DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CIV.

I. Ueber die Zusammensetzung des Titaneisens,
sowie der rhomboëdrisch und oktaëdrisch krystal-
lisirten Eisenoxyde überhaupt;
von C. Rammelsberg.

Vor sechszig Jahren bewies Klaproth, dafs der von Gregor in einem magnetischen Eisensande von Menaccan in Cornwall angegebene Metallkalk von unbekannter Natur identisch sey mit der von ihm im Rutil entdeckten Titansäure. Seine Analyse des Menaccanits war die erste eines Titaneisens, welchem dann ein derbes von Aschaffenburg, so wie die losen Körner von Ohlapian in Siebenbürgen (Nigrin) und von der Iserwiese (Iserin), so wie der Sand von der finnischen Ostseeküste folgten.

Cordier analysirte eine grofse Zahl von vulkanischen Eisensandarten, die sich ebenfalls als titanhaltig erwiesen. Vauquelin, Berthier, H. Rose, besonders aber Mosander und von Kobell haben sich mit der Untersuchung des Titaneisens beschäftigt.

Was die Krystallform des Titaneisens betrifft, so fand zuerst Mohs, dafs das von Gastein, welches sich durch eine Spaltungsrichtung auszeichnet (daher axotomes Eisenerz) in Rhomboëdern von 86° krystallisirt, also die Form des Eisenglanzes besitzt. Dann zeigte G. Rose, dafs die von Kupffer gemessenen und als Ilmenit bezeichneten Krystalle vom Ilmengebirge gleichfalls die Form des Eisenglanzes besitzen und Titaneisen sind, dafs die krystallisirten Titaneisen von Tvedestrand und Krageröe in Norwegen hiermit übereinstimmen, so wie dafs das spitze Rhomboëder der kleinen Krystalle von Bourg d'Oisans, Crichtonit genannt, die Berzelius als Titaneisen erkannte, wohl

für das fünffach schärfere des Hauptrhomboëders gehalten werden könnte. Später sind dann noch andere rhomboëdrisch krystallisirte Titaneisen beschrieben worden.

Einige Mineralogen glauben indessen, dafs es auch Titaneisen von *regulärer* Form gebe. So bezeichnete Breithaupt als *Trappeisenerz* ¹⁾ ein in Oktaëdern und Würfeln krystallisirtes Titaneisen, allein er hat keine Analyse desselben mitgetheilt, und diejenigen Cordier's, welche er anführt, können nichts beweisen, da sie den vulkanischen Eisensand betreffen, welcher ein Gemenge von Titaneisen und Magneteisen ²⁾ seyn kann. Auch die Angaben Karsten's, dafs in manchem Magneteisen Titan enthalten sey, müssen nach meinen Erfahrungen als sehr zweifelhaft erscheinen.

Von den zahlreichen Analysen der Titaneisen haben die älteren jetzt kaum mehr als ein historisches Interesse, da die damaligen Methoden keine sichere Trennung des Eisenoxyds von der Titansäure verbürgen, und letztere, so wie sie Klaproth abschied, gewifs oft Alkali enthielt. Erst durch die Arbeiten H. Rose's über die Titansäure wurden richtige Analysen möglich. Dieser Chemiker untersuchte selbst den Iserin und das Titaneisen von Egersund ³⁾, und versuchte später, die in der Auflösung des letzteren enthaltenen Oxyde des Eisens ihrer Menge nach zu bestimmen ⁴⁾, indem er sich dazu des Schwefelwasserstoffs und des Natrium-Goldchlorids bediente.

Im Jahre 1829 erschien die wichtige Arbeit Mosander's über die Zusammensetzung einiger Titaneisen ⁵⁾. Durch eine neue Methode, nämlich durch Glühen in Wasserstoffgas, suchte derselbe die Oxyde des Eisens zu reduciren, aus dem Gewichtsverlust ihre relative Menge zu berechnen, und durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure die Ti-

1) Schweigg. Journ. 54, 156.

2) Dasselbe gilt von dem Magneteisensande aus Aetnalaven, der nach Sartorius v. Waltershausen 12,38 Proc. Titansäure enthält, und zum Theil oktaëdrisch krystallisirt ist.

3) Diese Ann. 3, 163.

4) Ebendas 15, 276.

5) *Vetensk. Akad. Handl.* 1829. Diese Ann. Bd. 19. S. 211.

tansäure von dem reducirten Eisen zu trennen. Seine Analysen betreffen den Ilmenit, das T. von Tvedestrand bei Arendal und das von Egersund. Mosander fand hierbei, daß in allen diesen T. *Talkerde* bis zu 2,3 Proc., oft Mangank, auch kleine Mengen Kalk, zuweilen Chromoxyd, ja selbst $3\frac{2}{3}$ Proc. *Zinnsäure* in einer Art magnetischen Titaneisens von Tvedestrand vorkommen. Mosander's Arbeit ist um so wichtiger, als dies letztere und der Ilmenit die ersten *krystallisirten* Titaneisen waren, welche überhaupt analysirt wurden.

Von nicht minderer Bedeutung sind die Arbeiten von Kobell's auf diesem Gebiete. Derselbe wandte Fuchs's Methode der Trennung der Monoxyde von den Sesquioxiden, nämlich den kohlensauren Kalk, auch hier an, indem er fand, daß dadurch aus der chlorwasserstoffsäuren Auflösung des Titaneisens neben dem Eisenoxyd auch die Titansäure gefällt wird; die Scheidung beider erreichte er sodann nach Reduktion des ersteren zu Oxydul durch dasselbe Reagens. Auf diese Art analysirte er das T. von Egersund, dasselbe, mit welchem schon H. Rose und Mosander gearbeitet hatten ¹⁾, später das von Gastein, welches er Kibdelophan nannte ²⁾, ferner das bereits von Klaproth untersuchte von Aschaffenburg ³⁾, sodann die Eisenrose aus der Schweiz, und das mit Rutil auf Bergkrystall vorkommende aus Graubünden, welches dem Eisenglanz vollkommen gleicht, und von Breithaupt haplotypes Eisenerz genannt wird ⁴⁾.

In neuerer Zeit haben Marignac, Plantamour, Delesse, Hunt und noch mehrere andere Titaneisen analysirt.

Durch alle diese Arbeiten ergab sich eine große Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Titaneisenarten; die Menge der Titansäure ging von 59 Proc. in dem T. von

1) Schweigg. Journ. 64, 59.

2) Ebendas. S. 245.

3) Journ. f. pr. Chem. 1, 87.

4) Ebendas. 14, 409.

Gastein bis auf 10 Proc. in dem schweizerischen T. herunter. Allein auch bei einer und derselben Varietät erhielten verschiedene Chemiker verschiedene Resultate, zwar oft nur um wenige Procente, in der Menge der Titansäure, oft aber bedeutend in derjenigen der beiden Oxyde des Eisens. So in dem T. von *Egersund*. Während 39,0 bis 43,7 Proc. Titansäure gefunden wurden, sind darin enthalten an:

	nach H. Rose.	Mosander.	von Kobell.
Eisenoxyd	42,70	23,2 — 29,1	28,6
Eisenoxydul	13,57	27,2 — 29,2	27,9

Im *Ilmenit* werden 45,4 — 46,9 Proc. Titansäure angegeben, wogegen

	nach Mosander.	Delesse.
Eisenoxyd	10,7 — 11,7	40,7
Eisenoxydul	35,3 — 37,8	14,1

Das erstere ist ein *derbes* T., das letztere aber *krystallisiert*, und daher wohl von reiner Beschaffenheit, kein Gemenge.

Indem wir die Frage, ob diese Differenzen in der Natur begründet oder nur eine Folge der analytischen Methoden sind, weiter unten discutiren wollen, berühren wir zunächst die Ansichten über die *Constitution* der Titaneisen. Deren sind zwei, eine von Mosander und eine von H. Rose aufgestellt.

Mosander, welcher die beiden Oxyde nicht direkt, sondern durch den Gewichtsverlust, den das Mineral in Wasserstoff erleidet, bestimmte, nahm an, daß der Sauerstoff der Titansäure das Doppelte von dem des Eisenoxyduls sey, daß also 1 At. Eisenoxydul gegen 1 At. Titansäure vorhanden, und daß das titansaure Eisenoxydul Fe Ti mit variablen Mengen Eisenoxyd die isomorphen Mischungen der Titaneisen bilde. Die Isomorphie beider sah er darin begründet, daß sie 2 At. Metall gegen 3 At. Sauerstoff enthalten, und die Isomorphie des Titaneisens mit dem Eisenglanz war dadurch erklärt.

Unstreitig hat Mosander die kleinen Mengen von *Manganoxydul* als isomorph mit dem Eisenoxydul betrach-

tet. Für die niemals fehlende *Talkerde* gilt aber dasselbe, weil sie auch dann zugegen ist, wenn keine Kieselsäure sich fand, welche in reinem Titaneisen überhaupt nicht vorkommt. Zinnsäure ist natürlich ein Vertreter von Titansäure, Chromoxyd von Eisenoxyd.

Unterwirft man Mosander's Analysen der Berechnung, so stellt sich allerdings das Sauerstoffverhältniß von R:Ti nicht immer = 1:2 heraus. Allein ihr Urheber hat selbst darauf hingewiesen, daß seine Methode keine genaue Bestimmung der beiden Eisenoxyde gestatte, da ein kleiner Fehler in der Sauerstoffbestimmung von erheblichem Einfluß auf die relative Menge jener sey. Auch glaubte er oft eine Beimengung freier Titansäure annehmen zu müssen.

Die Analysen von Kobells gaben eine direkte Trennung der Eisenoxyde, und erweiterten die Kenntniß von der Zusammensetzung der Titaneisen. Allein sie schienen durchaus nicht Mosanders Ansicht von der Constitution dieser Erze zu bestätigen, insofern die Abänderung von *Gastein*, welche nur $4\frac{1}{2}$ Proc. Eisenoxyd enthält, nach ihm ein Titanat ist, in welchem der Sauerstoff von Basis und Säure = 1:3, also $\text{Fe}^2 \text{Ti}^3$, während umgekehrt die an Eisenoxyd sehr reiche Eisenrose ein Titanat mit dem Sauerstoffverhältniß 1:5 enthalten würde. Das Gasteiner Titaneisen hätte aber vor allen Mosander's Annahme beweisen müssen. War nun diese, oder waren die Analysen in Zweifel zu ziehen?

H. Rose¹⁾ machte die Bemerkung, daß die von ihm, von Mosander, und von v. Kobell in dem Titaneisen von Egersund gefundenen relativen Mengen beider Oxyde des Eisens, obwohl so sehr verschieden, doch fast einer und derselben Menge Eisen entsprechen. Er kam dadurch auf die Vorstellung, daß im Titaneisen nicht Titansäure, sondern das niedere *Titanoxyd*, welches nach Fuchs's Versuchen offenbar Ti ist, ausschließlich mit *Eisenoxyd* in Verbindung sei, daß dadurch die Isomorphie mit dem Eisenglanz sich erkläre, daß aber beim Auflösen des Erzes 1 At.

1) Diese Ann. 62, 119.

Titanoxyd und 1 At. Eisenoxyd sich zu 2 At. Titansäure und 2 At. Eisenoxydul umsetzen, daher denn auch um so mehr an letzterem gefunden werde, je titanreicher das Erz sey, Nach H. Rose ist der Magnetismus kein Grund, Eisenoxydul als präexistirend anzunehmen, während die schwarze Farbe gegen ein titansaures Salz spreche. So wären also alle Titaneisen $= m \text{ Fe} + n \text{ Ti}$, wo m und $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ sind.

In der That fand v. Kobell, dafs eine Auflösung von Titanoxyd Eisenoxyd zu Oxydul reducirt ¹⁾).

Zu derselben Ansicht sah sich Scheerer geführt, als er bemerkte, dafs Titaneisen beim Erhitzen mit Schwefelsäure eine *blaue* Masse bilde, welche nach dem Auflösen in Wasser Titansäure und Eisenoxydul liefert ²⁾).

Diese Ansicht wurde von Berzelius bekämpft ³⁾), theils wegen des Magnetismus, der die Gegenwart von Eisenoxydul voraussetze, theils durch die Betrachtung, dafs, wie überhaupt, so auch hier, bei einem Zusammentreffen von Titan, Eisen und Sauerstoff, der Affinität nur dadurch vollkommen Genüge geleistet sey, wenn die stabilsten und elektrochemisch differentesten Verbindungen entstanden, d. h. Eisenoxydul und Titansäure.

Auch Hermann hat Einwürfe gegen H. Rose's Ansicht erhoben ⁴⁾), welche aber mit denen von Berzelius zusammenfallen.

Es ist klar, dafs diese Einwürfe von keinem grossen Gewicht sind, da die Reduktion von Titanoxyd *auf nassem Wege*, d. h. bei Gegenwart einer Säure, durch Eisenoxyd gar kein Hinderniß für die Verbindung beider Oxyde auf trockenem Wege ist, welchen Umstand ich schon früher hervorgehoben habe ⁵⁾).

Allein wenn H. Rose's Ansicht richtig ist, so muß in

1) A. a. O. S. 599.

2) A. a. O. 64, 489.

3) Dessen Jahresbericht 25, 368.

4) J. f. prakt. Chem. 43, 50.

5) IV. Suppl. zu meinem Handwörterb. S. 236.

jedem Titaneisen, wenigstens in jedem krystallisirten, durch die Analyse genau so viel Eisenoxydul gefunden werden, als durch die vorhandene Titansäure reducirt wird, d. h. 1 At. Eisenoxydul gegen 1 At. Titansäure, und nur, wenn mehr als 1 At. Titanoxyd gegen 1 At. Eisenoxyd vorhanden wäre,} könnte ein Theil von ersterem übrigbleiben. Dieser Fall müßte bei dem Titaneisen von Gastein stattfinden, welches nach v. Kobell gegen 2 At. Eisenoxydul, 3 At. Titansäure bei der Analyse gab, so daß es, nach H. Rose's Theorie, aus 2 At. Eisenoxyd und 3 At. Titanoxyd bestehen würde. Allein v. Kobell fand überdies $4\frac{1}{4}$ Proc. *Eisenoxyd*, und ich selbst habe noch mehr gefunden. Dies wäre ganz unmöglich, da das überschüssige Titanoxyd seine Gegenwart gar nicht zuläßt, und es fragt sich nun: ist dieses Titaneisen wirklich ein Beweis gegen H. Rose's Ansicht, oder ist seine Analyse unrichtig?

Die hier dargelegten Schwierigkeiten, welche der allgemeinen Annahme jener Ansicht entgegentreten, so wie überhaupt die Wichtigkeit des Titaneisens bei seiner grossen Verbreitung, bestimmten mich, eine Reihe von Analysen anzustellen, besonders mit krystallisirten Abänderungen, wodurch sich hoffen liefs, über die Constitution des Minerals Aufschluß zu gewinnen; und wenn auch H. Rose's Ansicht im Vergleich zu der von Mosander als naturgemäßer erschien, so war doch ein Umstand geeignet, die Präexistenz des Eisenoxyduls im Titaneisen glaublich zu finden: die constante Gegenwart der *Talkerde*, als einer mit jenem isomorphen Basis.

Eine neue Arbeit über die Titaneisen kann nur dann Werth haben, wenn sie eine genaue Bestimmung der Titansäure sowohl als der bei der Analyse sich findenden Oxyde des Eisens gewährt. Ich werde daher zuvörderst, mit Rücksicht auf die bisherigen Methoden, die von mir benutzten anführen.

Am leichtesten gelingt das Aufschliessen jedes Titaneisens durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali. Man kann aus der in der Kälte erfolgten vollständigen Auf-

lösung, nach Reduktion des Eisenoxyds durch etwas schwefligsaures Natron, durch Kochen die Titansäure fallen, und im Filtrat das Eisen etc. bestimmen. Ich habe diese Methode im Anfang auch häufig benutzt, sie aber später mit einer anderen vertauscht, welche zugleich eine Controle für den Sauerstoffgehalt des Erzes, richtiger gesagt, für einen bestimmten Theil desselben darbietet. Dies ist Mosander's Methode. Allein, obgleich der Gewichtsverlust bei der Reduktion im Wasserstoff bestimmt wurde, diente er nicht zu einer Berechnung von Eisenoxydul und Oxyd.

Das feine Pulver wurde in einem Platinschiffchen in einer langen Platinröhre ohne Löthung über einer Gaslampe, wie sie zu Elementaranalysen dient, so lange in einem Strom von Wasserstoffgas einer sehr starken Rothglühhitze ausgesetzt, bis längst kein Wasser mehr in einer angesetzten Glasröhre sich verdichtete. Dazu war bei einigen Grammen Material nie mehr als eine halbe Stunde nöthig. Die graue poröse Masse löste sich nach dem Wägen leicht los, und wurde mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, zuletzt gekocht. Dabei blieb ein schwarzer Rückstand, welcher bei Luftzutritt geglüht, (wobei er am Gewicht zunimmt) eine gelbe Titansäure giebt, die nach dem Wägen mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen wurde. Nach dem Auflösen im Wasser, und Zusatz von etwas schwefligsaurem Natron, wurde die Flüssigkeit einige Stunden im Kochen erhalten, von der gefällten Titansäure durch Filtriren befreit, abermals eben so lange gekocht, eine kleine Menge noch abgeschiedener Säure wiederum abfiltrirt, und hierauf in der gewöhnlichen Art weiter untersucht, um Eisen, Mangan und Talkerde zu bestimmen. Hierbei fand sich zuweilen noch etwas Titansäure, die trotz des Kochens aufgelöst geblieben war. — In der schwefelsauren Auflösung wurden Eisen, Mangan und Talkerde ebenfalls bestimmt. Das hier erhaltene Eisenoxyd habe ich öfter auf Titansäure geprüft, aber nur einmal eine kleine Menge gefunden, die wohl als Titanoxyd in der verdünnten Schwefelsäure sich aufgelöst hatte.

Zur Bestimmung von Eisenoxydul und Oxyd giebt es bekanntlich mehrere Methoden, wenngleich von sehr verschiedenem Werth.

H. Rose hat *Natriumgoldchlorid* für diesen Zweck vorgeschlagen, und mittelst desselben aus dem Titaneisen von Egersund 13,86 Proc. Eisenoxydul (nach der Correktion für das Atomgewicht des Eisens) erhalten. Wenn auch Mosander und v. Kobell mehr als doppelt so viel fanden, so stimmt doch die Menge des metallischen Eisens, aus beiden Oxyden berechnet, in allen diesen Versuchen sehr nahe überein. Dieser Umstand war es aber, welcher H. Rose auf die Vermuthung führte, daß die Mengen beider Oxyde von der Methode der Analyse herrühren.

Ich habe mich früher öfters dieser Methode bedient; als ich sie jedoch in neuerer Zeit, besonders bei meinen Untersuchungen über die Augite und Hornblenden, mit der volumetrischen Chamäleonprobe verglich, wobei alle übrigen Umstände gleich waren, erhielt ich durch das Goldsalz immer viel weniger Eisenoxydul. Dies führte zu einigen speciellen Versuchen.

0,1735 gfm. weicher Eisendraht, in einer Kohlensäure-Atmosphäre in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, gaben 0,162 Gold, welche nur 0,138587 Eisen entsprechen. Hier waren also in runder Zahl nur 80 Proc. des Eisens gefällt worden.

Reines krystallisirtes Magneteisen von Traversella, dessen Analyse weiterhin folgt, lieferte nur 8,23 Proc. Eisenoxydul, etwas mehr als ein Viertel des vorhandenen.

Ich habe nicht die Umstände untersucht, welche die unvollkommene Oxydation des Eisenoxyduls hier bewirken, jedoch Anstand genommen, das Goldsalz bei der Analyse der Titaneisen zu verwenden.

Die Scheidung beider Oxyde durch kohlensauren Baryt habe ich mehrfach durchgeführt. Diese Methode hat nur den Uebelstand, daß beim Filtriren sich etwas Eisenoxydul höher oxydirt, daher die Menge desselben leicht zu niedrig ausfällt. Gegen die volumetrischen Proben steht

sie durch den Zeitaufwand, den sie veranlaßt, sehr im Nachtheil.

Zwei dieser letzteren habe ich vorzugsweise angewandt, die Chamäleonprobe und die Jodprobe.

Die *Chamäleonprobe* geht sehr schnell von Statten. Die durch Kochen bei Luftausschluß erhaltene Auflösung des Titaneisens in Chlorwasserstoffsäure wird sammt abgeschiedener Titansäure in eine große Menge Wasser gegossen, und mit einer titrirten Auflösung von übermangansaurem Kali geprüft. Durch die große Verdünnung begegnet man der Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf den einfallenden Strahl der rothen Auflösung.

Die *Jodprobe* Bunsens, eine der werthvollsten analytischen Methoden der neueren Chemie, giebt noch genauere Resultate, erfordert indessen mehr Zeitaufwand. Die chlorwasserstoffsaurer Auflösung des Titaneisens wurde mit einer abgemessenen Menge einer genau titrirten Auflösung von chlor-saurem Kali versetzt, so daß sie mehr enthielt, als zur vollen Oxydation erforderlich war, und durch längeres Kochen das überschüssige Chlor in eine Auflösung von Jodkalium getrieben, worauf es mit Hülfe titrirter Auflösungen von unterschwefligsaurem Natron (welches der schwefligen Säure weit vorzuziehen ist) und von Jod volumetrisch bestimmt wurde.

Schon Fuchs hat gefunden¹⁾, daß ungeglühte Titansäure, mit Chlorwasserstoffsäure und Kupfer gekocht, zu einer rothen Flüssigkeit aufgelöst wird, welche mit Ammoniak einen dunkelrothen Niederschlag von Titanoxyd giebt. Ferner fand er, daß eine durch Kochen bereitete Auflösung von Titaneisen, wobei ein Theil Titansäure sich abscheidet, nachdem das Eisen vollständig oxydirt worden, durch Kochen mit Kupfer gleichfalls roth wird. Liefß er aber die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur mit Kupfer in Berührung, so entfärbte sie sich zuerst, indem das Eisenoxyd sich reducirte, und erst später fing sie vom Boden an, wo die abgeschiedene Titansäure lag, sich violett zu färben.

1) J. f. pr. Chem. 18, 495.

Ich habe diese Methode mit einigen Modifikationen gleichfalls angewendet. Die feingepulverte Substanz (Eisenoxyd, Magnet- oder Titaneisen) wurde in einem kleinen Kolben mit gewogenen Kupferstreifen und Chlorwasserstoffsäure behandelt, so daß jene bis fast zur Oberfläche der Säure reichten, der Kolben luftdicht verschlossen und öfter umgeschüttelt. In der Regel war nach einigen Tagen bei gewöhnlicher Temperatur alles aufgelöst; die Flüssigkeit war farblos, oder, bei Titaneisen, violet. Wenn letzteres reich an Titan ist, finden sich wohl einige Flocken Titansäure auf dem Boden. Die Auflösung erfolgt auf diese Art schneller, als man erwarten sollte. Der Gewichtsverlust des Kupfers zeigt $\frac{1}{4}$ vom Sauerstoff des Eisenoxyds und $\frac{1}{4}$ von dem der Titansäure an.

Die nachfolgenden Untersuchungen erstrecken sich auf rhomboëdrisch krystallisirte und derbe Titaneisen, auf den Eisenglanz, so wie auf regulär krystallisirte Magneteisen, den Martit aus Brasilien und die von Scacchi beschriebenen eigenthümlichen Eisenglanzoktaëder vom Vesuv, deren chemische Untersuchung jedoch ein durchaus unerwartetes Resultat geliefert hat.

T i t a n e i s e n

I. Vom Ingelsberg bei Hofgastein.

Diese Abänderung, von Mohs zuerst als axotomes Eisenerz, von v. Kobell als Kibdelophan bezeichnet, findet sich in Rhomboëdern von $86^{\circ} 0'$ krystallisirt, in dichtem Talk eingewachsen, und von krystallisiertem Magnesit-spath begleitet. An den von mir untersuchten Exemplaren, welche ich der Güte der Herren Hörnes und G. Rose verdanke, war kaum mehr als die Endfläche deutlich. Das spec. Gewicht, nach v. Kobell = 4,661, fand ich = 4,689. Es giebt ein schwarzes Pulver, und zeigt keine (nach von Kobell schwache) Wirkung auf die Magnetsnadel.

Ich habe bereits darauf aufmerksam gemacht, daß gerade dieses Titaneisen, welches bei der Analyse nur sehr

wenig Eisenoxyd gegeben hat, für die Frage nach der Constitution der Titaneisen sehr wichtig sey.

Die von v. Kobell erhaltenen Zahlen, das Mittel zweier nahe übereinstimmender Analysen, welche durch eine Correction nach dem jetzigen Atomgew. des Eisens sich sehr unbedeutend ändern würden, sind

		Sauerstoff.	
Titansäure	59,00		23,52
Eisenoxyd	4,25		1,27
Eisenoxydul	36,00	7,99	} 8,36
Manganoxydul	1,65	0,37	
	<u>100,90</u> ¹⁾		

Der gesammte Eisengehalt beträgt hiernach als Eisenoxyd 44,25 Proc.

Der Sauerstoff des Eisenoxyduls (Mn) und der Titansäure sind = 1 : 2,8.

v. Kobell hat dafür 1 : 3 genommen, und das Gasteiner Titaneisen als eine Verbindung von 2 At. Eisenoxydul und 3 At. Titansäure,

gemengt mit etwas Eisenoxyd betrachtet. v. Kobell konnte die Abweichung von dem Ilmenit, der nach Mosander FeTi enthält, bei der Isomorphie mit diesem und dem Eisenglanz nicht erklären.

Wird die Analyse im Sinne H. Rose's umgeformt, so wären die Bestandtheile:

		Sauerstoff.	
Titanoxyd	53,12		17,64
Eisenoxyd	44,25	13,27	} 13,84
Manganoxyd	1,83	0,57	
	<u>99,20</u>		

13,84 : 17,64 = 3 : 3,8, fast 3 : 4 = 9 : 12, so daß dies Titaneisen etwa $\text{Ti}^4 \text{Fe}^3$ seyn würde.

Meine Versuche ergeben folgende Resultate:

- 1) In Schwgg. Journ. ist die Summe = 100. Wo liegt der Druckfehler?

I. In Wasserstoffgas betrug der Verlust 10,92 Proc.

II. Die durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure bei Luftabschluß unter Abscheidung von Titansäure erhaltene Auflösung gab

mit Chamäleon	a) 37,42 Proc. Eisenoxydul
	b) 37,98 „ „
durch die Jodprobe	c) 39,46 „ „
	Mittel 38,30 „ „

III. Die Analyse selbst gab:

	a.	b.	c.	d.
Titansäure	53,33	53,22	53,28	52,28
Eisenoxyd	44,98		45,44	
Manganoxydul	4,37		4,23	
Talkerde	1,31		2,20	
	<u>103,99</u>		<u>105,15</u>	

Mittel von III.

von II. und III.

Sauerstoff.

Titansäure	53,03	53,03	21,15
Eisenoxyd	45,31	2,66	0,80
Eisenoxydul		38,30	8,50
Manganoxydul	4,30	4,30	0,97
Talkerde	1,65	1,65	0,66
	<u>104,19</u>	<u>99,94</u>	

Ich habe hiernach 6 Proc. weniger Titansäure als von Kobell gefunden.

Da der Sauerstoff des Eisenoxyduls (und der beiden anderen Basen) sich zu dem der Titansäure sehr nahe $\approx 1:2$ verhält, so ist das Titaneisen von Gastein fast reines *titansaures Eisenoxydul*, wenn man Mosander's Ansicht heilt,

Folgt man derjenigen H. Rose's, so ist es dagegen eine Verbindung von 1 At. Titanoxyd und 1 At. Eisenoxyd,

da die Analyse gegeben hat:

		Sauerstoff.	
Titanoxyd	47,74	15,86	
Eisenoxyd	45,21	13,56	} 14,99
Manganoxyd	4,73	1,43	
Talkerde	1,65		
	<u>99,33</u>		

Hierbei wäre aber die Talkerde, ein sehr constanter, wenn auch meist nur geringfügiger Bestandtheil des Titan- eisens, ausser Acht zu lassen.

Wenn das Erz in Wasserstoffgas nur den sämmtlichen Sauerstoff beider Oxyde des Eisens verlöre, so müßte der Verlust = 9,30 Proc. seyn. Wenn es von dem Sauerstoff des Eisenoxyds nur den Theil verliert, der nicht zur Ver- wandlung des Titanoxyds in Säure dient, so müßte der Verlust = 9,71 Proc. seyn. Da er nach I. 10,92 Proc. be- trägt, so ist zu schliessen entweder: dafs etwas Titansäure zu Oxyd reducirt, oder dafs etwas Titanoxyd unverändert geblieben sey.

Meine Analysen beweisen, dafs das T. von Gastein je- denfalls eine sehr einfache Zusammensetzung hat, und dafs auf seine Constitution die Theorie Mosander's ebenso- wohl wie die von H. Rose Anwendung finden kann.

Das Titaneisen von St. Christophe bei Bourg-d'Oisans im Dauphiné, gewöhnlich *Crichtonit* genannt, hat ganz genau die Zusammensetzung des Gasteiner. Nach Marignac¹⁾ ist das spec. Gewicht = 4,727 und die Mischung:

		Sauerstoff.
Titansäure	52,27	20,84
Eisenoxyd	1,20	0,36
Eisenoxydul	46,53	10,33
	<u>100.</u>	

II. Von Layton's Farm, N. Amerika

Von dieser nicht näher bezeichneten Lokalität erhielt ich durch Hrn. Dr. Hörnes, Kustos des K. K. Mineralien-

1) *Ann. Chim. Phys.* III. Ser. XIV. 50.

kabinetts in Wien ein Titaneisen, in chemischer Hinsicht das interessanteste von allen.

Das untersuchte Exemplar zeigte einzelne Krystallflächen, war von muschligem Bruch, gab ein braunschwarzes Pulver, und war nicht magnetisch.

Sein spec. Gew. fand ich in zwei Versuchen = 4,313 und 4,293, also niedriger als irgend ein anderes Titaneisen.

Ebenso auffallend war der geringe Verlust, den es im Wasserstoffgas erlitt,

nämlich in $a = 4,91$ Proc.

in $b = 4,80$ "

Zwei Chamäleonproben gaben an

Eisenoxydul 27,70 Proc.

28,05 "

Und zwei Analysen:

	<i>a.</i>	<i>b.</i>	Mittel.
Titansäure	57,42	58,00	57,71
Eisenoxyd	30,32	29,37	29,80
Manganoxydul	0,90	0,90	0,90
Talkerde	12,92	14,50	13,71
	<u>101,46</u>	<u>102,77</u>	<u>102,12</u>

Nun sind 29,8 Proc. Eisenoxyd = 26,82 Eisenoxydul, so dafs offenbar gar kein Eisenoxyd vorhanden ist. Demnach wird das Resultat:

		Sauerstoff.	
Titansäure	57,71		23,01
Eisenoxydul	26,82	5,95	} 11,63
Manganoxydul	0,90	0,20	
Talkerde	13,71	5,48	
	<u>99,14</u>		

Also ein Titaneisen mit 14 Proc. Talkerde, und dennoch, wenn man der gewöhnlichen Ansicht folgt, ganz einfach zusammengesetzt,

welche unter sich isomorph sind.

Dafs der Verlust bei der Reduktion nicht 5,95 Proc. erreicht, sondern um 1 Proc. darunter bleibt (obwohl ein.

mal der Versuch mit Hülfe eines stark ziehenden Windofens angestellt wurde), liegt wohl daran, daß in der Hitze eine nicht reducirbare Verbindung von Titansäure, Talkerde und etwas Eisenoxydul sich bildet. In der That war in dem Rückstand, den die reducirte Substanz beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure hinterliefs, außer der Titansäure, über 15 Proc. des gesammten Eisengehalts, 85 Proc. der gesammten Talkerde und sämmtliches Mangan enthalten.

Wenn man nun versucht, auf dieses Titaneisen die Theorie H. Rose's anzuwenden, so stößt man wegen der Talkerde auf eine Schwierigkeit, die sich nur mittelst zweier jedenfalls sehr gewagter Hypothesen würde beseitigen lassen. Entweder nämlich muß man annehmen, daß es ein *Magnesiumsesquioxyd* gebe, von der Zusammensetzung der Thonerde und des Eisenoxyds, so daß das Titaneisen eine Verbindung

wäre, eine Annahme, die jedenfalls sehr gewagt ist, und durch kein anderweitiges Faktum unterstützt wird. Oder man muß dieses Titaneisen als

betrachten, wodurch aber der größte Vorzug von H. Rose's Theorie, die einfache Begründung der Isomorphie von Titaneisen und Eisenoxyd, wieder verloren geht.

Die berechnete Zusammensetzung ist für:

$\text{Fe Ti} + \text{Mg Ti} = \text{Fe Ti} + \text{Mg Ti} = \text{Fe Ti} + 2\text{Mg Ti}$	
Titansäure 58,89 =	Titan 35,41
Eisenoxydul 26,42	Eisen 20,55
Talkerde 14,69	Magnesium 8,81
100.	Sauerstoff 35,23
	100.

während die Analyse

Titan	34,70
Eisen	21,57
Magnesium	8,23

gegeben hat.

Wenn bei der Reduktion in Wasserstoff nur Titansäure, Talkerde und metallisches Eisen zurüblieben, müßte der Verlust 5,87 Proc. betragen.

III. Vom Ilmengebirge bei Miask am Ural (Ilmenit).

Dieses Titaneisen ist dadurch wichtig geworden, daß G. Rose es als ein solches erkannte und an ihm die Isomorphie mit dem Eisenglanz nachwies¹⁾, nachdem Kupffer, der die chemische Natur des Minerals nicht kannte, es irrtümlich für zwei- und eingliedrig gehalten hatte. Der Endkantenwinkel des Hauptrhomboëders ist:

nach Kupffer	=	85°	56'
» G. Rose	=	86	0
» Brooke	=	85	36
» Kokscharow	=	86	0

Das specifische Gewicht ist:

4,766	}	nach G. Rose.
4,768		
4,808		
4,85 — 4,89	»	Schmid.
4,811	}	» meinen Wägungen.
4,833		
4,873		

Es ist schwach magnetisch. Das Pulver ist schwarz mit einer deutlichen Neigung in braun.

Dieses Titaneisen ist mit sehr verschiedenen Resultaten von Mosander, Delesse²⁾ und E. Schmid³⁾ analysirt worden.

1) Diese Annal. 9, 286.

2) *Thèse sur l'emploi de l'analyse chimique etc.* p. 46.

3) Diese Ann. 84, 498.

	1.		2.	3.
	Mosander.		Delesse.	Schmid.
	a.	b. ¹⁾		
Titansäure	46,92	48,01	45,4	31,61
Eisenoxyd	10,74	12,05	40,7	Fe 70,70
Eisenoxydul	37,86	36,39	14,1	Mn 0,90
Manganoxydul	2,73	2,46	—	103,01
Talkerde	1,14	0,61	—	
Kalkerde	—	0,25	0,5	
Chromoxyd	—	0,39	—	
Zinnsäure	—	—	0,5	
Bleioxyd	—	—	0,2	
	<u>99,39</u>	<u>100,16</u>	<u>101,4</u>	

Hiernach ist der Gehalt an

	1.	2.	3.
	a.	b.	
Eisenoxyd	52,91	52,48	56,36
			70,7

Ich habe Ilmenitkrystalle aus drei verschiedenen Sammlungen analysirt, jedoch so nahekommende Resultate erhalten, daß die Abweichungen obiger Analysen wohl in Versuchsfehlern beruhen. In der That habe ich selbst anfangs, ehe ich alle Vorsichtsmafsregeln bei der Analyse kannte, aus Ilmenit 37, sogar nur 30 Proc. Säure erhalten, allein der Rest war im Eisenoxyd enthalten, die Scheidung war unvollständig.

Der Verlust bei der Reduktion in Wasserstoffgas betrug:

11,50 und 11,91 Proc. in Mosanders,

11,73 » 12,15 » in meinen Versuchen,

Kalk, Chrom, Zinn und Blei fanden sich niemals vor.

Die erhaltenen Zahlen sind:

	Titansäure.	Eisenoxyd.	Manganoxydul.	Talkerde.
a)	43,43	54,25	2,72	0,42
b)	45,25	55,52		0,76
c)	46,61			
d)	49,39			

1) Nach Abzug von 2,8 Kieselsäure.

Eisenoxydul, durch die Chamäleonprobe

a) 35,55

b) 36,30

c) 37,72

Betreffs der Titansäure sind die beiden extremen Werthe nicht in Rechnung zu nehmen. Das Mittel der übrigen giebt:

		Sauerstoff	oder
Titansäure	45,93	18,31	45,93
Eisenoxyd	14,30	4,29	54,88
Eisenoxydul	36,52	8,11	} 8,95 2,72
Manganoxydul	2,72	0,61	
Talkerde	0,59	0,23	
	<u>100,06</u>		<u>104,12</u>

Hierdurch wird die Richtigkeit von Mosander's Analysen bestätigt. Der Gewichtsverlust in Wasserstoffgas sollte $= 4,29 + 8,11 = 12,4$ Proc. seyn, also nahe gleich dem gefundenen.

Als Ilmenit mit Chlorwasserstoffsäure und Kupfer behandelt wurde, ergaben sich als Aeq. des aufgelösten Metalls 6,18 Proc. Sauerstoff. Nun ist $\frac{18,31}{4} = 4,58 + \frac{4,29}{3} = 1,43 = 6,01$ Proc., also ganz nahe die gefundene Menge.

Gleichwie bei den beiden vorhergehenden Titaneisen ist auch hier der Sauerstoff des Eisenoxyduls (Mn, Mg) gleich der Hälfte von dem der Titansäure, und zugleich doppelt so groß als der des Eisenoxyds. Der Ilmenit ist folglich nach Mosander

oder nach H. Rose's Ansicht

In Mosander's Analysen ist der Sauerstoff

in $a = 1 : 3,0$

in $b = 1 : 2,4$

doch sind die Quantitäten beider Oxyde des Eisens nicht direkt bestimmt. (Vgl. das oben Angeführte).

IV. Von Egersund in Norwegen.

Ein derbes Titaneisen, von schwarzer Farbe und fast schwarzem Pulver. Nicht magnetisch (H. Rose fand es stark, Mosander nur hie und da magnetisch).

Das spec. Gewicht ist:

4,739	}	nach G. Rose
4,750		
4,751	»	Breithaupt
4,787	»	Mosander
4,744	}	» meinen Versuchen.
4,791		

Dieses Titaneisen hat, wie schon angeführt wurde, bei der Analyse sehr verschiedene Resultate geliefert:

	1. H. Rose.			2. ²⁾ Mosander.			3. v. Kobell.
	früher		später ¹⁾				
	a.	b.	c.	a.	b.	c.	
Titansäure	51,12			39,16	43,29	41,11	43,24
Eisenoxyd	57,57	58,13	43,22	29,25	23,61	25,95	28,66
Eisenoxydul			13,86	27,32	29,77	29,06	27,91
Manganoxydul				0,21	—	—	99,81
Talkerde				2,31	1,22	1,94	
Kalkerde				0,96	0,51	0,49	
Cer u. Yttererde				—	—	0,58	
Chromoxyd				0,12	0,34	—	
	<hr/> 108,69			<hr/> 99,33 98,74 99,13			

Poggendorff machte zuerst die Bemerkung, dafs in 1 und 2 die Eisenmengen nahe übereinstimmen. Es ist in der That das Eisenoxyd

in 1	a = 57,57
1	b = 58,13
1	c = 58,62
2	a = 59,60
2	b = 56,69
2	c = 58,25
3	= 59,67

1) Corrigirt nach dem Atomgew. des Eisens. Entsprechend 58,62 Eisenoxyd.

2) Nach Abzug der Kieselsäure.

Der Verlust des Erzes in Wasserstoff beträgt
nach Mosander in *a* 15,04 Proc.

„ *b* 13,69 „

„ *c* 14,57 „

nach meinen Versuchen 12,76 „

Meine Analysen haben ergeben:

Titansäure.	Eisenoxyd.	Eisenoxydul.	Talkerde.
51,04	52,92	39,00	0,35
51,55	53,31	39,87	0,46
		40,62	

Im Mittel:

		Sauerstoff.	
Titansäure	51,30	20,45	51,30
Eisenoxyd ¹⁾	8,87	2,66	53,12
Eisenoxydul	39,83	8,84	} 9,00
Talkerde	0,40	0,16	
	100,40		101,82

Der Sauerstoff von $\ddot{\text{Fe}} : \ddot{\text{Fe}} : \ddot{\text{Ti}}$ ist $= 1 : 3,4 : 7,7 = 0,8$
2,7 : 6. Das einfache Verhältniß 1 : 3 : 6 als das nächste
gibt

Im letzteren Falle würde es mit dem Ilmenit identisch
seyn.

Der Sauerstoff der Eisenoxyde ist $= 11,5$ Proc.; der
Verlust in Wasserstoff betrug 12,76 Proc. $\frac{20,45}{4} + \frac{2,66}{3} =$
6,00. Die direkte Probe mit Kupfer gab 6,54.

Bei einer Scheidung durch kohlelsauren Baryt erhielt
ich 37,91 Proc. Eisenoxydul, also 10 Proc. mehr als von
Kobell.

Eine durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure erhaltene
Auflösung gab mit Natriumgoldchlorid eine sehr langsame
Goldabscheidung, welche nach 14 Tagen einem Gehalt von
21,76 Proc. Eisenoxydul entsprach, d. h. kaum mehr als
der Hälfte des vorhandenen, aber doch fast anderthalb mal
so viel, als H. Rose gefunden hatte.

1) Spuren von Mangan.

Die derbe Beschaffenheit dieses Titaneisens macht es erklärlich, daß es nicht an allen Stellen gleich zusammengesetzt ist. Mosander's Analysen stimmen indessen mit den meinigen insofern überein, daß der Sauerstoff von Eisenoxydul und Titansäure = 1:2 ist. Im Uebrigen geben sie:

Dagegen ist das Resultat

Diese Uebereinstimmung, zugleich mit der aus meinen Versuchen berechneten Formel ist merkwürdig, findet aber nur statt, wenn in H. Rose's Analyse der Verlust (43,73 Proc.) als Titansäure genommen wird.

V. Von Krageröe in Norwegen.

Auch dies Titaneisen war derb, dem vorigen sehr ähnlich. Sein spec. Gewicht fand ich = 4,701.

In Wasserstoffgas verlor es 12,96 Proc.

Titansäure.	Eisenoxyd ¹⁾ .	Eisenoxydul ²⁾ .
47,23	55,45	39,16
46,60	56,00	40,48

Im Mittel

		Sauerstoff.	
Titansäure	46,92	18,71	46,92
Eisenoxyd	11,48	3,44	55,72
Eisenoxydul	39,82	8,84	} 9,33
Talkerde	1,22	0,49	
	<u>99,50</u>		<u>1,22</u>
			103,86

Der Sauerstoff der Eisenoxyde ist = 12,28 Proc. (gefunden 12,96).

1) Etwas Mangan enthaltend.

2) Chamäleonproben.

$\frac{18,71}{4} + \frac{3,44}{3} = 5,83$. Der Versuch mit metallischem Kupfer gab 5,97 Proc.

Da der Sauerstoff von $\ddot{\text{Fe}} : \ddot{\text{R}} : \ddot{\text{Ti}} = 1 : 2,7 : 5,5 = 1,1 : 3 : 6$, also offenbar $= 1 : 3 : 6$, so hat das Titaneisen von Krageröe dieselbe Zusammensetzung wie das von Egersund, nur kommen die Versuche hier der Formel noch näher.

VI. Von der Iserwiese (Iserin).

Alle bisherigen Untersucher haben an diesen schwarzen Körnern große Verschiedenheiten in Betreff des Magnetismus, des spec. Gew. und der Zusammensetzung beobachtet. Klaproth erhielt aus einigen, deren spec. Gew. $= 4,65$ war, etwa 30 Proc. Titansäure und 72 Proc. mit Ocl geglühten Eisenoxyds. H. Rose analysirte später zwei größere Körner, und fand in dem

	sehr magnetischen	schwach magnetischen
Titansäure	53,50	
Eisenoxyd	56,28	53,54
	<u>109,78</u>	

Er nahm das Eisen als Oxydul (50,65 und 48,18 Proc.), und setzte den Ueberschufs in der ersten Analyse (4,15 Proc.) auf Rechnung eines Kalkgehalts in der angewandten Weinsäure.

G. Rose und Breithaupt bestimmten später das spec. Gewicht, und fanden

ein schwach magnetisches Korn	$= 4,68$ G. R.
desgl.	$= 4,756$ Br.
desgl.	$= 4,933$ Br.
ein stark magnet K.	$= 4,76$ G. R.

Ich untersuchte

A. Acht kleinere Körner, deren spec. Gew. $= 4,752$ war.

B. Ein größeres Korn. Sp. G. $= 4,676$.

1) Diese Ann. 9, 291.

2) Schweigg. Journ. 54, 148.

	Eisenoxydul.	d. Wasserstoff.	Sauerstoff. d. Kupfer.
A. Chamäleon	29,20	14,38	6,69
Jodprobe	29,21		
"	27,87		
B. Chamäleon:	30,57	14,40	7,57
A.			Sauerstoff.
Titansäure	37,13 = 37,13		14,80
Eisenoxyd	60,84 1)	28,40	8,52
Eisenoxydul	29,20	6,48	} 8,35
Manganoxydul	3,01	3,01	
Talkerde	2,97	2,97	
	<u>103,95</u>	<u>100,71</u>	
B.			Sauerstoff
Titansäure	42,20 = 42,20		16,83
Eisenoxyd	57,33	23,36	7,01
Eisenoxydul		30,57	6,78
Manganoxydul	1,74	1,74	0,39
Talkerde	1,57	1,57	0,63
	<u>102,84</u>	<u>99,44</u>	

Sauerstoff, durch Reduktion

	in Wasserstoff		durch Kupfer	
	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.
A. 8,52 + 6,48 = 15,00	14,38	$\frac{14,8}{4} + \frac{8,52}{3} = 6,54$	6,69	
B. 7,01 + 6,78 = 13,79	14,40	$\frac{16,83}{4} + \frac{7,01}{3} = 6,55$	7,57	

Hiernach geben beide Analysen das Resultat, daß der Sauerstoff des Eisenoxyduls (Mn, Mg) halb so groß wie der der Titansäure und gleich dem des Eisenoxyds ist. Der untersuchte Iserin ist mithin entweder

oder

d. h. gleich zwei von Mosander untersuchten Proben von Egersund. Bemerkenswerth ist hier die in ansehnlicher Menge vorhandene Talkerde.

- 1) Das Eisenoxyd enthielt etwas Titansäure, deren Abscheidung versäumt wurde.

Aber es giebt auch Iserin von abweichender Zusammensetzung, d. h. solchen, in welchem Fe Ti nicht angenommen werden kann. Wir werden weiterhin auf ihn zurückkommen.

VII. Von Lichtfield, Connecticut (Washingtonit).

Von Herrn Shepard erhielt ich ein Stück dieses Titaneisens, und zwar Fragmente von glanzlosen Krystallen, sechsseitigen Tafeln, deren abwechselnde Ecken durch die Flächen des Hauptrhomboëders abgestumpft sind. Dana fand den Endkantenwinkel $\approx 86^\circ$. Sie sind mit Glimmer verwachsen, brüchig, geben ein schwarzes Pulver, und sind schwach magnetisch. Das spec. Gewicht ist nach Dana = 5,016. Ich fand es nur = 4,986.

Dieses Titaneisen (jedoch von Washington, nahe bei Lichtfield), ist von Kendall¹⁾ und von Marignac²⁾ untersucht worden.

	Kendall.		Marignac.	
		Sauerstoff.		Sauerstoff.
Titansäure	25,28	10,08	22,21	8,85
Eisenoxyd	51,84	15,55	59,07	17,72
*Eisenoxydul	22,86	5,07	18,72	4,15
	99,98		100.	
Gesamtmenge				
d. Eisenoxyds	77,24		79,87	

Meine Versuche ergaben:

Verlust in Wasserstoffgas	= 22,16
Sauerstoff durch Kupfer	= 9,24
Eisenoxydul (Chamäleon)	= 20,36
„ „ (Jodprobe)	= 22,39
Titansäure	= 23,24
	= 24,29

1) Dana Min. II. Edit. p. 527.

2) Ann. Chim. Phys. III. Sér. XIV. 50.

Oder vollständig

			Sauerstoff.	
Titansäure	23,72 = 23,72		9,46	
Eisenoxyd	78,59 = 53,71		16,11	
Eisenoxydul		22,39	4,97	} 5,23
Manganoxydul	0,25	0,25	0,06	
Talkerde	0,50	0,50	0,20	
	<u>103,06</u>	<u>100,57</u>		

Der Sauerstoff von $\text{R} : \text{Ti} : \text{Fe}$ ist $= 1 : 1,8 : 3,1 = 1 : 2 : 3$,
mithin

Der Verlust in Wasserstoffgas sollte 21,08 Proc., und der durch Kupfer angezeigte Sauerstoff nur 7,73 Proc. betragen haben.

Man sieht, daß Kendall und Marignac dieselbe Substanz unter Händen hatten. Des Ersteren Analyse giebt obiges Sauerstoffverhältniß ebenfalls $= 1 : 2 : 3$, die Marignac's $= 1 : 2,1 : 4,3$ oder fast $1 : 2 : 4$, wonach die Formel

aus ihr abzuleiten wäre. Dieses krystallisirte Titaneisen hat also eine sehr einfache Formel. Bei ihrer Berechnung erhält man:

1 Atom Titansäure	=	501,5	=	25,70
1 " Eisenoxyd	=	1000,0	=	51,24
1 " Eisenoxydul	=	450,0	=	23,06
		<u>1951,5</u>		<u>100.</u>

Berechneter Verlust in Wasserstoff = 20,49 Proc.

" Sauerstoffverlust d. Kupfer = 7,68 "

Ohne Zweifel gehört das Titaneisen von *Tvedestrand* bei Arendal, dessen Krystallform G. Rose beschrieben hat, hierher.

Das spec. Gewicht ist = 4,931 G. Rose,
des magnetischen = 4,745 }
des unmagnetischen = 4,488¹⁾ } Mosander.

1) Vielleicht soll es 4,848 heißen.

Die Analysen Mosander's ¹⁾ sind, nach Abzug der Kie-
selsäure und Talkerde (wahrscheinlich müfste, des beige-
mengten Granats wegen, auch etwas Eisen in Abzug kom-
men):

	a. Magnetische	b. Unmagnetische
	Krystalle.	
Zinnsäure	3,68	—
Titansäure	20,64	24,25
Chromoxyd	—	0,45
Eisenoxyd	55,86	60,16
Eisenoxydul	19,70	14,29
Talkerde	0,74	1,13
	<hr/> 100,62	<hr/> 100,28
Eisenoxyd im Ganzen	77,76	76,04

Die Unsicherheit einer Berechnung der relativen Menge
beider Eisenoxyde, wie sie hier stattgefunden hat, dürfte
gestatten, dieselbe unter der Voraussetzung zu controliren,
welche nach meiner Erfahrung allgemein gültig ist, nämlich
dafs der Sauerstoff von $\ddot{R} : \ddot{Ti} = 1 : 2$ ist. Man erhält dann:

	a. Sauerstoff.	b.	S.
Zinnsäure	3,68 0,78 } 9,01	—	—
Titansäure	20,64 8,23 }	24,25	9,65
Chromoxyd	—	0,45 0,13 }	16,38
Eisenoxyd	56,70 17,01 }	54,17 16,25 }	
Eisenoxydul	18,90 4,20 }	19,69 4,37 }	4,82
Talkerde	0,74 0,30 }	1,13 0,45 }	
	<hr/> 100,66	<hr/> 99,69	

Dann ist der Sauerstoff von

in $a = 1 : 2 : 3,8$ vielleicht $1 : 2 : 4$

„ $b = 1 : 2 : 3,4$ „ $1 : 2 : 3$,

entsprechend den beiden oben angeführten Formeln.

1) Von Kobell führt eine Analyse H. Rose's von dem Arendaler T.
an (J. f. pr. Chem. 14, 409), welche 48,95 Titansäure und 51,05 Eisen-
oxydul gegeben habe. H. Rose hat aber nie eine solche Analyse ge-

Uebrigens steht meine Correktion beider Analysen mit dem von Mosander gefundenen Verlust in Wasserstoff recht gut im Einklang. Derselbe ist nämlich

	Gefunden.	Berechnet.
$a =$	21,29 Proc.	21,21 Proc.
$b =$	21,03 "	20,62 "

Auch ein von Smith ¹⁾ untersuchtes, zu *Nikaria* mit Smirgel vorkommendes Titaneisen, aus welchem 23 Proc. Titansäure und 74 Eisenoxyd erhalten wurden, scheint hierher zu gehören. Doch ist die Analyse viel zu ungenau für eine Berechnung.

VIII. Von Eisenach am Thüringer Wald.

Ein derbes Titaneisen, sonst dem vorigem sehr ähnlich, nesterweise in dem Granitconglomerat (Rothliegenden) des nordwestlichen Theils vom Thüringer Walde vorkommend und von Herrn Prof. Senfft mir mitgetheilt. Es ist nicht magnetisch, giebt ein schwarzes Pulver, und hat ein spec. Gewicht = 5,060.

Zwei Jodproben gaben

Eisenoxydul	12,58 Proc.
	12,60 "

			Sauerstoff.
Titansäure	16,20 = 16,20		6,46
Eisenoxyd	83,91 69,91		20,97
Eisenoxydul		12,60 2,80	} 3,19
Manganoxydul	0,77 0,77	0,17	
Talkerde	0,55 0,55	0,22	
	<hr/> 101,43	<hr/> 100,03	

Der Sauerstoff von $\text{Fe} : \ddot{\text{Ti}} : \ddot{\text{Fe}}$ ist = 1 : 2 : 6,5, also wohl = 1 : 2 : 6. Demnach ist dieses Titaneisen

macht. Breithaupt citirt (Schweigg. Journ. 54, 154) ebenfalls zwei solche Analysen mit 48,46 — 48,95 Titansäure und 51,05 — 51,54 Eisenoxydul, die in diesen Ann. 9, 289 stehen sollen, und verwechselt also damit das T. von Egersund.

1) *Ann. d. Mines. IV. Sér. XVIII*, 305.

	Gefunden.	Berechnet.
Verlust in Wasserstoff	24,00	23,77
Sauerstoff durch Kupfer	9,10	8,60

Es scheinen diesem Titaneisen noch drei andere in der Zusammensetzung nahe zu stehen.

1) *Von Uddewalla* in Schweden. Derb, schwach magnetisch. Plantamour ¹⁾ fand 24,55 Proc. Sauerstoffverlust in Wasserstoffgas, und erhielt 15,56 Titansäure und 83,86 Eisenoxyd = 99,42 Proc.; wäre die Analyse genau, so hätte sie einen Ueberschuß geben müssen. Berechnet man die relative Menge der beiden Oxyde aus der Titansäure, so erhält man:

		Sauerstoff.	
Titansäure	15,56	6,20	2
Eisenoxyd	68,31	20,49	6
Eisenoxydul	14,00	3,10	1
	<u>97,87</u>		

Es scheint also dem T. von Eisenach ganz gleich zu seyn.

2) *T. vom Horrsjöberg in Wermland*; in kleinen schwach magnetischen Körnern, nach Igelström ²⁾ 15,76 Titanoxyd und 84,24 Eisenoxyd enthaltend. Dies giebt

		Sauerstoff.	
Titansäure	17,51 = 17,51	6,98	2
Eisenoxyd	84,24	20,03	6
Eisenoxydul	15,72	3,49	1
	<u>101,75</u>	<u>100,00</u>	

Mithin gleich dem vorigen.

3) *Titaneisen von Aschaffenburg*, derb, blättrig, meist polarisch magnetisch, schon von Klaproth, später von v. Kobell untersucht. Spec. Gew. = 4,74 Kl., 4,78 v. K. v. Kobell fand:

		Sauerstoff.	
Titansäure	14,16 ³⁾	5,64	
Eisenoxyd	75,00	22,50	
Eisenoxydul	10,04	2,23	} 2,41
Manganoxydul	0,80	0,18	
	<u>100.</u>		

1) Journ. f. pr. Chem. 24, 302.

2) Öfversigt 1854, No. 3. Journ. f. pr. Chem. 64,62

3) Aus dem Verlust.

Wäre die Titansäure direkt bestimmt worden, so liefse sich eine Correktion anbringen, da sicherlich etwas mehr Eisenoxydul vorhanden ist. Jedoch schon so sieht man, dafs der Sauerstoff von $\text{Fe}:\text{Ti}:\text{Fe}$ wohl $= 1:2:9$ ist, d. h. dafs die Formel

seyn wird.

IX. Von Snarum in Norwegen.

Ein derbes Titaneisen, Begleiter des von mir ¹⁾ beschriebenen *Völknerits* (Hydrotalkits), aus dem Serpentinlager von Snarum. Spec. Gew. = 4,943.

Verlust in Wasserstoffgas = 25,74 Proc.

Eisenoxydul durch Chamäleon = 7,53 — 8,35 — 8,70 Proc.

Im Uebrigen gab die Analyse:

			oder	Sauerstoff.
Titansäure	10,02 = 10,02		10,47	4,13
Eisenoxyd	86,64	77,17	80,63	24,19
Eisenoxydul		8,52	8,90	1,97
Talkerde	1,33	1,33	100.	
Thonerde	1,46	1,46		
	<u>99,45</u>	<u>98,50</u>		

Thonerde und ein Theil der Talkerde gehören beigemengtem Völknerit an.

Der Sauerstoff von $\text{Fe}:\text{Ti}:\text{Fe}$ ist $= 1:2,1:12,3$, d. h. $= 1:2:12$. Das T. von Snarum ist mithin

Der Sauerstoff der Eisenoxyde ist $= 26,16$, während 25,74 gefunden wurden. Ferner ist $\frac{4,13}{4} + \frac{24,19}{3} = 9,09$ Proc. Sauerstoff. Die Probe mit Kupfer hatte 9,30 Proc. ergeben.

X. Aus dem Binnenthal im Wallis.

Ich erhielt ein Stück dieses Titaneisens, dem etwas Quarz und Glimmer anhaften, vor dreizehn Jahren bei einem Auf-

1) Diese Ann. 97, 296.

enthalt in Viesch in Wallis. Es zeigt die Endfläche, gestreift parallel den Kanten mit dem Hauptrhomboëder, dessen Flächen theilweise wahrzunehmen sind. Auf jener ist es stark glänzend, gleich dem Eisenglanz, dem auch die ganze Masse ähnlich ist.

Das spec. Gewicht ist = 5,127 oder nach einer neueren Bestimmung = 5,150

Ich habe eine Analyse dieses Titaneisens, bei welcher auf die Oxyde des Eisens keine Rücksicht genommen war, bereits vor zehn Jahren mitgetheilt ¹⁾.

Der Gehalt vom Eisenoxydul fand sich = 8,60 Proc.; der Verlust in Wasserstoff betrug 27,0 Proc.

	früher.	später.	Mittel.	Sauerstoff.
Titansäure	9,53	8,82	9,18 = 9,18	3,66
Eisenoxyd	91,42	91,52	91,47	81,92
Eisenoxydul				8,60
	100,95	100,34	100,65	99,70

Hier ist der Sauerstoff von $\text{Fe} : \text{Ti} : \text{Fe} = 1 : 1,9 : 12,8$, also ebenfalls = 1 : 2 : 12, so dafs dieses Titaneisen dem von Snarum gleich zusammengesetzt ist. $\frac{3,66}{4} + \frac{24,57}{3} = 9,20$. Durch Kupfer fand ich 9,51 Proc. Sauerstoff. Derjenige der Eisenoxyde beträgt 26,48 Proc., während der Versuch 27,0 ergeben hat.

XI. Vom St. Gotthardt. Eisenrose.

Die bekannte Eisenrose unterscheidet sich vom Eisenglanz schon durch die schwarze Farbe ihres Pulvers. Das spec. Gewicht ist

nach Breithaupt = 5,005 — 5,009

nach meinen Wägungen früher = 5,209

an anderen Stücken später = 5,187

Eine Analyse v. Kobell's hatte gegeben

		Sauerstoff.
Titansäure	12,67	5,05
Eisenoxyd	82,49	24,75
Eisenoxydul	4,84	1,07
	100.	

1) III. Suppl. zu meinem Handwörterb. S. 122.

Die Gesamtmenge des Eisens als Oxyd beträgt 87,87 Proc.

Der Sauerstoff von $\text{Fe} : \text{Ti} : \text{Fe}$ ist nahe $= 1 : 5 : 25$. Betrachtet man mit v. Kobell die beim Auflösen sich abscheidende Titansäure als beigemengt, so giebt dies Titaneisen nur 9,66 Proc. derselben, neben 90,9 Eisenoxyd. Aber auch dann ist noch immer jenes Verhältniß $= 1 : 3$.

Ich habe schon vor längerer Zeit ein Exemplar der Eisenrose untersucht (a), welches ich von Hrn. Wisser in Zürich erhielt; und neuerlich ein anderes (b). Beide waren nicht magnetisch. In der ersten Analyse ist auf die Bestimmung beider Oxyde keine Rücksicht genommen.

Bei b betrug der Verlust in Wasserstoff 26,90 Proc.

Die Menge des Eisenoxyduls

durch Chamäleon 8,41

durch die Jodprobe 7,63.

	a.	b.		Sauerstoff.
Titansäure	8,10	9,10 = 9,10		3,63
Eisenoxyd	93,70	91,89	83,41	25,02
Eisenoxydul			7,63	1,69
Manganoxydul		0,44	0,44	0,10
Talkerde		Spur	Spur	
	<u>101,80</u>	<u>101,43</u>	<u>100,58</u>	1,79

Das Sauerstoffverhältniß ist hier $= 1 : 2,0 : 14$. Setzt man $1 : 2 : 12$ dafür, so ist die Eisenrose den beiden vorigen gleich.

XIII. Titaneisen oder Eisenglanz von Krageröe.

Bei der Isomorphie beider Mineralien kann es nicht befremden, den Titangehalt sich immer mehr vermindern zu sehen, so daß es ungewiß bleibt, ob eine derartige titanarme isomorphe Mischung zu dem einen oder anderen gerechnet werden muß.

Dieser Fall tritt bei dem bisher sogenannten *Eisenglanz* von Krageröe ein, bei welchem G. Rose das höchste spec. Gewicht, noch etwas höher, als bei dem von Elba fand.

Ein von Demselben mir übergebenes größeres Bruchstück zeigte zwei parallele sehr glänzende Flächen mit dreiseitiger Streifung, wahrscheinlich die Endflächen; von sonstigen nur schwache Andeutungen. Es war sehr schwach magnetisch. Das spec. Gewicht ist

5,230 nach G. Rose,

5,2406 nach meinen Wägungen,

also noch etwas größer, und doch kann das Mineral mit gleichem Recht ein Titaneisen heißen. Das Pulver ist braunschwarz.

Der Verlust im Wasserstoffgas war = 28,94 Proc., zum Beweise, daß es kein reines Eisenoxyd seyn kann.

Die Eisenprobe mit Chamäleon gab 3,26 Proc., die mit Jod 2,70 Proc.

Das Resultat der Analyse ist:

			Sauerstoff.
Titansäure	3,55 =	3,55	1,41
Eisenoxyd	97,25	93,63	28,09
Eisenoxydul		3,26	0,72
	<u>100,80</u>	<u>100,44</u>	

Das Sauerstoffverhältniß von Fe : Ti : Fe ist = 1 : 2 : 39, die Formel also

Gewiß hat der *Eisenglanz aus dem Tavetschthal* in Graubünden (haplotypes Eisenerz nach Breithaupt) eine ähnliche Zusammensetzung. Sein spec. Gewicht, nach Breithaupt = 4,91, wenn auch wohl zu niedrig bestimmt, deutet schon darauf hin, daß es kein reiner Eisenglanz ist, auch rechnete Jener es schon zu den Titaneisen. v. Kobell fand darin ¹⁾ 10 Proc. Titansäure, glaubt aber, daß davon der größere Theil dem Rutil angehöre, mit welchem das Mineral regelmäsig verwachsen ist, so daß er nur 3,57 Proc. als wirklichen Bestandtheil ansieht. Von Eisenoxydul fand er nur Spuren. Eine Prüfung mittelst der neueren viel empfindlicheren Methoden würde wohl auch hier bestä-

1) Journ. f. pr. Chem. 14, 407.

tigen, was ich bei allen angeführten Titaneisen constant gefunden habe, und was auch eine nothwendige Folge von H. Rose's Theorie ist; daß nämlich so viel Eisenoxydul gefunden werden muß, als zu Fe Ti gehört. Und dies würde genau so viel wie in dem Mineral von Krageröe, nämlich $3\frac{1}{4}$ Proc. seyn.

XIII. Eisenglanz von Elba.

Nach einer Bemerkung von H. Rose¹⁾ hat Berzelius schon vor langer Zeit in den meisten Eisenglanzen, z. B. in dem von Elba, mehrere Procente Titansäure gefunden. Diefs veranlaßte mich zu einer Prüfung dieses Eisenglanzes.

Buntangelaufene Krystalle, sehr schwach magnetisch, zeigten ein spec. Gewicht = 5,241. Ihr Pulver verlor im Wasserstoffstrom 30,1 Proc., und das reducirte Eisen hinterließ beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure einen geringen Rückstand, 0,37 Proc. des Erzes betragend, der vor dem Löthrohr die Reaktionen der Kieselsäure und der Titansäure gab.

Andere sehr scharfe, reine, starkglänzende Krystalle zeigten ein spec. Gew. = 5,283 (G. Rose fand es an ganzen Krystallen = 5,191 — 5,214; Breithaupt giebt 5,261 als höchste Zahl beim Eisenglanz). Sie wurden ebenfalls vom Magnet schwach angezogen; ihr Pulver verlor bei der Reduktion 30,0 Proc., und das reducirte Eisen hinterließ nur 0,3 Proc. eines weißen Pulvers, das vor dem Löthrohr sich wie Kieselsäure, ohne Anzeichen von Titan verhielt. Dagegen enthält dieser Eisenglanz 0,46 Proc. Talkerde.

Auch ein wenig *Eisenoxydul* fehlt dem Elbaer Eisenglanz nicht. Zwei Chamäleonproben ergaben 0,67 — 0,81 Proc. desselben.

XIV. Eisenglanz vom Vesuv.

Sehr schöne, dicktafelartige Krystalle, welche ich Herrn G. Rose verdanke, und an denen nichts fremdartiges zu entdecken war, von dunkelbraunem Pulver, besitzen *das*

1) Diese Ann. Bd. 1, S. 81.

höchste spec. Gewicht, welches am Eisenglanz vorkommt, nämlich 5,303.

Es befremdete mich, daß das Pulver bei der Reduction nicht so viel wie reines Eisenoxyd (30 Proc.), sondern nur 29,46 Proc. verlor. Das reducirte Eisen löste sich in verdünnten Säuren vollständig auf, gab aber bei der weiteren Analyse 0,74 Proc. Talkerde. Der geringere Sauerstoffgehalt beruht aber hier auf einem ansehnlichen Gehalt an *Eisenoxydul*, von welchem die Chamäleonprobe 3,11 Proc. anzeigte. Hiernach enthält dieser krystallisirte Eisenglanz

		Sauerstoff.	
Eisenoxyd	96,15	28,84	} 29,53
Eisenoxydul	3,11	0,69	
Talkerde	0,74		
	100.		

Die Differenz im Sauerstoffgehalt macht also nur 0,07 Proc. aus.

Sehr auffallend war es, daß das grobe Pulver dieses Eisenglanzes vom Magnet sehr lebhaft angezogen wird. Ich rieb daher den Rest der Krystalle sehr fein, und zog sie mittelst eines Magnetstabs unter Wasser aus. Der ausgezogene und getrocknete Antheil hatte die Farbe des Ganzen, *verlor aber in Wasserstoffgas nur 28,21 Proc.* Die geringe Menge der Substanz gestattete keine weiteren Versuche, indessen ist so viel klar, daß dieser Theil sehr reich an Eisenoxydul seyn muß. Denn eine Substanz, welche aus 71,8 Eisen und 28,2 Sauerstoff besteht, enthält 77 Proc. Eisenoxyd und 23 Proc. Eisenoxydul, d. h. sie besteht aus 2 At. Eisenoxydul und 3 At. Eisenoxyd.

Man kann den Eisenoxydulgehalt des Eisenglanzes in zweifacher Art erklären. Entweder enthält das Mineral Magneteisen beigemengt, aus welchem oder mit welchem gleichzeitig der reine Eisenglanz sich bildete. Oder Eisenoxyd ist isomorph mit Eisenoxydul, eine Ansicht, die mit demjenigen ganz in Einklang steht, was ich in meiner Abhandlung über Augit und Hornblende aus den Analysen die-

ser Mineralien geschlossen habe, nämlich die Isodimorphie der Monoxyde und Sesquioxyde.

Es wird dieser Gegenstand noch weiterhin bei den merkwürdigen Oktaëdern von Eisenglanz, die ebenfalls am Vesuv sich gebildet haben, zur Sprache kommen.

Titaneisen von abweichender Zusammensetzung.

Während alle krystallisirten und derben Titaneisen, die im Vorhergehenden behandelt sind, eine allgemeine Formel geben, entweder

kommen allerdings auch anders zusammengesetzte vor. Allein dieselben sind entweder derb oder doch nicht deutlich erkennbar krystallisirt, so dafs man nicht wissen kann, ob sie reine Verbindungen oder Gemenge sind.

I. Iserin. Unter mehreren Pfunden Iserinkörner konnte ich einige auslesen, welche in ihren abgerundeten Umrissen doch an die Oktaëderform erinnern, wobei der Gedanke an eine rhomboëdrische Combination mit der Endfläche näher liegt, als an reguläre Oktaëder.

Vier solcher Körner zeigten als grobes Pulver ein spec. Gew. = 4,400, also ein viel geringeres, als die beiden oben beschriebenen Abänderungen. Das Pulver wurde vom Magnet ziemlich stark angezogen.

In Wasserstoffgas war der Verlust = 10,54 Proc., also auch viel geringer als früher. Die Chamäleonprobe lieferte 26 Proc. Eisenoxydul. Diefs nebst den Resultaten der Analyse selbst giebt:

			Sauerstoff.
Titansäure	57,19 =	57,19	22,80
Eisenoxyd	44,57	15,67	4,70
Eisenoxydul		26,00	5,77
Talkerde	1,74	1,74	0,69
	<u>103,50</u>	<u>100,60</u>	} 6,46

Der Sauerstoff der Eisenoxyde ist nach der Analyse also = 10,47 (gefunden 10,54).

Hier ist also die Menge der Titansäure um 15, resp. 20 Proc. gröfser, als in den oben angeführten Analysen, um 3 Proc. gröfser, als sie H. Rose in einem sehr magnetischen Korn fand. Aber auch das Verhältnifs des Eisenoxyduls zur Titansäure ist hier ein ganz anderes. Es verhalten sich nämlich $6,46 : 4,70 : 22,80 = 4,1 : 3 : 14,5$, d. h. die Basen zusammen enthalten halb so viel Sauerstoff, als die Säure ($4,70 + 6,46 = 11,14$ ist $= \frac{22,32}{2}$). Dieser Iserin wäre also ein Titanat von Eisenoxydul und Eisenoxyd,

Natürlich läfst sich eine solche Formel nicht nach der Theorie H. Rose's umwandeln. Denn wenn man auch annehmen wollte, dafs eine solche aus 7 At. Eisen, 6 At. Titan und aus Sauerstoff bestehende Substanz von letzterem nicht 21 At. sondern nur $19\frac{1}{2}$ enthalte, d. h.

sey, so läfst sich doch eine solche Annahme durch die Analyse widerlegen.

Die Titensäure, als Titanoxyd vorausgesetzt, entsteht durch Aufnahme von $\frac{1}{4}$ ihres Sauerstoffs, indem sie so viel Eisenoxydul erzeugt, dafs dessen Sauerstoff doppelt so grofs als dieser Antheil ist. Nun sind $\frac{22,8}{4} = 5,7$ Sauerstoff; das entstandene Eisenoxydul enthält mithin 11,4, was 51,8 Proc. Eisenoxydul, entsprechend 57,5 Eisenoxyd ausmacht. Hier kann mithin von Fehlern der Analyse nicht entfernt die Rede seyn.

Wenn dieser Iserin ein Gemenge wäre, so könnte nur freie Titansäure beigemenget seyn, und zwar, wie eine leichte Rechnung lehrt, 28,19 Proc. Eine solche Annahme dürfte aber um so weniger wahrscheinlich seyn, als diefs Mineral offenbar krystallisirt, wenn auch nicht mehr deutlich erkennbar ist. Ich bin der Ansicht, dafs es eine titansaure Verbindung beider Oxyde des Eisens ist. Sollten sich Exemplare von der Form der übrigen Titaneisen finden, so sehe ich darin nur eine Bestätigung der bei Augit und Horn-

blende gefundenen Isomorphie der Salze von $\ddot{R}$ und $\ddot{R}$, dort der Silicate, hier der Titanate.

II. *Titaneisen aus dem Basalt von Unkel.* In einer kleinen vor 17 Jahren publicirten Notiz ¹⁾ habe ich gezeigt, daß dieses früher »schlackiges Magneteisen« genannte Mineral 11 Proc. Titansäure enthält. Bei der Analyse war die Methode der Scheidung mittelst kohlensauren Baryts angewandt; schon dieser Umstand machte eine Wiederholung wünschenswerth.

Das Mineral erscheint durchaus derb, von muschligem Bruch, und hat ein spec. Gew. = 4,905.

Der Reduktionsverlust in Wasserstoff betrug in

a 23,02 Proc.

b 22,42 "

An Eisenoxydul wurde gefunden:

durch Chamäleon 37,23 Proc.

37,20 "

durch Jod 36,30 "

	a.	b.	Mittel		Sauerstoff	
Titansäure	8,00	8,53	8,27	= 8,27		3,30
Eisenoxyd	93,68	92,63	93,16	51,81		15,54
Eisenoxydul				37,22	8,26	} 9,03
Manganoxydul	2,06	2,00	2,03	2,03	0,46	
Talkerde	0,71	0,84	0,78	0,78	0,31	
	104,45	104,00	104,24	100,11		

Die Sauerstoffmengen verhalten sich = 1 : 4,7 : 2,7. Setzt man dafür 1 : 4,5 : 2,75, so enthält die Substanz 2 $\ddot{Ti}$, 6 $\ddot{Fe}$, 11 $\ddot{Fe}$, möglicherweise als

zu denken. Bemerkenswerth ist jedenfalls der Ueberschuß an Eisenoxydul, im Vergleich zum Magneteisen.

Ganz dieselbe Verbindung hat Rhodius ²⁾ aus dem zersetzten Basalt des Virnebergs bei Rheinbreitbach untersucht, und daraus 9,63 Titansäure und 94,12 Eisenoxyd erhalten.

1) Diese Ann. 53, 129.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. 63, 218.

Leider ist das in der Auflösung vorhandene Eisenoxydul nicht bestimmt worden.

Ich habe schon früher darauf aufmerksam gemacht, daß man diese beiden Substanzen als *Magneteisen* betrachten könne, in welchem ein Theil des Eisenoxyds durch Titanoxyd ersetzt sey, d. h. als isomorphe Mischungen von

Man erhält dann:

		Unkel.			
		Sauerstoff			
Titanoxyd	7,45	2,47	}	20,48	2,8
Eisenoxyd	60,03	18,01			
Eisenoxydul	29,80	6,61	}	7,38	1
Manganoxydul	2,03	0,46			
Talkerde	0,78	0,31			
		100,09.			

		Rheinbreitbach.			
				Sauerstoff	
Titanoxyd	8,69	2,80	}	21,18	
Eisenoxyd	61,27	18,38			
Eisenoxydul	31,80			7,06	
		101,76			

während die Analyse 51,86 Eisenoxyd und 40,27 Oxydul hätte geben müssen.

Beide wären

III. *Titanhaltiger Eisensand.* Klaproth, Cordier u. A. haben zahlreiche Abänderungen jener mehr oder weniger feinen schwarzen magnetischen Körner untersucht, welche in vulkanischen Gegenden, am Ufer von Seen und Flüssen vorkommen. Da sie leicht aus verschiedenen Mineralien bestehen können (Magnet-, Titan-, Chromeisen etc.), so hat ihre Analyse ein untergeordnetes Interesse. Ich theile hier nur eine solche von dem feinen sehr magnetischen Eisensande mit, welchen ich am Ufer des *Müggelsee's* oberhalb Berlin gesammelt habe, wo er, besonders nach Nordwestwinden, dem weißen Quarzsand wie ein schwar-

zes Band aufliegt. Er läßt sich mittelst des Magnets unter Wasser von Quarzkörnern befreien, und bildet feine schwarze Körner, die unter dem Mikroskop sich theils in unbestimmten Umrissen, theils als deutliche an den Kanten abgerundete anscheinend reguläre Octaëder darstellen.

Das spec. Gew. = 5,075. Das Pulver ist schwarz.

Verlust in Wasserstoffgas	25,60	Proc.
Eisenoxydul durch Chamäleon	30,14	»
Eisenoxydul durch Jod	30,35	»
	Sauerstoff	
Titansäure	5,20 = 5,20	2,07
Eisenoxyd	94,97 61,36	18,41
Eisenoxydul	30,25	6,71
Manganoxydul	1,23 1,23	0,27
Talkerde	0,48 0,48	0,19
	101,88	98,52.

Der Sauerstoff der Eisenoxyde ist also = 25,12 (gef. 25,60).

Nimmt man die Titansäure als $\text{Fe} \ddot{\text{Ti}}$ an, so bleibt gerade Magneteisen übrig, so dafs das Ganze durch

bezeichnet wird, wenn es auch wohl nur ein Gemenge ist.

In regulären Formen krystallisirende Eisenoxyde.

Dafs es Titaneisen von regulärer Form (Octaëder, Würfel) gebe, wird zwar behauptet, ist jedoch niemals durch eine Analyse nachgewiesen; meine Bemühungen, solche Krystalle zu erlangen, sind bisher fruchtlos gewesen.

Magneteisen.

Das wichtigste regulär krystallisirte Erz dieser Art. Bekanntlich hat Berzelius dargethan ¹⁾, dafs es Oxydoxydul, $\text{Fe} \ddot{\text{Fe}}$, ist, obwohl die benutzten schwedischen Erze nicht so rein waren, dafs die Resultate ganz genau seyn

1) Schweigg. Journ. 15, 290.

konnten. Seine Berechnung gründete sich auf die Quantität Eisenoxyd, welche er aus dem Magneteisen nach vollständiger Oxydation desselben erhielt.

Als v. Kobell ¹⁾ später in sehr reinen Magneteisenkrystallen aus dem Zillerthal nach Fuchs's Methode beide Oxyde direkt bestimmte, bekam er sie in einem solchen Verhältniß, dafs das Oxyd nicht dreimal, sondern viermal so viel Sauerstoff als das Oxydul enthielt. Der Unterschied ist:

	Fe	Fe
3 At. Eisen	= 1050	= 72,41
4 » Sauerstoff	= 400	= 27,59
	<u>1450</u>	<u>100.</u>
1 At. Eisenoxyd	= 1000	= 68,97
1 » Eisenoxydul	= 450	= 31,03
	<u>1450</u>	<u>100.</u>

$$100 \text{ Fe Fe} = 103,45 \text{ Fe}$$

	Fe ³	Fe ⁴
11 At. Eisen	= 3850	= 71,96
15 » Sauerst.	= 1500	= 28,04
	<u>5350</u>	<u>100</u>
4 At. Eisenoxyd	= 4000	= 74,77
3 » Eisenoxydul	= 1350	= 25,23
	<u>5350</u>	<u>100.</u>

$$100 \text{ Fe}^3 \text{ Fe}^4 = 102,8 \text{ Fe}$$

v. Kobell erhielt nämlich 74,08 — 75,52 Proc. Oxyd, und später ²⁾ aus nicht ganz reinem Arendaler Magneteisen

		Sauerstoff		
Eisenoxydul	21,48	4,77	}	5,22 1
Manganoxydul	2,00	0,45		
Eisenoxyd	73,84			22,15 4,2

Indessen gab er mit Rücksicht auf die von Abich damals untersuchte Spinellgruppe zu, dafs die Formel Fe Fe

1) Ebend. 62, 195.

2) Ebend. 64, 429.

die richtigere sey. Da jedoch seine späteren Versuche ¹⁾ wieder 75 Proc. Eisenoxyd in den Tyroler Krystallen gaben, so nahm er wenigstens für diese seine frühere Formel an, und überließ es Anderen, darzuthun, ob etwas Eisenoxyd beigemengt sey.

Vermittelst metallischen Kupfers fand sodann Fuchs ²⁾, dafs 100 Th. Magneteisenstein = 102,83 Eisenoxyd sind, und dafs sie 68,46 Proc. desselben schon enthalten. Die Zahlen zeigen, dafs diese Methode nicht für genaue Versuche paßt, da die erste Zahl für $\text{Fe}^3 \text{Fe}^4$, die zweite für $\text{Fe} \ddot{\text{Fe}}$ spricht.

Ich habe mich mit der Untersuchung von Magneteisensteinen weniger in der Absicht beschäftigt, die Richtigkeit von Berzelius's Annahme zu beweisen, welche dessen nicht bedarf, obwohl es nicht überflüssig war, die neueren volumetrischen Methoden an diesem Mineral zu probiren, sondern hauptsächlich, um sie auf einen *Titangehalt* zu prüfen. Karsten ³⁾ will nämlich dieses Metall in octädrisch krystallisirtem Magneteisen aus dem Zillerthal und von Dannemora gefunden haben.

I. Vom Greiner im Zillerthal.

Schöne Octäeder, in Chloritschiefer eingewachsen. Ihr spec. Gewicht ist = 5,148.

Verlust in Wasserstoff: 25,71 — 26,63 Proc.

Eisen als Oxyd bestimmt: 101,33 = 70,93 Eisen

Eisenoxydul:

durch Chamäleon:

32,82 Proc.

durch Jod:

32,76 Proc.

32,54 "

Diese letzteren Proben gaben also etwas zu viel Eisenoxydul, wogegen die geringere Menge Eisen und Sauerstoff von fein eingesprengten Chloritblättchen herrührt, welche beim Auflösen des reducirten Eisens zurückblieben. *Titan-säure liefs sich nicht auffinden.*

1) Journ. f. pr. Chem. 1, 86.

2) Ebend. 17, 169.

3) Dessen Archiv Bd. 16, S. 17.

Als eine Probe mit Chlorwasserstoffsäure und metallischem Kupfer ohne Erwärmung behandelt wurde, entsprach das aufgelöste Kupfer 7,00 Proc. Sauerstoff, d. h. 70 Proc. Eisenoxyd.

II. Von Traversella.

Granatoöder. Spec. Gewicht = 5,106.

Verlust in Wasserstoff = 26,54 Proc.

Beim Auflösen des reducirten Eisens blieben 1,6 Proc. Rückstand, worin Kieselsäure, aber keine Titansäure enthalten war. Als das Eisen oxydirt und durch Ammoniak gefällt war, fanden sich noch 0,18 Proc. Talkerde. Die Menge des Eisens, als Oxyd bestimmt, war 101,77 Proc. = 71,24 Eisen.

Eisenoxydulbestimmung

durch Chamäleon.	durch Jod.
29,16 Proc.	27,18 Proc.
31,18 "	27,32 "
	27,61 "

III. Von Balmy im Alathal.

Gleichfalls Granatoöder. Spec. Gew. = 5,185.

Verlust in Wasserstoff = 27,14 Proc., nur um 0,45 Proc. von der Rechnung abweichend. Allein diese Krystalle waren auch sehr rein; das reducirte Eisen hinterliefs beim Auflösen nur eine unwägbare Spur.

Eisenoxydul

durch Chamäleon.	durch Jod.
30,24 Proc.	30,93 Proc.

Es ist dieß wohl diejenige unter allen Analysen, welche die Richtigkeit der Formel am genauesten beweist.

IV. Von der Stopfeskuppe bei Eisenach.

Senfft führt an ¹⁾, daß auf dem bekannten Basalt, der dort gangförmig in die Höhe gestiegen ist, schön krystallisirte Ueberzüge von *titanhaltigem Magneteisen* vorkommen.

1) Klassifikation und Beschreibung der Felsarten. Breslau 1857, S. 275.

Durch die Güte des genannten Beobachters erhielt ich ein Stück Basalt mit diesen Krystallen. Es sind Octaëder, mit vierflächiger auf die Flächen aufgesetzter Zuspitzung der Ecken durch das Leucitoïd $a : a : \frac{1}{3}a$. Ich fand den Winkel in den Combinationskanten $150\frac{3}{4}^{\circ}$ (ber. $150^{\circ} 30'$). Es war nicht möglich, diese Krystalle ganz rein abzusondern, theils von Basalttheilchen, theils von Brauneisenstein, der an der Gränze beider sich gebildet hat. Deshalb war ihr spec. Gewicht auch wohl nur $= 4,940$. Sie sind stark magnetisch.

Ein Theil, durch Abschlämmen möglichst gereinigt, verlor in Wasserstoffgas 24,92 Proc. und ein anderer Versuch gab 24,12 Proc.

Eisenoxydul durch Chamäleon: 26,90 Proc.

27,88 »

Wurde das reducirte Eisen mit verdünnter Säure aufgelöst, so blieb eine gewisse Menge Basalt zurück, welche bei der Analyse in Abrechnung kommen mußte. In diesem Rückstande fand sich in der That eine sehr geringe, höchstens 0,1 Proc. betragende Menge *Titansäure*, nur durch das Löthrohr nachweisbar. Bemerkenswerth ist aber der *Talkerde*gehalt dieses Magneteisens, der nicht vom Basalt her stammt.

Die Analyse gab:

			Sauerstoff.	
Eisenoxyd	100,86	= 69,88		20,96
Eisenoxydul		27,88		
Talkerde	1,20	1,20	6,19	} 6,67
Titansäure	0,10	0,10	0,48	
	<u>102,16</u>	<u>99,06.</u>		

Sauerstoff der Eisenoxyde $= 27,15$ Proc. Durch Behandlung mit Kupfer in der Kälte wurden 7,55 Proc. Sauerstoff ($\frac{20,96}{3} = 7,00$) angezeigt.

Das Erz ist also reines Magneteisen,

V. Magneteisen von Norberg in Westmanland.

Blättrige derbe Massen, in Talkschiefer eingewachsen. Ich erhielt dieses Erz als Titaneisen; es enthält aber keine Spur Titan.

Sein spec. Gewicht ist = 5,002 (durch anhängende Talkblättchen wohl etwas zu niedrig).

Gesammtmenge des Eisens als Oxyd: 102,96.

Oxydul, durch Chamäleon: 28,00.

Hiernach in 100:

		Sauerstoff.
Eisenoxyd	71,85	21,55
Eisenoxydul	28,00	6,21
	<hr/> 99,85.	

VI. Martit.

Haidinger beschrieb ¹⁾ zuerst die regulären Octaëder aus Brasilien, welche den rothen Strich des Eisenglanzes geben, und erklärte sie für eine Pseudomorphose von Magneteisen. Er beobachtete darin Zusammenhäufungen kleiner, dem Eisenglanz ähnlicher Krystalle. Breithaupt ²⁾ nannte sie *Martit* und fand ihr spec. Gew. = 4,81 — 4,83. Ferner beschrieb er *kaminoxenes Eisenerz*, Octaëder, in Combination mit Granatoëdern, von ähnlichen Eigenschaften, einem spec. Gew. = 5,02, in Sachsen und Thüringen vorkommend, jedoch nicht auf eine Pseudomorphose hindeutend. v. Kobbell ³⁾ fand den Martit wesentlich aus Eisenoxyd bestehend, aber die Frische der Krystalle und ihre Spaltbarkeit nach dem Octaëder ließen ihn eher an eine Dimorphie des Eisenoxys als an eine Pseudomorphose denken, wie eine solche bei dem Eisenbisulfuret bekannt ist. Zu Framont kommen lebhaft glänzende Octaëder in Thon, in Quarz und in Eisenglanz eingewachsen vor, welche nicht magnetisch, nach Berthier aber reines Eisenoxyd sind. Blum, welcher das

1) Diese Ann. Bd. 11, S. 188.

2) Schweigg. Journ. 54, 158.

3) Ebendas. 62, 196.

Vorkommen dieser Substanzen zusammengestellt hat ¹⁾, beobachtete an Stücken aus Brasilien, daß die im Innern des Gesteins liegenden Krystalle noch unverändertes Magnet-eisen, die der Verwitterungsrinde näher liegenden aber Martit sind.

Ich habe einige Versuche mit dem Martit aus Brasilien angestellt. Das spec. Gewicht ist, mit Sorgfalt bestimmt, = 5,155, erreicht also nicht das des Eisenglanzes. Er wird von einem Magnet in geringem Grade angezogen. In Wasserstoffgas reducirt, verlor er 29,59 Proc., aber das reducirte Eisen hinterließ beim Auflösen nur eine geringe Menge Kieselsäure. Dagegen fand sich Eisenoxydul, und zwar

durch Chamäleon.	durch Jod.
2,30 Proc.	1,96 Proc.
1,83 „	
1,84 „	

Es ist wohl bisjetzt noch nicht möglich, mit Sicherheit zu entscheiden, ob das Mineral eine Pseudomorphose sey oder nicht. Man kann den Eisenoxydulgehalt recht wohl als einen Beweis seiner Entstehung aus Magneteisen ansehen, und darin auch den Grund des niedrigen spec. Gewichts finden. Andererseits läßt sich nicht verkennen, daß manche Umstände, wie das Vorkommen, fest eingewachsen in anderen Mineralien, der Idee v. Kobell's günstig sind.

VII. Octaëdrisches Eisenerz vom Vesuv.

Schon Haidinger beschreibt bei Gelegenheit des Martits eine Krystallgruppe vom Vesuv aus Allan's Sammlung, Octaëder in rohen Umrissen, bestehend aus einer großen Menge tafelartiger rhomboëdrischer Combinationen von Eisenglanz, von denen einige parallel den Octaëderflächen liegen, und, über letztere hinausragend, auf denselben eine netzförmige Zeichnung hervorbringen.

Solche Octaëder müssen sich am Vesuv zu sehr verschiedenen Zeiten gebildet haben, am genauesten sind aber

1) Pseudomorphosen S. 32.

diejenigen, welche der Eruption vom J. 1855 ihre Entstehung verdanken, in der schönen Arbeit von Scacchi, Palmieri und Guarini untersucht und beschrieben worden ¹⁾. Jene Eruption zeichnete sich durch die große Menge von Eisenglanz aus, welcher seit den ersten Tagen derselben auf den Schlacken der kleinen Kegel gleichwie der fließenden Lava sich bildete. Viel interessanter aber sind *Octaëder*, welche durch Messungen als *regulär* sich ergaben und deren Kanten oft durch die Flächen des Granatoëders abgestumpft werden. Sie sind auf einigen der kleinen Kegel am schönsten vorgekommen. Gewöhnlich befinden sich auf den Octaëderflächen Zeichnungen von Dreiecken, hervorgebracht durch Linien, welche den Octaëderkanten parallel gehen. Diese Linien sind erhaben, setzen sich oft, über die Granatoëderflächen hinweg, über den ganzen Krystall fort, und lassen sich bei stärkerer Vergrößerung als die vorstehenden Ränder äußerst dünner parallel eingewachsener rhomboëdrischer Tafeln von Eisenglanz erkennen, welche parallel den Octaëderflächen liegen. Sie haben überdies, obwohl wegen ihrer Kleinheit nicht meßbar, ganz und gar die Form der kleinen Eisenglanzblättchen, welche neben und zwischen den Octaëdern vorkommen.

Im Innern bestehen die Octaëder aus einem Gewirr der Blättchen, zwischen denen oft kleine Hohlräume geblieben sind. Ihr Pulver ist sehr dunkel rothbraun, und zwar (und dies ist eine sehr wichtige Bemerkung) geben Octaëder mit wenigen erhabenen Linien ein *dunkleres* Pulver als die übrigen. Sie sind *stark magnetisch*.

Mit vollem Recht hat die Natur dieser Krystalle die Aufmerksamkeit der neapolitanischen Forscher in hohem Grade erregt. Sie werfen die Frage auf, ob es nicht Verwachsungen von Eisenglanz und *Magneteisen* seyen, wofür

1) *Memoria sullo Incendio Vesuviano del mese di maggio 1855, fatta per incarico della R. Accad. delle Scienze dai Socii G. Guarini, L. Palmieri ed A. Scacchi. Napoli 1855.* Roth, der Vesuv. Berlin 1857, S. 313.

Form und Magnetismus sprechen. Indessen konnten sie durch Kaliumeisencyanid kein Eisenoxydul darin finden, ebensowenig wie Titansäure.

Schon früher hatte Scacchi ¹⁾ auf Laven von Lipari und vom Lago d'Agnano rauhe, innen zum Theil hohle Octaëder beobachtet.

Noch gröfsere als die vom Jahre 1855 hatten sich in dem Fosso di Cancherone, einer alten Ausbruchs-Bocca der Somma gefunden; sie sind jedoch weniger scharf ausgebildet, im Innern dicht, schwächer magnetisch, und im Pulver von einer dem Eisenglanz gleichen Farbe, daher sie Scacchi als regelmäfsige Verwachsungen von Eisenglanzhomboëdern gedeutet hat ²⁾.

Es fragt sich: Waren die Octaëder früher Magneteisen, welches später in Eisenglanz verwandelt wurde? wie Viele für den Martit annehmen. Scacchi erklärt sich gegen diese Annahme, weil die vulkanischen Sublimate *nur* aus Eisenglanz, nicht aus Magneteisen bestehen. Oder sind sie aus Eisenoxyd entstanden, welches in der hohen Temperatur zu Oxydoxydul wurde? Dann aber müßten sie, nach Scacchi, die rhomboëdrische Form im Aeufseren noch besitzen; dann müßten sie, wie wir hinzufügen dürfen, auch Eisenoxydul enthalten.

Endlich aber: Ist das Eisenoxyd dimorph? Scacchi neigt sich dieser Ansicht zu, überläßt es aber späteren Beobachtungen, den erforderlichen Beweis zu liefern.

Obgleich durch diese Beobachtungen und Versuche die jetzige chemische Natur der Octaëder als Eisenoxyd festzustehen schien, benutzte ich doch die Gelegenheit, sie einer quantitativen Analyse zu unterwerfen, auch wenn dadurch kein Aufschluß über ihren Ursprung als ächte Krystalle oder Pseudomorphosen zu gewinnen war. Aber schon die ersten Schritte bei dieser Untersuchung, die Bestimmung

1) *Memor. geol. sulla Campania. Napoli* 1849, p. 125. *Rendic. Accad. Sc. Nap.* 1850. IX. 108.

2) *Esame cristallogr. del ferro oligisto e del ferro ossidulato del Vesuvio. Napoli* 1842.

des spec. Gewichts und die Reduction im Wasserstoffgas, boten so überraschende Resultate, daß ich überzeugt war, diese vesuvischen Octaëder, obwohl mit Eisenglanz durchwachsen, müßten ganz etwas anderes als Eisenoxyd seyn, was denn durch die Analyse selbst in sehr eigenthümlicher Art zur Evidenz gelangte. Meine Versuche betreffen die beiden Arten von Octaëdern, welche oben erwähnt wurden.

Durch Hrn. Dr. Roth erhielt ich eine Parthie der kleinen scharf ausgebildeten octaëdrischen Krystalle, welche von dem Ausbruch des Jahres 1855 herkommen, und alle oben angeführten Eigenschaften besitzen. Nur sind sie mit einer weißen Salzmasse leicht überstäubt, welche ihre Zwischenräume zum Theil ausfüllt. Es ist dieß ein Gemenge löslicher Salze, welches durch Auskochen mit Wasser vollständig entfernt werden kann. Beim Abdampfen der Lösung bleibt eine Salzmasse, in welcher Gypsnadeln und Würfel zu unterscheiden sind. Die qualitative Prüfung zeigte, daß es Chlorüre und Sulfate insbesondere von Kali, Natron und Kalk mit *sehr wenig* Talkerde sind.

Von diesen Salzen befreit, erschienen die Octaëder vollkommen glänzend, von Eisenglanzblättchen durchwachsen, welche auch zwischen ihnen vorkommen, und bei ihrer geringen Dicke mit rother Farbe durchsichtig sind.

Das spec. Gewicht der ganzen Masse war in zwei Versuchen = 4,654 und 4,659, d. h. *weit niedriger als Eisenglanz* (5,3) *und Magneteisen* (5,18). *Sie wird vom Magnet stark angezogen*, und giebt ein braunschwarzes Pulver.

In einem Strom von trockenem Wasserstoffgas reducirt, verliert dasselbe 25,56 Proc., also noch etwas weniger, als reines Magneteisen, viel weniger, als Eisenoxyd verliert. Die graue Masse hinterließ beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure einen geringen schwarzen Rückstand, in welchem das Löthrohr einen starken Gehalt an *Kupfer* nachwies, worin aber keine Titansäure enthalten war. Die Lösung des Eisens wurde durch Chlorwasserstoffsäure und chloresures Kali oxydirt, stark verdünnt, mit kohlensaurem Na-

tron neutralisirt und nach Zusatz von essigsaurem Natron zum Sieden erhitzt. Das farblose Filtrat enthielt *eine große Menge Talkerde*.

Die volumetrischen Proben wiesen *nur eine Spur Eisenoxydul* nach.

Das Resultat der Analyse war:

		Sauerstoff
Eisenoxyd	85,90	25,77
Talkerde	12,43	4,97
Unlös. Rückstand	1,22	
	<hr/> 99,55.	

Wie man sieht, entspricht der Reductionsverlust in Wasserstoffgas dem Sauerstoffgehalt des Eisenoxyds.

Für eine andere Analyse wurden Krystalle derselben Art benutzt, denen etwas von einer röthlichen erdigen Masse (durch saure Dämpfe zersetzte Lava) anhing. Nach vorgängigem Auskochen mit Essigsäure und Wasser wurde das Pulver mit dem Magnet unter Wasser ausgezogen, wobei sehr deutlich zu sehen war, daß bei dem erdigen Rückstande auch Eisenglanzblättchen zurückblieben, welche vom Magnet nicht angezogen wurden. Die Analyse des Ausgezogenen, welches durch die Jodprobe wiederum nur eine Spur (0,003 Proc.) Eisenoxydul erkennen liefs, gab:

		Sauerstoff
Eisenoxyd	82,52	24,75
Talkerde	15,68	6,27
Unlös. Rückstand	2,00	
	<hr/> 100,20	

Es folgt also hieraus, daß die Krystalle neben Eisenglanz eine magnetische talkerdereiche Verbindung enthalten.

Um jeden Argwohn, als gehöre die Talkerde jener Lavaunterlage der Krystalle an (obwohl sie an den zur ersten Analyse benutzten Krystallen nicht sichtbar war), zu beseitigen, bemerke ich, daß jene erdige Masse, welche der Magnet zurückliefs, und in welcher etwas Eisenglanz geblieben war, durch eine besondere Analyse als ein Silikat von Thon-

erde, Eisenoxyd, Kalk und nur $\frac{1}{2}$ Proc. Talkerde bestimmt wurde.

Dafs das Vorkommen dieser octaëdrischen Krystalle sich aber nicht auf den Ausbruch des Vesuv vom Jahre 1855 beschränkt, davon habe ich mich selbst überzeugt. Von Hrn. G. Rose erhielt ich aus dem K. Mineralienkabinet als »Eisenglanz vom Vesuv« ohne speciellere Angabe des Vorkommens ein Stück eines röthlichen Gesteins, in welchem schwärzlicher Augit eingeschlossen war, und welches mit feinkrystallisirtem Eisenglanz bedeckt war, der auch die Risse und Spalten der Masse bekleidete. Mit der Loupe konnte man neben den rhomboëdrischen Blättchen auch hier die Octaëder erkennen, und auf deren Fläche die hervortretenden Linien, ganz wie die beschriebenen Krystalle.

Für die mechanische Sonderung wurde das Ganze zerrieben, geschlemmt, und das Größere unter Wasser mit dem Magnet behandelt. Nach Abzug der unvermeidlich mitfolgenden Gesteinsmasse fand ich in dem magnetischen Pulver:

		Sauerstoff
Eisenoxyd	84,35	25,30
Talkerde	15,65	6,26
	<u>100.</u>	

Diefs ist fast genau die im Vorhergehenden gefundene Mischung.

Endlich erwähne ich eines dritten sogenannten octaëdrischen Eisenglanzes vom Vesuv, dessen Mittheilung ich Hrn. Dr. Ewald verdanke. Ein größerer Krystall, von octaëdrischem Umrifs, jedoch nicht glattflächig, sondern matt, an den Kanten zugerundet, an den Ecken mit rhomboëdrischen Eisenglanzblättchen besetzt. Er soll aus dem Fosso di Cancherone stammen. Das grobe Pulver wurde vom Magnet stark angezogen, und gab das spec. Gewicht = 5,235, mithin geringer als das des reinen vesuvischen Eisenglanzes, größer als das des Magneteisens.

Das feine braunschwarze Pulver verlor in Wasserstoffgas 28,78 Proc., d. h. 3 Proc. mehr als die kleinen glänzen-

den und scharfen Octaëder. Das reducirte Eisen löste sich in verdünnter Säure vollständig auf.

Allein diese Krystalle enthalten wesentlich Eisenoxydul.
Es wurden nämlich erhalten

durch die Chamäleonprobe	6,73 Proc.
durch die Jodprobe	5,61 "
im Mittel also	6,17 "

Die Menge des Eisens betrug als Oxyd

	99,06
	100,46
im Mittel	99,76 Proc.

Die Talkerde hingegen machte nur 0,82 Proc. aus.

Aus den Mitteln folgt daher:

			Sauerstoff
Eisenoxyd	92,91		27,87
Eisenoxydul	6,17	1,37	} 1,70
Talkerde	0,82	0,33	
	<u>99,90</u>		

Es ist durch diese Untersuchungen erwiesen, dafs die octaëdrischen Krystalle vom Vesuv nicht bloß aus Eisenoxyd bestehen, sondern eine Verbindung *sind* oder eine solche enthalten, in welcher bald Talkerde, bald Eisenoxydul als wesentliche Bestandtheile auftreten.

Wie oben angeführt, hat Scacchi sich gegen die Ansicht erklärt, dafs diese Octaëder Magneteisen seyen oder seyn könnten, worauf Form und Magnetismus hinführen, 1) weil kein Eisenoxydul zu finden war, und 2) weil unter den vulkanischen Sublimaten das Eisenoxydoxydul überhaupt fehle.

Was den ersten Einwurf betrifft, so wird er durch die vorstehenden Untersuchungen aufgeklärt. Die von Scacchi geprüften Krystalle waren wohl gleichen Ursprunges, wie die welche ich von Hrn. Dr. Roth erhielt. Sie enthalten in der That nur Spuren von Eisenoxydul, dagegen aber eine grofse Menge einer mit demselben isomorphen Basis; und die aus dem Fosso di Cancherone, in welchen letztere zurück-

tritt, enthalten dafür so viel Eisenoxydul, daß dasselbe auch bei der oberflächlichsten qualitativen Prüfung zu finden ist.

Der zweite Einwurf scheint mir aber noch weniger begründet, da es ja leicht seyn könnte, daß diese Octaëder selbst das erste Beispiel von der wirklichen Bildung von $\text{Fe} \ddot{\text{Fe}}$ oder von $\text{Mg} \ddot{\text{Fe}}$ am Vesuv wären. Allerdings hat man *bisher* noch kein gewöhnliches Magneteisen unter den vesuvischen Sublimationen gefunden. Allein man muß sich erinnern, daß die zu seiner Bildung, oder zu der Bildung von $\text{Mg} \ddot{\text{Fe}}$ nöthigen Bedingungen dort durchaus nicht fehlen. Die im August 1844 gesammelten Salzstalaktiten zerflossen theilweise an der Luft; aus der Flüssigkeit, wie auf den Stalaktiten selbst, bildeten sich viele Krystalle von *Eisenchlorür* ¹⁾. Die Salzkrusten von dem Ausbruch von 1855 enthielten *Chlormagnesium* ²⁾, und auch ich habe Chlor und Talkerde in den löslichen Salzen, welche die Octaëder begleiten, oben angegeben. Wo sich Eisenchlorid bildete, konnten sich auch die Chlorüre von Eisen und Magnesium bilden, welche gleichfalls flüchtig sind, und gleichfalls von Wasserdämpfen in der Hitze zersetzt werden.

Meine Untersuchungen lehren, daß das Eisenoxyd, mag es in reinen rhomboëdrischen Krystallen, oder, neben diesen, in Octaëdern auftreten, stets Eisenoxydul oder Talkerde oder beide enthält, und daß die Eigenschaft, vom Magnet angezogen zu werden, mit der Menge dieser Monoxyde zunimmt, und auch dann noch stark hervortritt, wenn fast kein Eisenoxydul, sondern nur Talkerde zugegen ist. Wäre es möglich, die octaëdrischen Krystalle frei von wirklichem Eisenglanz zu untersuchen, so würde leicht zu finden seyn, ob sie der Spinellgruppe $\text{R} \ddot{\text{R}}$ angehören. Meine Analysen der mit dem Magnet ausgezogenen Krystalle stimmen zwar sehr gut mit der Annahme überein, daß 3 At. der Verbindung $\text{Mg} \ddot{\text{Fe}}$ mit 1 At. Eisenoxyd gemengt sey, insofern ein solches Gemisch enthalten müßte:

1) Roth, der Vesuv S. 313.

2) Ebendas. S. 318.

1 At. Eisenoxyd	= 1000	= 21,55 (beigemengt)	} 84,21.
3 " "	= 3009	= 63,16	
3 " "	= 750	= 15,79	
<hr/>			100.

Allein ein strenger Beweis verlangt, daß die Verbindung $\text{Mg } \ddot{\text{Fe}}$ für sich nachgewiesen werde.

Wird auch in den Krystallen aus dem Fosso di Cancherone die Verbindung $\ddot{\text{R}} \ddot{\text{R}}$ vorausgesetzt, so würden nur 24 Proc. derselben, mit 76 Proc. freiem Eisenoxyd gemengt, darin vorhanden seyn.

Es können, meines Erachtens, zwei Ansichten in Betreff dieser Krystalle aufgestellt werden. Nach der einen ist die Octaëderform begründet durch die Verbindung $\ddot{\text{R}} \ddot{\text{Fe}}$, welche sich neben dem reinen Eisenoxyd aus den Dämpfen der Fumarolen gebildet, und sich, so weit sie aus $\ddot{\text{Fe}} \ddot{\text{Fe}}$ bestand, nachher durch Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs in der Hitze auf das Eisenoxydul, ganz oder theilweise in Eisenoxyd verwandelt hat, wodurch sich erklären würde, weshalb die älteren Octaëder aus dem Fosso di Cancherone äußerlich ihre Schärfe verloren haben, und so viel freies Eisenoxyd enthalten.

Allein ich theile diese Ansicht nicht. Auch wenn das Eisenoxyd in Rhomboëdern krystallisirt vorkommt, enthält es nach meinen Versuchen stets *Eisenoxydul* und Talkerde; auch die reinsten Krystalle sind davon nicht frei, ja die am meisten magnetischen Theile der vesuvischen Eisenglanzhomboëder müssen eine bedeutende Menge Eisenoxydul enthalten, wie ich oben (S. 531) gezeigt habe. Die Gegenwart beider Monoxyde und der durch sie bedingte Magnetismus ist schwerlich in einer Beimengung von $\ddot{\text{Fe}} \ddot{\text{Fe}}$ oder von $\text{Mg } \ddot{\text{Fe}}$ zu suchen, noch ist vorauszusetzen, daß das rhomboëdrische Eisenoxyd aus einer Umwandlung von ursprünglich gebildetem $\ddot{\text{Fe}} \ddot{\text{Fe}}$ hervorgegangen sey. Deshalb erkläre ich mich für die, schon von von Kobell und Scacchi vermuthete Dimorphie des Eisenoxyds, und für

seine Isomorphie mit den Monoxyden, und glaube, daß diese Isodimorphie überhaupt für die Monoxyde und Sesquioxyde angenommen werden müsse. Diefes war aber auch die Folgerung, zu welcher die Untersuchungen der Augite und Hornblenden, in welchen Eisenoxyd vorkommt, mich geführt hatten ¹⁾, und ich erblicke in dem regulär krystallisirten Eisenoxyd eine neue Stütze für diese Ansicht.

Man könnte glauben, daß auch in Titaneisen eine directe Isomorphie der Talkerde mit dem Eisenoxyd stattfindet. Wenn aber das krystallisirte T. von Layton als $\text{Mg}^2 (\ddot{\text{Fe}} + \ddot{\text{Ti}}^2)$ im Sinne H. Rose's gedacht wird, so findet dies zwar in den Resultaten an sich kein Hinderniß, allein dann mußte in der chlorwasserstoffsaurer Auflösung die Hälfte des Titans als Oxyd vorhanden seyn, und diese Hälfte hätte durch die Chamäleonprobe gefunden werden müssen. Letztere gab aber nur so viel Eisenoxydul, als dem gefundenen Eisengehalt entsprach.

Die Hauptresultate vorstehender Arbeit sind folgende:

- 1) Die große Mehrzahl der Titaneisen, darunter alle krystallisirte, giebt bei der Analyse gegen 1 At. Titansäure 1 At. Eisenoxydul (Manganoxydul, Talkerde).
- 2) In allen Titaneisen ist Talkerde ein wesentlicher Bestandtheil. In dem krystallisirten von Layton beträgt sie 14 Proc.
- 3) Nach der Theorie Mosanders sind die Titaneisen entweder titansaures Eisenoxydul, $\text{Fe} \ddot{\text{Ti}}$, mit isomorpher Beimischung von titansaurer Talkerde (Gastein, Layton), für sich oder mit Eisenoxyd, beide meist nach einfachen Verhältnissen.
- 4) Die Theorie H. Rose's, die Titaneisen bestehen aus den isomorphen Sesquioxyden des Eisens und Titans, würde die Annahme eines Magnesiumsesquioxyds nöthig machen.

¹⁾ Diese Ann. Bd 103, S. 310.

- 5) Ich gebe Mosander's Theorie bis auf Weiteres den Vorzug.
- 6) Unter dem Iserin finden sich Körner, aus Fe Ti und Fe Ti^3 bestehend ¹⁾.
- 7) Titaneisen in regulären Octaëdern ist nicht bekannt. Die derben Massen oder die zum Theil octaëdrischen Körner, welche Titan enthalten, scheinen Gemenge zu seyn.
- 8) Die krystallisirten Magneteisen enthalten kein Titan; sie bestehen aus 1 At. Oxydul und 1 At. Oxyd.
- 9) Nicht jeder Eisenglanz von Elba enthält Titan. Jeder aber, so wie auch der vom Vesuv, enthält Talkerde und Eisenoxydul.
- 10) Die bisher für Eisenglanz gehaltenen stark magnetischen Octaëder vom Vesuv, welche von rhomboëdrischem Eisenglanz begleitet sind, enthalten theils grofse Mengen Talkerde, theils Eisenoxydul. Sie bestehen entweder aus Magneteisen, welches sich später theilweise in Eisenoxyd verwandelt hat, so wie aus der isomorphen Verbindung Mg Fe , oder, was wahrscheinlicher ist, die beiden Monoxyde sind isomorph mit dem Eisenoxyd, welches selbst dimorph ist.

1) Ich bin mit weiteren Untersuchungen der Iserine beschäftigt.