

ÜBER
TITANEISEN, LEUKOXEN
UND
TITANOMORPHIT.

(MITTHEILUNGEN AUS DEM MINERALOGISCHEN LABORATORIUM
DES POLYTECHNIKUM KARLSRUHE. I.)

HABILITATIONSSCHRIFT

ZUR ERLANGUNG DER VENIA LEGENDI FÜR MINERALOGIE
UND PETROGRAPHIE

AM

POLYTECHNIKUM ZU KARLSRUHE

VORGELEGT

VON

DR. ALOIS CATHREIN.
AUS BOZEN IN TIROL.

LEIPZIG,
WILHELM ENGELMANN.
1882.

Bei dem Studium einer interessanten Gesteinsgruppe aus dem Gebiete der Wildschönauer Schiefer in Nordtirol wurde meine Aufmerksamkeit auf die opaken Erze und deren Randmineralien gelenkt, die hier in seltener Schönheit und Fülle auftreten. Neuerdings erhob sich die Frage nach der wahren Natur jener in so geheimnissvolles Dunkel gehüllten Gebilde, und die Güte des Materials ermunterte mich zur Lösung dieser Aufgabe.

Die Kleinheit des Kornes und die innige Verschmelzung mit der Gergisart hatten bisher alle Versuche einer exacten Bestimmung vereitelt. Die meisten Ansichten, welche über die Natur der grauen Umrändungsproducte des Titaneisens aufgestellt wurden, fussen auf mikroskopischen Beobachtungen. Zirkel*) vermuthete darin kohlen-saures Eisenoxydul, Cohen**) reine aus dem Erze ausgeschiedene Titansäure, ihm schloss sich Sauer***) an, Rosenbusch†) glaubte die trüben weissgrauen Zersetzungsproducte des Titaneisens zum Anatas stellen zu sollen, welche Vermuthung in letzter Zeit auch Zirkel††) ausgesprochen. Es ist zu verwundern, dass trotz der durch das Mikroskop leicht nachweisbaren engen Verknüpfung der grauen Randzone opaker Erze mit unverkennbaren Körnern und Keilen von Sphen, trotz der allmäligen Uebergänge des trüben

*) Mikroskop. Beschaff. der Min. u. Gest. 1873, 409.

**) Erläuternde Bemerkungen zu der Routenkarte einer Reise von Lydenburg nach den Goldfeldern u. s. w. Hamburg 1875, S. 55.

***) Neues Jahrbuch f. Min. 1879, 575.

†) Mikroskop. Physiogr. d. massigen Gest. 1877, 336.

††) Die Einführung des Mikroskops in das mineralogisch-geologische Studium, Leipzig 1884, S. 46.

Randes in deutliche Sphenaggregate und Krystalle, die Ansicht von der Titanitnatur jener Randgebilde so wenige Vertreter fand, unter welchen Fouqué*) und Michel-Lévy**) zu nennen sind, während Gümbel***), dem die trübe Randsubstanz den Namen Leukoxen †) dankt, auf Grund analytischer Erfahrungen zur Vermuthung eines Titanosilicats gelangt. Auch Sandberger ††) spricht von einem Titanosilicat.

Unter den gegebenen Verhältnissen war es leicht einzusehen, dass Gewissheit über die Zusammensetzung des Leukoxens nur durch eine chemische Untersuchung zu erlangen war. Diese musste aber ihre Schwierigkeiten haben, so lange es nicht gelang, das zu prüfende Material von der Gebirgsart zu trennen. Zu diesem Zwecke unterzog ich das Gestein, welches das Erz mit den eigenthümlichen Rändern beherbergt, einer genauen mikroskopischen Analyse, um so ein Urtheil darüber zu gewinnen, auf welche Weise die Isolirung am leichtesten erzielt werden konnte.

Das betreffende Gestein bricht im Alpbachthale bei Brixlegg in Tirol und enthält einen mit Epidot erfüllten Albit, faserige Hornblende, wenig Apatit, viel Chlorit, etwas Kalkspath und reichlich länglich leistenförmige, stets unregelmässige und stark magnetische Körner von Titaneisen mit den charakteristischen grauen Leukoxenrändern. Nach dieser Zusammensetzung wäre das Gestein zu den durch Gümbel †††) bekannt gewordenen sogenannten Epidioriten zu stellen, wenn nicht die Schieferung dagegen spräche.

Versuche bestätigten bald die Ansicht von der Unmöglichkeit einer Trennung durch Säuren. Dagegen konnte eine Verwerthung der specifischen Gewichte zum Ziele führen. Wiederholte Pulverisirung hinreichend grosser Quantitäten des Gesteins, Schlämmung und Auszug mit dem Magneten ergaben einen dunkeln Rückstand, der unter dem Mikroskop wesentlich aus Erz und dem grauen Randmineral bestand, ausserdem aber nur sehr wenig Albit und Hornblende zeigte.

Die innige Verschränkung des Erzes mit seinen Rändern hatte eine Loslösung bei der Zerkleinerung des Gesteins zum Theil ganz verhindert, dagegen wies aber das Vorhandensein vieler freier Leukoxentheilchen auf sein höheres specifisches Gewicht hin. Durch weitere Verfeinerung des Pulvers und Schlämmung konnte einerseits die Befreiung von Albit und Hornblende immer vollkommener werden, während andererseits durch

*) Cours du Collège de France 1877.

**) Ophites des Pyrénées. Bull. de la Soc. géol. de France (3) VI, 1878, Nr. 3, S. 163—164.

***) Die palaeolithischen Eruptivgesteine des Fichtelgeb. München 1874, S. 35.

†) a. a. O. S. 22.

††) Vortrag in der min. Section d. Naturf.-Vers. zu Wiesbaden 19. Sept. 1873.

†††) a. a. O. S. 44.

den Magneten eine Trennung von Titaneisen und Leukoxen in der Weise erfolgte, dass der Magnet dem Pulver eben nur so weit genähert wurde, bis die Körnchen eben angezogen wurden, wodurch ein Mitgerissenwerden nicht oder nur schwach magnetischer Theilchen gänzlich vermieden war. So bekam ich schliesslich ein Erz mit nur 0,25% Gebirgsart, wie die Analyse weiter unten zeigt, und ein Gemenge von Leukoxen mit etwas Titaneisen und ganz wenig Albit und Hornblende.

Eine Jodquecksilber-Jodkaliumlösung hätte in diesem Falle, wie überhaupt immer bei grosser Feinkörnigkeit des Gesteins keine besseren Dienste leisten können, und war daher das so viel einfachere und billigere Verfahren der Schlammung mit Wasser vorzuziehen. — Die genaue Kenntniss der chemischen Zusammensetzung des vorhandenen Titaneisens war die nothwendige Vorbedingung für die Bestimmung des Leukoxens, von dem es sich weder auf chemischem noch auf physikalischem Wege ganz trennen liess.

Dieses Titaneisen hat das specifische Gewicht 4,431, ein verhältnissmässig niedriger Werth, der jedoch durch die fremden Beimengungen sich genügend erklärt.

Der Aufschluss des Titaneisens geschah mit zweifach schwefelsaurem Kali; die Schmelze löste sich in Wasser bis auf einen geringen weissen Rückstand, der unter dem Mikroskop vorwaltend aus Kieselsäure mit wenig Albit und Hornblende bestand und nach Entfernung der Kieselsäure mit Natronlauge quantitativ bestimmt wurde.

Die nunmehr ganz klare Lösung der Schmelze mit zweifach schwefelsaurem Kali wurde zur Trennung von Eisen und Titan mit schwefeliger Säure reducirt und dann mit Weinsäure versetzt, bis durch Ammoniak kein Niederschlag erfolgte, worauf durch Zusatz von Schwefelammonium das Eisen gefällt wurde. Ganz besonderes Gewicht ist auf die Reduction des Eisenoxyds zu legen, da nach eigenen, sowie früheren Erfahrungen der Herren Hofrath Knop und Gustav Wagner, früheren Assistenten am mineralogischen Cabinet des Polytechnikums, bei Nichterfüllung dieser Bedingung die ganze Trennungsmethode von Eisen und Titan durch Weinsäure und Schwefelammonium illusorisch wird, indem dann immer ein Theil, ja oft die ganze Menge der Titansäure mit dem Schwefeleisen ausfällt. Das Schwefeleisen wurde nun in Königswasser gelöst und aus der Lösung mit Ammoniak Eisenoxydhydrat gefällt, dessen tief rothbraune Farbe ein Kennzeichen seiner Reinheit ist, während eine Beimischung von Titansäure einen nicht zu verkennenden helleren fuchsrothen Farbenton hervorruft.

Die vom Schwefeleisen abfiltrirte Flüssigkeit wurde bis zur Trockne eingedampft, die Weinsäure weggeglüht und unter Zusatz von Schwefelsäure zum vorhandenen schwefelsauren Kali eine Schmelze von zweifach schwefelsaurem Kali hergestellt, die sich in Wasser klar löste und beim Kochen

reichlich weisse Titansäure abschied. In ihrem Filtrat konnte durch Oxalsäure noch etwas Kalk gefällt werden, Magnesia war nicht zu entdecken.

Die Analyse ergab sohin :

Gebirgsart	0,25	}	A
<i>SiO</i> ₂	4,75		
<i>Fe</i> ₂ <i>O</i> ₃	44,52		
<i>TiO</i> ₂	48,86		
<i>CaO</i>	3,42		
	404,80		

Abgesehen von den Mineralien der Gebirgsart sind als nicht zum Titaneisen gehörig zu betrachten: *SiO*₂ und *CaO*; diese beiden stammen aber weder von den Silicaten, da sich dieselben bei der mikroskopischen Untersuchung ganz unangegriffen erwiesen, noch von einem anderen Mineral des Gesteins, also etwa Quarz oder Kalkspath, die der genauen mikroskopischen Analyse des Titaneisenpulvers nicht hätten entgehen können. Es erübrigt also nur diesen Gehalt an *SiO*₂ und *CaO* dem Umrandungsproduct des Titaneisens zuzuschreiben. War dieser Schluss richtig, so musste eine Anreicherung von Leukoxen in der zu analysirenden Probe eine Vermehrung des *SiO*₂- und *CaO*-Gehaltes in der Analyse zur Folge haben. Ich analysirte daher eine Portion des nach obigem Verfahren nach Auszug mit dem Magneten übrig bleibenden Pulvers, welches wie gesagt, nur wenig Erz, dagegen reichlich Leukoxen hält, genau nach der Medothe bei A und fand darin :

Gebirgsart	8,16	}	B
<i>SiO</i> ₂	48,14		
<i>TiO</i> ₂	48,05		
<i>Fe</i> ₂ <i>O</i> ₃	44,43		
<i>CaO</i>	13,97		
	102,75		

Die Zunahme von *SiO*₂ und *CaO* bestätigt die Ansicht über ihre Zugehörigkeit zum Randmineral des Titaneisens um so mehr, als auch beide Bestandtheile ein constantes Verhältniss aufweisen, denn auf 100 berechnet hat man

$$\begin{array}{cc} \text{in A} & \text{in B} \\ \text{SiO}_2 : \text{CaO} = 58,14 : 44,86; & \text{SiO}_2 : \text{CaO} = 59,64 : 40,39. \end{array}$$

Dieses Verhältniss hat ausserdem eine auffallende Aehnlichkeit mit dem des Titanits, worin :

$$\text{SiO}_2 : \text{CaO} = 51,72 : 48,28 \text{ ist.}$$

Vergleicht man nun die für die Constitution des Titaneisens massgebenden Zahlen von *TiO*₂ und *Fe*₂*O*₃ in den Analysen A und B, so bemerkt man eine grosse Abweichung ihres Verhältnisses, beziehungsweise

einen bedeutenden Ueberschuss an TiO_2 in *B*. Daraus folgt aber, dass bei Vermehrung des Leukoxens auch eine Vermehrung der TiO_2 in der Analyse zum Vorschein kommt, das heisst, es theiligt sich ausser SiO_2 und CaO auch TiO_2 an der Zusammensetzung des grauen Erzrandes.

Die Titaneisen-Analyse erforderte eine Bestimmung des Eisenoxydulgehaltes. Zu diesem Ende wurde eine Portion des Pulvers unter einem Kohlensäurestrom durch zwei Stunden in Halbschwefelsäure (so pflegen wir ein Gemisch von gleichen Raumtheilen englischer Schwefelsäure und Wasser der Kürze wegen zu nennen) gekocht und in der stark verdünnten Lösung das Eisen titrirt. Diese Titrirung würde nun an und für sich nichts aussagen, da Titanoxyd dieselbe reducirende Wirkung auf das Chamäleon übt, doch gab die unter Luftabschluss gebildete Lösung des Titaneisens mit Ammoniak eine deutliche Eisenoxydul-Reaction. Die Gegenwart von Titansäure und Eisenoxydul konnte noch im Zweifel lassen, ob diese beiden Oxydationsstufen auch ursprünglich im Erze vorhanden waren oder ob nicht vielleicht bei der Auflösung Titanoxyd sich auf Kosten des Sauerstoffs von Eisenoxyd oxydirt. Versuche bestätigten dies nicht, denn eine halbschwefelsaure Lösung einer gewogenen Menge von reiner TiO_2 mit Zink zu Ti_2O_3 reducirt, dann mit einer halb-schwefelsauren Lösung derselben Gewichtsmenge von reinem Eisenoxyd zwei Stunden lang unter einem Kohlensäurestrom gekocht, reagirte nicht mit Ammoniak auf Eisenoxydul und es fiel aus der verdünnten Lösung beim Kochen keine Titansäure aus, so lange der Luft kein Zutritt gewährt wurde.

Bei der Lösung des Titaneisens in Halbschwefelsäure war ein gelbliches Pulver unlöslich zurückgeblieben. Die Berechnung des Eisenoxyduls setzte die genaue Kenntniss der Natur dieses Rückstandes voraus. Er wurde daher unter das Mikroskop gebracht. Da erschien das feine Pulver als ein rothbraunes Aggregat winziger doppelbrechender Körnchen und Nadelchen, welche parallel ihrer Längsrichtung auslöschten und mitunter auch deutliche pyramidale Endflächen zeigten, an denen durch Messung die Winkel des Rutil nachzuweisen waren. Eine quantitative Analyse bestätigte dies. Die Probe gab mit zweifach schwefelsaurem Kali eine in Wasser lösliche Schmelze, aus deren Lösung durch Kochen 86,30% TiO_2 ausfielen, in dem Filtrat aber fanden sich noch 43,96 Fe_2O_3 . — Verschiedene Säuren hatten denselben Einfluss auf das Titaneisen; es trat immer, selbst bei starker Verdünnung der Säure, eine augenblickliche Röthung des sonst metallisch schwarzen Erzes ein, die durch die oberflächliche Lösung des Titaneisens und die folglich Blosslegung der damit verwachsenen Rutilmikrolithe bedingt war. Zur Isolirung dieser mikroskopischen Rutiler eignet sich ganz besonders Salzsäure, in welcher Rutil nahezu unlöslich ist, und so die zarten Formen der Gefahr einer Zerstörung weniger ausgesetzt sind. Auf diesem Wege konnte ich auch die Art und Weise der Verbindung dieser

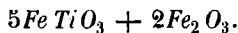
Nädelchen erkennen und die zierlichsten Netzwerke und Gitter der sogenannten *sagenitischen* Verwachsung nicht selten beobachten. Es wäre hiemit der Fall eine mikroskopische Wiederholung jener makroskopisch längst bekannten Association von Eisenglanz und Titaneisen mit Rutil. Die Feinheit unserer Rutilite ist eine so ausserordentliche, dass sie sich selbst der mikroskopischen, ja unter Umständen auch der chemischen Beobachtung entziehen konnten. Nie war es mir möglich, weder an Schlißflächen, noch an der Oberfläche der frischen Körner dieses Titaneisens auch nur die Spur der Parasiten zu entdecken; vielmehr ist das Erz vollkommen homogen und opak und zeigt im reflectirten Lichte den charakteristischen Metallglanz. Die Menge des Rutils wurde mit Rücksicht auf seine Löslichkeit in Halbschwefelsäure auf 49,55% des von der Gebirgsart freien Erzes berechnet. — Zur Bestimmung des Eisenoxydulgehaltes im reinen Titaneisen wird also nicht nur die Menge der fremden Mineralien aus dem Gestein und die des Rutils, sondern auch das graue Umrandungsproduct in Abzug zu bringen sein. Letzteres enthält aber, wie wir gesehen haben, ausser den in *A* schon ermittelten *SiO₂*- und *CaO*-Procenten, eine noch unbestimmte Menge *TiO₂*. Unterlässt man den Abzug dieser letzteren, so wird der *FeO*-Gehalt zu niedrig und man erhält einen nicht unbedeutenden Ueberschuss an *TiO₂*, wodurch das Atomverhältniss *Ti : Fe = 1 : 1* nicht erfüllt wird, welches die Theorie über die Constitution des Titaneisens verlangt. Setzt man aber zu dem ohnehin schon dem Titanit entsprechenden Verhältniss von *SiO₂* und *CaO* in *A* die entsprechende Menge *TiO₂*, also 5,63% (berechnet aus dem Verhältniss der Summe von *SiO₂* und *CaO* zu *TiO₂* im Sphen) und subtrahirt auch diese von der Gesamtmenge der *TiO₂* in *A*, so wird jenes Atomverhältnis *Ti : Fe = 1 : 1* sehr genau erfüllt. Danach folgt für das reine, von Gebirgsart, Rutil und grauer Randsubstanz befreite Titaneisen die Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet
<i>TiO₂</i>	35,66	<i>TiO₂</i> 37,04
<i>FeO</i>	33,16	<i>FeO</i> 33,33
<i>Fe₂O₃</i>	30,21	<i>Fe₂O₃</i> 29,63
	99,03	100,00

Daraus berechnet sich das Atomverhältniss

$$\begin{array}{l} Ti : Fe = 1 : 1 \\ \text{II} \quad \text{VI.} \\ Fe : Fe_2 = 5 : 2 \end{array}$$

und für das Titaneisen die Formel:



In der Thatsache der innigen mikroskopischen Verwachsung von Titaneisen mit Rutil liegt eine Erklärung für den in den Analysen der Titaneisen nicht seltenen kleineren oder grösseren Ueberschuss an *TiO₂*, welchem zu-

folge das Atomverhältniss $Ti : Fe = 1 : 1$ gestört erscheint. Denn wollte man auch mit Rammelsberg^{*)} die Ursache dieser Störungen in den Fehlern der analytischen Methoden suchen, so wäre eine solche Annahme bei den von Rammelsberg in eine eigene Abtheilung als titansaures Eisenoxyd und Mischungen davon mit titansaurem Eisenoxydul gebrachten Titaneisen^{**)} nicht wohl möglich, während unter Voraussetzung einer Verunreinigung der Titaneisensubstanz durch Rutil dieselben sich sehr gut als Verwachsungen von Eisenoxyd, beziehungsweise Titaneisen mit Rutil deuten liessen, wodurch weiterhin die von Mosander begründete und von Rammelsberg fortentwickelte Theorie über die Constitution des Titaneisens eine fernere Bestätigung finden würde, und ein schwerwiegender Widerspruch erklärt wäre.

Die Beimengung von Rutil ist, wie die makroskopischen Vorkommnisse lehren, eine zufällige und schwankende, und man kann sich so eine Reihe denken vom rutilarmen Titaneisen bis zum titaneisenarmen Rutil, wozu nach Rammelsberg^{***)} der Nigrin zu stellen wäre.

Kehren wir zur Betrachtung über den Leukoxen zurück. Die bekannte trübe Beschaffenheit desselben wird im gegebenen Falle nicht nur durch die aussergewöhnliche Feinkörnigkeit seiner Aggregate, sondern, wie mich eingehende Untersuchungen lehrten, auch durch eine innige Verwachsung mit Rutil bedingt. Es sind dieselben zarten Gebilde, welche wir im Titaneisen kennen gelernt haben und deren Beobachtung hier bei den stärksten Vergrösserungen möglich war. Durch Behandlung der Präparate mit heisser Salzsäure, wodurch der Leukoxen zersetzt wird, traten die Rutilmikrolithe nach der Dauer der Einwirkung mehr und mehr hervor und erschienen schliesslich in den durch die Säure abgeschiedenen Blättchen von Kieselsäure des Leukoxens eingebettet. Dieser Beimengung von Rutil, deren Quantität in der Substanz *B* dieselbe ist, wie in *A*, verdanken auch die Leukoxenränder den eigenthümlichen bräunlichgrauen Farbenton, welchen sie nicht selten zeigen. Diese Rutilführung steht im Zusammenhange mit der des centralen Titaneisens. Dieselbe Erscheinung dürfte Schumacher^{†)} beobachtet haben; doch fehlt eine exacte Untersuchung der Mikrolithe, die für Eisenoxyd gehalten werden.

In der Analyse *A* entsprechen dem reinen Titaneisen 23,68% TiO_2 und 44,52% Fe_2O_3 . Hebt man die analogen Zahlen aus der Analyse *B* heraus, also 44,43% Fe_2O_3 und 7,68% TiO_2 (aus obigem Verhältniss berechnet) und zieht nun noch den dem Rutil zukommenden Gehalt an TiO_2

*) Handbuch der Mineralchemie 2. Aufl. 1875, S. 457.

***) a. a. O. S. 458.

***) a. a. O. S. 469.

†) E. Schumacher, die Gebirgsgruppe des Rummelsberges bei Strehlen in Zeitschrift d. d. geolog. Ges. 30, 466.

17,92% ab, so bleiben in *B* von 48,05% TiO_2 noch 22,45%, welche zu den gefundenen Zahlen für SiO_2 und CaO gestellt die Zusammensetzung des reinen Leukoxens ergeben müssen:

Gefunden	Auf 100 berechnet	Titanit
SiO_2 18,14	SiO_2 33,26	SiO_2 30,61
TiO_2 22,45	TiO_2 41,42	TiO_2 40,82
CaO 13,97	CaO 25,62	CaO 28,57
	100,00	100,00

Daraus folgt aber die Identität von Leukoxen und Titanit.

Zu den interessanten Umrandungsproducten opaker Erze zählt auch der durch v. Lasaulx*) bekannte Titanomorphit.

Musste einerseits die ausserordentliche Aehnlichkeit der Eigenschaften dieses neuen Minerals und des Leukoxens, die vollkommene Analogie ihres Vorkommens zur Identificirung beider berechtigen, und konnte man so im Leukoxen gleichsam einen mikroskopischen Titanomorphit erblicken, welcher Ansicht nicht nur sein Entdecker**), sondern auch andere Forscher, wie Schumacher***), Sauer†) huldigten, so war andererseits nach Ermittlung der wahren Natur des Leukoxens ein Zweifel über die Zusammensetzung des Titanomorphits ebenso gerechtfertigt, zumal durch die gründlichen Untersuchungen v. Lasaulx's††) über die krystallographischen und optischen Verhältnisse dieses Minerals eine Differenz von Sphen nicht zu erweisen war.

Dazu kam, dass in den Dünnschliffen des Titanomorphits ein allmäliger Uebergang der körnigen Aggregate in deutliche freie Sphenkrystalle zu verfolgen und das Verhalten gegen Säuren ebenfalls mit dem des Titanits identisch war.

Herr Hofrath Knop theilte jenen Zweifel über die Constitution des Titanomorphits mit mir und unternahm, durch die Freundlichkeit des Herrn v. Lasaulx gerade im Besitze einiger Stücke des Amphibolgesteins mit Titanomorphit von Lampersdorf in Schlesien, eine genaue analytische Untersuchung des letzteren, deren Ergebnisse er mir freundlichst zur Mittheilung überliess. Dieses Material ergab die Zusammensetzung unter I. Da diese aber mit der des Sphens übereinstimmte, wurde neues Material von der Mineralienhandlung Dr. A. Krantz in Bonn bezogen. Die Zusammensetzung dieses zeigen die Analysen unter II und III. Sie stimmen im Wesentlichen mit der ersteren überein. Herr Hofrath Knop hielt es für

*) Jahresber. schles. Ges. 1877, 31. Januar, S. 45; N. Jahrb. 1879, 568, und diese Zeitschrift 4, 162.

**) Zeitschrift f. Krystallogr. 4, 164.

***) a. a. O. S. 465.

†) N. Jahrb. 1880, 95.

††) Zeitschr. f. Krystallogr. 4, 163—167.

seine Pflicht, Herrn v. Lasaulx von diesen Resultaten privatim in Kenntniss zu setzen und ihn zu ersuchen, ihm eine Probe zu übermitteln, welche er für den richtigen Titanomorphit halte. Die Bitte fand ein freundliches Entgegenkommen. Diese Probe zeigt die Zusammensetzung unter IV. Der Gang der Analyse war bei den verschiedenen Proben ein abweichender. Der Titanomorphit wurde mit einer Stahlspitze aus dem Gestein herausgebrochen. Verschiedene Varietäten desselben zerbröckeln mehr oder minder leicht. Manche lassen sich schon zwischen den Fingern zerreiben. Von den mittleren Regionen der gelblichen Flecken, in denen der Titanomorphit im Gestein auftritt, aus gegen die peripherischen pflegt er an Festigkeit zuzunehmen, was seinen Grund darin hat, dass sich immer mehr Feldspath und Hornblende ihm beigesellt, welche endlich den Uebergang in das Gesteinsgemenge vermitteln.

Das Mikroskop zeigt ein schuppig-körniges Gemenge von Titanomorphit, etwas Rutil, Feldspath und Hornblende. Die Analysen verschiedener Proben gaben dem entsprechend Zersetzungsrückstände von Gebirgsart, die in den vorliegenden Fällen von 4 bis 40% schwankten. Diese Rückstände wurden stets mikroskopisch untersucht und wesentlich aus Feldspath und Hornblende mit etwas Rutil bestehend erkannt.

Mit einem Gemische von gleichen Raumtheilen Schwefelsäure und Wasser wird der Titanomorphit vollkommen zersetzt. Hornblende, Rutil und Feldspath werden sichtlich davon nicht bedeutend angegriffen. Durch Abrauchen der Schwefelsäure bis zur vollständigen Trockne wird die abgeschiedene Kieselsäure unlöslich gemacht. Der Verdampfungsrückstand, mit Chlorwasserstoff erhitzt, lässt nur einen Theil der Titansäure in Lösung übergehen; ein anderer bleibt ungelöst, wenn man nicht das Erhitzen mit Salzsäure sehr lange fortsetzt. Durch Zusatz von nicht zu viel Wasser und nach längerem Erwärmen geht schwefelsaurer Kalk und der grössere Theil der Titansäure in Lösung und beim Filtriren ins Filtrat über. Der Rückstand auf dem Filter besteht aus Gebirgsart (Hornblende und Feldspath etc.), dem andern Theile von Titansäure als titansaurem Natron und Kieselsäure. Kocht man diesen Rückstand mit Natronlauge aus, so geht Kieselsäure in Lösung, welche auf bekannte Weise durch Abscheiden mittelst Salzsäure und Eindampfen zur Trockne etc. bestimmt wird.

Löst man nun den mit Natronlauge behandelten und ausgewaschenen Rückstand in Salzsäure oder schmilzt ihn mit zweifach schwefelsaurem Kali, so geht Titansäure vollständig in Lösung und es bleibt Gebirgsart allein zurück. Die Lösung von Titansäure wird zu dem ersten Filtrat, welches Gyps und den ersten gelösten Antheil von Titansäure enthält, gethan, mit Ammoniak gefällt und gekocht. Aus dem Filtrat wird Kalk als oxalsaurer Kalk gefällt. Der Rückstand auf dem Filter enthält alle Titansäure durch etwas Eisen verunreinigt. Löst man diese in Schwefel-

säure oder durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali, setzt schwefelige Säure zur Lösung, um Eisenoxyd zu Oxydul zu reduciren, und kocht die verdünnte Lösung einige Zeit, so fällt Titansäure schön weiss und vollständig aus.

Als feines Pulver löst sich der Titanomorphit auch in Salzsäure. Schliesst man mit zweifach schwefelsaurem Kali auf, so geht gleich alle Titansäure in Lösung und sämtliche Kieselsäure bleibt unlöslich zurück; man nimmt diese nachher direct mit kochender Natronlauge auf. Da die Quantität des Rückstandes von Gebirgsart bei der Analyse sehr grossen Schwankungen unterworfen ist, von 4—40%, diese Rückstände aber nicht absolut unzersetzbar sind, so wird die Genauigkeit der Bestimmung der dem Titanomorphit zukommenden Bestandtheile auch mehr oder minder beeinträchtigt werden müssen, besonders wenn der Procentsatz des Rückstandes sehr hoch ist. Nichtsdestoweniger stimmen die gewonnenen Zahlen unter einander und mit der idealen Zusammensetzung des Sphens (V) hinreichend genau, um erkennen zu können, dass die untersuchten Proben jenes mit diesem identisch sind. Diese Analysen weichen unter einander kaum mehr ab, als diejenigen, welche mit reinem Sphen angestellt worden sind. Der höhere Titansäuregehalt in III erklärt sich durch die Methode des Aufschliessens mit zweifach schwefelsaurem Kali, weil dadurch auch der sonst rückständige Antheil von Rutil mit aufgeschlossen wird.

Die folgenden Analysen sind nach Abzug der Gebirgsart auf 100 berechnet.

	Titanomorphit				Sphen
	I.	II.	III.	IV.	V.
SiO_2	29,21	27,80	27,34	32,97	30,64
TiO_2	42,57	39,95	46,48	41,62	40,82
CaO	28,32	34,75	26,48	25,41	28,57
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Im Anschlusse an diese Untersuchungen des Herrn Hofrath Knop habe ich noch einige Versuche angestellt, um eine Erklärung für die Analyse des Herrn Dr. Bettendorff*) zu finden. Es handelte sich um die Löslichkeit der Kieselsäure in zweifach schwefelsaurem Kali. Es wurden zu diesem Zwecke sowohl reine lösliche Kieselsäure, als auch Gemenge derselben mit reiner Titansäure, sowie eigentlicher Sphen andauernd mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzen; in allen Fällen war die Kieselsäure unlöslich geworden. Endlich nahm ich noch Titanomorphit, um damit genau nach Angabe des Herrn Dr. Bettendorff zu verfahren. Die möglichst rein ausgewählte Substanz wurde mit zweifach schwefelsaurem Kali aufge-

*) Zeitschrift f. Krystallogr. 4, 167.

schlossen, die Schmelze klärte sich trotz anhaltender Erwärmung nicht ganz, in Wasser löste sich nur ein Theil, das Ungelöste gewogen ergab 0,082 g = 34,02%, die sich unter dem Mikroskop als wesentlich Kieselsäure mit etwas Hornblende und Feldspath (Gesteinsgemengtheile, sichtlich unangegriffen) zu erkennen gaben. Nach Entfernung der normal aussehenden Kieselsäure durch Auflösung in Natronlauge blieben 0,00964 g Gebirgsart rückständig, welche vom Gewichte 0,244 g der ursprünglich angewendeten Substanz und von der mit Hornblende und Feldspath verunreinigten Kieselsäuremenge abgezogen wurden. Die Lösung der Schmelze wurde gekocht, es fiel reine Titansäure aus, in deren Filtrat Kalk mit Oxalsäure gefällt wurde.

Titanomorphit:	Titanit:
<i>SiO₂</i> 34,28	<i>SiO₂</i> 30,64
<i>TiO₂</i> 40,42	<i>TiO₂</i> 40,82
<i>CaO</i> 28,08	<i>CaO</i> 28,57
99,78	100,00

Eine genauere Uebereinstimmung mit Titanit konnte nicht erwartet werden und es bleibt somit die Analyse des Herrn Dr. Bettendorff unverständlich.

Das Titaneisen der untersuchten Gesteine zeigt ausser dem grauen ebenso häufig einen meist opaken, im reflectirten Lichte gelblichrothen lebhaft halbmatt glänzenden Rand von höchst feinem Korn. Derselbe tritt nicht nur allein, sondern auch innerhalb der grauen Sphenzone um die Erzkörner auf. Seltener konnten darin deutliche Krystalle in Form von parallel ihrer Längsaxe auslöschenden rothbraunen Säulchen wahrgenommen werden. Die ganze Erscheinung erinnert lebhaft an Rutil, und es entsprechen diese rothen Ränder augenscheinlich jenen, die durch Anätzung mit Säuren am Titaneisen hervortraten, wodurch die sagenitartigen Einmengungen blossgelegt wurden. Aehnliche Gebilde wurden von Schumacher*) und Geinitz**) beschrieben, aber als Brauneisenerz gedeutet, dem sie jedoch im Aussehen nicht gleichen und das sich nach meinen Beobachtungen nirgends in unmittelbarer Nähe des Titaneisens vorfand. Auch Törnebohm***) spricht in seiner Abhandlung über Diabase und Gabbro von Schweden von Titaneisen mit einem Kranze gelbbrauner krystallinischer Aggregate. Sauer†) vermuthete in diesen rothen Säulen Rutil; ihm hat

*) a. a. O. S. 465.

**) Min. Mittheilungen von Tschermak, 1876, 189.

***) A. E. Törnebohm, Om Sveriges vigtigare Diabas- och Gabbro-Arter. Kongl. Svenska Vet. Akademiens Handlingar 14, Nr. 43.

†) N. Jahrb. 1879, 375.

sich in neuester Zeit Whitmann Cross*) angeschlossen, der auch die sagenitischen Verwachsungen darin bemerkte.

Um mir über die Rutilnatur der rothen Hülle des Titaneisens volle Gewissheit zu verschaffen, isolirte ich dieselbe von einem Gesteine, worin sie gerade frei von Sphen und reichlich, nahezu bis zum Verschwinden des Titaneisens entwickelt war.

Statt der umständlichen Behandlung des Gesteins mit Flusssäure bediente ich mich der einfacheren und rascheren Methode der Pulverisirung, Schlammung und magnetischen Extraction, entfernte die letzten Reste des Erzes mittelst Salzsäure und gewann so ein gelbliches Pulver, das dem Rückstande bei der Auflösung des Titaneisens vollkommen glich. Mit zweifach schwefelsaurem Kali aufgeschlossen entstand eine Schmelze, aus deren Lösung 94,78% Titansäure durch Kochen ausfielen; im Filtrat waren noch 8,06% Fe_2O_3 nachweisbar.

Die rothbraune Randzone des Titaneisens war somit Rutil.

Mit Rücksicht auf die genetischen Beziehungen der weissgrauen Randminerale des Titaneisens steht man vor der Alternative, ob eine Umwandlung oder eine Umwachsung vorliege. Gumbel**) schliesst sich letzterer Auffassung an in der Erwägung der scharfen Scheidung von Zone und Kern und des Mangels an ausgeschiedenen Zersetzungsproducten. Die grosse Mehrzahl der Forscher hält an der Umwandlung fest, und es scheint mir darin auch die einfachere und den thatsächlichen Verhältnissen entsprechendere Erklärung für die Entstehung der betreffenden Gebilde zu liegen. Was die Schärfe der Trennung von Rand und Kern betrifft; so würde diese Eigenschaft noch nicht gegen eine Umwandlung sprechen, da bei entschiedenen Metamorphosen eine scharfe Grenze nicht selten beobachtet wurde. Doch wollte es mir nicht gelingen, bei genauer Untersuchung mit stärkerer Vergrösserung scharfe Grenzen zu constatiren; im Gegentheil sind die Umrisse der centralen Kerne stets mannigfach gelappt und ausgefranst. Auch der Mangel ausgeschiedener Zersetzungsproducte, wie etwa von Eisenoxydhydrat, liefert noch keinen Beweis gegen eine Umwandlung des Titaneisens, da bei dem complicirten Vorgange der Metamorphose das Eisen leicht in irgend einer löslichen Verbindung fortgeführt worden sein kann. Zu Gunsten einer Umwandlung sprechen aber: das umgekehrte Grössenverhältniss von Rand und Kern, die durch alle Uebergänge zu verfolgende Zunahme der Randsubstanz auf Kosten des Erzes bis zum völligen Verschwinden desselben und der Entwicklung vollkommener Pseudomorphosen; fernerhin die überall in der Randmasse zerstreuten winzigen unzersetzten Reste des Erzes. Dagegen kann die Erscheinung, dass sich die

*) Min. Mittheilungen von Tschermak, 1881, 369.

**) a. a. O. S. 22 und 29.

weissgraue Substanz an die Seitenwände vorhandener Klüfte des Titan-eisens anlegt und in der Mitte eine Naht zeigt, weder für noch gegen unsere Ansicht sprechen, weil sie bei notorischen Verwachsungen ebensowohl vorkommt. Wichtiger ist eine andere Beobachtung. Tritt nämlich, was nicht selten ist, Leukoxen um Magnetitkryställchen auf, so bemerkt man eine genaue Wiedergabe der quadratischen Durchschnitte des Octaëders durch Titanitsubstanz, wogegen die regelmässigen Umrisse des Magnetitkerns durch ungleichmässigen Fortschritt der Zersetzung theilweise verwischt sind.

Während bei der Entstehung der Sphenränder nicht nur eine Abfuhr des Eisens, sondern auch eine Zufuhr von Kalk und Kieselsäure nothwendig erscheint, genügt zur Erklärung der Rutilränder des Titaneisens die Auflösung dieses letzteren, wodurch der präexistirende Rutil einfach blossgelegt wird. Dieser Process verläuft ebenso wie jener der Titanitbildung von aussen nach innen, und es wiederholen sich hier genau alle jene für das gegenseitige Verhältniss von Sphen und Titaneisen charakteristischen Erscheinungen. Kommt es zur vollständigen Entfernung des Titaneisens, so entstehen reine Rutilaggregate, welche ihr makroskopisches Analogon in den durch vom Rath*) beschriebenen Pseudomorphosen von Rutil nach Eisenglanz von der Alpe Lercheltiny im Binnenthal hätten.

Die Bildung von Titanit um Titaneisen scheint an die kalkreicheren Lagen des Gesteins gebunden zu sein; die Isolirung des dem Erze eingemengten Rutils ist unabhängig davon, sowohl für sich allein, als gleichzeitig mit der Sphen-Umrandung zu beobachten; daraus erklären sich einerseits einfache Rutilzonen, andererseits Combinationen von Rutil- und Sphenzonen oder auch Rutilkerne mit Titaniträndern, welche zu der Anschauung verleiten könnten, der Sphen habe sich aus dem Rutil gebildet. Bei Magnet-eisen konnte ich einen derartigen Saum von Rutil nie finden, was sich wohl aus der seltenen Verwachsung dieses Minerals mit Rutil**) erklären dürfte.

Die Resultate vorliegender Arbeit lassen sich folgendermassen kurz zusammenfassen:

1) Scheinbar homogenes Titaneisen kann eine mikroskopische Verwachsung mit Rutil darstellen, woraus sich der Ueberschuss an Titansäure und die Störung des normalen Verhältnisses von $Ti : Fe = 1 : 1$ in den Analysen erklären lassen kann.

2) Der sogenannte Leukoxen ist kein neues Mineral, sondern Titanit mit oder ohne Beimengung von Rutilmikrolithen.

3) Der sogenannte Titanomorphit ist kein neues Kalktitanat, sondern ebenfalls Titanit.

*) Zeitschrift f. Krystallogr. 1, 43.

**) Zeitschrift f. Krystallogr. 1, 340.

4) Die rothbraunen Umrandungen des Titaneisens sind nicht Brauneisen, sondern Rutil.

5) Die Entstehung der Sphenränder des Titaneisens ist naturgemässer durch Umwandlung als durch Verwachsung zu erklären.

6) Die Rutilsäume und Rutilkerne entstehen durch Blosslegung des präexistirenden Rutils bei der Auflösung des Titaneisens.

