Über den sogenannten Dysanalyt von Vogtsburg im Kaiserstuhl.

Von
OTTO HAUSER.

Eine umfassende Neuuntersuchung der natürlich vorkommenden Niobate bot mir die Veranlassung, mich auch mit dem von A. KNOP als Dysanalyt beschriebenen¹ Mineral vom Kaiserstuhl zu befassen. Da sich sofort wesentliche Differenzen gegen die Befunde von KNOP ergaben, habe ich eine neue Gesamtanalyse des Minerals angefertigt, die, wie schon hier bemerkt sei, zu dem Resultat führte, daß dasselbe nicht als eine selbständige, vom Perowskit verschiedene Mineralspezies angesehen werden darf.

Das Mineral kommt bei Vogtsburg im Kaiserstuhl in einem ockergelben, körnigen Kalkstein von sehr lockerer Struktur neben vielen anderen Mineralien, besonders Biotit, Magnoferrit und Apatit vor. Die geologischen und petrographischen Verhältnisse dieses Kalksteines sind von KNOP so eingehend behandelt worden,² daß hier nicht näher darauf eingegangen zu werden braucht. Es sei nur bemerkt, daß mehrere Analysen des Kalksteines die Angaben KNOPs bezüglich seiner Zusammensetzung und Mineralführung in jeder Hinsicht bestätigten. Ich habe mir ca. 10 kg des Kalksteines an Ort und Stelle selbst beschafft.

Die gesamte Menge wurde mit mäßig verdünnter roher Salzsäure behandelt. Es hinterblieb ein in verdünnter Salzsäure unlöslicher Rückstand von 530 g. Derselbe wurde zunächst durch vorsichtiges Abschlämmen von dem größten Teil des Biotits und der anderen leichten Mineralien und sodann durch magnetische

¹ *Zeitschr. f. Krystallographie* 1 (1877), 28⁴

² KNOP, *Der Kaiserstuhl*, S. 320.

Aufbereitung von Magnetit und Magnoferrit befreit. Es hinterblieben so etwa 70 g, die unter der Präparierlupe sorgfältig ausgesucht etwa 30 g von dunkel gefärbten kubischen und oktaedrischen Krystallen ergaben. Dieses Material wurde erneut mit dem Magneten ausgesucht und dann mit KLEINScher Lösung behandelt. Es hinterblieben nun 20 g mehr oder minder deutlich kubisch krystallisierter Substanz, die unter der Präparierlupe 11 g sehr schönen und vollkommen homogenen Materiales lieferten. Die Würfel besaßen durchweg über 1 mm, manche bis zu 3 mm Kantenlänge. KNOP gibt den Gehalt des Kalkes an dem fraglichen Mineral zu 0.4 % an, was nach obigem wohl etwas zu hoch ist.

Zur Analyse wurden etwa 5 g der besten Krystalle nochmals mit starker Salzsäure behandelt, bis die letzten Spuren anhaftenden Begleitgesteines verschwunden waren, zur Entfernung von Kieselsäure mit Natronlauge und dann ausgiebig mit Wasser gewaschen. Die lufttrockenen Krystalle wurden fein gepulvert, das Pulver 2 Tage lang im Exsiccator über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet und in diesem Zustand analysiert. Der Aufschluß geschah mit Natriumbisulfat und in einer zweiten Portion mit Fluorammonium. Die Trennung von Niobsäure und Titansäure führte ich nach der in meiner vorstehenden Arbeit beschriebenen Methode aus. Die übrigen Trennungen und Bestimmungen geschahen nach den üblichen Methoden.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

Prozentgehalt		Molekularquotienten
TiO ₂	50.93	0.6355
SiO ₂	2.21	0.0366
		<hr/> 0.6721
Nb ₂ O ₅	4.86	0.0181
FeO	9.22	0.1283
CaO	25.60	0.4561
MnO	0.23	0.0032
Na ₂ O	4.37	0.0704
		<hr/> 0.6530
Ce ₂ O ₃	2.80	0.0086
	<hr/> 100.22	

KNOP berechnet aus seiner Analyse folgende Zusammen-
setzung:

Prozentgehalt.	
TiO ₂	40.57
Nb ₂ O ₅	23.23
Ce ₂ O ₃	5.58
CaO	19.36
FeO	5.70
MnO	0.43
Na ₂ O	3.57
<hr/>	
	100.00

Vergleicht man die Resultate von KNOP mit den meinigen, so fallen in erster Linie die großen Differenzen in den Gehalten an Kalk, Eisenoxydul, Niob- und Titansäure in die Augen. Was zunächst den hohen Niobsäuregehalt der KNOPSchen Analyse anlangt, so dürfte dieser auf die Mängel der von diesem Forscher angewandten Analysenmethoden ganz oder teilweise zurückzuführen sein. Die Trennung der beiden Erdsäuren ist von KNOP in der Weise versucht worden, daß er das mit Kohle vermengte Oxydgemisch durch Erhitzen im Chlorstrom in die Chloride verwandelte und diese dann einer fraktionierten Destillation unterwarf. Obgleich aber die Siedepunkte von Niobpentachlorid und von Titanetetrachlorid sehr weit auseinanderliegen (240.5° bzw. 136°), so läßt sich doch auf diesem Wege keine einigermaßen brauchbare Trennung erzielen, da bei Titanetetrachlorid wie bei den Chloriden aller vierwertigen Metalle die geringsten Spuren von Luft und von Feuchtigkeit die Bildung von viel schwerer flüchtigen Oxychloriden bewirken,¹ die von dem Niobpentachlorid durch fraktionierte Sublimation nicht getrennt werden können. Außerdem neigt das Titanetetrachlorid sehr dazu, mit den Chloriden anderer, negativer Elemente, z. B. Phosphorpentachlorid u. a., ziemlich beständige komplexe Chloride zu geben, die teilweise sogar unzersetzt sich verflüchtigen lassen.² Ähnliches ist bei Niobpentachlorid der Fall, so daß dadurch die fragliche Trennungsmethode vollkommen illusorisch wird. Die KNOPSche Zahl für den Niobsäuregehalt ist sicher falsch.

Bei den abweichenden Zahlen in den Kalk-, Eisen- und Erdgehalten darf man wohl kaum Analysenfehler annehmen, sie finden aber eine ausreichende Erklärung darin, daß das Mineral, wie im nachstehenden eingehend bewiesen werden wird, nicht einheitlich ist.

¹ BAYLEY, *Journ. Chem. Soc.* 7, 142.

² ROSE, *P. A.* 15, 145; 16, 57; 42, 517. — WEBER, *P. A.* 132, 452. — TÜTTSCHER, *L. A.* 141, 111. — WEHRLIN u. GIRAUD, *Compt. rend.* 85, 288.

Die Berechnung meiner Analysenzahlen liefert den Beweis, daß das Mineral seiner Hauptmenge nach ein Perowskit, CaTiO_3 , ist, in welchem ein erheblicher Teil des Kalkes durch die oben erwähnten Oxydule von Eisen und Mangan sowie durch Natriumoxyd vertreten ist.

Zur Vervollständigung der von KNOP mitgeteilten Daten mögen nachstehende mineralogischen und krystallographischen Angaben dienen.

Das Krystallsystem ist regulär, beobachtet wurde als einzige Form $\infty 0 \infty$ (100), im Gegensatz zu KNOP, der auch Oktoeder angibt.

Auch die von KNOP angegebene Spaltbarkeit nach dem Würfel fand keine Bestätigung, vielmehr zeigen die Bruchflächen unregelmäßige, rauhe Oberflächen, so daß man sie wohl kaum als echte Spaltungsflächen ansehen kann. Auch im Dünnschliff war Spaltbarkeit nicht zu beobachten.

Zum Studium des optischen Verhaltens wurden mehrere Dünnschliffe angefertigt. Dieselben verhielten sich vollständig isotrop, im Gegensatz zu manchen anderen Perowskitvorkommen, bei denen durch eingeschaltete Zwillingslamellen schwache Doppelbrechung zu konstatieren ist. Weiter konnte im Dünnschliff die interessante Beobachtung gemacht werden, daß das Material keineswegs homogene Zusammensetzung hat. Vielmehr sind dem die Grundmasse bildenden isotropen Calciumtitanat doppelbrechende fremde Bestandteile beigemengt, die sowohl nach dem Kieselsäuregehalt der Analyse, als auch nach ihrem ganzen Verhalten im Dünnschliff zum Teil als Silicatverbindungen anzusprechen sind.

Ferner machten sich unter dem Mikroskop nicht unbedeutende Verwitterungserscheinungen bemerkbar, die für die geringe Härte des Minerals von 4—5 gegenüber 5—6 der gewöhnlichen Perowskite mit in Betracht zu ziehen sind.

Die Oberflächenfarbe des Minerals ist schwarz metallglänzend, der Strich dunkelgrau bis schwarz. Das spezifische Gewicht beobachtete ich mit 4.21 etwas höher als KNOP (4.17).

Faßt man die oben dargelegten analytischen und mineralogischen Beobachtungen zusammen, so bleibt kein Zweifel, daß der sogenannte „Dysanalyt“ von Vogtsburg keine selbständige Mineralspezies darstellt. Es ist vielmehr ein durch Einschlüsse stark verunreinigter Perowskit. Auf Rechnung von Einschlüssen kommen wahrscheinlich auch die geringen Gehalte an Niobsäure und Ceriterden, die es

aber in keinem Falle rechtfertigen würden, das Vorkommen vom Perowskit abzutrennen. KNOP hat eine nähere mikroskopische Untersuchung anscheinend nicht ausgeführt; so ist ihm die Nichteinheitlichkeit der einzelnen Krystalle entgangen. Auch hat er nach seinen eigenen Angaben minderwertiges Material zur Analyse benutzt. Hieraus, sowie zum Teil auch aus mangelhaften analytischen Methoden erklärt sich sein abweichender Analysenbefund.

Da auch sonst kein einwandsfreies Vorkommen von „Dysanalyt“ und speziell kein Beispiel für isomorphe Mischungen von Metatitanaten mit Niobaten des regulären Typus bekannt sind, ist es vielleicht überhaupt besser, diese Mineralbezeichnung vorläufig aus der Literatur zu streichen.

Es wurde noch die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß das aus den heutigen Aufschlüssen stammende Material von dem früheren verschieden sein könnte. Originalhandstücke und Präparate von A. KNOP jedoch, die ich durch die Liebenswürdigkeit des Vorstehers des Großherzogl. Bad. Naturalienkabinetts, Herrn Prof. Dr. M. SCHWARZMANN, zum Vergleich erhielt, erwiesen das Gegenteil. Das heutige Material ist mit dem früheren vollkommen identisch.

Herrn Privatdozent Dr. F. TANNHÄUSER bin ich für die freundlichst gewährte Unterstützung speziell bei der mineralogischen Untersuchung zu großem Dank verpflichtet.

Charlottenburg, Anorg. Laboratorium d. kgl. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. September 1908.