



Elemente der Mineralogie

Naumann, Carl Friedrich

Leipzig, 1901

§. 147. Ableitung der Formel

[urn:nbn:de:hbz:466:1-84232](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-84232)

und es anderseits auch hydroxylhaltige Verbindungen gibt, welche schon in verhältnissmässig niedriger Temperatur sich zu zersetzen und Wasser zu liefern anfangen. Eine allgültige experimentelle feste Grenze zwischen Krystallwasser und sog. chemisch gebundenem Wasser kann vorläufig nicht gezogen werden.

Die Annahme eines bestimmten Temperaturgrades als Grenzscheide zwischen beiden, unterhalb deren das Krystallwasser, oberhalb deren das Constitutionswasser entweichen soll, ist ziemlich willkürlich. Auch das chemisch gebundene Wasser wird als solches erst allmählich, nicht sämmtlich bei einer bestimmten Minimaltemperatur abgegeben. Eine wichtigere Unterscheidung würde die Wiederaufnahmefähigkeit eines Theiles des Wassers sein, welches dann wohl als Krystallwasser zu betrachten wäre, obgleich es nicht als ausgeschlossen gelten kann, dass auch chemisch gebundenes Wasser wieder aufnahmefähig ist.

Die sehr verschiedenen Temperaturen, in welchen bei gewissen Mineralien erst der eine und dann der andere Theil Wasser frei wird, haben die Schlussfolgerung erzeugt, dass hier das Wasser theilweise als Krystallwasser vorhanden sei, theilweise als Product erst entstehe. So entweicht aus dem Serpentin, welcher im Ganzen 2 Mol. Wasser enthält, die Hälfte desselben schon bei schwachem Glühen, die andere Hälfte erst nach längerem und starkem Glühen. *Rammelsberg* zog daher vor, seine Formel nicht $\text{Mg}^3\text{Si}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$, sondern $\text{H}^2\text{Mg}^3\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$ zu schreiben. Eine ähnliche Vorstellung verbindet man auch z. B. mit der Constitution des Wavellits, wenn man seine Formel nicht $(\text{Al}^2)^3\text{P}^4\text{O}^{19} + 12\text{H}_2\text{O}$, sondern $4\text{Al}[\text{P}^4\text{O}^{19}].2\text{Al}[\text{OH}]^3 + 9\text{H}_2\text{O}$ schreibt, ihn also als bestehend auffasst aus Aluminiumphosphat, Aluminiumhydroxyd und 9 Mol. Krystallwasser.

Namentlich gilt das Vorstehende noch bezüglich mancher wasserhaltiger Zeolithe; der Stilbit z. B. führt auf die Zusammensetzung $\text{CaAl}^2\text{Si}^6\text{O}^{16} + 6\text{H}_2\text{O}$; von seinen ca. 46 pCt. Wasser (6 Mol.) werden bei 200° Temperatur erst 44,5 pCt. (5 Mol.) ausgetrieben, und nur diese, welche von dem Mineral auch wieder aufgenommen werden können, erachtet man als Krystallwasser; die letzten Procente des Wassers (4 Mol.) entweichen erst in der Glühhitze als Product, und darnach gestaltet sich die Formel des Stilbits zu $\text{H}^2\text{CaAl}^2\text{Si}^6\text{O}^{17} + 5\text{H}_2\text{O}$. Uebereinstimmend damit beobachtete *Mallard*, dass der Verlust der ersten Mol. Wasser von ganz graduellen Aenderungen in der Orientirung und dem Winkel der optischen Axen begleitet ist, unter Erhaltung der krystallinischen Structur; die nach der Erhitzung der freien Luft ausgesetzte Stilbitplatte nimmt nach 24 Stunden wieder den ursprünglichen optischen Zustand an, während sie den durch Erhitzung hervorgebrachten behält, wenn man sie in Canada-balsam einkittet und so die Wasseraufnahme durch den Luftzutritt verhindert.

Uebrigens ist es nicht zu leugnen, dass durch die Vorstellung von wasserstoffhaltigen Silicaten manche früher (als man Wasser als solches darin voraussetzte) unerklärliche Beziehungen des Isomorphismus leicht begreiflich werden, und dass in vielen Fällen die Constitution der betreffenden Mineralien sich vereinfacht, indem z. B. der Wasserstoff als Vertreter von Alkali- oder alkalischen Erdmetallen aufgefasst wird.

§ 447. Ableitung der Formel. Die quantitative Analyse gewährt Aufschluss über die Gewichtsverhältnisse der in einem Mineral vorhandenen Stoffe, indem man das Mineral entweder direct in seine Bestandtheile zerlegt und diese gewogen werden, oder indem es zwar auch zerlegt, aber jeder Stoff in eine neue Verbindung übergeführt wird, welche alsdann zur Gewichtsbestimmung gelangt. Nach Ausführung dieser Analyse ist es die Aufgabe, die Zusammensetzung des Minerals durch eine Formel auszudrücken. Wenn man die aus der Analyse sich ergebenden procentarischen Gewichtsmengen der einzelnen Elemente durch die Atomgewichte der betreffenden dividirt, so erhält man die relative Anzahl der

Atome, mit welcher das Element an der Mineralverbindung theilhaftig ist. Gibt die Analyse die Oxyde, so werden deren Procente durch die Moleculargewichte dividirt, z. B. diejenigen der Kieselsäure SiO_2 durch $28,4 + (2 \times 16) = 60,4$; die der Thonerde Al_2O_3 durch $(2 \times 17,1) + (3 \times 16) = 102,2$. Abweichungen von der hier erforderlichen Einfachheit der Verhältnisszahlen können ihren Grund in einer Verunreinigung des untersuchten Minerals durch beigemengte fremde Substanzen, oder in einer bereits eingetretenen theilweisen Umwandlung desselben, oder in Fehlern und Versäumnissen bei der chemischen Analyse, oder in der nicht absolut richtigen Bestimmung der Atomgewichte selbst besitzen. Da die Mineralformel nur die wesentlichen Bestandtheile enthalten soll, so werden mitanalysirte unzweifelhafte mechanische Beimengungen und Verunreinigungen, sowie augenscheinlich bloss zufällig vorhandene fremde Stoffe in der Regel abgezogen und die Zahlen der Analyse dann wieder auf 100 Procent berechnet.

Sind gewisse Elemente nur in sehr kleinen Quantitäten vorhanden, so werden sie bei der Berechnung der Formel mit denjenigen vorwaltenden vereinigt, welche sie als gleichwerthig gewissermassen ersetzen; so werden sehr geringe Mengen von K_2O zu Na_2O , von Fe_2O_3 zu Al_2O_3 , von Fe zu Co, von As_2O_5 zu P_2O_5 gezählt und umgekehrt.

Ein Eisenkies von der Grube Heinrichsseggen bei Müsen lieferte nach *Schnabel* 46,5 pCt. Eisen und 53,5 pCt. Schwefel; da nun das Atomgewicht von Fe = 56, dasjenige von S = 32,06, so verhalten sich die Atome von Fe und S wie $\frac{46,5}{56} : \frac{53,5}{32,06} = 0,8304 : 1,669$, oder wie 4 : 2,01, wofür man unbedenklich 1 : 2 setzen kann. Es ist daher der Eisenkies Doppelschwefeleisen, FeS_2 . Umgekehrt lässt sich nun hieraus die procentarische Zusammensetzung des normalen oder idealen Eisenkieses berechnen, welche 46,70 pCt. Eisen und 53,30 Schwefel ergibt; jene Analyse hatte also 0,20 pCt. Eisen zu wenig, und 0,20 Schwefel zu viel geliefert.

Kupferglanz, von *Scheerer* analysirt, ergab an Procenten: 79,12 Kupfer, 20,36 Schwefel (und 0,28 Eisen, von welchem bei der auszuführenden Berechnung abgesehen wird). Das Atomverhältniss von Cu (Atg. 63,6) und S ist daher $\frac{79,12}{63,6} : \frac{20,36}{32,06} = 1,244 : 0,635$ oder 2 : 1,024; der Kupferglanz daher Halbschwefelkupfer Cu_2S .

Bei der Analyse des Weissbleierztes vom Griesberg in der Eifel erhielt *Bergemann*: 83,51 pCt. Bleioxyd und 16,36 Kohlensäure; das Erz besteht daher in Procenten aus 77,52 Blei, 4,46 Kohlenstoff, 17,89 Sauerstoff; und diese drei Stoffe stehen vermöge ihrer Atg.e in dem Atomverhältniss $\frac{77,52}{206,9} : \frac{4,46}{12} : \frac{17,89}{16} = 0,374 : 0,372 : 1,117$, oder 4 : 4 : 3, weshalb das Weissbleierz PbCO_3 ist. Auf dieselbe Formel gelangt man auch, wenn die in der Analyse angegebenen Sauerstoffverbindungen zu Grunde gelegt werden; alsdann ist 83,51 durch das Verbindungsgewicht des Bleioxyds ($\text{PbO} = 206,9 + 16 = 222,9$, sowie 16,36 durch das der Kohlensäure ($\text{CO}_2 = 12 + 32 = 44$ zu dividiren. Da das Verhältniss der Quotienten $0,374 : 0,372 = 1 : 1$, so ist das Weissbleierz nach älterer Schreibweise $\text{PbO} \cdot \text{CO}_2$.

Während bei den vorstehenden Substanzen die berechnete Formel keine weitere Deutung zulässt oder bedarf, erscheint eine solche bei anderen Verbindungen möglich oder angemessen.

Dunkles Rothgültigerz aus Mexico besteht nach *Wöhler* in Procenten aus 60,2 Silber, 24,8 Antimon, 18,0 Schwefel. Das Atomverhältniss der drei Stoffe ist

demnach $\frac{60,2}{107,93} : \frac{21,8}{120} : \frac{18,0}{32,06} = 0,558 : 0,182 : 0,560$, oder $3 : 1 : 3$; es ist somit das Rothgültigerz Ag^3SbS^3 und sein Moleculargewicht nach dieser Formel $(3 \times 107,93) + 120 + (3 \times 32,06) = 539,97$. — Man sieht hier schon, dass es das Silbersalz einer Sulfosäure und zwar der sulfantimonigen Säure H^3SbS^3 (3Ag statt 3H) ist; jedoch kann man dasselbe auch nach etwas älterer Auffassung (S. 289) als eine Verbindung von Schwefelsilber (der Sulfobasis) mit Schwefelantimon (der Sulfosäure) betrachten; da nun das erstere Ag^2S , das letztere Sb^2S^3 ist, so würde dann die Formel des Erzes (durch Multiplication sämtlicher Atomquotienten mit 2) als $\text{Ag}^6\text{Sb}^2\text{S}^6$ gedacht werden, welche sich darauf in $3\text{Ag}^2\text{S} \cdot \text{Sb}^2\text{S}^3$ auseinanderlöst; bei dieser Deutung ist aber auch sein Moleculargewicht $2 \times 539,97 = 1079,94$.

Berthier untersuchte einen Feldspath (Adular) vom St. Gotthard; die angegebene Zusammensetzung und die daraus berechneten Elemente sind in Procenten folgende:

		Atomgew.	Quot.
Kieselsäure	64,49 = Silicium	30,32 28,4	1,069
Thonerde	18,48 = Aluminium	9,80 27,1	0,362
Kali	17,03 = Kalium	44,14 39,15	0,362
	(Sauerstoff 45,74) 16	2,859

Da sich also die Atome von Kalium, Aluminium, Silicium und Sauerstoff wie $0,362 : 0,362 : 1,069 : 2,859$, oder wie $1 : 1 : 3 : 8$ verhalten, so wäre der Adular, indem nichts über die Moleculargrösse bekannt ist, KAlSi^3O^8 . Unter der Annahme aber, dass eine Aluminium-Verbindung 2 Atome $\text{Al} = (\text{Al}^2)$ oder ein Multiplum davon enthält, ergäbe sich durch Verdoppelung der Atomzahlen der Adular als $\text{K}^2(\text{Al}^2)\text{Si}^6\text{O}^{16}$.

Ob in der Formel eines Salzes die Basis oder die Säure vorangestellt wird, ob man schreibt BaSO^4 oder SO^4Ba , ist an sich gleichgültig; hier ist dem z. Z. noch viel weiter verbreiteten ersteren Verfahren der Vorzug gegeben.

Formeln dieser Art, welche blos die in der Verbindung enthaltenen Elemente einfach nach deren gegenseitigem Atomverhältniss aufzählen, heissen empirische Formeln. Sie sind es, welche bei einer grossen Reihe von Mineralsubstanzen (z. B. bei den meisten Silicaten) das einzig sicher Festgestellte ergeben. Da eine solche Formel aber nur ein gegenseitiges Verhältniss der Stoffe darstellt, so kann sie an sich in allen ihren Gliedern mit jeder beliebigen Zahl multiplicirt (oder vermittels Division durch eine gemeinsame Zahl vereinfacht) werden. Während man gewöhnlich den Ausdruck mit den kleinsten Coëfficienten schreibt, pflegt man in anderen Fällen — wenn man eine wahrscheinliche, die Grösse des Molecüls berücksichtigende Molecularformel zu geben beabsichtigt, oder wenn die Molecularformel verwandter natürlicher oder künstlicher Verbindungen dazu auffordert, oder wenn man der Gruppierungsweise der Stoffe gerecht zu werden gedenkt — höhere Atomverhältnisszahlen anzunehmen. So gibt man wohl dem Rutil den Ausdruck Ti^2O^4 (nicht TiO^2), weil er mit dem Zirkon ZrSiO^4 isomorph ist, zieht vor, den Kupferkies $\text{Cu}^2\text{Fe}^2\text{S}^4$ (nicht CuFeS^2) zu schreiben, weil er als die Verbindung $\text{Cu}^2\text{S} \cdot \text{Fe}^2\text{S}^3$ gedeutet wird. Doch muss bedacht werden, dass die directe Ermittlung der thatsächlichen Molecularformel unzweifelhaft nur auf Grund der Bestimmung der Dampfdichte gelingt und daher für Mineralien sozusagen ausgeschlossen ist.

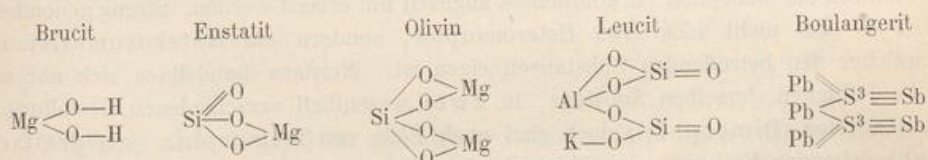
Da die empirischen Formeln namentlich bei der Betheiligung zahlreicher Elemente oft keinen raschen und rechten Ueberblick über die Zusammensetzung einer Verbindung gewähren, so ist manchmal eine andere Formulirung bequemer, welche das nähere Analysenresultat zum Ausdruck bringt und die gefundenen Anhydride

der Basen und Säuren als solche aufführt. So würde die obige Formel des Feldspaths $K^2(Al^2)Si^6O^{16}$ nach letzterer Schreibweise zu K^2O , $(Al^2)O^3$, $6SiO^2$, d. h. er ergibt bei der Analyse 4 Mol. Kali, 4 Mol. Thonerde, 6 Mol. Kieselsäure¹⁾.

Ausserdem hat sich noch hin und wieder die frühere dualistische Schreibweise erhalten (S. 289), welche auf der elektrochemischen Theorie von *Berzelius* beruht und auch in der Nomenclatur noch vielfach zur Geltung kommt. Zwar als solche theoretisch unberechtigt, bringt sie ebenfalls das Analysenresultat zum Ausdruck und prägt sich in vielen Fällen besonders leicht dem Gedächtniss ein.

Die Constitutionsformeln oder Structurformeln sind solche, welche zugleich die Gruppierung der in einer Verbindung enthaltenen Atome ausdrücken, indem sie nebenbei ein Bild davon geben, in welcher Weise die einzelnen Atome oder Atomgruppen im Molecül aneinander gelagert und gebunden sind.

Die empirische Formel des Calciumcarbonats $CaCO^3$ besagt nur, dass im Molecül dieser Verbindung 1 At. Calcium, 1 At. Kohlenstoff, 3 At. Sauerstoff vorhanden sind; die Constitutionsformel $O = C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix} Ca$ drückt aber ausserdem noch aus, dass das Kohlenstoffatom mit den Sauerstoffatomen direct, mit dem Calciumatom indess nur durch Vermittelung zweier Sauerstoffatome verbunden ist. Jeder der Striche drückt eine Valenzeinheit aus. Die Constitutionsformeln für Brucit (H^2MgO^2), Enstatit ($MgSiO^3$), Olivin (Mg^2SiO^4), Leucit ($KAlSi^2O^6$), Boulangerit ($Pb^3Sb^2S^6$) würden sein:



Zwar bei manchen Mineralien, aber nur bei verhältnissmässig wenigen Silicaten ist es bis jetzt möglich gewesen, eine befriedigende Constitutionsformel (oder rationale Formel) zu gestalten, und selbst wo dies bei den letzteren der Fall ist, kann der stricte Beweis für ihre Richtigkeit nach unseren bisherigen Kenntnissen keineswegs immer erbracht werden²⁾; sehr häufig sind verschiedene Arten der Verkettung möglich, z. B. schon viererlei bei dem einfachen Aluminiumsilicat Al^2SiO^5 . Die Unsicherheit wird dadurch gesteigert, dass in den meisten Fällen nicht bekannt ist, ob einer Verbindung das einfachste oder ein höheres Moleculargewicht zukommt, z. B. im letzteren Falle $Al^4Si^2O^{10}$ zu setzen ist. — *Tschermak* hat für mehrere Silicate darauf hingewiesen, wie der ganz allmähliche Verlauf der natürlichen Umwandlungsprocesse zu einem Einblick in die Constitution dieser Verbindungen verhelfen

1) Es ist einleuchtend, dass solche Formeln mit noch grösserem Recht empirische genannt werden können. Selbstredend schliesst jene obige Formulierung keineswegs die Behauptung ein, dass Kaliumoxyd, Aluminiumoxyd u. s. w. als solche in dem Feldspath zugegen seien. Formeln dieser Art geben auch mehr Aufschluss zur Beurtheilung der chemischen Reactionen.

2) Die Schwierigkeit, die chemische Structur dieser complicirter zusammengesetzten Substanzen zu erforschen, ist vor Allem in deren grosser Beständigkeit begründet: im Gegensatz zu den organischen, einen allmählichen Abbau des Molecüls gestattenden Verbindungen sind die Veränderungen, welche man auf chemischem Wege künstlich an diesen Mineralien hervorbringen kann, sofort und lediglich derart energisch, dass dieselben dadurch völlig zerstört, und in Endproducte zerfällt werden, welche bei den verschiedenen gleichartig sind.

kann¹⁾ und *K. Haushofer* hat, in dieser Richtung weitergehend, ein besonderes Werk über die Constitution der natürlichen Silicate veröffentlicht²⁾.

§ 148. **Heteromorphie.** Ein paar, mit der chemischen Constitution der Mineralien innigst verbundene und für die Beurtheilung ihres Wesens äusserst wichtige Erscheinungen sind die Heteromorphie und Isomorphie.

Heteromorphie (oder Heteromorphismus, Polymorphie, Pleomorphie) ist die Fähigkeit einer und derselben (einfachen oder zusammengesetzten) Substanz, trotz gleicher procentarischer Zusammensetzung in wesentlich verschiedenen Formencomplexen zu krystallisiren. Mit dieser Verschiedenheit des morphologischen Charakters und der damit verknüpften Abweichung auch des inneren Aufbaus tritt aber zugleich eine Verschiedenheit der physischen Eigenschaften ein, und zwar nicht nur jener, welche wie z. B. die optischen bloß Consequenzen der abweichenden Krystallisation sind, sondern auch des specifischen Gewichts, der Löslichkeit, der Härte und des Schmelzpunkts (wenn auch die Gegensätze hinsichtlich der letztgenannten drei Verhaltungsweisen, ebenso wie diejenigen bezüglich der Oxydations- und Lösungswärme, nur selten dargethan werden können). So zeigt, obschon die Analyse dieselben Resultate ergibt, das ganze Wesen ein durchaus verschiedenes Gepräge, und man könnte noch besser sagen, die Heteromorphie sei die Fähigkeit einer und derselben Substanz, wesentlich verschiedene Körper darzustellen, wodurch die amorphen Vorkommnisse zugleich mit erfasst werden. Streng genommen ist es also nicht bloß eine Heteromorphie, sondern ein Heterosomatismus, welcher den betreffenden Substanzen eigen ist. Meistens handelt es sich nur um die Fähigkeit derselben Substanz, in zwei wesentlich verschiedenen Gestaltungen aufzutreten (Dimorphie); doch sind auch Fälle von Trimorphie, von dreifach abweichender Verkörperungsfähigkeit einer Substanz bekannt. — Uebrigens ist es für den Begriff der Heteromorphie nicht erforderlich, dass die verschiedenen Gestalten auch verschiedenen Krystallsystemen angehören: selbst in einem und demselben Krystallsystem ist die Heteromorphie erfüllt, sofern nur die beiden oder mehr Formencomplexe Grunddimensionen besitzen, welche abweichend und — weil sonst das Gesetz der rationalen Axenschnitte verletzt würde — nicht aufeinander zurückzuführen sind, sowie in physikalischer Hinsicht, z. B. im spec. Gewicht differiren.

In mehreren Fällen lässt sich die Erscheinung durch das Experiment künstlich hervorrufen, indem ein und dieselbe Substanz unter verschiedenen Umständen zur Krystallisation in den abweichenden Formencomplexen gebracht werden kann.

Die erste entschiedene Hinweisung auf diese merkwürdige Erscheinung gab *Mitscherlich*, indem er zeigte, dass der Schwefel, wenn er aus dem geschmolzenen Zustand herauskrystallisirt, monokline Krystallformen von brauner Farbe und spec. Gew. 1,97 habe, während er, wie der natürlich vorkommende, rhombisch mit gelber Farbe und spec. Gew. 2,1 krystallisirt, sobald er sich auf dem Wege der Sublimation bildet oder durch Verdunsten seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff erhalten wird³⁾.

1) Mineral. Mittheilungen, ges. v. *Tschermak*, 1874. 93.

2) Die Constitution der natürl. Silicate auf Grundlage ihrer geologischen Beziehungen. Braunschweig 1874. — Vgl. auch *W. Vernadsky*, Zur Theorie d. Silicate, Z. f. Kryst. XXXIV. 1904. 37.

3) Nach *Pasteur* kann übrigens der Schwefel auch aus Schwefelkohlenstoff in gewöhnlicher Temperatur als monokline Prismen krystallisiren. *Barilari* erhielt durch Verdunstenlassen