

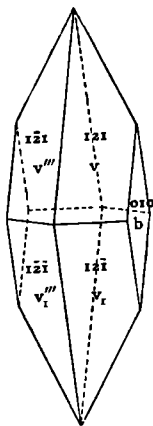
XX. Ueber Stokesit, ein neues Zinnmineral von Cornwall.

Von

A. Hutchinson in Cambridge, England.

(Mit 1 Textfigur.)

Als ich vergangenen Sommer die Anfang 1899 für das mineralogische Museum zu Cambridge erworbene Carne'sche Mineraliensammlung zu ordnen hatte, wurde meine Aufmerksamkeit auf einen einzelnen farblosen, durchsichtigen Krystall von 40 mm Länge gelenkt, der in einer kleinen Höhlung eines Handstückes mit krystallisirtem Axinit von St. Just in Cornwall sass. Das allgemeine Aeussere des Krystalles (s. beistehende Figur) ähnelt sehr dem des Gypses von gewöhnlichem Habitus, und das Mineral war auch thatsächlich als Gyps in dem Kataloge der Carne'schen Sammlung aufgeführt. Die ungewöhnliche Art des Vorkommens veranlasste mich, eine vollständige krystallographische und chemische Untersuchung des Minerals auszuführen, soweit dies die mir zur Verfügung stehende geringe Materialmenge gestattete. Die Resultate ergaben eine neue Mineralspecies, für die in einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ der Name Stokesit, zu Ehren des Herrn G. G. Stokes, Professor der Mathematik an der Universität Cambridge, vorgeschlagen wurde. Ich bin nun im Stande, eine detaillirte Angabe der Untersuchungsergebnisse zu geben.



1. Krystallographische Eigenschaften.

Krystalssystem: Rhombisch (bipyramidale oder holoëdrische Klasse).

$$a : b : c = 0,3463 : 1 : 0,8033.$$

Beobachtete Formen: $b = \{010\}$, $v = \{121\}$, beide gross ausgebildet; $c = \{001\}$, $s = \{565\}$ und $t = \{122\}$; diese drei nur untergeordnet; die Flächen von $m = \{110\}$ konnten durch Spalten hervorgebracht werden.

1) Phil. Mag. 1899, (5) 48, 480.

Winkeltabelle.

	Winkel:	Berechnet:	Beob. Mittel:	Grenzwerthe:	Kanten:
vv'	$= (121) : (\bar{1}21)$	$101^{\circ}38'$	$101^{\circ}38'$	$100^{\circ}44' - 101^{\circ}59'$	4
vv''	$= (121) : (\bar{1}\bar{2}1)$	—	$*144\ 0$	$140\ 36 - 144\ 2$	4
vv'''	$= (121) : (1\bar{2}1)$	$64\ 54$	$64\ 52$	$64\ 37 - 65\ 9$	4
$vv,$	$= (121) : (12\bar{1})$	$39\ 0$	$38\ 57$	$38\ 32 - 39\ 24$	4
bv	$= (010) : (121)$	—	$*57\ 33$	$56\ 40 - 58\ 4$	8
bm	$= (010) : (110)$	$70\ 34$	$70\ 32$	$70\ 14 - 70\ 50$	2
bs	$= (010) : (565)$	$69\ 7$	$68\ 55$	$68\ 52 - 68\ 58$	2
mv	$= (110) : (121)$	$24\ 48$	$24\ 49$	—	4
mv'''	$= (110) : (1\bar{2}1)$	$56\ 10$	$56\ 45$	—	4
vt	$= (121) : (122)$	$15\ 48$	$16\ 17$	—	4

Das Axenverhältniss wurde aus dem Mittel der für die Winkel $v : v''$ und $b : v$ erhaltenen Werthe berechnet. Der Habitus des Krystalles ist in der Figur dargestellt. Er war regelmässig ausgebildet und nahezu vollständig, indem er durch einen ihn durchdringenden Axinitkrystall an der Wand der kleinen Vertiefung, in welcher er sass, befestigt war. Die Basis c war als kleine rauhe Fläche nur an einem Ende ausgebildet; ebenso wurde die Fläche t nur einmal beobachtet und lag zwischen c und einer der Flächen der Form v . Die Form s trat mit zwei sehr schmalen Flächen an der Kante $v : v'''$ auf. Dieselben waren zu klein, um Winkelmessungen von grosser Genauigkeit erhalten zu können. Bessere Reflexe lieferten die acht Flächen der Bipyramide v und die beiden Flächen des Brachypinakoids b . Einige dieser Flächen waren jedoch ziemlich gerundet; es können daher die oben angegebenen Elemente nur als Annäherung an die wirklichen Werthe betrachtet werden und sind ohne Zweifel etwas zu modificiren, wenn einmal brauchbares Material für die Untersuchung vorliegt¹⁾. Der Krystall wurde so gestellt, dass die Flächen der Spaltbarkeit dem Prisma $\{110\}$ entsprechen. Die Bipyramide v erhält dann das Zeichen $\{121\}$.

2. Physikalische Eigenschaften.

Vollkommene Spaltbarkeit nach m , weniger vollkommen nach b . Muscheliger Bruch. Spröd. Härte 6. Specifisches Gewicht 3,185 bei $22,9^{\circ}$ C. (Dasselbe wurde durch Schweben in mit Benzol verdünntem Methylenjodid bestimmt). Glasglanz, auf b Perlmutterglanz. Durchscheinend, farblos; Strich weiss.

Die optische Axenebene ist parallel $b = (010)$; die spitze Bisectrix ist senkrecht zu $c = (001)$.

¹⁾ Einige der hier angeführten Werthe differiren etwas von den im Philosophical Magazine angegebenen. Die hier angenommenen Zahlen sind das Endresultat einer sorgfältigen zweiten Berechnung.

Da in Folge der geringen Materialmenge ein Dünnschliff nicht angefertigt werden konnte, so wurde der optische Axenwinkel in einer Flüssigkeit gemessen, deren Brechungsindex annähernd dem mittleren Hauptbrechungsindex des Krystalles gleich war. Hierfür wurde Chinolin, $\mu = 1,616$ bei 22° C. (Natriumlicht), als geeignet befunden, in dem die Grenze zwischen dem Krystallbruchstück und der Flüssigkeit unter dem Mikroskop untersucht wurde.

Für Natriumlicht ist $2V = 69\frac{1}{2}^{\circ}$ annähernd; für Thalliumlicht ist der Werth ungefähr $20'$ höher; also ist $\varrho < v$ und $2E = 134^{\circ}$.

Der Krystall ist optisch positiv; der Hauptbrechungsindex γ eines parallel der spitzen Bisectrix schwingenden Strahles kann mit Hülfe von Prismen, die von Flächen der Form $v = \{121\}$, z. B. von (121) und $(\bar{1}21)$ gebildet sind, bestimmt werden. Die Messungen wurden für zwei Flächenpaare ausgeführt; als Mittel für den Winkel der kleinsten Ablenkung D ergab sich $26^{\circ} 25'$. Der Prismenwinkel A ist gleich 39° . Es ergibt sich also:

$$\gamma = \frac{\sin \frac{1}{2}(39^{\circ} + 26^{\circ} 25')}{\sin 19^{\circ} 30'} = 1,619 \text{ (Natriumlicht).}$$

Diese Prismen lieferten noch das Bild eines zweiten gebrochenen Strahles, entsprechend der Fortpflanzungsgeschwindigkeit p , welche mit den beiden Hauptfortpflanzungsgeschwindigkeiten a und b durch die Gleichung $p^2 = a^2 \sin^2 \vartheta + b^2 \cos^2 \vartheta$ verbunden ist, wobei ϑ der Winkel ist zwischen der Normalen auf der den brechenden Winkel des Prismas halbirenden Ebene und der kleineren Axe der Ellipse ab .

Da γ und $2V$ bekannt sind, so lassen sich die beiden Hauptbrechungsindices α und β aus den Gleichungen:

$$p^2 = a^2 \sin^2 \vartheta + b^2 \cos^2 \vartheta, \quad (I)$$

$$\operatorname{tg} V = \sqrt{\frac{a^2 - b^2}{b^2 - c^2}}, \quad (II)$$

$$c^2 = \frac{1}{\gamma^2} \quad (III)$$

berechnen.

In (I) ist $\vartheta = 34^{\circ} 42'$, $\sin^2 \vartheta = 0,3244$ und $\cos^2 \vartheta = 0,6759$. Die Ablenkung des extraordinären Strahles D' wurde zu $26^{\circ} 5'$ gefunden; der Prismenwinkel ist $A = 39^{\circ}$.

Folglich erhalten wir aus der Formel $\mu = \frac{\sin \frac{1}{2}(A + D')}{\sin \frac{1}{2} A}$, $\frac{1}{p} = 1,6114$ und $\mu^2 = 0,3851$.

Substituieren wir in (II) für c^2 seinen Werth $0,3815$, so erhalten wir:

$$I. \quad 0,3851 = 0,3244 a^2 + 0,6759 b^2,$$

$$II. \quad 0,4813 (b^2 - 0,3815) = a^2 - b^2,$$

folglich:

$$\alpha = \frac{1}{a} = 1,609$$

$$\beta = \frac{1}{b} = 1,6125$$

$$\gamma = \frac{1}{c} = 1,619.$$

3. Chemische Zusammensetzung.

Da die krystallographischen und optischen Eigenschaften eine Identifizierung des Mineralen nicht ermöglichen, wurde ein Theil des Krystalles der chemischen Analyse unterworfen. Eine vorausgehende Untersuchung einiger kleiner Bruchstücke ergab, dass die Substanz in concentrirter Salzsäure unlöslich war, dass sie ferner vor dem Löthrohre nicht schmolz und der Flamme keine Färbung ertheilte. In der Phosphorsalzperle wurde ein Kieselskelett erhalten. Zum Zwecke einer combinirten qualitativen und quantitativen Analyse wurden 0,4428 g in ein Platinschiffchen gegeben und im trockenen Luftstrome in einem Glasrohre zur dunklen Rothgluth erhitzt. Im Rohre setzte sich Wasser ab; der Verlust betrug 0,0097 g. Dass der Gewichtsverlust vollständig von ausgetriebenem Wasser herrührte, wurde dadurch ermittelt, dass letzteres in einem kleinen gewogenen Rohre mit Schwefelsäure aufgefangen wurde.

Der Inhalt des Platinschiffchens wurde dann in einen Platintiegel gebracht und zu heller Rothgluth erhitzt. Da kein weiterer Gewichtsverlust eintrat, wurde Natriumcarbonat hinzugegeben und die Substanz bis zur vollständigen Zersetzung geschmolzen. Die geschmolzene Masse wurde in Salzsäure gelöst und die Kieselsäure auf dem gewöhnlichen Wege durch Eindampfen zur Trockene bestimmt. Der Tiegel hatte beim Schmelzen keine Gewichtsänderung erlitten.

Das Filtrat von der Kieselsäure wurde zunächst mit Schwefelwasserstoff behandelt, wobei ganz unerwartet ein gelber Niederschlag entstand. Derselbe zeigte nach dem Abfiltriren die Eigenschaften von Zinndisulfid. Dasselbe wurde in das Oxyd verwandelt und gewogen. Aus dem Oxyd wurde das Metall durch Reduction mit Cyankalium erhalten. Es erwies sich in seinem Verhalten als Zinn.

Das Filtrat vom Zinnsulfidniederschlage wurde mit Salpetersäure, Ammoniumchlorid und Ammoniak behandelt, wobei ein geringer Niederschlag von Eisenhydroxyd sich bildete. Im weiteren Verlaufe der Analyse ergab sich die Anwesenheit von Calcium. Es wurde als Oxalat gefällt und als Oxyd gewogen. Dasselbe ergab bei spectrokopischer Untersuchung die Abwesenheit von Baryum und Strontium. Magnesium und Kalium konnten im Rückstande nicht nachgewiesen werden. Da das Glasrohr, in welchem die Substanz zuerst erhitzt wurde, in keiner Weise angeätzt war,

so ist Fluor wahrscheinlich nicht vorhanden. Ein kleines Bruchstück des Krystalles ergab bei der Prüfung auf Bor ein negatives Resultat.

Die Resultate dieser Analyse sind in der ersten Reihe der untenstehenden Tabelle aufgeführt. Wie man aus den Zahlen ersehen kann, sind nicht weniger als 27% des Minerals unberücksichtigt geblieben.

Es schien, dass dieser Fehler von der Anwesenheit von Natrium herrührt, welches in der ersten Analyse nicht bestimmt werden konnte. Es schien daher rathsam, einen weiteren Theil des Krystalles einer zweiten Analyse zu opfern.

Zu diesem Zwecke wurden 0,1111 g bis zur Vertreibung des Wassers erhitzt und dann mit reiner wässriger Flusssäure in einem nach den Angaben von Prof. Story-Maskelyne¹⁾ von den Herren Johnson und Matthey construirten Apparate aus Platin destillirt. Die Kieselsäure wurde als Kaliumsiliciumfluorid gewogen. Zinn konnte im Destillate nicht nachgewiesen werden.

Der Apparat, der bei Beginn der Untersuchung ganz dicht zu sein schien, bekam gegen Schluss ein kleines Leck, und es trat ein geringer Verlust an Kieselsäure ein, der, wenn auch an sich klein, doch in Folge der geringen angewandten Materialmenge einen beträchtlichen Fehler ausmachen konnte. Der Inhalt des Platinapparates wurde in Lösung gebracht; beim Einleiten von Schwefelwasserstoff wurde ein viel grösserer Niederschlag erhalten als das erste Mal; es ergaben sich 33,3% Oxyd. Die bei dieser Analyse erhaltene Menge Eisenoxyd erwies sich als ganz unbedeutend; das Calciumoxyd stimmte gut mit der oben erhaltenen Menge. Im Rückstande konnte nur eine kleine Menge Natrium gefunden werden.

Die Zahlenwerthe sind folgende:

	Analyse I:	Analyse II:
Angewandte Substanzmenge	0,1128	0,1111
H_2O	0,0097	0,0095
SiO_2	0,0486	—
K_2SiF_6	—	0,1606
SnO_2	0,0066	0,0370
CaO	0,0152	0,0149
Fe_2O_3	0,0021	0,0008
Na_2SO_4	—	0,0032

Diesen Zahlen entsprechen in Procenten die in Reihe I. und II. angegebenen Werthe:

1) Phil. Trans. Roy. Soc. 1870, **160**, 494.

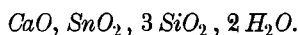
	I.	II.	III.	IV.	V.
<i>SiO</i> ₂	43,4	39,4	43,4 : 60 = 0,72		42,65
<i>SnO</i> ₂	5,85	33,3	33,3 : 150 = 0,22		35,55
<i>CaO</i>	13,5	13,4	13,45 : 56 = 0,24		13,27
<i>H</i> ₂ <i>O</i>	8,6	8,55	8,6 : 18 = 0,48		8,53
<i>Fe</i> ₂ <i>O</i> ₃	1,9	0,7	—		—
<i>Na</i> ₂ <i>O</i>	—	1,3	—		—
	<u>72,95</u>	<u>96,65</u>	<u>98,45</u>		<u>100,00</u>
Verlust	27,05	3,35			

Betrachtet man die unter I. und II. angeführten Resultate, so findet man, dass die Zahlen für Wasser und Calciumoxyd gute Uebereinstimmung zeigen. Es kann kein Zweifel sein, dass von den beiden Kieselsäurebestimmungen die der Reihe I. die zuverlässigste ist. Die Analyse ging ganz glatt vor sich, und das Resultat kann als sicher angenommen werden. Dagegen hat die erste Zinnbestimmung keine quantitative Bedeutung; denn die das Zinn enthaltende Lösung wurde mehrere Male zur vollständigen Abscheidung der Kieselsäure mit Salzsäure zur Trockne verdampft und es ist bekannt, dass Zinnchlorid unter diesen Bedingungen flüchtig ist. Ueberdies war die angewandte Substanzmenge so gering, dass ein verhältnissmässig geringer Verlust an Material das Analysenresultat vollständig unbrauchbar macht. Der grössere Theil des Eisens, wenn nicht die ganze Menge, rührt meiner Ansicht nach von äusseren Verunreinigungen her, denn die Luft unseres mineralogischen Laboratoriums ist leider in ausserordentlich hohem Grade mit Roststaub verunreinigt. Ob der geringe Natrongehalt als wesentlicher Bestandtheil des Minerals aufzufassen ist oder nicht, ist schwer zu entscheiden.

Nehmen wir, wie erlaubt zu sein scheint, die in Reihe III. angeführten Zahlen als die wirkliche procentische Zusammensetzung des Minerals an und suchen aus ihnen eine Formel zu berechnen, so erhalten wir für die Atomverhältnisse die unter IV. angegebenen Werthe. Aus diesen ergibt sich mit grosser Annäherung:

$$CaO : SnO_2 : SiO_2 : H_2O = 1 : 4 : 3 : 2.$$

Die Formel ist daher:



Die dieser Formel entsprechende procentische Zusammensetzung ist in Reihe V. angegeben. Ein Vergleich der theoretischen Werthe mit den Resultaten der Analyse ergibt für Calciumoxyd, Wasser und Kieselsäure eine befriedigende Uebereinstimmung; die Werthe für Zinnoxid allein differiren. Die Zusammensetzung kann endgültig nur dann ermittelt werden, wenn mehr Material zur Verfügung steht und eine neue Analyse mit grösseren Substanzmengen ausgeführt werden kann. Vorläufig sind wir nach meiner

Ansicht berechtigt, dem Stokesit die empirische Formel $H_4CaSnSi_3O_{11}$ zuzuschreiben.

Mineralien, die Zinnoxid und Kieselsäure enthalten, wurden von Breithaupt¹⁾, Bischof²⁾, Tschermak³⁾ und Collins⁴⁾ beschrieben. Das von diesen Autoren analysirte Material war dicht; seine Reinheit ist entschieden zu bezweifeln. Stokesit scheint daher das erste Beispiel einer gut krystallisirten Verbindung von bestimmter Zusammensetzung zu sein, die Kieselsäure und Zinnoxid als wesentliche Bestandtheile enthält.

Was die Constitution dieses Mineralen betrifft, so kann man von mehreren Ansichten ausgehen, indem die Wahl zwischen verschiedenen möglichen Formeln von der Rolle, die das Zinn und der Wasserstoff spielen, abhängig ist. Analogien können uns hierbei unterstützen. Katapleit, ein Mineral von ähnlicher chemischer Zusammensetzung, $H_4Na_2ZrSi_3O_{11}$, wurde verschiedentlich aufgefasst, z. B. als wasserhaltiges Metasilicat $NaZr(SiO_3)_3 \cdot 2H_2O$ von Rammelsberg⁵⁾; als basisches Metasilicat $H_2Na_2[Zr(OH)_2(SiO_3)_3]$ von Brögger⁶⁾; als eine Verbindung eines Ortho- mit einem Metasilicat von Dana⁷⁾ und schliesslich als saures Salz einer Tetrakieselsäure $H_4Na_2(Si, Zr)_4O_{11}$ von Groth⁸⁾. Nach den ersteren drei Autoren spielt das Zirkoniumoxyd die Rolle einer Base, während es nach Groth die Kieselsäure vertritt. Während Rammelsberg das Wasser als Krystallwasser auffasst, betrachten es die anderen Autoren als einen Theil der Säure. Ganz ähnliche Formeln lassen sich für den Stokesit aufstellen, wobei das Zr durch Sn und Na_2 durch Ca ersetzt ist. Wenn das Zirkonium im Katapleit die Rolle eines Metalles spielt, so haben wir dasselbe Recht, dem Zinn im Stokesit eine ähnliche Rolle zuzuschreiben. Ist das Wasser als Krystallwasser vorhanden, so müssen wir entweder eine Metakieselsäure annehmen und das Zinn als metallischen Theil auffassen oder die Zusammensetzung als Derivat einer Tetrakieselsäure betrachten und die Formel durch $Ca(Si, Sn)_4O_9 \cdot 2H_2O$ wiedergeben, eine jedoch weniger plausible Hypothese.

Um Aufschluss über die am meisten wahrscheinliche Formel zu erhalten, wurde für den zweiten Theil des analysirten Materiales der Wasserverlust bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Das Mineral blieb unverändert bei 100° C.; beim Erhitzen auf 220° betrug der Verlust 1,9%,

1) Breithaupt, Pogg. Ann. 1846, **69**, 435.

2) Bischof, Jahrb. f. Min. etc. 1854, 346; 1855, 841.

3) Tschermak, Sitz.-Ber. d. k. k. Akad. d. Wiss., Wien 1864, **49** (1), 330.

4) Collins, Min. Mag. 1882, **4**, 8, 109, 115.

5) Rammelsberg, Mineralchemie, 2. Suppl., 1895, 450.

6) Brögger, diese Zeitschr. 1890, **16**, 458.

7) Dana, Mineralogy 1892, 413.

8) Groth, Tabell. Uebersicht der Mineralien 1898, 459.

bei 350° stieg derselbe auf 6 0/0; der Rest wurde zwischen 350° und dunkler Rothgluth ausgetrieben. Aus diesen Zahlen ist zu schliessen, dass das Wasser nicht vollständig als Krystallwasser vorhanden ist. Das Verhalten des Katapleit¹⁾ ist ähnlich, und Apophyllit verhält sich nach Hersch²⁾ ebenso. Beim letzteren Mineral wird ein Theil des Wassers als Krystallwasser aufgefasst, während der Rest als Wasserstoff der Säure functionirt. Was hiernach den Stokesit betrifft, so können wir ihn als saures Metasilicat $H_2(Si, Sn)_2O_5$, $Ca(Si, Sn)_2O_5$, H_2O oder als $H_2CaSnSi_3O_{10} \cdot H_2O$, ein Derivat einer Trikieselsäure, auffassen. Ziehen wir schliesslich aus den oben angegebenen Resultaten den Schluss, dass kein Krystallwasser vorhanden ist, so können wir den Stokesit entweder als Verbindung eines Bisilicates mit einem Orthosilicat, $H_4CaSi_2O_7$, $SnSiO_4$, oder als ein Salz einer Tetra-kieselsäure, $H_4Ca(Si, Sn)_4O_{11}$ betrachten; letztere Annahme hat die meisten Gründe für sich.

4. Fundort.

Das Stück rührt nach der Beschreibung im Cataloge der Carne'schen Sammlung vom »Roscommon Cliff«, St. Just, her. Dieser Felsen fällt westlich von Trewellard ziemlich steil ins Meer ab. Bei einem kurzen Besuche des Fundortes fand ich Axinit in ursprünglichem Vorkommen an verschiedenen Stellen bei diesem Felsen, besonders bei »The Crowns«, beim »Bot-talack Head« und am »Roscommon Cliff«. Ein Vergleich der Matrix des Stokesit mit den Axinitstücken aus diesem Districte liess nicht daran zweifeln, dass der im Cataloge angegebene Fundort der richtige ist.

Eine sorgfältige Durchsuchung der Axinite in der Sammlung im Britischen Museum und in den Museen in Penzance, Camborne, Redruth und Truro förderte leider keine weiteren Stücke von diesem interessanten Minerale zu Tage.

1) Brügger, diese Zeitschr. 1890, 16, 457, fand, dass Katapleit bei 220° 1,6 0/0, bei 270° 7,1 0/0 von dem Gesamtgehalte 9,25 0/0 verlor.

2) Hersch, Inaug.-Diss., Zürich 1887, 26. Ref. diese Zeitschr. 1890, 17, 216.