A. 1927.

5. GAUSE, H., Dissertation, Hamburg 1936. Optisches und thermooptisches Verhalten der Zirkone im Dichtebereich von $d_{16/4/v} = 3,996$ bis $d_{30/4/v} = 4,696$.
6. HINTZE, C., Handb. der Mineralogie. I, 2. 1666—1667, 1915.
7. JAKOB, J., Beiträge zur chemischen Konstitution der Glimmer. III. Mitteilung: Die Methoden der chemischen Analyse. Zeitschr. Krist., Bd. 64, 430—454, 1927; speziell p. 446.
8. DE SOUZA-BRÁNDÃO, V., Sur un gisement remarquable de Riebeckit et le Zircon qui l'accompagne. Com. da Comissão do serviço geológico de Portugal, VI, 1912—13, p. 77.

Mineralogisch-petrographisches Institut der E. T. H. in Zürich.

Eingegangen: 4. März 1937.