

Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen =
Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie

Band: 17 (1937)

Heft: 1

Artikel: Über das Auftreten von dreiwertigem Titan in Biotiten

Autor: Jakob, J.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-16663>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 02.02.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Über das Auftreten von dreiwertigem Titan in Biotiten

von *J. Jakob*, in Zürich

Das Element Titan kann bekanntlich in seinen chemischen Verbindungen valenzchemisch sowohl dreiwertig als auch vierwertig auftreten. Wenn relativ einfache Verbindungen des Titans vorliegen, kann durch die chemische Analyse sehr leicht festgestellt werden, in welcher Oxydationsstufe dieses Element vorliegt. Beispielsweise zeigen die analytischen Daten sehr bald, dass im Mineral Titanit das Titan nur vierwertig vorhanden sein kann. Wäre dasselbe dreiwertig, und wir würden das Titan als TiO_2 in der Analyse aufführen, so würde eine viel zu hohe Summe resultieren, es würde eine Summe von ungefähr 104 Gewichtsprozenten resultieren. Desgleichen würde eine Verbindung mit vierwertigem Titan, wenn wir in der Analyse das Titan als Ti_2O_3 einsetzen wollten, eine viel zu niedrige Summe ergeben.

Wesentlich schwieriger liegen die Verhältnisse, wenn dieses Element nur untergeordnet auftritt. Wenn das Titan, was in den aller-seltensten Fällen zutreffen dürfte, in einem gegebenen Mineral oder einer gegebenen Verbindung als einziges Element auftritt, dem verschiedene Wertigkeiten zukommen können, dann liegen die Verhältnisse auch dann noch einfach. Das Mineral oder die Verbindung wird einfach gelöst und hernach die schwefelsaure Lösung mit Permanganat titriert, wird Permanganatlösung verbraucht, dann liegt Titan in der dreiwertigen Oxydationsstufe vor und wird durch das Titrieren in die vierwertige Stufe oxydiert. Die Menge der verbrauchten Permanganatlösung ist das Mass für die Menge des vorhandenen dreiwertigen Titans. Wird kein Permanganat verbraucht, so sagt uns das, dass alles Titan in der vierwertigen Oxydationsstufe vorliegt.

Den schwierigsten Fall haben wir, wenn ausser Titan noch grosse Mengen anderer Elemente mit wechselnder Valenz vorhanden sind, und besonders dann, wenn Titan gegenüber diesen anderen „Elementen mit wechselnder Valenz“ stark zurücktritt. Diesen letzten Fall haben wir in den Mineralen der Biotit-Gruppe. Die Biotite enthalten Titan nur untergeordnet, dagegen meistens grosse Mengen von Eisen in zweiwertiger und dreiwertiger Oxydationsstufe. In gewissen Phlogopiten kann zwar das Titan über das Eisen vorherrschen, ja es

kann letzteres gelegentlich ganz zurücktreten. Wie bestimmen wir hier die Wertigkeit des vorhandenen Titans?

Herkömmlich verfährt man bei der chemischen Analyse der Biotite in der folgenden Weise. Man nimmt alles Titan als vierwertig an, ausserdem löst man den Biotit in Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure unter Luftabschluss und titriert mit Permanganat. Die verbrauchte Menge Permanganatlösung wird als Mass für vorhandenes FeO angesehen, es wird daraus die vorhandene Menge FeO berechnet, und das übrige Eisen, das über den errechneten Betrag an FeO vorhanden ist, wird in der Analyse als Fe_2O_3 angegeben. Ist dieses Vorgehen eigentlich richtig? Dürfen wir das Titan von vornherein als valenzchemisch vierwertig annehmen? Dürfen wir die beim Titrieren verbrauchte Lösung von Kaliumpermanganat ansehen als verbraucht zur Oxydation des FeO zu Fe_2O_3 . Wir sehen hier ein, das ist von vornherein nicht richtig, aber es ist herkömmliche Konvention und weiter nichts! Die Frage nach der Wertigkeit des Titans in den Biotiten wird dadurch nicht gelöst.

Wenn es gelingen würde, Biotite zu finden, die bei der Titration des Aufschlusses mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure mehr Permanganat-Lösung verbrauchen als dem Gehalte an Eisen ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) entsprechen würde, dann müsste dieser überschüssige Verbrauch an Permanganat ein Masstab sein für vorhandenes dreiwertiges Titan. Voraussetzung hiefür wäre jedoch, dass keine andern Elemente anwesend sind, die in wechselnder Valenz auftreten können, wenigstens dürften solche nicht in wesentlichen Mengen anwesend sein. Solche Beispiele sind nun tatsächlich gefunden worden und zwar Phlogopite und eigentliche Biotite.

a) Phlogopite mit dreiwertigem Titan

In der letzten Zeit sind zwei Analysen von Phlogopit veröffentlicht worden, in denen dreiwertiges Titan mit Sicherheit festgestellt wurde. Die eine Analyse (Nr. 1) wurde durch I. PARGA-PONDAL (1), die andere (Nr. 2) durch den Verfasser (2) selbst durchgeführt.

	Nr. 1	Nr. 2		Nr. 1	Nr. 2
SiO_2	41,18	40,69	Na_2O	0,88	1,08
TiO_2	0,39	0,51	K_2O	11,93	10,18
Ti_2O_3	0,54	0,29	+ H_2O	1,06	4,40
Al_2O_3	12,52	16,62	- H_2O	0,00	0,00
Fe_2O_3	0,00	0,00	F_2	6,74	0,00
FeO	0,30	0,03		<hr/>	<hr/>
MnO	0,04	0,02		102,90	100,10
MgO	27,32	26,28	$\text{F}_2 = 0$	<hr/>	<hr/>
CaO	0,00	0,00		2,84	
				<hr/>	
				100,06	

- Nr. 1. Phlogopit von Burgess, Ontario, Canada (H. 3752). Das Material zur Analyse wurde mir seinerzeit vom Naturhistorischen Museum, Mineralogische Abteilung, Wien, in verdankenswerter Weise zur Verfügung gestellt. Diese Analyse wurde bereits früher veröffentlicht (Lit. 1).
- Nr. 2. Phlogopit, ein einziger grosser Kristall, aus dem Marmorbruch bei Ascona, Tessin. Diese Analyse wurde vom Verfasser für A. E. MITTELHOLZER ausgeführt und ist bereits an anderer Stelle veröffentlicht worden (Lit. 2).

Beide Phlogopite enthalten also verschwindend wenig Eisen, wohl aber bedeutend mehr Titan; in bezug auf die Farbe unterscheiden sie sich in keiner Weise von anderen Phlogopiten ähnlicher Zusammensetzung. Es handelt sich also nicht um Phlogopite, die sich schon durch ihre Farbe als etwas Aussergewöhnliches erkennen lassen. Beide Analysen erforderten bei der Titration weit mehr Permanganat-Lösung, als dem Gehalte an Eisen entsprechen würde. Der herkömmlichen Konvention gemäss wurde nun zuerst alles Eisen als FeO gerechnet und hernach die überschüssig verbrauchte Permanganat-Lösung auf das Vorhandensein von Ti_2O_3 verrechnet, der Rest des Titans wurde sodann als TiO_2 angegeben. Die äusserst geringen Mengen von vorhandenem MnO in diesen Analysen fallen für eine eventuell andere Berechnungsart gar nicht in Frage. Irgendwelche andere Elemente, die mit wechselnder Valenz auftreten können, sind nicht vorhanden. Es bleibt somit nichts anderes übrig, als die Existenz von dreiwertigem Titan anzunehmen.

Der Phlogopit Nr. 1 entstammt einem Pegmatit, derjenige Nr. 2 aber einem Marmor, also einem metamorphen Sedimentgestein. Daraus ergibt sich, dass das Auftreten von dreiwertigem Titan nicht etwa bloss an magmatische Bildungen und hohe Temperaturen gebunden ist. Auch der Fluorgehalt ist demnach nicht massgebend für das Auftreten von dreiwertigem Titan.

b) Eigentlicher Biotit mit dreiwertigem Titan

Weit schwieriger als bei Phlogopiten ist der Nachweis von dreiwertigem Titan bei eigentlichen Biotiten, das heisst, bei eisenreichen Gliedern dieser Mineralgruppe. Der Nachweis ist nur möglich, wenn der Gehalt an Fe_2O_3 verhältnismässig klein und der gesamte Gehalt an Titan sehr gross ist. Nun hat aber das „sehr gross“ für Titan eine Grenze; mehr als etwa 4,50 Gewichtsprozente TiO_2 hat der eisenreichste Biotit nie. In der Literatur vorhandene Biotitanalysen mit höherem Gehalt an TiO_2 sind immer Fehlbestimmungen, einige Kontrollanalysen haben mir diese Annahme bestätigt.

Das Material zu dieser Analyse Nr. 3 verdanke ich Herrn Dr. E. GERBER, Konservator am Naturhistorischen Museum in Bern, es entstammt der Feldspatgrube Derome, Halland, südliches Schweden. Der eigenartige Chemismus veranlasste mich auch zur Bestimmung der optischen Brechungsexponenten: $\omega = 1,671$, $\varepsilon = 1,548$.

	Nr. 3		Nr. 3
SiO ₂	35,40	Na ₂ O	1,36
TiO ₂	1,99	K ₂ O	9,12
Ti ₂ O ₃	2,07	+ H ₂ O	2,31
Al ₂ O ₃	11,66	— H ₂ O	0,00
Fe ₂ O ₃	0,00	F ₂	0,26
FeO	28,61		<u>100,13</u>
MnO	0,63	F ₂ = 0	0,11
MgO	6,72		<u>100,02</u>
CaO	0,00		

Es mag noch folgende interessante Feststellung erwähnt werden. Das Wasser wurde durch Glühen im Verbrennungsofen bei mindestens 1000 Grad C. im Sauerstoffstrom bestimmt. Bei diesem Anlasse wurde auch die Gewichtsänderung bestimmt, die die Substanz beim Glühen von mindestens 1 Stunde im Sauerstoffstrom bei etwa 1000° C. erleidet, sie betrug — 0,46 Gewichtsprocente. Die Bestimmung von FeO nach diesem Glühen ergab 5,28 % FeO.

Es zeigte sich hier, dass auch im Biotit, wenn der Gehalt an FeO sehr hoch ist, trotz längerem Glühen im Sauerstoffstrom nicht alles Eisen in die dreiwertige Stufe oxydiert wird. Bei den Hornblenden kann diese Erscheinung bei weit niedrigerem Gehalte an FeO schon festgestellt werden. Die Erklärung hiefür liegt einzig in dem Umstande, dass eben selbst die kleinsten Teilchen dieser zerkleinerten Minerale immer noch Teilchen sind mit Kristallstruktur. Das Kristallgitter lässt einfach nicht mehr Sauerstoff hinein, es ist eine Frage des Platzmangels. Bei Hornblenden konnte das in weit schönerer Weise festgestellt werden. Das alles gilt aber nur solange das Kristallgitter erhalten bleibt, erreicht die Hornblende beim Erhitzen den Schmelzpunkt, dann wird alles Eisen oxydiert. Diese Untersuchungen an Hornblenden sind noch nicht veröffentlicht.

Dieser Biotit erforderte bei der Titration weit mehr Permanganat, als das vorhandene Eisen benötigen würde. Es wurde nun ebenfalls alles Eisen als FeO angenommen und der Überschuss an verbrauchtem Permanganat auf Ti₂O₃ verrechnet. Das übrige Titan wurde sodann als TiO₂ in die Analyse eingesetzt.

Das Resultat dieser Arbeit ist: Die Existenz von dreiwertigem Titan (Ti₂O₃) in den Mineralen der Biotit-

reihe, Phlogopiten und Biotiten ist erwiesen. Weiter wurde durch diese Untersuchung festgestellt, dass das Auftreten von dreiwertigem Titan offenbar weitgehend unabhängig ist von der übrigen chemischen Zusammensetzung dieser Glimmer und auch weitgehend unabhängig von den Bildungsbedingungen.

Es waren das Glimmer, die durch ihre chemische Eigenart besonders geeignet waren, um an ihnen die dreiwertige Oxydationsstufe des Titans festzustellen. Das Problem ist aber noch nicht gänzlich gelöst. Es bleibt noch die Frage zu erörtern: Ist vielleicht etwa alles Titan in diesen Mineralen dreiwertig? Das ist sicher nicht anzunehmen, denn, wenn bei Analyse Nr. 2 alles Eisen als Fe_2O_3 angenommen würde, so müsste dennoch ein Teil und zwar ein wesentlicher Teil des Titans als TiO_2 angenommen werden. Bei Analyse Nr. 1 könnte dieser Fall nicht absolut sicher entschieden werden, auch bei Nr. 3 nicht. Aber Nr. 2 genügt, um eine prinzipielle Entscheidung zu treffen.

Wir können das definitive Ergebnis dieser Untersuchungen in der folgenden Weise formulieren: In den Biotiten und Phlogopiten wird meistens Eisen in zwei- und dreiwertiger, Titan aber in drei- und vierwertiger Oxydationsstufe nebeneinander auftreten. Bis jetzt fehlt uns jedoch eine absolut sichere Methode, um diese vier Typen zu unterscheiden.

LITERATUR

1. JAKOB, J., und I. PARGA-PONDAL: Beiträge zur chemischen Konstitution der Glimmer. X. Mitteilung: Über die Rolle des Titans in den Phlogopiten. Zeitschr. Krist., Bd. 82, 271—284, 1932.
2. MITTELHOLZER, A. E.: Beitrag zur Kenntnis der Metamorphose in der Tessiner Wurzelzone mit besonderer Berücksichtigung des Castionezuges. Schweiz. Min. Petrogr. Mitt., Bd. XVI, 47, 1936.

Mineralogisch-petrographisches Institut der E. T. H. in Zürich.

Eingegangen: 13. Februar 1937.