

3. Ueber die chemische Natur des Eudialyts.

VON HERRN C. RAMMELSBERG in Berlin.

Unter den von GIESECKE in Grönland gesammelten Mineralien befand sich ein granatähnliches, dessen Eigenthümlichkeit von STROMEYER erkannt wurde, der ihm wegen seiner leichten Zersetzbarkeit durch Säuren den Namen Eudialyt ertheilte. STROMEYER fand ausser Kieselsäure, Eisenoxyd und Kalk einen grösseren Gehalt an Zirkonerde und Natron, sowie etwas Chlor und lieferte 1819 eine Analyse, welche noch heute die grosse Genauigkeit dieses Chemikers erkennen lässt. Dies tritt recht deutlich hervor, wenn man die fast gleichzeitige Arbeit von PFAFF in Betracht zieht, welcher sich verleiten liess, ein Gemenge von Kieselsäure und Zirkonerde für einen neuen Körper zu halten, den er Tantaline nannte.

Im Jahre 1844 sah ich mich veranlasst, für das Mineral eine Formel zu berechnen, und fand, dass es das Eisen nicht als Oxyd, sondern als Oxydul enthält; zugleich wiederholte ich die Analyse und zeigte, dass die durch Säuren abegeschiedene Kieselsäure immer Zirkonerde enthält, wie H. ROSE Aehnliches in Bezug auf Titansäure beobachtet hatte.

In demselben Jahre kündigte SCHEERER ein bei Brevig in Norwegen gefundenes Mineral als Wöhlerit an, überzeugte sich aber drei Jahre später, dass es die Bestandtheile des grönländischen Eudialyts enthält, daneben etwas Ceroxyd und Tantsäure. Auf einen Chlorgehalt hat er wohl nicht geprüft. Er nannte es Eukolit. Später wies DES CLOIZEAUX nach, dass es die Form des Eudialyts besitzt und sich von diesem nur durch die Art der Spaltbarkeit und den Charakter der optischen Axe unterscheidet. Der Name Eukolit muss also fortfallen.

DAMOUR analysirte beide, NYLANDER that gleiches, und fand die Cermetalle auch im grönländischen Eudialyt, den LORENZEN zuletzt nochmals untersucht hat.

Die Resultate dieser Untersuchungen sind folgende:

Grönland.

	1.	2.	3.	4.	5.
	STROMEYER.	RG.	DAMOUR.	NYLANDER.	LORENZEN.
Chlor	1,00	1,19	1,48	1,37	1,04
Kieselsäure . .	52,48	49,92	50,73 ¹⁾	51,86	48,63
Zirkonerde . .	10,89	16,88	15,60	14,67	14,49
Ceroxyde . . .	—	—	—	—	2,32
Eisenoxydul . .	6,16	6,97	6,37	6,54	5,54
Manganoxydul	2,57	1,15	1,61	1,46	0,42
Kalk	10,14	11,11	9,23	9,82	10,72
Natron }	13,92	12,28	} 13,10	12,32	15,90
Kali }		0,65			
Glühverlust . .	1,80	0,37	1,25	1,43	1,91
	98,96	100,52	99,37	99,47	100,97

Norwegen.

	1.	2.	4.
	SCHEERER.	DAMOUR.	NYLANDER.
Chlor	—	1,11	1,68
Kieselsäure . . .	47,85	48,05 ²⁾	50,47
Zirkonerde . . .	14,05	14,22	14,26
Ceroxyde	2,32	3,60	4,30
Eisenoxydul . .	7,42	6,83	5,42
Manganoxydul .	1,94	2,35	3,67
Kalk	12,06	9,66	9,58
Natron	12,31	11,59	10,46
Glühverlust . . .	0,94	1,83	1,57
	98,89	99,24	101,41

Versucht man, hiernach die Atomverhältnisse von Si, Zr, der $\overset{\text{II}}{\text{R}}$ und des Na zu berechnen, so stösst man auf Abweichungen solcher Art, dass die wahren Proportionen zweifelhaft bleiben.

Diese Zweifel liessen sich nur durch wiederholte Versuche beseitigen. Allein es galt, auch noch andere nicht feststehende Punkte aufzuhellen, wohin ich folgende rechne:

1. ist zu beweisen, dass die sogenannte Zirkonerde des Eudialyts derselbe Körper ist, wie der im Zirkon;
2. ist die Natur der Ceroxyde näher zu untersuchen und die angebliche Tantalsäure nachzuweisen;
3. der stets wiederkehrende Glühverlust von 1—2 pCt. in Betracht zu ziehen.

¹⁾ Worin 0,35 Ta²O⁵.

²⁾ Worin 2,35 Ta²O⁵.

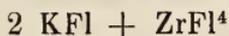
Um diese Zweifel zu lösen, habe ich die bisher vorgeschlagenen Trennungsmethoden von Zirkonium, Thorium, der Cer- und Yttriumgruppe durch eine Reihe von Versuchen näher geprüft und führe hier aus dieser Arbeit nur die Resultate an:

Die beiden ersten lassen sich von den beiden letzten durch oxalsaures Ammoniak trennen, in welchem die Oxalate jener löslich sind.

Besser noch geschieht dies durch unterschwefligsaures Natron. Die Fällung der Zirkonerde ist vollständig, die der Thonerde fast vollständig. Cer- und Yttriumsalze werden nicht gefällt.

Wasserstoffdioxyd schlägt zwar aus Zirkonium- und Thoriumsalzen höhere Oxyde nieder, ist aber zu ihrer Scheidung von den übrigen Elementen des Eudialyts unbrauchbar.

Um das Zirkonium des Minerals mit dem im Zirkon enthaltenen zu identificiren, schied ich eine grössere Menge der Erde des Eudialyts durch Kochen mit unterschwefligsaurem Natron ab, stellte daraus das krystallisirte Oxychlorid, vor Allem aber das charakteristische Doppelfluorid



dar. Es stimmt nicht nur in Form und Löslichkeit mit dem von BERZELIUS und MARIGNAC beschriebenen Salze überein, sondern seine Analyse ergab auch die völlige Identität beider. Aus den gefundenen 27,77 Kalium und 32,03 Zirkonium würde $\text{Zr} = 89,96$ folgen, während die früheren Angaben des Atg. von 89,5—90,5 gehen.

Die vollständige Löslichkeit der Erde in Fluorwasserstoffsäure und Fluorkalium hat gleichzeitig die Abwesenheit des Thoriums erwiesen, dessen Fluorverbindungen unlöslich sind.

Tantal und Niob enthält der Eudialyt nicht. Was man dafür gehalten hat, war Zirkonium mit etwas Silicium.

Oxydirt man nach Entfernung der Zirkonerde das Eisen der Eudialytlösung und fällt mit Ammoniak, so befinden sich im Niederschlage neben Eisen- und Manganoxyd die sogenannten Ceroxyde. Sie wurden aus der Lösung des Niederschlages als Oxalate gefällt und gaben geglüht ein zimmtfarbiges Oxydgemisch, welches mit Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickelt, sich mit gelber Farbe löst, die durch schweflige Säure verschwindet, so dass es die höheren Oxyde des Cers (CeO^2) und Didyms enthält.

Wir werden diese Oxyde, deren Menge nur 3—5 pCt. beträgt, schlechthin als Ceroxyd bezeichnen, obwohl wir aus älteren Versuchen SVANBORG's wissen, dass in ihnen auch kleine Antheile von Yttrium stecken.

Ich habe mich, da diese für die Deutung der Analysen ohne Einfluss sind, damit begnügt, die Ceroxyde des Eudialyts in Sulfate zu verwandeln, und gefunden, dass ihr R ein Atg. = 139,5 besitzt, was beweist, dass die Elemente der Cergruppe in ihnen die Hauptmasse bilden.

Wohlgetrocknetes Eudialytpulver erleidet in Temperaturen über 300° einen Gewichtsverlust durch Abgabe von Wasser. Setzt man das Glühen fort, so geht die röthliche Farbe in gelb über, und es tritt in Folge der Oxydation von FeO eine kleine Gewichtszunahme ein. Das Wasser muss als ein Product des Erhitzens, sein Wasserstoff, welcher zum Natrium in einem bestimmten Verhältniss steht, als ein wesentlicher Bestandtheil des Eudialyts betrachtet werden. Es ist hierbei zu bemerken, dass der geglühte, halbgeschmolzene oder gesinterte Eudialyt mit Säuren noch gelatinirt.

Meine Arbeit würde in dem Umfange, wie sie vorliegt, gar nicht möglich gewesen sein, wenn mir nicht das Material in reichem Maasse zur Verfügung gestanden hätte. Ich danke dies dem Freiherrn A. VON NORDENSKIÖLD, welcher in altbewährter Freundschaft nicht nur den von ihm selbst in Grönland gesammelten Eudialyt, sondern auch drei norwegische Vorkommen mir zur Verfügung gestellt hat.

Den Gang der Analysen will ich hier, weil von analytisch-chemischem Interesse, nicht beschreiben. Ich habe darüber und über die oben erwähnten analytischen Präliminarversuche an einem anderen Orte ¹⁾ berichtet.

Die Analysen betreffen:

- I. Grönland (Kangerdluarsuk). Bekanntes Vorkommen. V.-G. 2,928 (2,903 STROMEYER, 2,85 LORENZEN). Pulver röthlich.
- II. Brevig. Ohne nähere Angabe der Fundstelle. Grau-roth, körnig. V.-G. 2,908. Pulver röthlich.
- III. Sigterö bei Brevig. Rothbraun, derb. V.-G. 3,081. Pulver gelb.
- IV. Arö bei Brevig. Gelbbraun, derb. V.-G. 3,00. Pulver gelb.

I. und II. sind offenbar die frischesten Abänderungen; III. und IV. enthalten neben FeO etwas mehr FeO³. Wir werden sehen, dass auch ein gewisser Unterschied in der Zusammensetzung jener und dieser besteht.

¹⁾ Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. zu Berlin, 1886, No. XXIV.

I. Grönland.

	1.	2.	3.	4.	5.
Chlor	1,53	—	—	—	—
Kieselsäure . . .	49,37	49,84	50,09	49,86	49,62
Zirkonerde . . .	15,09	14,01	14,05	14,28	14,12
Ceroxyd }		2,35	2,49	2,60	2,50
Eisenoxydul . . .	6,58	5,96	6,34	5,12	7,16
Manganoxydul . .	1,12	0,64	0,75	1,14	1,34
Kalk	10,83	10,77	10,30	11,02	9,66
Natron	12,83	13,32	13,53	13,76	13,24
Kali	0,66	0,75	0,44		
Wasser	1,24	—	—	1,24	—

II. Brevig.

	1.	2.
Chlor	1,57	—
Kieselsäure . . .	48,88	48,91
Zirkonerde . . .	15,17	16,10
Ceroxyd	4,07	3,38
Eisenoxydul . . .	7,28	6,54
Manganoxydul . .	0,52	0,93
Kalk	10,63	10,57
Natron	8,80	9,74
Kali	1,24	
Wasser	2,50	2,65

III. Sigterö.

	1.	2.
Chlor	1,70	—
Kieselsäure . . .	46,68	46,98
Zirkonerde . . .	15,34	14,52
Ceroxyd	nicht best.	4,02
Eisenoxydul . . .	7,32	6,42
Manganoxydul . .	2,82	2,55
Kalk	11,76	10,70
Natron	11,24	—
Kali	0,42	—
Wasser	0,90	0,75

IV. Arö.

	1.	2.	3.
Chlor	1,44	—	—
Kieselsäure . . .	46,84	62,59	46,14
Zirkonerde . . .	16,09		15,40
Ceroxyd	5,19	—	—
Eisenoxydul . . .	5,98	6,45	7,59
Manganoxydul . .	1,50	2,95	2,63
Kalk	10,52	10,59	10,73
Natron	10,70	10,29	—
Kali	0,50	0,37	—
Wasser	1,77	—	—

Bei der nachfolgenden Berechnung ist $Zr = 89,5$, $Ce = 140$ angenommen.

Wird das Chlor als $NaCl$ gedacht und das erforderliche Na von dem ganzen Gehalt abgezogen, so erhält man die nachfolgenden Atomverhältnisse.

In den beiden ersten Columnen bedeutet $\overset{I}{R}$

$$\text{Na und H} = \overset{I}{R}$$

$$\text{Fe, Mn, Ca} = 2 \overset{I}{R}$$

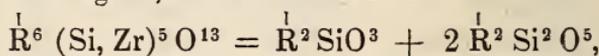
$$\text{Ce} = 3 \overset{I}{R}$$

$$\text{Zr} = 4 \overset{I}{R}$$

	$\overset{I}{R}$: Si.	$\overset{I}{R}$: Si, Zr.	Zr: Si.	Na, H: $\overset{II}{R}$, $\frac{3}{2}$ Ce: Si, Zr.
I. 1.	1,97 : 1	1,19 : 1	1 : 6,7	
2.	1,95 : 1	1,22 : 1	1 : 7,2	1,9 : 1 : 3,1
3.	1,95 : 1	1,20 : 1	1 : 7,2	1,9 : 1 : 3,1
4.	1,97 : 1	1,21 : 1	1 : 7,0	1,9 : 1 : 3,1
5.	1,95 : 1	1,22 : 1	1 : 7,1	1,8 : 1 : 3,0
II. 1.	2,10 : 1	1,40 : 1	1 : 6,5	1,8 : 1 : 3,1
2.	2,12 : 1	1,24 : 1	1 : 6,2	1,8 : 1 : 2,9
III. 1.	2,1 : 1	1,24 : 1	1 : 6,1	1,2 : 1 : 2,6
2.	2,0 : 1	1,17 : 1	1 : 6,5	1,3 : 1 : 2,6
IV. 1.	2,2 : 1	1,25 : 1	1 : 6,0	1,8 : 1 : 2,7
2 u. 3.	2,17 : 1	1,30 : 1	1 : 6,0	1,5 : 1 : 2,75

Die Construction einer Formel hängt von der Stellung des Zirkoniums ab. Die Zirkonerde steht ihrem Verhalten nach zwischen der Titansäure und der Thorerde. Sie ist elektropositiver als jene, elektronegativer als diese. Die Isomorphie der Doppelfluoride von Si, Ti, Zr (Sn) spricht für die Analogie mit der Kieselsäure, und es lässt sich der Eudialyt, gleich dem Katapleit etc. als ein Zirkonosilicat, ansehen.

Folgt man dieser Ansicht, so ergibt sich aus der zweiten Columnne, dass $\overset{I}{R}$: Si, Zr im Mittel = 1,24 : 1 ist. Nimmt man 1,2 : 1 = 6 : 5 an, den Analysen des grönländischen Eudialyts vorzugsweise folgend, so ist dieses Silicat



d. h. der Eudialyt besteht aus 1 Mol. normaler und 2 Mol. zweifach saurer Silicate.

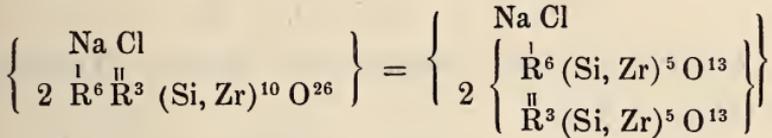
Offenbar unterscheiden sich I und II dadurch von III und IV, dass in jenen Na, H : Ca, Fe, Ce = $\overset{I}{R}$: $\overset{II}{R}$ = 2 : 1 ist, d. h. dass gleiche Moleküle der Silicate

$\overset{I}{R}^6 (\text{Si, Zr})^5 \text{O}^{13}$ und $\overset{II}{R}^3 (\text{Si, Zr})^5 \text{O}^{13}$ vorhanden sind.

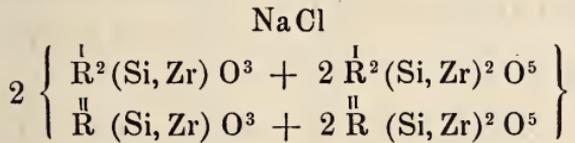
Hiernach muss $\overset{I}{R}$: $\overset{II}{R}$: Si, Zr = 6 : 3 : 10 = 2 : 1 : 3,33 sein. In der That ergibt die letzte Columnne

I.	2.	3.	4	. . .	2,04	:	1,07	:	3,33
			5	. . .	2,0	:	0,9	:	3,33
II.	1.			1,93	:	1,07	:	3,33
	2.			2,07	:	1,15	:	3,33

Das mit dem Silicat verbundene Chlornatrium enthält an Na $\frac{1}{12}$ des $\overset{I}{R}$ im Silicat. Mithin ist die Formel der Eudialyte I und II:



Oder, in die beiden einfachen Sättigungsstufen aufgelöst



Um die Formeln für die einzelnen Abänderungen berechnen zu können, ist das Verhältniss der einzelnen R in den Analysen zum Grunde zu legen. Danach ist

	Zr : Si.	Ce : $\overset{I}{R}$.	Fe, Mn : Ca.	H : Na.
I.	1 : 7	1 : 19	1 : 2	1 : 3
II.	1 : 7	1 : 11	1 : 2	1 : 1

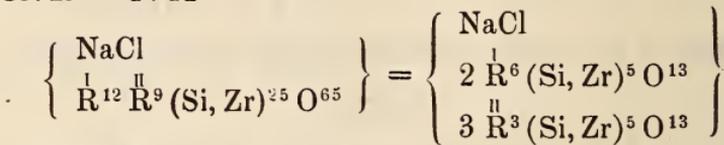
Im Folgenden sind den berechneten Procentzahlen diejenigen Versuchswerthe hinzugefügt, welche jenen am nächsten kommen:

	I.		II.	
	Grönland.		Brevig.	
	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.
Cl	1,68	1,53	1,70	1,57
SiO ² . . .	49,67	49,62	49,24	48,91
ZrO ² . . .	14,36	14,28	16,61	16,10
Ce ² O ³ . .	2,28	2,35	3,93	4,07
FeO . . .	6,47	6,26	6,31	7,17
CaO . . .	10,07	10,30	9,83	10,57
Na ² O . . .	14,66	13,83	10,40	10,04
H ² O . . .	1,28	1,24	2,59	2,65
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>		<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	
	100,47		100,61	

Für die Eudialyte III und IV ist das Verhältniss $\overset{I}{R} : \overset{II}{R}$ nicht = 1:2. Obwohl in diesen wahrscheinlich durch Zersetzung etwas veränderten Vorkommen nicht mit gleichér Schärfe erkennbar, darf es doch = 1,33:1:2,77 = 12:9:25 angenommen werden, da die Zahlen der letzten Columne ergeben für

III. 1	11,7 : 9,6 : 25
2	12,6 : 9,6 : 25
IV. 2. 3	13,5 : 9,0 : 25

Folglich sind diese Eudialyte bei gleichem Verhältniss $\text{NaCl} : \overset{I}{R} = 1:12$



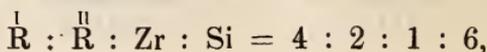
Ferner ist

	Zr : Si.	Ce : $\overset{II}{R}$.	Fe, Mn : Ca.	H : Na.
III.	1 : 6	1 : 14	1 : 1,5	1 : 4
IV.	1 : 6	1 : 9	1 : 1,5	1 : 1,5

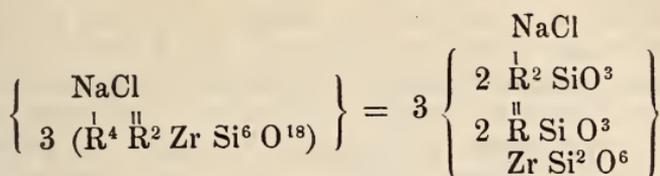
	III. Sigterö.		IV. Ar ö.	
	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.
Cl	1,31	1,70	1,31	1,44
SiO ² . . .	47,36	46,98	47,47	46,84
ZrO ² . . .	15,98	15,53	16,02	16,09
Ce ² O ³ . .	3,62	4,02	5,45	5,19
FeO . . .	8,90	8,97	8,62	9,40
CaO . . .	10,39	10,79	10,05	10,52
Na ² O . . .	12,10	11,52	10,30	10,54
H ² O . . .	0,79	0,75	1,33	1,77
	100,45		100,55	

Neben dieser Betrachtungsweise dürfen wir aber auch die andere nicht ausser Acht lassen, welche in der Zirkonerde einen basischen Bestandtheil erblickt, um so weniger, als unter diesem Gesichtspunkt, wie die erste der obigen Columnen zeigt, der Eudialyt aus normalen Silicaten besteht.

Die Aenderungen der zuvor angenommenen Atomverhältnisse sind geringfügig, wenn die Formeln nur normale Silicate enthalten. Wir setzen nämlich für I und II

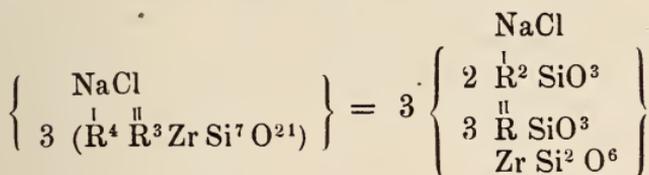


d. h. $\overset{I}{R}:\overset{II}{R}:\text{Si, Zr} = 4:2:7 = 2:1:3,5$ anstatt $2:1:3,33$,
und erhalten so für beide Abänderungen



	I.		II.	
	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.
Cl	1,61	1,53	1,65	1,57
SiO ² . . .	48,98	49,37	50,04	48,91
ZrO ² . . .	16,53	14,28	16,89	16,10
Ce ² O ³ . . .	2,15	2,35	3,80	4,07
FeO	6,20	6,26	6,12	7,17
CaO	9,65	9,66	9,51	10,57
Na ² O . . .	14,06	13,83	10,06	10,04
H ² O	1,23	1,24	2,50	2,65
	100,41		100,57	

Für III und IV werden wir annehmen $\overset{I}{R}:\overset{II}{R}:\text{Zr}:\text{Si} =$
 $4:3:1:7$, d. h. $\overset{I}{R}:\overset{II}{R}:\text{Si, Zr} = 4:3:8 = 1,33:1:2,66 =$
 $12:9:24$ an Stelle von $12:9:25$, und erhalten



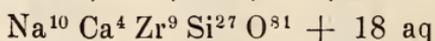
	III.		IV.	
	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.
Cl	1,36	1,70	1,37	1,57
SiO ² . . .	48,11	46,98	48,55	46,84
ZrO ² . . .	13,92	14,52	14,05	15,40
Ce ² O ³ . . .	3,64	4,02	5,69	5,19
FeO	9,07	8,97	9,16	9,40
CaO	10,98	10,70	10,36	10,52
Na ² O . . .	12,52	11,52	9,80	10,52
H ² O	0,82	0,82	1,66	1,77
	100,42		100,64	

Bei einer Wahl zwischen beiden Betrachtungsweisen ist, wie mir scheint, nicht so sehr die Harmonie der einzelnen Zahlenwerthe als vielmehr die grössere Einfachheit der Gesamtmischung in Anschlag zu bringen, und von diesem Gesichtspunkt aus dürfte die Auffassung des Eudialyts als einer Verbindung normaler Silicate den Vorzug verdienen.

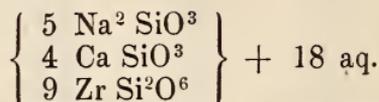
Sucht man nach analogen Fällen, so stösst man auf den gleichfalls von Brevig stammenden Katapleit, welcher Si, Zr, Ca, Na und Wasser enthält. Aus einer neueren Analyse SJÖGREN's¹⁾ folgt

$$\text{Na} : \text{Ca} : \text{Zr} : \text{Si} : \text{H}^2\text{O} = 2,5 : 0,9 : 2,4 : 6,75 : 4,7.$$

Nimmt man 2,5 : 1 : 2,25 : 6,75 : 4,5 an, so lässt er sich durch



bezeichnen, d. h. er besteht gleichfalls aus normalen Silicaten:



Auch ein älterer Versuch von mir, mit wenig Material ausgeführt, hatte dieselben Silicate, nur in dem Verhältniss 4 : 2 : 9 geliefert.

Ueber die Begleiter der Eudialyte, namentlich die Feldspäthe, wird eine spätere Mittheilung berichten.

¹⁾ GROTH, Zeitschr. 10, pag. 509.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft](#)

Jahr/Year: 1886

Band/Volume: [38](#)

Autor(en)/Author(s): Rammelsberg Karl [Carl] Friedrich

Artikel/Article: [Ueber die chemische Natur des Eudialyts. 497-506](#)