

Über die  
**mikroskopische Verwachsung von Magneteisen  
mit Titanit und Rutil**

von

**A. Cathrein.**

---

(Mittheilungen aus dem mineralogischen Laboratorium des Polytechnikums  
zu Karlsruhe V.)

---

**(Mit 8 Holzschnitten.)**

(Separat-Abdruck aus: „Zeitschrift für Krystallographie etc.“ VIII. 4.  
Leipzig, Wilhelm Engelmann 1883.)

# XVII. Ueber die mikroskopische Verwachsung von Magneteisen mit Titanit und Rutil.

(Mittheilungen aus dem mineralogischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe. V.)

Von

A. Cathrein in Karlsruhe i. B.

(Mit 8 Holzschnitten.)

Durch vielfache Beobachtungen ist es bekanntlich constatirt, dass die für das Titaneisen so charakteristische Leukoxenumrandung auch am Magneteisen sich einstellt. In Anbetracht dessen haben nun einerseits jene Forscher, welche an der Genesis der Leukoxensubstanz durch Zersetzung des Erzes festhalten, nothwendig in dem betreffenden Magneteisen einen Titangehalt vorausgesetzt; andererseits konnte aber, wenn auch weniger durch jenen Umstand der Verwachsung von Magneteisen mit Leukoxen, da ja Titanmagneteisen existiren, als vielmehr durch die Thatsache des Auftretens von Titanit um Pyrit, welche Cohen in Gesteinen des Odenwaldes\*), Inostranzeff in russischen Gesteinen beobachtet hat\*\*), ein Zweifel an der Wirklichkeit einer Umwandlung wachgerufen werden, und die Annahme einer primären Verwachsung von Titanit und Erz wenigstens für gewisse Fälle berechtigter erscheinen. Für letztere Ansicht hat sich auch in neuester Zeit Cohen auf Grund seiner Beobachtungen an Odenwälder Gesteinen entschieden\*\*\*).

Das Studium verschiedener Troler Gesteine, namentlich aus den Thälern Alpbach und Wildschönau, hat mir nun eben diese kritischen Objecte unter so günstigen Verhältnissen vor Augen geführt, dass ich die Ge-

\*) Benecke und Cohen, Geognost. Beschreibung der Umgegend von Heidelberg, 75.

\*\*) A. Inostranzeff, Studien über melam. Gesteine im Gouv. Olonez. Leipzig 1879, 90.

\*\*\*) Neues Jahrb. 1882, 194 und 1883, 212.

legenheit, durch nähere Untersuchung Aufklärung über die schwebende Frage zu erlangen, nicht unbenutzt lassen konnte.

In den Dünnschliffen der betreffenden Gesteine erblickt man quadratische und rhombische Durchschnitte von Magneteisenoktaedern, welche in der Regel in ausgezeichneter Weise von Titanit umsäumt werden. Zur Entscheidung über die Möglichkeit einer Entstehung dieses letzteren aus dem Erze war der analytische Nachweis eines Titansäuregehaltes im Magnetit erforderlich. Seine Kryställchen sind leider nur sporadisch in dem Gestein, einem Gemenge von Strahlstein und Chlorit, eingesprengt, so dass es der Aufbereitung grosser Gesteinsmengen bedurfte, um die zur Analyse nöthige Quantität des Erzes zu gewinnen. Dabei wurde die schon öfters bewährte einfache Methode der wiederholten Schlämmung und magnetischen Extraction des feinsten Pulvers in Anwendung gebracht, wodurch der äusserst feinschuppige Chlorit gänzlich beseitigt, und schliesslich ein Gemenge von Magnetit mit Strahlstein und wenig Titanit im Gewichte von 0,504 g erhalten werden konnte. Davon kamen zur Hauptanalyse 0,3565 g, zur Ermittlung des Eisenoxydulgehaltes 0,085 g in Verwendung. Um den Aufschluss fremder Mineralien möglichst zu vermeiden, empfahl es sich, das Magneteisen nicht mit zweifach schwefelsaurem Kali, sondern mit Salzsäure zu behandeln. Es wurde daher die Probe  $\frac{1}{4}$  Stunde lang in concentrirter Chlorwasserstoffsäure gekocht, danu zur vollständigen Abscheidung der Kieselsäure zur Trockniss eingedampft, mit Salzsäure und Wasser wieder aufgenommen und filtrirt. Von dem ungelösten Reste von 0,1215 g konnte die Kieselsäure durch Kochen mit Kalilauge getrennt werden, und blieb ein unlöslicher Antheil von 0,11 g = 30,86 % der ursprünglichen Substanz zurück, auf welchen ich später noch zu sprechen kommen werde.

Die salzsaure Lösung hingegen wurde mit Ammoniak versetzt und bei Gegenwart von genügendem Salmiak zur Zerstörung der Magnesiaverbindungen bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs gekocht, hierauf im Filtrat in der üblichen Weise auf Kalk mit Ammoniumoxalat und auf Magnesia mit Natronphosphat geprüft. Der ammoniakalischë Niederschlag aber, wieder in Salzsäure gelöst und zur Trennung etwa vorhandener Thonerde mit überschüssiger Kalilauge gefällt und gekocht, verlor nicht seine fuchsrothe Farbe, die auf die Gegenwart von Titansäure oder eines anderen Körpers hinwies. Derselbe musste daher nach den für die Trennung von Eisen und Titan vorgeschriebenen Massregeln\*) weiter behandelt werden und ergab ausser Titansäure auch noch einen verhältnissmässig bedeutenden Gehalt an Chromoxyd, bei deren Bestimmung genau die Methode befolgt wurde, welche ich bei der Analyse Titan und Chrom führender Diallage schon ausführlich besprochen habe\*\*).

\*) Diese Zeitschrift 6, 246.

\*\*) Diese Zeitschrift 7, 250.

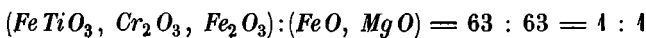
Eine nähere Betrachtung der unter I. zusammengestellten Ergebnisse der Analyse lehrt, dass in Anbetracht des bedeutenden Ueberschusses an Kieselsäure gegen Kalk ausser dem in so feinem Pulver bekanntlich aufschliessbaren Titanit auch noch der Aktinolith von der Salzsäure angegriffen wurde, wovon ich mich auch übrigens durch directe Versuche überzeugt habe. Die quantitative Zusammensetzung des letzteren wurde in einer eigenen Probe ermittelt. Der Strahlstein, vorerst durch Schlämmung von dem begleitenden Chlorit, Magnetit und Titanit im Wesentlichen befreit, wurde dann durch Digeriren in concentrirter Salzsäure und Kalihydrat noch vollends von allen fremden Elementen gereinigt, mit kohlensauren Alkalien aufgeschlossen und nach der üblichen Methode weiter analysirt, wobei sich die Abwesenheit von Eisenoxyd, Chromoxyd und Titansäure ergab. Unter II. ist das Resultat dieser Analyse aufgeführt. Es vertheilt sich sohin der Kieselsäure- und Kalkgehalt der Analyse I. auf Titanit und Strahlstein, und nach den ihrer Constitution entsprechenden Verhältnissen wurden die in den neben I. folgenden Verticalreihen stehenden Procentzahlen berechnet, woraus sich auch ergibt, dass ein Ueberschuss an Magnesia vorhanden ist, der dem Magneteisen zugewiesen werden muss.

I.		Berechnet zu			II.	
	Gefunden:	Magnetit:	Titanit:	Strahlstein:	Gefunden:	
<i>SiO<sub>2</sub></i>	4,67	= —	+ 1,63	+ 3,04	<i>SiO<sub>2</sub></i>	55,38
<i>TiO<sub>2</sub></i>	5,07	2,90	2,17	—	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0,50
<i>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	3,65	3,65	—	—	<i>FeO</i>	9,16
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	52,94	52,94	—	—	<i>CaO</i>	43,65
<i>FeO</i>	29,75	29,25	—	0,50	<i>MgO</i>	20,62
<i>CaO</i>	2,27	—	1,52	0,75	<i>H<sub>2</sub>O</i>	0,27
<i>MgO</i>	2,44	1,28	—	1,13		99,58
	<u>100,76</u>	<u>90,02</u>	<u>5,32</u>	<u>5,42</u>		

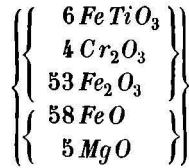
Reducirt man die für 90,02% Magnetit gefundenen Zahlen auf 100%, so folgt für unser Magneteisen die Zusammensetzung III.

III.						
	Gefunden:	Atomquot.:	Atomzahl:	Berechnet:		
<i>TiO<sub>2</sub></i>	3,22	<i>Ti</i>	0,0403	6	<i>TiO<sub>2</sub></i>	3,34
<i>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	4,06	<i>Cr</i>	0,0534	8	<i>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	4,23
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	58,84	<i>Fe</i>	0,7354	106	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	58,99
<i>FeO</i>	32,49	<i>Fe</i>	0,4543	64	<i>FeO</i>	32,05
<i>MgO</i>	1,42	<i>Mg</i>	0,0355	5	<i>MgO</i>	1,39
	<u>100,00</u>					<u>100,00</u>

Daraus folgt das Molekularverhältniss:



entsprechend der allgemeinen Constitutionsnorm der Spinelle  $R_2O_3$ ,  $RO$ , und für den Magnetit die Formel:



Da mit Ausnahme des Titanits kein anderes Titan-führendes Mineral in dem Gestein vorhanden ist, so gehört ein Theil der Titansäure entschieden zum Magnetit; dieselbe vertritt darin in Verbindung mit Eisenoxydul einen Theil des Eisenoxyds, während wieder ein anderer Theil desselben durch Chromoxyd ersetzt ist, welches ebenfalls zur Constitution des Magnetiseisens gehört und nicht etwa von eingemengtem Chromeisenstein herühren kann, der sich durch seine Unlöslichkeit in Salzsäure doch ausgeschieden und verrathen hätte. Ebenso wurde die Abwesenheit anderer chromhaltiger Mineralien constatirt.

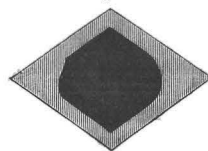
Hiernach ist dieser Magnetit ein durch seinen Chromoxydgehalt ausgezeichnetes Titanmagnetisen, und die Möglichkeit einer Zersetzung desselben zu Titanit überhaupt nicht ausgeschlossen.

Die Wirklichkeit einer derartigen Umwandlung aber lässt sich aus der mikroskopischen Betrachtung der Präparate aus dem Wildschönau- und Alpbachthale mit solcher Klarheit und Bestimmtheit erschliessen, dass ein Zweifel daran nicht mehr aufkommen kann. Wir sehen hier nicht nur das umgekehrte Grössenverhältniss zwischen Rand und Kern und alle möglichen Uebergänge in der Zunahme der Titanitsubstanz, vom zartesten Saume bis zur vollständigen Verdrängung des Erzes und der Entstehung vollkommener Pseudomorphosen, sondern auch, und auf dieses Moment ist das grösste Gewicht zu legen, stets eine genaue Wiedergabe der dem Magnetisen eigenthümlichen quadratischen und rhombischen Durchschnitte durch die Titanitsubstanz, selbst in dem Falle, in welchem der formgebende

Fig. 1.



Fig. 2.



Magnetitkern durch ungleichmässigen Fortschritt der Zersetzung seine ursprüngliche Regelmässigkeit bereits eingebüsst hat, wie dies Figur 1 ver-

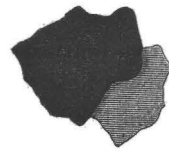
sinnlicht. Häufig sieht man Abrundungen der Ecken, die sich aus dem rascheren Angriff der Zersetzung auf die Oktaëderecken und -Kanten leicht erklären (Figur 2). Derartige Verhältnisse sind mit einer primären Ueberwachsung unvereinbar.

Auch der scheinbare Widerspruch gegen die Umwandlung, welcher in dem Auftreten von Titaniträndern um Eisenkies liegt, lässt sich durch Beobachtungen, welche ich an Präparaten aus dem Wildschönauer Thale machen konnte, auf einfache Weise erklären und beseitigen. Nicht selten ist nämlich mit dem Magneteisen Pyrit verwachsen, der dann im reflectirten Lichte durch seine gelbe Farbe lebhaft vom bräunlichschwarzen Magnetit absticht. Bald sind die Schwefelkieskörner ringsum von Magneteisen umgeben (Figur 3), bald nur zum Theil, so dass sie auch einen freien Rand

Fig. 3.



Fig. 4.

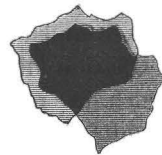


besitzen (Figur 4). Denkt man sich in dem einen Falle die Zersetzung der Magneteisenhülle zu Titanit bis zum pyritischen Kern vorgeschritten, so resultirt die Erscheinung einer Titanitumrandung von Eisenkies (Figur 5),

Fig. 5.



Fig. 6.



in dem anderen Falle hingegen zeigt sich das auch von Sauer\*) beobachtete und wiederum zu Gunsten einer Umwandlung sprechende plötzliche Abbrechen des Titanitsaumes an der Grenze gegen den Pyrit, wie Figur 6 darstellt.

Der unlösliche Rückstand, welcher mir bei Behandlung der zur Analyse I. angewandten Substanz mit Salzsäure zurückblieb, und von dem, wie oben erwähnt, durch Kalihydrat die ausgeschiedene Kieselsäure entfernt worden war, wurde nunmehr einer mikroskopischen Analyse unterworfen, wobei sich herausstellte, dass derselbe zum grösseren Theil aus Strahlstein bestand, welcher scheinbar ganz unangegriffen, während der

\*) Neues Jahrbuch 1879, 574.

Titanit und die ausgeschiedene Kieselsäure gänzlich verschwunden war. Ausserdem aber mischten sich unter die Aktinolithprismen merkwürdige opake, im reflectirten Lichte halbmetallisch glänzende gelbe Körnchen, welche in der ursprünglichen Probe nicht zu beobachten waren; sie mussten also durch die Behandlung mit Salzsäure sichtbar geworden sein. Schon beim ersten Anblick hatten mich diese Gebilde an Aggregate von Rutilnadelchen erinnert, in welcher Ansicht mich die Betrachtung bei starker Vergrösserung und auch ihr Widerstand gegen Säuren nur noch bestärkte. Man erkennt in den gelben Körnchen dichte Gitter und Filzwerke feinsten Rutilmikrolithe, welche gesetzmässig nach drei den Kanten einer Oktaederfläche parallelen Richtungen angeordnet und verwachsen erscheinen, die sich unter Winkeln von  $60^{\circ}$  durchkreuzen. Neben unregelmässigen Körnern finden sich auch quadratische, rhombische und sechseckige Formen, entsprechend den Schnittformen der Magnetitoktaeder. Um über die Natur dieser vermeintlichen Rutil volle Gewissheit zu erlangen, wurden dieselben einer quantitativen Analyse unterzogen. Zu dem Behufe behandelte ich den unlöslichen Rest der Analyse I. mit Kalibisulphat, worin die gelben Körner sich leicht lösten, während der Strahlstein mit Ausnahme einer geringen Oxydation keine Einwirkung zeigte. Aus der klaren Lösung der Schmelze in kaltem Wasser fielen durch Kochen 0,017 g Titansäure heraus, womit der Gewichtsverlust des ursprünglichen ungelösten Antheils von 0,110 g genau übereinstimmt, da in der Kalischmelze 0,093 g reinen Strahlsteins zurückblieben. Mithin bestehen die gelben Aggregate wirklich aus Rutil. Was ihre Herkunft betrifft, so wird man unter den gegebenen Verhältnissen nur auf das Magneteisen verwiesen, schon mit Rücksicht auf ihre Formenähnlichkeit und dann in Anbetracht, dass der Magnetit allein vermöge seiner Opacität diese winzigen Gebilde der Betrachtung entziehen konnte. Um sich davon zu überzeugen, braucht man nur ein solches Magnetitkörnchen mit Salzsäure zu benetzen, wobei in dem Maasse, als die Säure einwirkt, die gelbrothe Farbe des Rutil immer deutlicher zum Vorschein kommt. Betrachtet man dagegen das nicht präparirte Magneteisen, so erscheint es ganz schwarz und opak, und man kann selbst bei starken Vergrösserungen vom eingewachsenen Rutil nichts entdecken, als höchstens kleine, am Rande vorragende Nadelchen-Enden.

Es liegt also hier eine interessante mikroskopische Wiederholung jener makroskopisch zuerst von Seligmann\*) an einem Magneteisenoktaeder von der Alpe Lerchelliny im Binnenthal beobachteten regelmässigen Verwachsung von Magnetit mit Rutil vor, von welcher sich auch in der Sammlung des Karlsruher Polytechnikums ein ausgezeichnetes Beispiel vorfindet in Gestalt eines 3 cm breiten und 8 mm dicken, nach der Oktaederfläche

---

\*) Diese Zeitschrift 1, 340 und 344.

verzwillingten und darnach tafelförmigen Krystalls von demselben Fundorte. Auffallend ist die Analogie, welche diese Erscheinung mit den ganz ähnlichen Verwachsungen von Rutil und Titaneisen bietet, die makroskopisch von G. vom Rath\*), mikroskopisch von mir beschrieben worden sind\*\*).

Durch die Gegenwart der besprochenen Rutilkryställchen im Magnetit könnten noch Bedenken über die Zugehörigkeit der in I. gefundenen Titansäuremenge erweckt werden. Obgleich schon die Berechnung der Analyse III. die Haltlosigkeit dieser Bedenken genügend darthut, so möchte ich doch noch einen directen experimentellen Beweis jenem Zweifel entgegenstellen. Ich habe für diesen Zweck die Löslichkeit des Rutils in Salzsäure, dem bei der Analyse des Magneteisens angewendeten Lösungsmittel, näher untersucht. Rother Rutil vom Zillertal wurde möglichst fein gepulvert, und nur das leicht aufschlämbare gelbe Pulver, in concentrirter Salzsäure eine Stunde lang gekocht, ergab einen Gewichtsverlust von 1,45%, die in Lösung gegangen waren und daraus als eisenhaltige Titansäure gewonnen werden konnten. Diese geringe Löslichkeit ist ganz zu vernachlässigen, umso mehr als bei Analyse I. die Probe nur  $\frac{1}{4}$  Stunde lang der Einwirkung der Salzsäure ausgesetzt war. Es kann also die dort nachgewiesene Titansäure nur von Magneteisen und Sphen herrühren.

Bei Anwendung von mit demselben Volum Wasser verdünnter englischer Schwefelsäure zeigte sich nach  $4\frac{1}{2}$ stündigem Kochen schon eine bedeutende Löslichkeit des Rutils, indem in der Lösung 13,40% Titansäure gefunden wurden. In Kalibisulfat löst sich Rutil sehr leicht und rasch. — Daraus ersieht man, dass es nicht gleichgültig sein kann, welche Auflösungsmethode man bei Magneteisen-Analysen anwendet, und es ist unter Voraussetzung einer Verwachsung mit Rutil wohl in der unrichtigen Wahl des Auflösungsmittels die Ursache eines Ueberschusses an Titansäure und der daraus resultirenden Abweichung vom normalen Molekularverhältniss ( $FeTiO_3, Fe_2O_3$ ) :  $FeO = 1 : 1$  zu suchen, die Rammelsberg an manchen Titanmagneteisen, so an dem vom Plattensee und von Neuseeland, constatirt hat\*\*\*).

Die Menge des mit unserem Magneteisen verwachsenen Rutils beträgt 7,12%, so dass der Titansäuregehalt des Gemenges auf 10,11% sich belaufen würde. Doch vertheilt sich derselbe nicht gleichmässig auf alle Magnetitkörnchen; denn vergleicht man die Menge von Magneteisen mit der nach Behandlung mit Säure ihr entsprechenden Rutilquantität unter dem Mikroskope, so bemerkt man eine Abnahme bei letzterem; es scheint somit

\*) Diese Zeitschrift 1, 13.

\*\*) Diese Zeitschrift 6, 248.

\*\*\*) Mineralchemie 2, 150, 1875.



die Rutileinmischung sich nicht auf die Gesamtheit der Magnetitindividuen zu erstrecken, sondern manche zum Theil, manche ganz zu verschonen. Viele Magneteisenkrystalle sind dagegen so von Rutil erfüllt, dass nach Entfernung des Erzes durch Säure das Rutil-Mikrolithengewebe eine vollständige Pseudomorphose nach Magneteisen repräsentirt.

Es entsteht nun die Frage, ob bei der Bildung von Leukoxen auch die in Form von Rutil im Magneteisen vorhandene Titansäure in Verwendung kommt, oder mit anderen Worten, ob auch der Rutil sich in Titanit umwandelt. Für die Beantwortung dieser Frage im bejahenden Sinne spricht vor Allem die mikroskopische Untersuchung der betreffenden Tiroler Gesteine. Nirgends konnte ich in dem Titanit auch nur die Spur eingelagerter Rutilmikrolithe entdecken, die in dem weisslichgrauen, meist ziemlich klar durchscheinenden Umwandlungsproduct durch ihre röthlichgelbe auffallende Farbe und den eigenthümlichen Glanz bei einiger Sorgfalt gewiss nicht unbeachtet hätten bleiben können, da sie doch unter ähnlichen Verhältnissen der Beobachtung nicht entgangen sind. Weiterhin ist es durch die Untersuchungen Sauer's\*) wohl zweifellos festgestellt, dass Rutil sich in Titanit beziehungsweise Leukoxen umsetzen könne. Derselbe beobachtete nämlich deutliche prismatische Krystalle und knieförmige Zwillinge von Rutil mit Titaniträndern von allen möglichen Dimensionen (Fig. 7 u. 8),

Fig. 7.

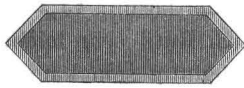
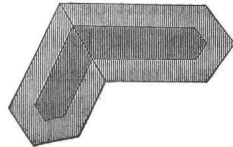


Fig. 8.



wobei Rand und Kern im umgekehrten Verhältniss der Grösse stehen, und es auch zur vollständigen Verdrängung des Einschlusses kommt, so dass Pseudomorphosen von Titanit nach Rutil entstehen. Bedeutsam ist noch eine andere Beobachtung Sauer's\*\*). Sobald nämlich Rutil mit Pyrit verwachsen ist, erscheint die Titanitzone nur so weit der Rutil reicht und endet an der Grenze gegen den Schwefelkies, wie dies Figur 6 veranschaulicht. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse ist eine secundäre Entstehung von Titanit aus Rutil erwiesen und es sehr wahrscheinlich, dass, wie in unserem Falle, überhaupt bei der Titanitbildung aus Titanmagneteisen nicht nur dieses, sondern auch der zufällig damit verwachsene Rutil in Titanit übergeht.

\*) Neues Jahrbuch 1879, 574.

\*\*\*) l. c.

Die Zusammenfassung der Resultate vorliegender Untersuchungen ergibt:

1) In der sogenannten Leukoxenumrandung von Magneteisen liegt kein Widerspruch gegen die Annahme ihrer Entstehung durch Umwandlung.

2) In einem solchen Magneteisen wird nämlich  $Fe_2O_3$  durch  $FeTiO_3$  ersetzt und auf Kosten dieses Titansäuregehaltes kann sich der Leukoxen, welcher nichts Anderes als Titanit ist, bilden.

3) Aus den mikroskopischen Beziehungen zwischen Rand und Kern folgt mit Nothwendigkeit die Genesis des Titanits aus dem Magnetit.

4) Die Titanitumrandung von Pyrit spricht auch nicht gegen die Umwandlung, sondern erklärt sich durch präexistirende Magnetitumrandung des Eisenkieses.

5) Scheinbar homogenes Magneteisen enthüllt sich oft analog manchem Titaneisen als eine mikroskopische gesetzmässige Verwachsung mit Rutilnadelchen.

6) Daraus lässt sich der Ueberschuss an Titansäure bei den Analysen mancher Titanmagneteisen ableiten.

7) Rutil zeigt ebenfalls eine Umwandlung in Titanit und kann sich auch im Falle der mikroskopischen Verwachsung mit Magneteisen an der Leukoxenbildung betheiligen.