

37036 - 164.

ZEITSCHRIFT
FÜR
KRYSTALLOGRAPHIE
UND
MINERALOGIE

UNTER MITWIRKUNG

ZAHLREICHER FACHGENOSSEN DES IN- UND AUSLANDES.

HERAUSGEGEBEN

VON

P. GROTH.

EINUNDVIERZIGSTER BAND.

MIT 5 LITHOGRAPHIRTEN TAFELN UND 83 FIGUREN IM TEXT.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1906

XV. Über Tychit, ein neues Mineral vom Boraxsee in Californien, seine künstliche Darstellung und seine Beziehungen zum Northupit.

von

S. L. Penfield und G. S. Jamieson in New Haven.

Historisches. Das neue Mineral, dessen Beschreibung Gegenstand der vorliegenden Abhandlung ist, wurde ganz zufällig 1895 entdeckt, als Einer von uns (Penfield) einige Mineralien vom Boraxsee im Bezirke San Bernardino in Californien untersuchte. Damals hatte Herr Warren M. Foote aus Philadelphia mitgeteilt, er hätte einige unbekannte Mineralien aus der Gegend des Boraxsees; ihre Untersuchung wurde in unserem mineralogischen Laboratorium in Angriff genommen. Eines der Mineralien, das sich als neu erwies, bestand aus oktaëdrischen Krystallen mit einem Durchmesser, der im Mittel ungefähr 3 mm betrug; Foote schrieb darüber, es wäre ein Magnesium- und Natriumcarbonat und enthielte Chlor. Das zur Untersuchung übersandte Material bestand aus einer großen Zahl oktaëdrischer Krystalle; für einige vorläufige Reactionen wurde davon ein kleiner Krystall ausgewählt; er war vollkommen ausgebildet und erschien in jeder Hinsicht typisch für die gesamte Menge. Auf einem Uhrglase löste er sich unter Aufbrausen in Berührung mit einem Tropfen Salpetersäure; die Lösung gab die Flammenreaction des Natriums; in einem Tröpfchen ließ sich mit Ammoniak und Natriumphosphat Magnesium nachweisen; dagegen versagte die Reaction auf Chlor mit Silbernitrat. Hinsichtlich anderer möglicher Bestandteile war der Gedanke an Schwefelsäure naheliegend; tatsächlich ließ sich mit Baryumchlorid das SO_4 -Radical nachweisen. Dementsprechend benachrichtigten wir Herrn Foote, es müsse offenbar ein Irrtum vorliegen; das übersandte Mineral habe sich als ein Sulfat und nicht als ein Chlorid erwiesen. Hierauf erwiderte Herr Foote, der Irrtum liege im Gegenteil auf unserer Seite; er habe immer Chlorreaction erhalten und den Versuch mit

denselben Resultaten wiederholt. In der Tat zeigte bei der Wiederholung der Reaction unsererseits jeder Krystall Chlorgehalt. Es war dadurch festgestellt, daß in dem übersandten Material zwei in Oktaëdern krystallisierende Mineralien sich vorfanden; das eine enthielt Schwefelsäure, das andere Chlor; nur zufällig wurde bei der ersten Reaction einer der selteneren Sulfatkrystalle herausgegriffen. Eine vorläufige Notiz über die Chlorverbindung veröffentlichte Herr Foote¹⁾; er gab dem Mineral den Namen Northupit, nach Herrn C. H. Northup aus San José in Californien, der zuerst das neue Mineral beobachtete und das Material zur Untersuchung lieferte. In chemischer und physikalischer Hinsicht hat dann Pratt²⁾ die neue Verbindung vollständig untersucht; er fand die Zusammensetzung $MgCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot NaCl$.

Herr Foote hatte sich von der Existenz eines zweiten, neuen oktaëdrischen Minerals, in Gesellschaft mit dem Northupit, vergewissert und entsprach in liebenswürdiger Weise unserer Bitte, seinen ganzen Vorrat an Krystallen nach New Haven zu senden, um nach dem noch fehlenden Sulfat zu suchen. Die Reactionen wurden in folgender einfacher Weise ausgeführt, wobei in keiner Weise die Stücke beschädigt wurden. Verdünnte Salpetersäure, die etwas Silbernitrat gelöst enthielt, wurde in kleinen Tropfen mittels eines Strohhalmes in Berührung mit jedem Krystalle gebracht. Bei Anwesenheit von Chlor würde sich dabei etwas Chlorsilber bilden und der Flüssigkeitstropfen würde milchig getrübt erscheinen. Unter einigen hundert Krystallen, die auf diese Weise geprüft wurden, gaben nur zwei keine Chlorreaction. Der eine war ein kleines, aber vollkommen ausgebildetes Oktaëder, der andere eine kleine Oktaëdergruppe von weniger guter Ausbildung; zusammen wogen beide ca. 0,10 g. Wir hofften jedoch, genügende Bestimmungen zu erhalten, um eine Formel abzuleiten, wenn wir die Stücke für eine chemische Analyse opferten; allein bevor eine einzige Bestimmung ausgeführt war, ereignete sich mit der Analyse ein Unfall. Wir gaben daher die Hoffnung, die Zusammensetzung des neuen Minerals zu bestimmen, auf, bis andere Krystalle in neuen Mengen von Northupit sich finden würden.

Neuerdings wurde unsere Aufmerksamkeit auf das unbekanntes Sulfat gelenkt, als wir in der Sammlung des Herrn L. Cahn aus New York Northupitkrystalle vorfanden, welche uns zwecks Untersuchung zur Verfügung gestellt wurden; allein sie gaben alle die Reaction der Chlorverbindung. In gleicher Weise sandte uns Herr Warren M. Foote aus Philadelphia seinen ganzen Vorrat an Northupit, der aus etwas über 4000 Krystallen bestand; wir fanden darunter ein kleines Oktaëder von 0,0109 g. Seltsamer-

1) Amer. Journ. Sc. 1895 (3), 1, 480.

2) Diese Zeitschr. 1897, 27, 418.

weise fand sich dies unter den letzten zehn Krystallen, welche geprüft wurden; die Hoffnung, das gewünschte Sulfat zu finden, hatten wir bereits aufgegeben.

Künstliche Darstellung. Wir glaubten, daß das unbekanntes Sulfat nahe verwandt sein müsse mit dem Northupit; letzteren hat de Schulten¹⁾ künstlich hergestellt; wir vermuteten deswegen, das gesuchte Sulfat ließe sich möglicherweise auch synthetisch herstellen. Indem wir im allgemeinen der Methode von de Schulten folgten, lösten wir 8 g Na_2CO_3 und 34 g Na_2SO_4 in 120 ccm Wasser und fügten zu der Lösung 1,4 g $MgSO_4$; sofort entstand ein amorpher Niederschlag, wahrscheinlich ein basisches Magnesiumcarbonat. Das Gemenge wurde dann auf dem Wasserbade in einer Flasche erhitzt, die leicht verstopft war, um Verdampfung zu verhindern. Indem de Schulten in der oben beschriebenen Weise Chloride statt der Sulfate verwendete, erhielt er in ca. sieben Stunden Northupit in krystallisiertem Zustande. Bei unserem Versuche dauerte die Erhitzung der Lösung ohne Unterbrechung fünf Tage lang, bevor eine Andeutung von Krystallisation zu beobachten war. Inzwischen erhitzten wir ein ähnliches Gemenge in einem geschlossenen Rohre auf hohe Temperatur ohne ein positives Resultat, und hatten bereits die Hoffnung, die gesuchten Krystalle zu erhalten, aufgegeben. Fast zufällig nur blieb die Flasche mit dem Gemenge so lange auf dem Dampfbade stehen. Als die Krystallisation jedoch einmal begonnen hatte, schritt sie offenbar rasch voran und die unlösliche Substanz in der Flasche verwandelte sich fast ganz in oktaëdrische Krystalle; sie waren sehr symmetrisch ausgebildet und von bemerkenswert gleichmäßiger Größe, ca. 0,15 mm im Durchmesser. Nachdem einmal Krystalle vorhanden waren, konnten wir leicht bei einem neuen Versuche durch Einsäen oder Hinzufügen einer kleinen Menge des schon gebildeten Productes in fünfzehn Stunden neue Krystalle erhalten, obwohl zur Beendigung der Reaction immer noch einige Tage nötig zu sein scheinen. Unter dem Mikroskope zeigten alle Krystalle kleine Einschlüsse, wahrscheinlich eines basischen Magnesiumcarbonats; aber die Einschlüsse machten nur einen sehr kleinen Teil der gesamten Menge aus. In Acetylentetradibromid + Toluol schwammen alle Krystalle oben, wenn das spec. Gewicht 2,594 betrug; beim Verdünnen auf 2,583 sank fast das ganze Material. Das Mittel aus beiden Zahlen 2,588 kann daher als spec. Gewicht des Minerals gelten. Die leichteren Krystalle, welche in der schweren Lösung schwammen, waren reicher an Einschlüssen als jene, die bei 2,583 sanken. Die Krystalle sind ziemlich hart und geben beim Verreiben im Achatmörser ein knirschendes Geräusch. Sie ritzen Calcit und haben wahrscheinlich, wie Northupit, Härte 3,5—4. Im polarisierten Lichte erweisen sie sich als isotrop. Mittelst zweier Flächen, die

1) Bull. soc. fr. min. 1896, 19, 164. Ausz. diese Zeitschr. 29, 423.

an der Spitze eines Oktaeders ein Prisma bilden, ließ sich angenähert der Brechungsindex messen; aber die Flächen war nicht gut genug, um eine größere Genauigkeit als bis in die zweite Decimale zu ermöglichen; der gefundene Wert ist 1,540, während beim Northupit $n_D = 1,544$ ist.

Das reinste Material, wie es mit einer schweren Lösung sich trennen ließ, gab bei der Analyse die Formel $2MgCO_3 \cdot 2Na_2CO_3 \cdot Na_2SO_4$. Folgendes sind die erhaltenen Resultate:

	I.	II.	Berechnet:
SO_3	45,08	45,06	45,33
CO_2	33,55	33,45	33,72
MgO	15,83	15,77	15,33
Na_2O	35,49	35,65	35,62
	<hr/> 99,95	<hr/> 99,93	<hr/> 100,00

Die geringen Unterschiede zwischen den aus der Analyse sich ergebenden und den theoretisch sich berechnenden Werten rühren wahrscheinlich von den oben erwähnten kleinen Einschlüssen her, die sich in allen Krystallen finden.

Fein gepulvert löst sich das Mineral weder merklich in heißem Wasser, noch tritt Zersetzung ein. Etwas gepulverte Substanz wurde längere Zeit mit Wasser gekocht und nach dem Filtrieren getrocknet; die Analyse gab 15,21 % SO_3 , während sich theoretisch 15,33 % berechnen. Das Filtrat gab mit Baryumchlorid nur schwache Schwefelsäurereaction.

Name. Die Bezeichnung Tychit des neuen und seltenen Sulfates rührt von τυχι, Glück, Zufall, her. Das Mineral erhält mit Recht diesen Namen, wenn man bedenkt, daß von allen viertausend untersuchten Krystallen der erste und einer der letzten zehn sich als Sulfat erwies und daß außerdem nur zwei Exemplare sich fanden, nämlich jene, die bei einem verunglückten Versuche, sie zu analysieren, verloren gingen.

Vergleich des künstlich hergestellten Salzes mit dem natürlich vorkommenden Mineral. Ohne Zweifel ist das künstliche Salz identisch mit dem am Boraxsee gefundenen Mineral; beide enthalten dieselben Bestandteile. Sie krystallisieren nicht nur in demselben Systeme, sondern auch beide in Oktaedern. Sie sind optisch isotrop, obgleich der letzte Tychitkrystall schwache Einwirkung auf das polarisierte Licht zeigte. Diese Einwirkung schien jedoch auf die äußeren Krystallteile beschränkt; Bruchstücke aus dem Innern waren ganz isotrop. Das spec. Gewicht des künstlichen Salzes ist 2,588, das des von Pratt untersuchten Krystalles (dessen Analyse verunglückte) 2,456; beim letzten Krystalle erhielten wir den Wert 2,30. Es enthielt dieser jedoch zahlreiche Einschlüsse, denen ohne Zweifel der niedrige Wert des spec. Gewichtes zuzuschreiben ist. So weit noch zu ermitteln war, war der von Pratt untersuchte Krystall sehr weiß und

rein, jedoch nicht in demselben Grade durchsichtig wie die künstlichen Krystalle. Sowohl der von Pratt angegebene Wert 2,456, wie auch die von uns an künstlichen Krystallen gefundene Zahl 2,588 sind etwas höher als das spec. Gewicht des Northupit; es rührt das jedenfalls von der Verschiedenheit in der Zusammensetzung her. Nach Pratt ist das spec. Gewicht des Northupit 2,390; de Schulten bestimmte das des künstlichen Salzes zu 2,377. Mit Hilfe zweier Flächen, welche an der Oktaëderecke ein Prisma bildeten, konnten wir den Brechungsindex des zuletzt gefundenen Krystalles messen. Die Oktaëderflächen waren nicht sehr vollkommen und mußten fast ganz überdeckt werden; so konnten wir nur die äußerste Spitze benutzen, sowohl zur Messung des brechenden Winkels, als zur Messung der Lichtbrechung. Der gefundene Wert $n_y = 1,508$ stimmt gut mit der Lichtbrechung 1,510 des künstlichen Salzes, besonders wenn man bedenkt, daß in keinem Falle genaue Messungen möglich waren. Ein weiterer Beweis für die Identität des Tychit und des künstlichen Salzes liegt darin, daß am Boraxsee Tychit und Northupit zusammen vorkommen und ohne Zweifel unter ähnlichen Bedingungen entstanden sind, während man im Laboratorium die beiden verwandten Körper unter ganz ähnlichen Bedingungen erhält, indem man nur beim einen Natriumsulfat, beim andern das Chlorid verwendet.

Von den vier gefundenen Tychitstücken waren drei sehr symmetrisch ausgebildete kleine Oktaëder; sie hatten nicht über 3 mm im Durchmesser und waren merklich weißer gefärbt als im Durchschnitt die Northupite. Ihre geringe Größe begünstigte die Entdeckung des neuen Minerals; denn bei der ersten vorläufigen Prüfung wurde eines der kleinsten und hellsten Stücke ausgesucht, sowohl in Rücksicht auf seine ausgesprochene Reinheit, als auch in der Absicht, nicht mehr Material zu verbrauchen als nötig war. Besitzt man Northupitkrystalle und will sie nach Krystallen des neuen Minerals durchsuchen, so muß man nach Tychit unter den kleineren Krystallen sehen. Neuerdings teilte uns Herr Northup mit, daß an seine Aussicht, weitere Krystalle von Tychit oder der Begleitminerale, Northupit und Pirssonit, zu finden, nicht ernstlich zu denken sei, da die alten Boraxwerke jetzt niedergerissen sind. Tychit wird daher ein sehr seltenes Mineral bleiben, bis es glückt, einen neuen Fundort zu entdecken. Den einzigen Krystall, den wir neuerdings gefunden haben, hat Herr Foote der Brush Collection der Sheffield Scientific School geschänkt; hierfür und für das Interesse, mit dem er unsere Untersuchung unterstützte, sei ihm bestens gedankt!

Vergleichung von Tychit und Northupit. Die beiden Mineralien, die in so inniger Gesellschaft mit einander vorkommen und beide in Oktaëdern krystallisieren, sind chemisch nahe verwandt; um diese Verwandtschaft zu zeigen, muß man die Northupitformel von Pratt verdoppeln.

braucht und daß in ihr die Ursache der Stabilität der Verbindungen liegt. Möglicherweise ist die angenommene symmetrische Anordnung der Atome die Ursache, daß die Körper kubisch krystallisieren; denn in der Regel krystallisieren Salze von hoch complicierter Natur in einem andern als dem kubischen Systeme. Wenn die Formeln richtig sind, so muß man ferner erwarten, daß Tychit in Wasser schwerer löslich ist als Northupit; denn das SO_4 -Radical, das die beiden Mg -Atome verbindet, würde die letzteren gegen Angriff schützen, während die Na -Atome ohne Störung des Gleichgewichts im Molekül nicht weggenommen werden könnten. Vielleicht tritt auch die Verbindung der Mg -Atome durch das SO_4 -Radical im Tychit schwieriger ein als die Combination der beiden Cl -Atome mit Mg im Northupit, woraus sich erklärt, daß das Sulfat bei der künstlichen Herstellung längere Zeit beansprucht.

In den genannten Verbindungen spielen zwei Atome Chlor in der einen und das SO_4 -Radical in der andern dieselbe Rolle; sie sind im weiteren Sinne isomorph, d. h. verschiedene Constituenten können in ähnlich constituirte Moleküle eintreten, ohne die Krystallform zu ändern. In einfachen Verbindungen widerspricht es jeder Erfahrung, daß ein Chlorid und ein Sulfat dieselbe Krystallform besitzen würden oder daß sie isomorph wären. In unseren Salzen dagegen nehmen wir an, daß eine bestimmte Anordnung der großen Zahl von Na -, O -, Cl - und Mg -Atomen durch »Masseneffect«¹⁾ die Krystallform bestimmt und daß die Rolle der beiden Chloratome in der einen und des SO_4 -Radicals in der andern Verbindung verhältnismäßig unwichtig ist, so daß durch den Eintritt dieser Constituenten ins Molekül die Krystallform nicht geändert wird. Ob es möglich ist, einen Krystall zu erhalten, der die beiden Chloratome und das SO_4 -Radical in isomorpher Vertretung enthält oder auch einen Krystall mit einem Kern des einen Salzes, parallel umwachsen von dem andern, läßt sich jetzt noch nicht feststellen. Allein Versuche in dieser Richtung, welche dartun sollen, bis zu welchem Grade auf zwei so verschiedene Radicale wie Cl_2 und SO_4 , unter dem Einfluß des »Masseneffectes« die Principien der Isomorphie sich anwenden lassen, werden ausgeführt und sollen den Gegenstand einer späteren Mitteilung bilden. Bei einem vorläufigen Versuche, der ein Product mit einem Gehalte an Cl_2 und SO_4 ergeben sollte, erhielten wir einige kleine oktaëdrische Krystalle, die weder Cl - noch SO_4 -Reaction gaben. Im Aussehen waren sie in jeder Hinsicht den künstlichen Krystallen des Tychit und Northupit ähnlich. Unter dem Mikroskope erschienen die Krystalle voll von Einschlüssen und hatten offenbar bei der Bildung eine ungewöhnlich

1) Vergleiche die Anwendung der »Masseneffect«-Wirkung auf Turmalin (Penfield und Foote, diese Zeitschr. 1899, 31, 349) und auf die Mineralgruppe: Alunit-Jarosit (Hillebrand und Penfield, ebenda 1902, 36, 551).

große Menge von amorphem Magnesiumcarbonat eingeschlossen. Wir vermuteten sogleich und richtig, die Verbindung könnte ganz ähnlich dem Northupit und Tychit sein mit dem Unterschiede, daß an Stelle von Cl_2 und SO_4 ein CO_3 -Radical stehe, nämlich $2MgCO_3 \cdot 2Na_2CO_3 \cdot Na_2CO_3$ (vergl. S. 240). Eine kleine Menge des ziemlich unreinen Productes wurde analysiert; es wurde dabei fast die theoretische CO_2 -Menge gefunden; aber der MgO -Gehalt war zu hoch, der Na_2O -Gehalt zu niedrig, was zu erwarten war. Später soll versucht werden, das Salz in reinem Zustande zu erhalten, und dann die ausführlichere Beschreibung erfolgen.
