

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften
zu München.

Jahrgang 1867. Band II.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1867.

In Commission bei G. Franz.

Herr v. Kobell liest

„Ueber die typischen und empirischen Formeln in der Mineralogie“.

Die Typentheorie wählt bekanntlich gewisse chemische Verbindungen als Typen für andere, welche mit Austausch ihrer Elemente nach Atomen oder auch Atomgruppen jenen gleichgebildet erscheinen. Die wichtigste Rolle spielt namentlich für die Oxyde und Oxydverbindungen der Typus des Wassers, indem dessen Wasserstoff durch die Elemente solcher Verbindungen, welche nicht Sauerstoff sind, in der Art ersetzt wird, dass von diesen entweder 1 Atom auch 1 Atom Wasserstoff ersetzt, oder dass 1 Atom 2 Atome Wasserstoff ersetzt oder 3, 4, 6 etc. Diese Ersetzungsfähigkeit verschiedener Elemente hat man deren Atomigkeit genannt. So sind Chlor und Fluor einatomig, weil 1 Atom derselben 1 Atom Wasserstoff ersetzt, ebenso Kalium, Natrium u. a.; dagegen sind Sauerstoff, Schwefel, Calcium, Magnesium etc. zweiatomig und ersetzt 1 Atom derselben 2 Atome Wasserstoff; Silicium ist vieratomig, Aluminium sechsatomig u. s. w.

Die neuere Chemie hat die Atomigkeit der verschiedenen Elemente oder auch gewisser Gruppen derselbe (Radikale) ausgemittelt und danach chemische Formeln entworfen und sind die in der Natur vorkommenden Silicate von ihr dem Typus des Wassers zugetheilt oder auf analog gebildete Kieselsäuren (Kieselsäurehydrate) bezogen werden.

Es entsteht nun die Frage, ob es für die Mineralogie zweckmässig sei, ihre bisherigen chemischen Formeln aufzugeben und die neuen der Typentheorie einzuführen. Eine Betrachtung der Silicate in dieser Beziehung dürfte zur Beantwortung dienen.

Was zunächst das Hypothetische an den älteren und neueren Formeln betrifft, so haben beide daran gleichen Antheil, denn in welchem Zustande die Elemente in einer chemischen Verbindung wirklich vorhanden, wissen wir nicht, und die Begriffe der Atomigkeit und die Aufstellung der Radikale haben das Gebiet der Hypothesen eher erweitert als verringert ¹⁾.

Es handelt sich daher bei den Formeln wesentlich darum, mit Hilfe von Hypothesen solche zu geben, welche der Art und dem Verhalten der betreffenden Verbindung möglichst entsprechen und geeignet sind, eine Vergleichung mit andern in einfacher Weise zu vermitteln, auch Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Analysen zu geben und unwahrscheinliche Verhältnisse als solche zu kennzeichnen. Dabei offenbaren sich gewisse Gesetze, welche an den einfacheren Verbindungen zunächst erkannt, in den complicirteren wiedergefunden werden und die Combinationen regeln und beschränken.

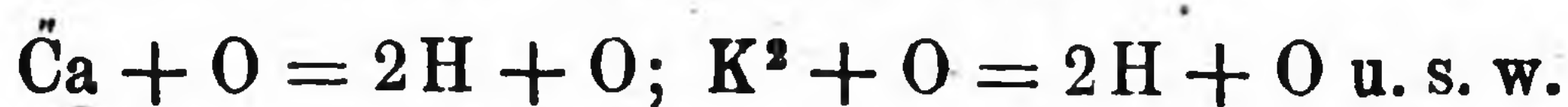
Wenn die Mathematik angiebt, wie aus einer bestimmten Krystallform alle übrigen, die man kennt oder die man haben will, abgeleitet werden können, so offenbart sie damit kein Naturgesetz, und wenn jedes Silicat, auch ein ganz willkürlich erdachtes, auf eine Siliciumsäure bezogen und dem Typus des Wassers zugetheilt werden kann, so ist damit ebensowenig ein Naturgesetz angezeigt. Das ist aber nach den neueren Anschauungen bei den Silicaten der Fall.

Weltzien ²⁾, welcher den grössten Theil der bekannten Silicate berechnet und nach der Anzahl der Siliciumatome classificirt hat, führt über 100 Siliciumsäuren (Kieselerde-

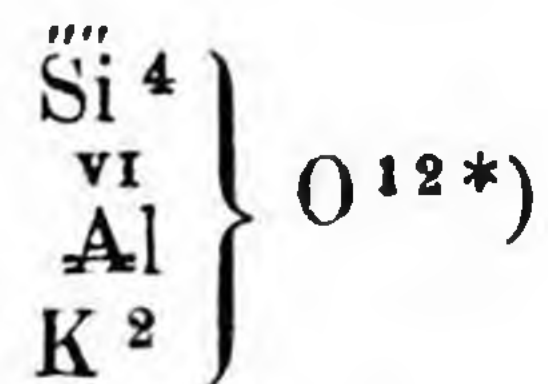
1) Vergl. Wittstein „Widerlegung der chemischen Typenlehre. München 1862.“

2) Systematische Uebersicht der Silicate. Giessen 1864.

hydrate) an und darunter Reihen von gleichem Siliciumgehalt, deren gesammte Sauerstoffatome sich in fortlaufenden Zahlen von 15 bis 28 und von 19 bis 36 steigern; diese Säuren sind, ein Paar ausgenommen, sämmtlich hypothetisch und da keine Schranke besteht, dergleichen noch mehr anzunehmen, so erscheint jedes Silicat als gesetzmässig gebildet, wenn es auch ganz beliebig construiert ist. Da nämlich die Atomigkeit der in den Silicaten vorkommenden Elemente doppelt so gross genommen ist, als die Zahl der Sauerstoffatome, welche sich mit ihnen im Silicat verbinden, so muss immer eine Mischung vom Typus des Wassers entstehen. So ist $\overset{\text{VI}}{\text{Al}} + 3\text{O} = 6\text{H} + 3\text{O};$



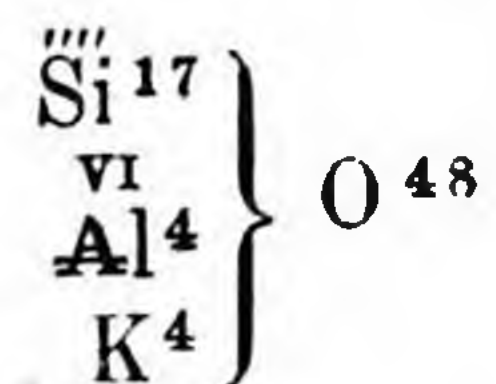
Die Kieselerde wird $\ddot{\text{Si}}$ gesetzt und ihre Atomigkeit als IV angenommen, es verbinden sich also n At. Silicium mit $2n$ At. Sauerstoff und da n At. $\ddot{\text{Si}} = 4n$ At. H, so stellt sich der Wassertypus her, da 4 At. H $+ 2$ At. O $= \dot{\text{H}} = \text{Wasser}$. Es ist noch streitig, ob die Kieselerde $\ddot{\text{Si}}$ oder $\ddot{\text{Si}}$, wenn letzteres angenommen wird, so müsste die Atomigkeit der Kieselerde auf VI erhöht werden, dann wäre es wieder das Nämliche. Ich habe mehrmals daran erinnert, dass wenn man sich für $\ddot{\text{Si}}$ auf den Isomorphismus gewisser Fluoride mit Zinn und Silicium beruft, doch die zunächst liegende und überall zu beobachtende Thatsache, dass der Quarz und der Zinnstein nicht entfernt isomorph sind, auch in Betracht zu ziehen sein dürfte und dass dieses Verhältniss mehr für eine verschiedene als für eine analoge Zusammensetzung der betreffenden Oxyde spreche. — Um ein Beispiel zu dem oben Gesagten anzuführen, so ist die typische Formel des Leucit



entsprechend: Kieselerde 54,9
 Thonerde 23,6
 Kali 21,5
 100

Wenn man diese Mischung um ein Kleines verändert,
 z. B. setzt: Kieselerde 56,4
 Thonerde 22,8
 Kali 20,8
 100

so giebt die Typentheorie ohne Schwierigkeit die Formel



Bei einer Reihung der Silicate nach der Zahl der Silicium-Atome kämen diese Mischungen weit auseinander, obwohl sie sich so nahe stehen, dass die Differenz als unwesentlich betrachtet werden muss. Dieses Nahestehen tritt aber beim Anblick der Formel nicht sogleich hervor. Sucht man dagegen, nach der bisher üblichen Weise eine Formel für das letztere Silicat, wie es vorliegt, so gelangt man zu keiner annehmbaren und hat keinen Grund eine solche Verbindung als eigenthümliche Species anzuerkennen. Es ist gewiss, dass das Vertheilen der Kieselerde unter die Basen nach den üblichen Formeln sehr verschiedene Ansichten zulässt und schwer zu erweisen, ob diese oder jene berechtigter sei, das Umgehen solcher Schwierigkeit, indem man

*) Si = 28, Al = 55, K = 39, O = 16.

nur die Zahl der Atome der constituirenden Elemente angiebt, entspricht aber noch weniger, denn bei jener Vertheilung wird man wenigstens auf gewisse Unwahrscheinlichkeiten der Auffassung aufmerksam gemacht, bei der blossen Angabe der Zahl der Atome und des höchst elastischen Typus aber nicht.

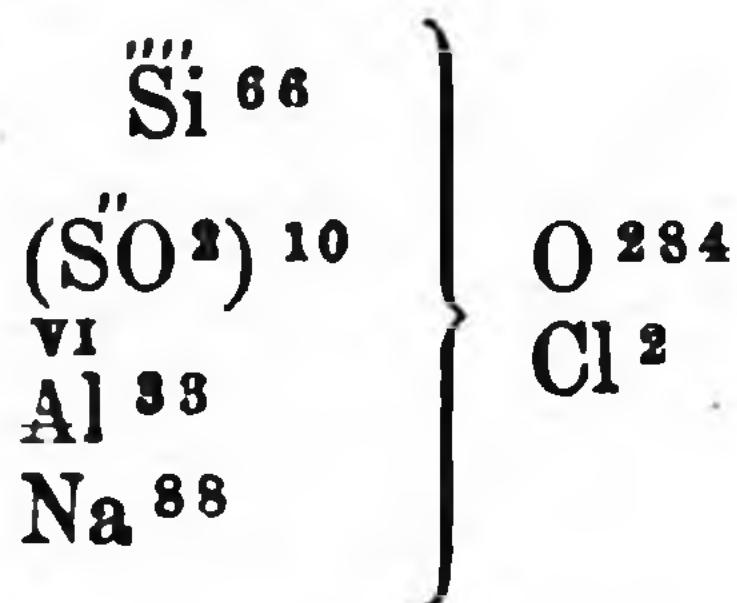
Was die Reactionen und die Vorgänge bei chemischen Zersetzungen betrifft, so lassen sich diese mit den typischen Formeln in vielen Fällen einfacher erklären als mit den nichttypischen und bieten auch jene mannigfaches Material zu interessanten Speculationen, gleichwohl stehen sie in anderen Beziehungen den letzteren nach. Die nichttypischen Formeln zeigen die näheren Verbindungen der Elemente, wie sie durch die Analyse zur Charakteristik der Verbindung in Betracht kommen, während man sie aus den typischen meistens erst herstellen muss und wie dieses zu geschehen habe, muss man anderswoher wissen und giebt das Zeichen darüber keinen Aufschluss. Wer den Leucit als ein Silicat erkennen will, muss aus ihm Kieselerde darstellen und die Formel $\text{K}\ddot{\text{a}}\ddot{\text{Si}} + \ddot{\text{A}}\ddot{\text{l}}\ddot{\text{Si}}^3$ oder $\text{K}\ddot{\text{a}}^3\ddot{\text{Si}}^2 + 3\ddot{\text{A}}\ddot{\text{l}}\ddot{\text{Si}}^2$ zeigt diese Kieselerde unmittelbar an; nach der typischen Formel muss er wissen, dass dem Silicium, welches sie angiebt, so viel von dem Collectiv-Sauerstoff der ganzen Verbindung angehört, dass es zur Kieselerde wird und während die gewöhnlichen Formeln ohne weitere Betrachtungen und Erwägungen sagen ob in der Kieselerde 2 oder 3 Atome Sauerstoff angenommen seien, ist dieses bei den typischen Formeln nicht der Fall und muss erst mit Berücksichtigung der anderen Oxyde ersehen werden. Ebenso ist es bei den sog. empirischen Formeln, welche wie die typischen, nur ohne Rücksicht auf das Gesetz eines Typus, das relative Verhältniss der Zahl der Atome verbundener Elemente angeben; ein Verhältniss, welches sich auch aus den gewöhn-

lichen Formeln leicht herausfinden lässt, indem man die Zahl der gleichartigen Atome addirt. So ist die ältere rationelle Formel des Plagionit Pb^4Sb^3 und man erhält die empirische leicht $= \text{Pb}^4\text{Sb}^3\text{S}^{13}$; die letztere Formel zeigt aber nicht wie die erstere an, dass das Mineral einer Verbindung von 4 At. Galenit und 3 At. Antimonit gleichkomme und dass, wie es der Fall, das Sb des letzteren durch Kalilauge extrahirt und an dem durch Ansäuren entstehenden charakteristischen Präcipitat leicht als solches erkannt werden kann.

Aus den bisher angeführten Beispielen ersieht man auch, dass weder die typischen noch die empirischen Formeln in Beziehung auf Kürze einen besonderen Vorzug vor den gewöhnlichen haben und wenn auch Rammelsberg's Formel für den Nosean $= \text{NaCl} + 3(\text{Na}\ddot{\text{Si}} + \ddot{\text{Al}}\ddot{\text{Si}})$

$$+ 10(\text{Na}\ddot{\text{S}} + 3(\text{Na}\ddot{\text{Si}} + \ddot{\text{Al}}\ddot{\text{Si}}))$$

lang genug ist, so ist die typische



auch nicht viel kürzer oder einfacher zu nennen.

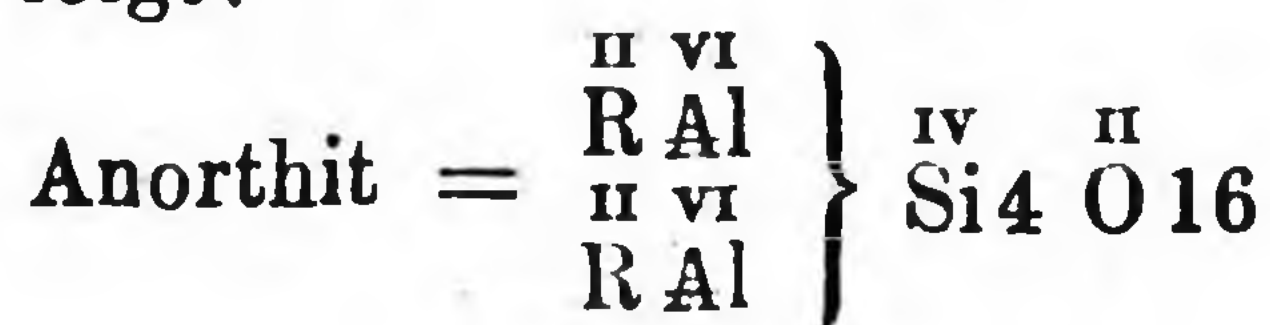
Streng⁴⁾ hat in einer sorgfältig gearbeiteten Abhandlung die angenommene Atomigkeit der Elemente für das Verhältniss der Isomorphie mehrerer Silicate besprochen und ist, indem er auch die Atom-Volume berücksichtigte, zu dem Schlusse gekommen, dass in gleichgestalteten Verbindungen sich die Bestandtheile nicht nur nach einzelnen Atomen vertreten und ersetzen, sondern an die Stelle von

4) Neues Jahrbuch für Mineralogie von G. Leonhard und H. B. Geinitz 1865 p. 411.

a Atomen des einen Körpers können b Atome eines anderen treten ohne Aenderung der Form, wenn die sich ersetzenden Mengen chemisch gleichwerthig oder äquivalent sind.

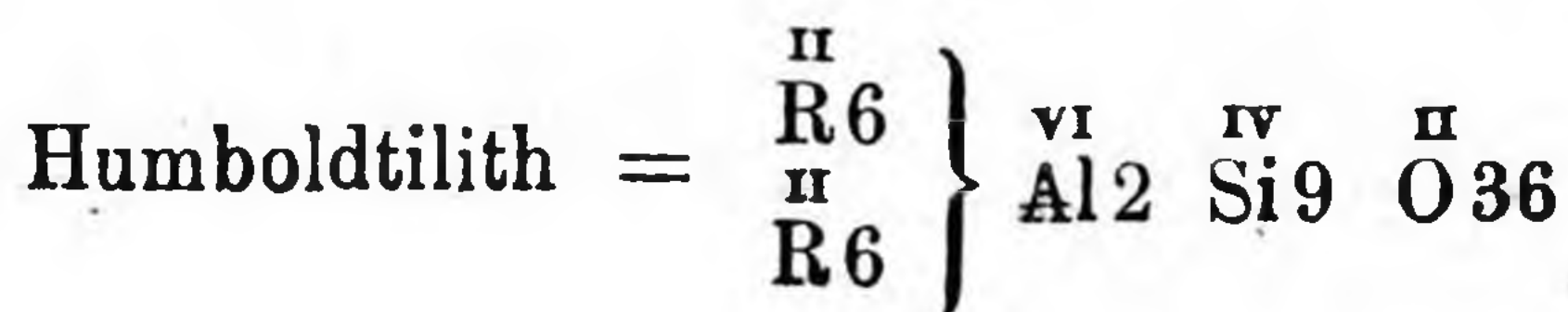
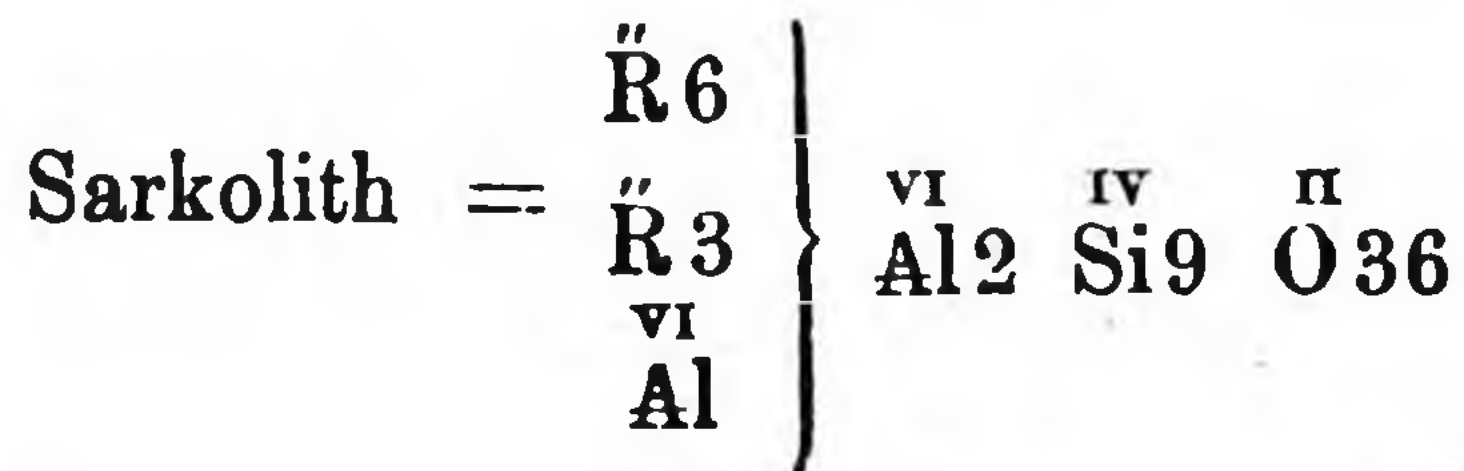
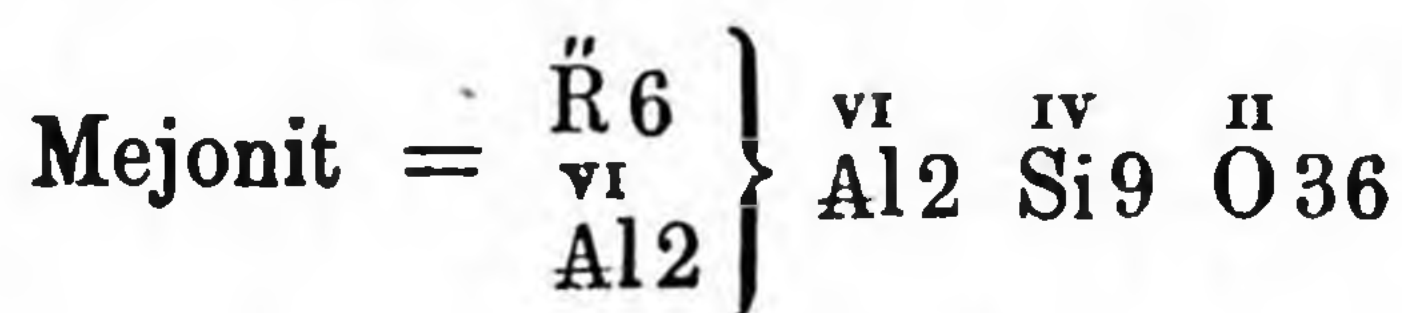
So ist nach ihm $\overset{\text{II}}{\text{R}}^3 \overset{\text{IV}}{\text{Si}}^3 \overset{\text{II}}{\text{O}}^9$ isomorph oder isomorpher Vertreter von $\overset{\text{II}}{\text{R}}^3 \overset{\text{VI}}{\text{Al}}^2 \overset{\text{II}}{\text{O}}^9$ und werden $\overset{\text{IV}}{3\text{Si}}$ durch $\overset{\text{VI}}{2\text{Al}}$ ersetzt, indem beide 12 chemische Einheiten repräsentiren, ebenso ist $3\overset{\text{II}}{\text{R}}$ isomorph mit $\overset{\text{VI}}{\text{Fe}}$; $3\overset{\text{VI}}{\text{Fe}}$ isomorph mit $9\overset{\text{II}}{\text{R}}$; $\overset{\text{II}}{\text{R}}\overset{\text{VI}}{\text{Al}}$ isom. mit $\overset{\text{IV}}{\text{Si}}^2$; $\overset{\text{II}}{\text{R}}^2 \overset{\text{VI}}{\text{Al}}^4 = 7\overset{\text{IV}}{\text{Si}}$ etc.

Die Formeln für den Anorthit und Albit schreibt Streng, um eine allgemeine Uebereinstimmung derselben zu erzielen, wie folgt:

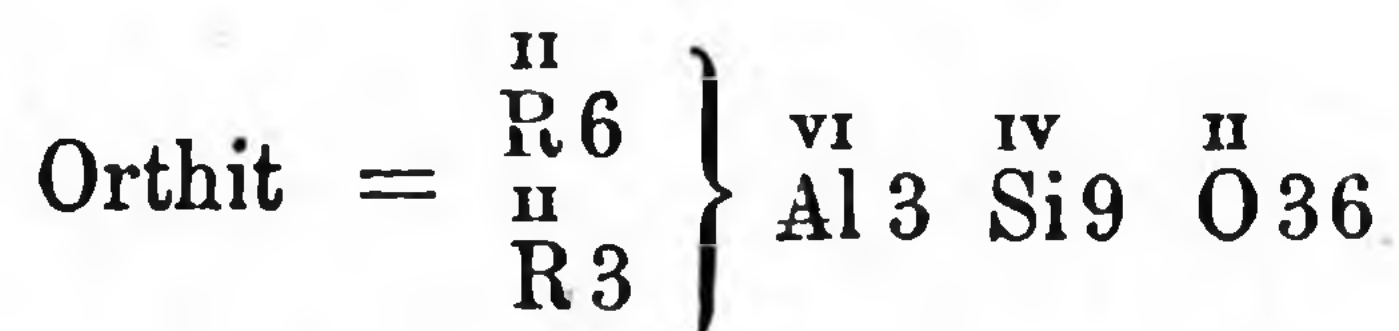
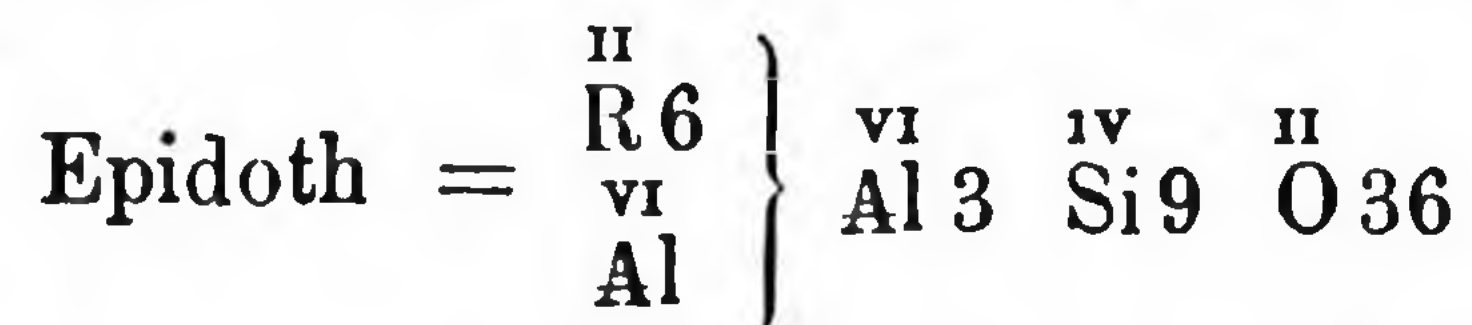


und leitet die zwischenliegenden Feldspathe aus der Vertretung von $\overset{\text{II}}{\text{R}} \overset{\text{VI}}{\text{Al}}$ und $\overset{\text{IV}}{\text{Si}}^2$ in verschiedenen Verhältnissen ab.

Für den Mejonit, Sarkolith und Humboldtilith, welche isomorph, schreibt Streng:



Dem Epidot und Orthit, welche mit dem Mejonit von analoger Zusammensetzung aber von sehr verschiedener Krystallisation, giebt er nachstehende Formeln, obwohl sie unter die vorhergehenden eingereiht werden können:



Es sind dieses Anwendungen bekannter in der Typenlehre aufgestellter Vertretungen, welche sich aber einfacher so bezeichnen lassen, dass man sagt, Oxyde und Oxydverbindungen vertreten sich isomorph, wenn die Zahl ihrer Sauerstoffatome gleich ist, wie das schon von Laurent und Dana⁵⁾ ausgesprochen wurde; $2 \text{Ä} = 3 \text{Si}$; $3 \text{R} = \text{Fe}$; $3 \text{Fe} = 9 \text{R}$; $\text{RÄ} = 2 \text{Si}$; $\text{R}^2 \text{Ä}^4 = 7 \text{Si}$ etc. So hat Dana aufmerksam gemacht, dass man die Formel des Granats $\text{R}^3 \text{Si} + \text{ÄSi}$ auch schreiben kann $(\frac{1}{2} \text{R}^3 + \frac{1}{2} \text{Ä}) \text{Si}$ und hat in dieser Weise den Isomorphismus von Augit und Spodumen erklärt. Augit = $\text{R}^3 \text{Si}^2$, Spodumen = $(\text{R}^3, \text{Ä}) \text{Si}^2$, genauer $(\frac{1}{5} \text{R}^3 + \frac{4}{5} \text{Ä}) \text{Si}^2$,

Die Räthsel des Isomorphismus scheinen sich gleichwohl mit den Versuchen ihrer Lösung nur zu mehren und die Verhältnisse des Pseudodimorphismus von Descloizeaux⁶⁾, wonach kalkhaltiger Pyroxen klinorhombisch, kalkfreier rhombisch und der manganhaltige Rhodonit klinorhombisch krystallisiren, wonach das schwefelsaure Kali rhom-

5) James D. Dana „A System of Mineralogy 1854“. p. 208.

6) Mém. sur le Pseudodimorphisme etc. Ann. de Chimie et de Physique. 4. ser t. I.

bisch, mit theilweiser Vertretung durch Natron aber hexagonal; diese Verhältnisse werden zu einem neuen Hinderniss der Erkenntniss, denn danach können Mischungstheile unter Umständen vollkommen isomorph und doch auch wieder, und sogar in dreierlei Krystallsystemen heteromorph sich zeigen, wie denn ihrerseits die Typentheorie in manchen Fällen dasselbe Atom zwei- vier- und sechswerthig auftreten lässt oder das einfache Atom zweiwerthig, das doppelte aber sechswerthig, die Radikale ClO , ClO^2 und ClO^3 gleichwerthig u. s. w.

Aus dem Gesagten aber dürfte genügend hervorgehen, dass es zur Zeit kein Bedürfniss sei, die typischen oder auch die empirischen Formeln statt der bisherigen in die Mineralogie einzuführen.
