Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

1872. Heft III.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1872.

In Commission bei G. Franz.

11038705

Mathematisch-physikalische Classe.

Der Classensecretär v. Kobell trägt vor:

„Zur Frage über die Einführung der modernen chemischen Formeln in die Mineralogie.“

Wenn man in den chemischen Formeln nur die verbundenen Elemente angibt und die Anzahl ihrer Atome, so lässt man die Frage, wie sie zu näheren Verbindungen geeinigt seien, offen; wenn man die nächst näheren Verbindungen berücksichtigt, so liefert man das Material zu einer rationellen Formel, welche verschieden construirt werden kann, je nach den Gesichtspunkten, von denen man ausgeht, und je nach den Zwecken, welchen eine solche Formel dienen soll. Dass daher, besonders für complicirte Mischungen die verschiedensten Formeln aufgestellt werden können, ist selbstverständlich und ebenso, dass die des Theoretikers und die des Praktikers in der Chemie sehr verschieden sein können. Natürlich müssen sie sich alle durch Rechnung in einander verwandeln und auf die Resultate der Analyse, welche sie beleuchten sollen, zurückführen lassen. Die Anhänger der sog. modernen Chemie wollen die bisherigen Formeln des Systems von Berzelius nicht mehr

gelten lassen und die Mineralogie soll ihre atomistisch-empyrischen oder weiter gehend ihre zu theoretischen Betrachtungen und Speculationen entworfenen rationellen Formeln gebrauchen. Ich habe mich über die Einführung solcher modernen Formeln in die Mineralogie bereits früher bei Besprechung der Typentheorie[1]) geäussert, es sei hier ein weiterer Beitrag zur Beurtheilung der Frage gegeben.

Die bisherige Formel des Schwerspath's (Baryt der Mineralogen) war $\dot{B}a\ddot{S}$ und berechnete sich daraus einfach und mit einer betreffenden Analyse unmittelbar vergleichbar:

Schwefelsäure	34,2
Baryterde .	65,8
	100,0

Die moderne Formel ist $\left.\begin{matrix}Ba\\(SO^2)\end{matrix}\right\}O^2$, womit man sagen will, bemerkt Rammelsberg, „dass ein Molekül (2 Atome) Sauerstoff einerseits ein Atom Baryum, andrerseits die Atomgruppe SO^2 (das Radikal der Schwefelsäure) binden.“ [2]) Die alte Formel zeigt bereits im Zeichen die Verbindungen,

---

1) H. Kolbe sagt in seiner Abhandlung „Moden der modernen Chemie“ (1871) über die in Mode gekommene Gerhardt'sche Typentheorie „Wer damals diese Mode nicht mitmachte, gar ihr opponirte, galt als chemischer Sonderling, und ich erinnere mich noch sehr wohl, dass Manche mitleidig auf mich herabsahen, weil ich jene Typentheorie nicht annehmen wollte, und ihr als blossem Classificationsschema gar den wissenschaftlichen Werth absprach. Jetzt wird nicht mehr davon geredet, sie ist aus der Mode gekommen es gehört aber keine prophetische Gabe dazu, vorauszusagen, dass die Moden der modernen Chemie in kurzer Zeit dasselbe Schicksal haben werden. Die jetzt ihre Liebhaber und Verehrer sind, werden sie nächstens wieder verlassen.“ — Vergl. meine Abhandlung „Ueber die typischen und empyrischen Formeln in der Mineralogie.“ Sitz.-Ber. d. k. b. Akad. d. Wiss. 1867.

2) Ueber die Beziehungen der Chemie zur Mineralogie. Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft zu Berlin. 1870. H. 15. p. 830.

welche hier gemeint aber nicht vollzogen dargestellt werden. Ebenso ist es bei den kohlensauren Verbindungen. Die alte Formel des Witherit $\dot{B}a\ddot{C}$ wird modern $\left.\begin{matrix}Ba\\CO\end{matrix}\right\}O^2$ geschrieben. Die Formel $\dot{B}a\ddot{C}$ bedarf keiner weiteren Erläuterung, die moderne muss analog der für den Baryt gedeutet werden. Es handelt sich wesentlich darum, ob die näheren Verbindungen, wie sie die alten Formeln angeben, in einem fraglichen Gemisch existiren, oder ob sie nur ihren Elementen nach darin enthalten sind oder so enthalten angenommen werden sollen. Die Entscheidung kann in manchen Fällen experimentell erholt werden. Das starke Festhalten des Wassers bei gewissen Silicaten, wenn sie zum Glühen erhitzt werden, führte zu dem Gedanken, dass solches Wasser nur seinen Elementen nach im Silicat enthalten sei und erst beim Glühen die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff stattfinde.[3]) Rammelsberg, welcher diese Hypothese aufstellte, hat daher, um ein Beispiel anzuführen, für den Prehnit die Formel geschrieben:

$$\left.\begin{matrix}H^2\\Ca^2\\Al\\Si^3\end{matrix}\right\}O^{12}$$

Es ist kein Zweifel, dass, wenn solcher Wasserstoff ein Mischungstheil des Prehnit's wäre, sich beim Glühen mit dem zugehörigen, in nächster Nähe befindlichen Sauerstoff, Wasser bilden muss, es muss aber analog und bekanntem Verhaltem gemäss dann auch die Oxydation des Silicium's zu Kieselerde, die des Aluminiums zu Thonerde und die des Calcium's zu Kalkerde stattfinden. Ein geglühter Prehnit könnte also nicht Si, Al, Ca, als solche neben dem Sauer-

---

3) Vergl. m. Abhandlung „Ueber das Wasser der Hydrosilicate." Sitzungsberichte d. Akad. 1869.

stoff, sondern nur in Verbindung mit ihm enthalten. Da der Vorgang solcher Oxydation auch bei den wasserfreien Silicaten beim Glühen der nämliche wäre, so hätte ein geglühter Orthoklas nicht die Formel $Ka^2 Al Si^6 O^{16}$, sondern wäre $Ka^2O . AlO^3 . 6SiO^2$, manche Species der Silicate der Laven müssten ohnehin als geglühte angesehen werden. Ebenso muss man annehmen, dass ein geglühter Witherit nicht $\left.\begin{matrix}Ba\\CO\end{matrix}\right\}O^2$ sein werde, sondern die Verbindungen BaO und CO^2 in ihm vollzogen seien. Es wird aber kaum einen Chemiker geben, welcher behaupten oder beweisen wollte, dass ein ungeglühter Orthoklas- oder Witheritkrystall eine andere chemische Constitution habe, als ein geglühter.[4]) Diese Verhältnisse sprechen doch wohl zu Gunsten der alten Formeln und berechtigen die Mineralogen sie den modernen vorzuziehen.

Für die wasserhaltigen Verbindungen erweitert sich das Feld der Formeln und besonders durch die Annahme des sog. Krystallwassers, da von dem vorhandenen Wasser je nach den Ansichten und Formelconstructionen bald ein grösserer bald kleinerer Theil als solches erklärt und von der eigentlichen chemischen Verbindung ausgeschlossen wird. Man will nämlich solches Krystallwasser nur als ein indifferentes Anhängsel zum eigentlichen Hydrat betrachten. Ich habe in einer früheren Abhandlung[5]) darzuthun gesucht, dass alles Wasser, welches eine wasserhaltige Species enthält (das hygroskopische natürlich ausgenommen) zu ihrer chemischen Constitution gehöre und dass das sog. Krystallwasser weiter nichts ist als Wasser, welches fortgeht, wenn

---

4) Der Grossular und ähnliche Silicate zeigen wohl nach dem Glühen oder Schmelzen ein anderes Verhältniss der Löslichkeit in Säuren, als vorher, das ist aber Folge des Ueberganges zum amorphen Zustand, nicht einer Veränderung der Mischung.

5) „Ueber Krystallwasser.“ Sitzungsber. d. Akad. 1869.

ein Hydrat durch erhöhte Temperatur oder auf sonstige Weise in ein anderes oder drittes, vielleicht auch viertes Hydrat etc. übergeht oder schliesslich eine wasserfreie Verbindung liefert. Es mag den dort angeführten Beispielen hier noch eines beigefügt werden. Ich fand unter sog. Zeolithen der hiesigen Staatssammluug ein Mineral von der Disko-Insel bei Grönland, welches durch die Analyse als ein wasserhaltiges Kalksilicat von der Formel $\dot{Ca}^3\ddot{Si}^4 + 6\dot{H} = \dot{Ca}^3\ddot{Si}^6 + 6\dot{H}$ erkannt wurde und von mir den Namen Okenit erhielt. Dieses Mineral ist später auch auf den Faroer-Inseln entdeckt und mehrfach, von Connel, Würth, Hauer u. a., mit gleichen Resultaten analysirt worden. E. Schmid,[6]) welcher es im Jahre 1865 analysirte, bestimmte den Fortgang des Wassers im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure und in erhöhter Temperatur und zeigte, dass die angeführte Verbingung dabei die Hydrate $\dot{Ca}^3\ddot{Si}^6 + 5\dot{H}$ und $\dot{Ca}^3\ddot{Si}^6 + 4\dot{H}$ liefere. Es ist nun ziemlich der Willkühr überlassen, was man von diesem Wasser als Krystallwasser bezeichnen, oder auch ob man gar kein Krystallwasser annehmen will, ich sage, es sei der Willkühr überlassen, weil man die Gränzen der Temperatur die das Ausscheiden von Krystallwasser veranlassen kann, von 0^0 bis über 200^0 angegeben findet. Die Mineralogen haben im Allgemeinen eine Scheidung von Constitutions- und Krystallwasser in den gebrauchten Formeln nicht bezeichnet und so sind diese, wenn sie sonst annehmbar, für die Hydratspecies zu grossem Vortheil der Uebersicht und des Verständnisses bei den Autoren meistens dieselben und ihre Berechnung lässt sich unmittelbar mit den Resultaten einer Analyse vergleichen. Bei den modernen chemischen Formeln ist das nicht der Fall und ändert sich natürlich die Formel, wenn nur ein Theil des Wassers als Constitutionswassers bestimmt wird oder wenn

---

6) Poggendorffs Annalen. B. CXXVI. p. 143.

alles als solches erklärt oder auch für Krystallwasser in Anspruch genommen wird. Wenn im Okenit alles Wasser Krystallwasser ist, so ist die moderne Formel (mit $\ddot{S}i$)

$$\left.\begin{matrix}Si^2\\Ca\end{matrix}\right\}O^5 + 2aq$$

wenn aber das Wasser Constitutionswasser sein soll, so ist die Formel

$$\left.\begin{matrix}Si^2\\Ca\\H^4\end{matrix}\right\}O^7$$

Natürlich ändern sich die Formeln weiter, wenn beide Wasserarten angenommen werden. So gibt Rammelsberg die Formel

$$\left.\begin{matrix}Si^2\\Ca\\H^2\end{matrix}\right\}O^6 + aq.$$

Man erhält daraus

Silicium .	26,76
Calcium .	18,79
Wasserstoff	0,93
Sauerstoff .	45,07
Wasser . .	8,45
	100,00

Will man diese Angaben der Formel mit den Resultaten einer betreffenden Analyse vergleichen, so muss man sie wieder auf Kieselerde, Kalkerde und Wasser umrechnen, es wäre denn dass die Analytiker die Originalanalyse auch in ähnlicher Weise bekannt machten,[7]) wo sie dann ihrerseits die umgekehrte Rechnung zu führen hätten, denn keiner stellt bei der Analyse Silicium dar oder Calcium oder den zugehörigen Sauerstoff etc.

---

7) Es liegen auch darin Proben vor und Arzruni macht die Analyse eines Cölestin's mit den Angaben bekannt:

Man erkennt aus dem Gesagten, dass für die Mineralogie die empyrischen Formeln in der Art zu schreiben seien, dass bei den Oxydverbindungen die Oxyde bestimmt bezeichnet werden und manche Mineralogen haben sie auch schon so geschrieben; will man dann damit eine rationelle Formel bilden, so liegt nahe, dass man vielfach auf die alten Formeln zurückkommen wird, die man zu eilig über Bord geworfen hat, und welche bisher für die Theorie und Praxis sehr gute Dienste geleistet haben.[8]) Man vergleiche in dieser Beziehung die bisher übliche Formel für den Alunit = $\dot{K}a\ddot{S} + 3\ddot{A}l\ddot{S} + 6\dot{H}$*) mit der modernen, wie sie D'Achiardi in seiner Mineralogia della Toscana aufstellt:

$$2\left(\tfrac{1}{4}K^6 + \tfrac{3}{4}\left[Al^2\right]^{VI}\right)\left[SO^2\right]^{II}{}^3O^6 + 3\left[Al^2\right]^{VI}H^6O^6.$$

Beide Formeln geben (die moderne wie man sieht mit allerlei Umwegen) die einer Analyse vergleichbare Mischung mit

Schwefesäure	38,52
Thonerde .	37,12
Kali . . .	11,36
Wasser . .	13,00
	100,00

$SO_4 = 52{,}685$
$Sr = 46{,}715$
$Ca = 0{,}239$
$99{,}639$

(Zeitchrift der deutschen geologischen Gesellschaft. Jahrg. 1872.)

8) Glücklicherweise hat sich die mineralogische Nomenklatur unabhängig von der speciell-chemischen gestellt und wird also nicht berührt, ob die Chemie den Anglesit schwefelsaures Bleioxyd oder schwefelsaures Blei nennt.

*) Dass Manche die abgekürzte Schreibart $\dot{K}a$ statt KaO, $\ddot{A}l$ statt Al^2O^3, $\overset{'''}{S}b$ statt Sb^2S^3 aufgeben, ist eine Mode, welche für

Ich stimme Blomstrand vollkommen bei, wenn er in seinem Buche „die Chemie der Jetztzeit“ (p. 64) sagt: „dass die Mineralogen ex professo die künstlich aussehenden und ausserdem auf so unsichern Gründen fussenden, streng atomistischen Formeln der complicirteren Silicate den älteren vorziehen werden, halte ich für sehr zweifelhaft. Formeln dieser Art können sehr wohl zu immerwährendem Verbessern dem theoretisirenden Chemiker überlassen bleiben. Man könnte dann der Consequenz wegen auch bei den einfacher zusammengesetzten Verbindungen oder überhaupt bei sämmtlichen Mineralien die alten Formeln behalten und zwar um so mehr, weil ein jeder, dem es beliebt, durch die einfachste Umschreibung die empyrischen Formeln in atomistische überführen kann.“ [10])

Die Umwandlung einer Formel, welche die näheren Oxydverbindungen einer sauerstoffhaltigen Mischung angibt, in eine atomistische, welche solche nähere Verbindungen zunächst nicht berücksichtigt, kann zur Erklärung von Zersetzungen und Neubildungen, wie bekannt, mit Vortheil gebraucht werden, an sich gibt jedoch für eine normale Species solche Zergliederung in die Elemente, ich möchte sagen nur die Farben, aber nicht das verlangte Bild ihres chemischen Wesens.

---

die unorganischen Verbindungen die Formeln ganz unnöthig nur länger und weniger übersichtlich macht.

10) Vergl. auch H. Kolbe „Moden der modernen Chemie“ und Fr. Mohr „Mechanische Theorie der chemischen Affinität und die neuere Chemie.“ p. 272.