

## IV. Verwachsung von Ilmenit mit Magnetit.

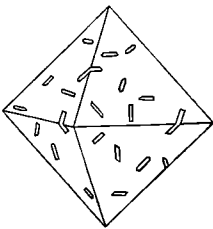
(Mittheilungen aus dem mineralogischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe. XIII.)

Von

A. Cathrein in Karlsruhe i. B.

(Mit 4 Holzschnitt.)

Längst bekannt sind die schönen grossen in Chloritschiefer eingewachsenen Magneteisen-Oktaëder vom Greiner im Zemmgrund (Zillertal). Bisher nicht beschrieben hingegen ist ein ganz gleiches Vorkommen am Fürtschlagl im Schlegeisen- oder Hörpinger Grund, dem letzten grösseren Querthal im Osten des Zamsertales. Hier durchsetzen den normalen feinschuppigen Chloritschiefer Strahlenbüschel und Garben schöner Pseudomorphosen von blättrigem Chlorit nach Hornblende (Strahlstein), deren Umwandlung keinen Rest der ursprünglichen Substanz hinterlassen hat. Zahlreich sind in diesem Gestein Magnetitkristalle eingewachsen, nicht nur einfache Oktaëder, sondern auch typische Hemitropieen nach (111)O.



An einigen, im letzten Sommer an dieser Localität gesammelten Kristallen fiel mir zum ersten Male eine bemerkenswerthe Erscheinung in die Augen. Auf den spiegelnden Oktaëderflächen zeigten sich nämlich vereinzelt kleine, etwa 1—2 mm lange, 0,5 mm breite Streifen (vergl. die beistehende Abbildung), welche sich bei näherer Betrachtung mit der Lupe als die Ränder schwarzer, metallisch glänzender Täfelchen darstellten. Nach ihrem Aussehen konnte man wohl an Eisenglanz denken, und zwar um so mehr, als ähnliche und analoge Verwachsungen dieses Minerals schon beobachtet worden sind; so die regelmässige Verwachsung eines Magnetitoktaëders mit einer grösseren Eisenglanztafel aus dem Binnenthal von Bücking\*), ferner von A. Scacchi\*\*) die gesetzmässige Verbindung

\*) Diese Zeitschr. 1, 575.

\*\*) Rendiconti della Accademia di Napoli 1835.

tafeliger Hämatitkryställchen mit einem oktaëdrischen Magneteisen vom Vesuv, welches sich indessen durch die nachträglichen Analysen Rammelsberg's als Magnoferrit erwiesen hat\*).

Der Umstand, dass eine regelmässige Verwachsung von Hämatit mit dem viel häufigeren und chemisch demselben näher stehenden Glied der Spinellgruppe, dem Eisenoxyduloxyd, noch nicht nachgewiesen, bot Veranlassung genug, die beobachtete Erscheinung weiter zu verfolgen. Ich versuchte daher zuerst die eingewachsenen Blättchen vom Magnetit loszubrechen, um sie auf ein charakteristisches Merkmal, die Strichfarbe, zu prüfen. Hierbei ergab sich, dass dieselben zwar entsprechend dem Eisenglanz nur schwach magnetisch waren, gleichwohl kein kirschrothes, sondern ein schwarzes Pulver besaßen. Diese Erfahrung bestätigte also die aus dem Augenschein erwachsene Vermuthung nicht und forderte zu sorgfältigerer Untersuchung auf.

Hierzu war vorerst die Isolirung der betreffenden Blättchen nothwendig, welche mit der Reinigung des Magneteisens für die Analyse Hand in Hand gehen konnte. Der Trennung kam die Verschiedenheit der magnetischen Anziehungskraft der beiden verwachsenen Mineralien zu statten. Nach Entfernung der leicht abschlämbaren Theile des Erzpulvers mittelst Wasser wurden die letzten Reste von Chlorit durch die Jodquecksilberkaliumlösung abgeschieden und das nunmehr scheinbar reine Erz mit dem Magneten in der Weise behandelt, dass dieser mit dem Pulver nicht in unmittelbare Berührung gebracht, demselben vielmehr nur bis auf eine solche Entfernung hin genähert wurde, dass nur kräftiger magnetische Theilchen angezogen werden konnten. In der That blieb bei dieser Behandlung ein kleiner schwach magnetischer Rückstand von Bruchstücken sechsseitiger Täfelchen, deren Menge durch öftere Wiederholung der Extraction stets vermehrt, und so das Magneteisen von seinem fremden Gaste immer mehr und mehr befreit wurde. Da aber eine vollkommene Trennung auf diesem Wege selbstverständlich nicht wohl erreichbar, die Verwendbarkeit der Thoulet'schen Flüssigkeit bei dem hohen Volumgewicht beider Mineralien von vornherein ausgeschlossen war, musste schliesslich der mechanischen Trennung die chemische zu Hülfe kommen. Ermöglicht wurde letztere durch eventuelle Löslichkeitsunterschiede der verwachsenen Erze, weshalb ich nun ihr Verhalten gegen Säuren erprobte. Das Resultat war auch durchaus befriedigend und günstig, indem einerseits der Magnetit mit Chlorwasserstoffsäure sehr leicht in Lösung gieng, während andererseits die eingewachsenen Täfelchen davon fast gar nicht angegriffen wur-

---

\*) Pogg. Annalen 1858, **104**, 542 und 1859, **107**, 451. Auch Mineralchemie 1875, **2**, 133.

den. Gerade entgegengesetzt verhielt sich Schwefelsäure, welche die Täfelchen vollständig löste, auf das Magneteisen hingegen kaum einwirkte. So hinterliess die Auflösung des Magneteisens in Salzsäure die noch vom Magneten mitgerissenen fremden Blättchen, und gelang damit die vollkommene Reinigung des Materials zum Zwecke der quantitativen Analyse, welche den Nachweis bringen sollte, dass hier in der That Magneteisen und nicht etwa ein anderer Spinell vorliege.

Bevor wir seine Einschlüsse weiter verfolgen, soll der Gang und das Ergebniss der chemischen Untersuchung dieses Magneteisens vom Fürtschlagl mitgetheilt werden.

Die gewählte Auflösungsmethode bot gleichzeitig Gelegenheit, die Abwesenheit eingeschlossener Rutilen zu bestätigen, welcher bekanntlich manches Magneteisen durchschwärmt\*).

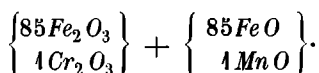
Zu berücksichtigen waren bei der Analyse ausser dem Eisen ein eventueller Titangehalt, sowie isomorphe Beimischung von Thonerde, Chromoxyd, Magnesia und Mangan. Auch hier empfahl das Vorhandensein einer, andere Elemente jedenfalls weit überwiegenden Eisenmenge eine Abweichung von der Silicatanalyse, und verfuhr ich daher genau nach der beim Magneteisen von Scalotta bereits ausführlich beschriebenen Methode. Ebenso habe ich das Eisenoxydul durch Titrirung einer unter Kohlensäure hergestellten salzsauren Lösung des Erzes mit Chamäleon ermittelt. Das mit Ammoniak gefällte reine Eisenoxydhydrat zeigte die normale braune Farbe, Titansäure war nicht zu entdecken, dafür etwas Chromoxyd und Mangan. Ausserdem fanden sich kleine Mengen von Thonerde und Magnesia. Dazu kamen aber 0,59 % Kieselsäure, welche zum geringsten Theile bei der Auflösung des Magnetits ungelöst zurückblieb, grösstentheils erst in der Kalibisulfat-schmelze des weinsauren Filtratrückstandes unlöslich wurde. Das Verhältniss der gefundenen Thonerde, Magnesia und Kieselsäure (0,25 : 0,66 : 0,59) entspricht ungefähr der Zusammensetzung des Chlorits, so dass wir annehmen müssen, es sei derselbe in mikroskopischen Schüppchen im Magnetit noch enthalten, deren Beseitigung auch der Thoulet'schen Lösung getrotzt und die nun durch die Analyse von der Constitution des Magneteisens ausgeschieden werden.

	Gefunden:		Atomquotienten: Verh.:		Gerechnet:
$Fe_2O_3$	68,34 (zus. 102,46)	$\frac{III}{Fe}$	0,8542	170	$Fe_2O_3$ 68,19 (zus. 102,29)
$Cr_2O_3$	0,72	$\frac{III}{Cr}$	0,0094	2	$Cr_2O_3$ 0,77
$FeO$	30,71	$\frac{II}{Fe}$	0,4265	85	$FeO$ 30,68
$MnO$	0,38	$\frac{II}{Mn}$	0,0054	1	$MnO$ 0,36
	<u>100,15</u>				<u>100</u>

\*) Diese Zeitschr. 8, 327.

$$\begin{aligned} (\overset{\text{III}}{\text{Fe}}, \overset{\text{III}}{\text{Cr}}) : (\overset{\text{II}}{\text{Fe}}, \overset{\text{II}}{\text{Mn}}) &= 0,8636 : 0,4319 = 172 : 86; \\ \overset{\text{III}}{\text{R}}_2 : \overset{\text{II}}{\text{R}} &= 1 : 1. \end{aligned}$$

Daraus folgt die Formel:



Es ist somit das Magneteisen vom Fürtschlagl ein normales Eisenoxyd-  
oxydul  $\overset{\text{III}}{\text{R}}_2 \overset{\text{II}}{\text{R}}$  mit etwas Chrom und Mangan in isomorpher Mischung, wogegen  
Titan vollständig fehlt.

Um nunmehr, nachdem wir Einsicht in das vorliegende Magneteisen  
gewonnen, auch zur Erforschung der Natur seiner Einschlüsse zurückzu-  
kehren, suchte ich vorerst nach krystallographischen Aufschlüssen. Das  
bereits bei der Reinigung des Magneteisens erhaltene zerbrochene Material  
eignete sich wohl zur chemischen Analyse, genügte aber für diesen Zweck  
nicht. Es war vielmehr nöthig, die eingewachsenen Täfelchen in ihrer ur-  
sprünglichen, unversehrten Gestalt zu isoliren, was mir auch nach obigen  
Erfahrungen über die Löslichkeitsverhältnisse durch Auflösung ganzer Mag-  
netitkrystalle in Salzsäure gelungen ist. Unter dem Mikroskop konnten dann  
die regelmässig sechseckigen Umrisse der Blättchen gemessen und die  
Gegenwart von gleichseitig-dreieckigen Aetzfiguren beobachtet werden,  
welche die rhomboëdrische Krystallstructur andeuten. Bestimmte Seiten-  
flächen waren an den nach (0001)OR tafeligen Kryställchen nicht erkennbar,  
indem ihre Ränder stets gerundet und undeutlich entwickelt sind, zudem  
auch die geringe Grösse der Tafeln eine genauere Untersuchung verhindert.

Unter allen Umständen konnte aber zur sicheren Entscheidung über  
die Zugehörigkeit der fraglichen Kryställchen nur eine quantitative che-  
mische Analyse führen, zu welcher der bei der Reinigung des Magneteisens  
hinterbliebene schwach magnetische Rückstand, von dem mit kochender  
Salzsäure alles Magneteisen ausgezogen wurde, eben noch ausreichte. Zu-  
erst bestimmte ich in einer, unter einem Kohlensäurestrom in Schwefel-  
säure gelösten Probe den Gehalt an Eisenoxydul maassanalytisch mit  
übermangansauerm Kali. Das Uebrige wurde mit saurem schwefelsauerm  
Kali aufgeschlossen. Die Lösung der Schmelze versetzte ich mit Weinsäure,  
Ammoniak und Schwefelammonium, den Niederschlag löste ich zur Reduc-  
tion und vollständigen Trennung von Eisen und Titan mit Salzsäure, worauf  
der farblosen Lösung abermals Ammoniak und Schwefelammonium zugesetzt  
und das Schwefeleisen wie gewöhnlich weiter behandelt wurde. Der Nie-  
derschlag des Eisenoxydhydrats erschien wieder ganz rein durch seine  
dunkel rothbraune Farbe. Zum Aufschluss des geglühten Eindampfungsrück-  
standes der weinsäuren Lösung genügte der Zusatz von etwas Schwefel-

felsäure, da schwefelsaures Kali bereits vom ersten Aufschluss vorhanden war. In der klaren Lösung dieser Kalibisulfatschmelze entstand beim Kochen eine milchige Trübung von ausgeschiedener Titansäure, welche sich jedenfalls an der Zusammensetzung des Erzes theilnimmt, zumal etwa eingewachsener Rutil nach Auflösung der Probe in Schwefelsäure zurückgeblieben und der Beobachtung nicht entgangen wäre, überhaupt ein anderes Mineral nicht zugegen war. Im Filtrat des Titansäure-Niederschlages fand ich mit phosphorsaurem Natron auch Magnesia, welche in Anbetracht der Reinheit der angewendeten Probe von Chlorit unzweifelhaft dem Erze angehört.

Gefunden:		Atomquotienten: Verh.:		Gerechnet:	
<i>TiO</i> <sub>2</sub>	44,50	<i>Ti</i>	0,5427	7	<i>TiO</i> <sub>2</sub> 44,63
<i>FeO</i>	33,72	$\overset{\text{II}}{\text{Fe}}$	0,4683	6	<i>FeO</i> 33,60
<i>MgO</i>	3,03	<i>Mg</i>	0,0758	4	<i>MgO</i> 3,44
<i>Fe</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>3</sub>	19,55 (zus. 57,02)	$\overset{\text{III}}{\text{Fe}}$	0,2444	3	<i>Fe</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>3</sub> 18,66 (zus. 55,99)
	100,80				100

$$Ti : (\overset{\text{II}}{\text{Fe}}, Mg) = 0,5427 : 0,5444 = 7 : 7;$$

$$Ti : \overset{\text{III}}{\text{Fe}} = 4 : 4, \quad Ti : Mg = 4 : 4;$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 6 Ti Fe O_3 \\ 4 Ti Mg O_3 \\ \frac{2}{3} Fe_2 O_3 \end{array} \right\}.$$

Somit sind die mit dem Magnetit vom Fürtschlagl verwachsenen Täfelchen ein normales Titan Eisen, bestehend aus den drei isomorphen Verbindungen titansaures Eisenoxydul, titansaure Magnesia und Eisenoxyd. Mit diesem Resultat im Einklang befinden sich nun auch die Beobachtungen über die Form und dunkle Strichfarbe der Kryställchen.

Augenscheinlich vollkommen ähnliche Blättchen erscheinen nicht selten im Muttergestein der Magnetite vom Fürtschlagl, im Chloritschiefer. Zum Nachweise ihrer Identität mit den eben beschriebenen isolirte ich dieselben auf folgende Weise. Das feine Gesteinspulver wurde mit Wasser geschlämmt, um einen mit dem Erz angereicherten Rückstand zu erhalten, der durch Thoulet'sche Lösung besser vom Chlorit befreit wurde; doch gelang in Folge der innigen Verwachsung desselben mit dem Titan Eisen die vollständige Trennung erst auf chemischem Wege durch Zersetzung des Chlorits in kochender Salzsäure und Lösung der abgeschiedenen Kieselsäure in Natronlauge. Die so gereinigten glänzenden schwarzen Blättchen zeigten genau die Formen der im Magneteisen eingewachsenen, ebenso den schwarzen Strich und schwachen Magnetismus. Die Resultate der quantitativen chemischen Analyse mitzuthellen kann ich mir ersparen, da sie mit den zuletzt erwähnten vollkommen harmoniren, sodass die Gleichheit beider Titan Eisen über jeden Zweifel erhoben ist. Dieses gleichzeitige Auf-

treten von Ilmenit im Magnetit und Chloritschiefer ist deshalb von Bedeutung, weil es zu Gunsten einer ursprünglichen Verwachsung von Titan- und Magneteisen spricht gegen die Annahme einer secundären Entstehung des Ilmenits aus dem Magnetit, welche schon durch das Fehlen von Titan im Magneteisen unhaltbar wird.

Nach diesen Erfahrungen erübrigt noch die Frage nach der Art und Weise der Verknüpfung beider Mineralien. Betrachtet man die Orientirung der Kryställchen des Titaneisens auf den Oktaëderflächen des Magnetits, wie sie in der beigegebenen Figur zur Anschauung gebracht wurden, so ist neben gesetzlos verstreuten Strichen auch eine Regelmässigkeit in ihrer Anordnung nicht zu verkennen, welche sich durch den häufigen Parallelismus der Streifen mit den drei Seiten der Oktaëderflächen äussert. Bedenken wir, dass die Striche mit den Durchschnittstracen der basischen Ilmenittäfelchen auf den *O*-Flächen des Magneteisens zusammenfallen und berücksichtigen besonders den Verlauf dieser Schnittlinien, sobald die Titaneisenkryställchen an den Kanten des Oktaëders erscheinen, wie dies aus der Abbildung zu ersehen ist, so besteht die Gesetzmässigkeit der Verwachsung in dem Parallelismus der Endfläche (0001)*OR* von Ilmenit mit den (111)*O*-Flächen von Magnetit, in welcher Stellung sich die rhomboëdrischen Formen der regulären Symmetrie am besten anpassen. Es ist wohl natürlich, dass bei dieser Verbindungsweise auf jeder Oktaëderfläche lediglich die dazu geeigneten Täfelchen deutlich hervortreten, während sich die damit parallelen und überdies mit dem Magnetit in Farbe und Glanz übereinstimmenden Titaneisenblättchen der Wahrnehmung entziehen.

Die geschilderte Verwachsung von Ilmenit und Magnetit erinnert sofort lebhaft an eine schon bekannte ganz analoge Erscheinung. Es ist dies die bereits Eingangs erwähnte regelmässige Verwachsung von Eisenglanz mit Magnoferrit. Die Analogie liegt, abgesehen von der nahen Verwandtschaft der verwachsenen Mineralien, in der Gleichheit des Verwachsungsgesetzes, welche im Allgemeinen als erwiesen gelten muss, wenn auch die mangelhafte Randentwicklung und geringen Dimensionen der Ilmenitkrystalle es nicht ermöglicht haben, die gegenseitige Stellung der verwachsenen Krystalle in ihrer gemeinsamen Ebene so ins Einzelne zu verfolgen, als es an den grösseren und deutlicheren Eisenglanzkrystallen vom Vesuv G. vom Rath\*) und Scacchi\*\*) gelungen ist.

Vorliegende Beobachtungen liefern ein weiteres Beispiel von fremden Einschlüssen in opaken Erzen, welche selbst die bei pelluciden Mineralien so erfolgreiche mikroskopische Untersuchung nicht zu enthüllen vermag. Ich erinnere an die Verwachsung von Rutil mit Titaneisen\*\*\*) und Mag-

\*) Neues Jahrbuch für Mineralogie etc. 1876, 386 und 640.

\*\*) Ebenda 1876, 638.

\*\*\*) Diese Zeitschr. 6, 248.

netit\*). In den Augen des Analytikers müssen aber alle Einschlüsse der zu untersuchenden Substanz als Verunreinigungen erscheinen, deren Beseitigung geboten ist. Zu diesem Zwecke ist es vor Allem nothwendig, die Interpositionen blosszulegen. Dazu mag bei niedrigerem Volumgewicht derselben die Jodquecksilberkalium-Lösung verhelfen, manchmal kann der Magnet zweckdienlich sein; sicherer, durchgreifender und namentlich bei feiner Durchwachsung unentbehrlich bleibt die chemische Trennung, welche auf die Erprobung von Löslichkeitsdifferenzen der verbundenen Mineralien gerichtet ist und selbst im ungünstigsten Falle immerhin durch Berechnung der in Abzug zu bringenden Bestandtheile noch zum Ziele führen kann, was vorliegende und ältere Untersuchungen hinreichend bestätigen.

Welche Bedeutung aber solchen Einlagerungen bei der Bestimmung der Zusammensetzung eines Minerals beizumessen ist, ergibt sich aus ihrem Einfluss auf die Resultate der Analyse. So würden, um nur ein oder das andere Beispiel vorzuführen, Rutileinschlüsse einen Titansäure-Gehalt des bewirthenden Erzes zur Folge haben, oder doch mindestens dessen eigenen Titangehalt vergrößern und das normale Verhältniss zum Eisengehalt aufheben. Auch durch Unkenntniss der Verwachsung des Magneteisens vom Fürtschlagl mit Ilmenit ergäbe sich in demselben eine gewisse Menge von Titansäure, welche ihm keineswegs zukommt. Sollte der Ueberschuss an Eisenoxydul (32,54 gegen 31,03 %) in der Analyse des Zillerthaler Magneteisens von Rammelsberg\*\*) vielleicht auch auf diese Verwachsung zurückzuführen sein?

Als ich nämlich mit nun geschärfter Aufmerksamkeit die älteren Magnetit-Vorkommnisse vom Zillerthal, namentlich die allgemein verbreiteten und bekannten Oktaëder vom Greiner musterte, fand ich zu meiner grössten Ueberraschung auch bei diesen Stufen dieselbe Verwachsung mit Ilmenit, und ist es um so merkwürdiger, dass deren Entdeckung so lange den Blicken der Forschung entgangen.

So viel geht nun aus den mitgetheilten Untersuchungen hervor, dass die Beachtung mikrolithischer Verwachsungen niemals vernachlässigt werden darf, dass vielmehr mit der Grösse der Schwierigkeit ihrer Entdeckung in undurchsichtigen Mineralien auch die Sorgfalt der Prüfung zunehmen muss, weil sie die unerlässliche Vorbedingung ist für die richtige Erkenntniss der Mineralconstitution.

\*) Diese Zeitschr. 8, 326.

\*\*) Mineralchemie 1875, 2, 431