

man aber dasselbe längere Zeit mit Wasser, so zersetzt es sich in freie Säure und ein krystallinisches schwarzbraunes Salz. Dieses verliert bis 140° nichts an Gewicht, beim Glühen 15,38 p.C. Sauerstoff und hinterlässt geglüht Silber und Jodsilber. Nach Behandlung mit Chlorwasserstoff und Wasserstoffgas giebt es 60,93 p.C. Silber. Daraus ergibt sich die Formel  $\text{Ag}_3\ddot{\text{J}}$ . Dasselbe Salz bildet sich, wenn eine wässerige Lösung des überjodsauren Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt wird.

Die Zusammensetzung der drei Silbersalze ist also

	$(\text{AgH}_2)\ddot{\text{J}}$			$(\text{Ag}_2\text{H})\ddot{\text{J}}$			$\text{Ag}_3\ddot{\text{J}}$	
	Ber.	Gef.		Ber.	Gef.		Ber.	Gef.
Silber .	34,08	34,16	73,55	48,88	49,05	77,39	61,03	61,06
Jod . .	40,04	—		28,72	—		23,90	—
Sauerstoff	20,20	—	26,45	16,29	—	22,61	15,07	15,00
Wasser .	5,68	6,08		6,11	6,58			

Wenn eine wässerige Lösung reinen überjodsauren Alkalis mit Silbersalz gefällt wird, so reagirt die überstehende Flüssigkeit in der Regel sauer, bisweilen aber auch neutral, es scheinen daher wirklich dreibasige überjodsaure Alkalien bisweilen vorzukommen, obwohl noch keins untersucht ist.

## XVI.

### Ueber die Zusammensetzung des Ilmenorutils.

Von

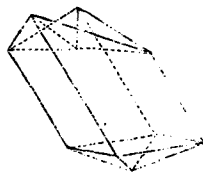
R. Hermann.

Die Gesteine des Ilmengebirges bestehen in der Nähe von Miasch hauptsächlich aus Granit und Miaschit. Letzteres Gestein wird häufig durchsetzt von secundären Granitgängen, die viele schöne und interessante Mineralien enthalten, namentlich: Topas, Phenakit, Beryll, Chiolith u. s. w.

Auf einem dieser Granitgänge fand mein verehrter Freund Herr Akademiker von Kokscharoff im Jahr 1856 kleine schwarze Krystalle von metallischem Ansehen, von denen er vermuthete, dass sie ein neues Mineral sein dürften. Herr

von Kokscharoff schickte mir daher eine kleine Probe dieser Krystalle zu näherer Untersuchung.

Dabei fand ich, dass die Krystalle tetragonale Oktaëder bilden mit den Winkeln der Krystalle des Rutils. Manche dieser Oktaëder waren sehr unregelmässig ausgebildet, indem sie in der Richtung einer der Nebenaxen stark verlängert waren, wodurch die Krystalle ein monoklinoëdrisches Ansehen erhielten. Andere Krystalle bestanden aus Zwillingen mit der Zwillingsebene einer Fläche von  $P\infty$ . Herr v. Kokscharoff hat einen solchen Zwilling abgebildet, wovon bestehende Copie.



Ilmenorutil.

Einige Versuche, die ich damals in Betreff der Zusammensetzung dieses Minerals anstellte, ergaben, dass es vorzugsweise aus Titansäure mit einer Beimengung von 10,7 p.C. Eisenoxyd bestand. Leider konnte ich damals wegen Mangel an hinreichendem Material keine ausführliche Analyse des Minerals anstellen, was ich um so mehr bedauerte, als das ungewöhnlich hohe spec. Gew. dieses Rutils eine Beimengung eines anderen, sehr schweren Körpers vermuthen liess.

Das spec. Gew. dieses Rutils betrug nämlich 4,92; von Kokscharoff fand dasselbe zu 5,074 und Romanowsky zu 5,133. Da das spec. Gew. des gemeinen Rutils zwischen den Zahlen 4,2 und 4,3 schwankt, so bezeichnete von Kokscharoff den schweren ilmenischen Rutil mit dem Namen Ilmenorutil, um damit anzudeuten, dass dieses Mineral in seinen Eigenschaften nicht vollständig mit dem gemeinen Rutil übereinstimmt.

Ich habe gegenwärtig den Ilmenorutil einer neuen Untersuchung unterworfen. Leider war aber die Menge dieses seltenen Minerals wieder nicht ausreichend, um den Oxydationsgrad des Eisens zu bestimmen und um die aufgefundenen tantalähnlichen Säuren quantitativ scheiden zu können. Doch dürften die erhaltenen Resultate ein hinreichend klares Bild der chemischen Constitution des Ilmenorutils geben. Die Analyse wurde wie folgt ausgeführt:

Durch Erhitzen verlor das Mineral 0,30 p.C. Wasser. Das

geglühte Mineral wurde wiederholt, bis zu seiner vollständigen Zersetzung mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen. Dabei blieb ein weisses Pulver ungelöst, welches aus einem Gemenge von Kieselsäure und tantalähnlichen Säuren bestand. Man schmolz dasselbe wieder mit saurem schwefelsauren Kali unter Zusatz von Fluornatrium. Dabei verflüchtigte sich 1,37 p.C. Kieselsäure. Ungelöst blieben jetzt 19,64 p.C. stark geglühte tantalähnliche Säuren.

Das spec. Gew. derselben betrug 6,1. Nach dem Schmelzen mit Kalihydrat lösten sie sich auf. Diese Lösung gab mit Gallusgerbsäure und Salzsäure, so wie mit Kaliumeisencyanür und Salzsäure Niederschläge, deren Farbe aus gelb und braun gemischt war. Beim Kochen des frisch gefällten Hydrats dieser tantalähnlichen Säure mit starker Salzsäure und Zinn entstand eine *braune* Lösung.

Aus diesen Versuchen folgt, dass die tantalähnlichen Säuren des Ilmenorutils aus einem Gemenge von Tantsäure und Ilmensäure bestanden und dass sie keine Niobsäure enthielten. Denn der Gehalt an Tantsäure folgt aus dem hohen spec. Gew. dieser Säuren und der Gehalt an Ilmensäure aus der rein *braunen* Farbe der Lösung, die sich beim Kochen des Hydrats mit Salzsäure und Zinn bildete. Hätte die Säure Niobsäure enthalten, so würde sich dabei der ungelöste Theil der Säure blau gefärbt haben, was nicht bemerkt wurde.

Durch die von der Kieselsäure und den tantalähnlichen Säuren abfiltrirte Flüssigkeit wurde Schwefelwasserstoff geleitet. Es entstand dabei ein geringer Niederschlag von Schwefelzinn, welcher nach dem Glühen 0,89 p.C. Zinnoxid hinterliess.

In der von dem Schwefelzinn abfiltrirten Flüssigkeit brachte Ammoniak einen starken von Schwefeleisen schwarz gefärbten Niederschlag hervor.

Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit gab jetzt weder mit oxalsaurem Ammoniak, noch mit phosphorsaurem Ammoniak die geringste Spur von Niederschlägen; der Ilmenorutil enthielt daher weder Kalk noch Magnesia.

Der Ammoniakniederschlag wurde noch nass vom Filter genommen, in möglichst wenig Salzsäure gelöst, die Lösung

stark mit Wasser verdünnt und mit überschüssigem unterschwefligsauren Natron gekocht. Dadurch wurde unterschwefligsaure Titansäure gefällt.

Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Ammoniak einen Niederschlag von Eisenoxyd, der geglüht ein Aequivalent von 10,18 p.C. Eisenoxydoxydul ( $\text{FeFe}$ ) hinterliess. In der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit brachte Schwefelammonium einen geringen weissen Niederschlag von Schwefelmangan hervor, der geglüht ein Aequivalent von 0,77 p.C. Manganoxydul hinterliess.

Das Eisenoxyd löste sich beim Erwärmen mit Salzsäure leicht auf. Die möglichst neutrale Lösung gab mit kleeaurem Ammoniak nicht den geringsten Niederschlag, wodurch die Abwesenheit der Oxyde der Cergruppe und der Yttererde nachgewiesen war.

Die unterschwefligsaure Titansäure wurde mit Schwefelsäure eingedampft und dadurch der Schwefel abgeschieden. Die filtrirte Lösung wurde durch Ammoniak gefällt und das Hydrat in möglichst wenig Salzsäure gelöst. Diese Lösung gab nach Zusatz von kleeaurem Ammoniak anfänglich einen Niederschlag, der sich aber nach Zusatz von noch mehr kleeaurem Ammoniak vollständig löste, wodurch die Abwesenheit von Thonerde erwiesen wurde. Die Lösung des klee-sauren Titansäure-Ammoniaks wurde in eine concentrirte Lösung von kohlen-saurem Ammoniak gegossen. Dabei schied sich nach längerem Stehen Titansäurehydrat als durchscheinender Niederschlag ab. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde gekocht. Dabei erhielt man noch eine geringe Menge gelöst gebliebener Titansäure. Dieselbe enthielt aber keine Spur Zirkonerde, denn nach dem Lösen derselben in Salzsäure und Verdunsten blieb ein gelbes Extract, das keine Spur von Krystallen von salzsaurer Zirkonerde bildete.

Die aus dem Ilmenorutil abgeschiedene Titansäure hatte ein spec. Gew. von 4,375. Sie gab mit Phosphorsalz vor dem Löthrohre in der inneren Flamme ein violettes Glas. Ihre Lösung in Salzsäure gab mit Kaliumeisencyanür einen braunen und mit Gallusgerbsäure einen ziegelrothen Niederschlag.

Als Resultat vorstehender Analyse des Ilmenorutils wurde also erhalten :

Titansäure . . . .	66,90
Tantalsäure { . . .	19,64
Ilmensäure }	
Zinnoxyd . . . .	0,89
Kieselsäure . . . .	1,37
Eisenoxyd { . . .	10,18
Eisenoxydul }	
Manganoxydul . . .	0,77
Glühverlust . . . .	0,30
	<hr/> 100,05

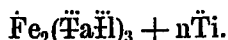
Es fragt sich jetzt: wie lässt sich vorstehende Mischung des Ilmenorutils mit seiner Rutilform vereinigen? Der grosse Gehalt unseres Minerals an Säuren der Tantalgruppe und an Eisenoxydul deutet auf eine Beimengung von 25 p.C. Tantalit. Eine so bedeutende Beimengung eines fremdartigen Körpers kann aber wegen der scharfen Ausbildung der Krystalle des Ilmenorutils und wegen seiner homogenen Beschaffenheit nicht als eine mechanische betrachtet werden. An eine isomorphe Vertretung von Titansäure durch Tantalsäure kann auch nicht gedacht werden, weil beide Säuren eine verschiedene stöchiometrische Constitution besitzen. Nur die Heteromerie giebt Antwort auf diese Frage. Die Grundlehre der Heteromerie aber ist: Körper von verschiedener stöchiometrischer Constitution können ganz gleiche Form haben. Besitzen nun die Moleküle solcher Körper von verschiedener stöchiometrischer Constitution und gleicher Form Adhäsion, so können sie ganz regelmässig ausgebildete Krystalle bilden, die aber den chemischen Charakter von Gemengen verschiedenartig zusammengesetzter Substanzen tragen werden.

Wir hätten also zu untersuchen: giebt es ein tantalähnliches Mineral von der Form des Rutils? In der That hat v. Nordenskjöld jun. (dies. Journ. 95, 119) ein solches Mineral nachgewiesen, dass er Tapiolit nannte.

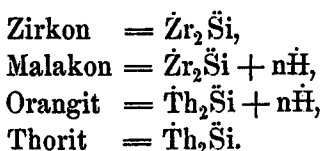
Die Krystalle dieses Minerals hatten genau die Form und die Winkel des Rutils. Als Bestandtheile wurden gefunden:

		Sauerstoff	Proportion
Tantalsäure . . .	83,06	15,67	4,477
Zinnsäure . . .	1,07	0,23	—
Eisenoxydul . . .	15,78	3,50	1
	<u>99,91</u>		

Die Sauerstoff - Proportion des Tapiolits ist also genau die, welche ich für den Tantalit annehme, nämlich = 1 : 4,50 und nicht = 1 : 4,00 oder 1 : 5,00, wie sie von anderen Chemikern gedeutet wird. Die Formel des Tapiolits ist also:  $\text{Fe}_2\text{Tä}_3$ . Da nun der Tapiolit die Form des Rutils hat, so kann er auch mit Rutil zusammenkrystallisiren und dadurch entstand der Ilmenorutil. Unser Mineral ist daher eine Heteromerie von Tapiolit und Rutil und erhält demnach die Formel:



Ausser Tapiolit giebt es auch noch andere Mineralien, deren Krystalle genau die Form des Rutils haben. Diese Mineralien sind:



Alle diese Mineralien würden daher ebenfalls mit Rutil zusammenkrystallisiren können. In der That ist auch bereits eine solche Heteromerie von Malakon und Rutil bekannt. Ein Mineral dieser Zusammensetzung ist nämlich der Oerstedtit, welcher sich in sehr scharfen und glänzenden Krystallen in der Nähe von Arendal findet:

Nach Forchhammer besteht der Oerstedtit aus:

Kieselsäure . . . .	19,71
Zirkonerde	} 68,96
Titansäure	
Kalk . . . . .	2,61
Magnesia . . . . .	2,05
Eisenoxyd . . . . .	1,13
Wasser . . . . .	5,54
	<hr/> 100,00

Die Formel des Oerstedtits wäre demnach:

