

chemisch viel weniger tiefgreifenden Einfluss aus, so dass die relative Zusammensetzung der auf dem Stoffe befindlichen Verbindungen nicht so wesentlich geändert wird.

Aus den angeführten Thatsachen ergibt sich, dass der Neutürkischroth-Process keineswegs ein einfacher genannt werden darf, und es noch zahlreicher fernerer Versuche bedarf, um diese Frage endgiltig zu lösen.

Im Uebrigen verweisen wir auf unsere ausführliche Abhandlung, welche in den »Mittheilungen des Technologischen Gewerbe-Museums in Wien« (Section für Färberei, Druckerei, Bleicherei und Appretur) I. Folge, No. 2 erschienen ist.

#### 448. Hermann Kopp: Ueber die sog. specifischen Volume flüssiger Substanzen.

(Eingegangen am 4. Oktober; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber die sog. specifischen Volume oder Molecularvolume flüssiger Substanzen sind in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten her Untersuchungen ausgeführt und die Resultate derselben mit den von mir vor nahezu dreissig Jahren abgeleiteten verglichen worden. Es ist nicht meine Absicht, hier die einzelnen Ergebnisse zu discutiren, zu welchen die jüngeren Forscher gekommen sind, und es liegt mir fern, den Werth derselben bemängeln zu wollen; Keiner hat diesen Arbeiten mannigfache Belehrung dankbarer entnommen, als ich. Aber einige Bemerkungen darf ich mir wohl, auch ohne in speciellere Erörterungen einzugehen, erlauben.

Auf die von mir 1855 in Liebig's Annalen XCVI, 153 ff. zunächst für Flüssigkeiten, welche nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, aus den damals vorliegenden Beobachtungsergebnissen abgeleiteten Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und dem Molecularvolum wird öfters so Bezug genommen, wie wenn ich sie als mit Sicherheit festgestellt betrachtet hätte. Das mag wohl der Kürze halber so vorgebracht werden. Ich möchte aber doch daran erinnern, dass ich von den diese Beziehungen repräsentirenden Zahlen für die specifischen Volume je eines Atomgewichtes C, H und O S. 178 sagte: »Ich lege den so sich ergebenden Zahlen keinen weiteren Werth bei, als dass sie einen in den einzelnen Folgerungen mit den Beobachtungsergebnissen sehr nahe übereinstimmenden Ausdruck für das specifische Volum jeder bis jetzt genaueren untersuchten Verbindung  $C_x H_y O_z$  aufstellen lassen; was den Werth dieses Ausdrucks selbst

betrifft, so werde ich S. 183 ff. hierauf specieller zurückkommen.« Und S. 184 u. ff.: »Der hier angenommene allgemeine Ausdruck kann keinen Anspruch darauf machen, der richtige zu sein, aber ich glaube, dass er ein brauchbarer ist; er ist eine brauchbare Interpolationsformel, die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und dem specifischen Volum auszudrücken.« Was ich S. 173 ff. bezüglich des Einflusses äusserte, welchen ein Wechsel der Ansichten über die rationelle Constitution der chemischen Verbindungen und die Inbetrachtung noch anderer Substanzen als der damals das Vergleichungsmaterial abgebenden auf die Erfassung solcher Beziehungen ausüben werden, hat sich in vollem Maasse bewahrheitet und wird sich vielleicht für manches jetzt Gefolgerte noch einmal bewahrheiten.

Für die Vergleichung der Zahlen, welche sich aus einer gewissen Annahme für derartige Beziehungen berechnen, und den aus Beobachtungen folgenden dürfte noch die Beachtung zweckmässig sein, dass die Differenzen solcher Zahlen nicht unmittelbar ein Maass für die Uebereinstimmung dieser Zahlen bezw. die Abweichung der einen von der anderen abgeben. Ist (ich nehme ganz willkürliche Zahlen) für ein Amylbenzoat das berechnete specifische Volum 240.0 und das beobachtete 247.7, für Methylalkohol das berechnete 40.8 und das beobachtete 42.1, so ist nicht die Abweichung zwischen den zusammengehörigen Zahlen für die erstere Verbindung, 7.7 Volum-Einheiten betragend, viel grösser als für die letztere, wo sie nur 1.3 Volum-Einheit beträgt, sondern sie ist in beiden Fällen gleich gross: 3.2 pCt. von dem berechneten specifischen Volum.

Gewisse Regelmässigkeiten oder sog. Gesetzmässigkeiten: dass bei dem Ausgehen von verschiedenen Substanzen je eine bestimmte Abänderung der Zusammensetzung die nämliche Abänderung des specifischen Volums bedinge, schienen früher in mehreren Fällen durch die Beobachtungsergebnisse mit grösserer Schärfe festgestellt zu sein als jetzt. Damals waren später erkannte Metamerien noch unbekannt und von verschiedenen Beobachtungsergebnissen, welche sich auf vermeintlich die nämliche Substanz bezogen, war das dem Zutreffen der Gesetzmässigkeit entsprechendere als das wahrscheinlich richtigere zu betrachten. Jetzt kann man sicherer wirklich Zusammengehöriges vergleichen, und da hat sich nicht ergeben, dass jene Gesetzmässigkeiten so scharf zutreffen als vorausgesetzt war. Für die Beurtheilung, ob jene Gesetzmässigkeiten als überhaupt vorhanden anzuerkennen seien oder nicht, dürfte zu beachten sein, dass doch recht viele nicht zu läugnende Gesetzmässigkeiten mehr im Grossen und Ganzen als ganz streng sich bewähren. Allerdings sind für die unter der Ueberschrift dieser Notiz in Betracht kommenden Abweichungen viel grösser und unregelmässiger sich zeigend, als z. B. für das sog.

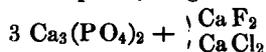
Mariotte'sche Gesetz bei Gasen unter Umständen, unter welchen dieselben von ihrer Verdichtung zu Flüssigkeiten noch weit entfernt sind, aber u. A. zeigen sich doch auch für das Dulong-Petit'sche Gesetz grosse und — so weit bis jetzt erkannt — unregelmässige Abweichungen.

Heidelberg, Oktober 1883.

**449. J. A. Voelcker: Die chemische Zusammensetzung des Apatits nach eigenen vollständigen Analysen.<sup>1)</sup>**

(Eingegangen am 11. October.)

Die seitherige für den Apatit<sup>2)</sup> angenommene Formel



gründet sich nicht auf erschöpfende direkte quantitative Bestimmungen der einzelnen Bestandtheile, sondern ursprünglich und vorwiegend auf den Isomorphismus des Minerals mit Grünbleierz, für welches Wöhler<sup>3)</sup> die Formel  $3 \text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Pb Cl}_2$  aufgestellt hatte. Die jeweiligen stets mehr oder weniger unvollständigen analytischen Ergebnisse suchte man der obigen Apatitformel in verschiedener Weise unterzuordnen, indem man gemäss derselben nach der Bestimmung von Kalk und Chlorwasserstoff, oder höchstens auch noch Phosphorsäure, die einzelnen Bestandtheile,  $\text{Ca F}_2$ ,  $\text{Ca Cl}_2$  und  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , berechnete (G. Rose a. a. O.), oder bei fast chlorfreiem Apatit alles als Triphosphat nicht gebundene überschüssige Calcium als Fluorid voraussetzte (G. vom Rath a. a. O.), oder  $\text{Ca F}_2$  unter der Voraussetzung berechnete, dass alles nicht als Phosphat und Chlorid vorhandene Calcium als Fluorid vorhanden sein müsse [Jackson]<sup>4)</sup>, oder annahm, dass jeder gefundene Ueberschuss an Kalk zu den fremden Stoffen gehöre [C. Hoffmann]<sup>5)</sup>.

Diese Sachlage und einige auffällige eigene gelegentliche Beobachtungen des schwankenden Chlorgehalts fluorfreier Apatite ver-

<sup>1)</sup> Auszug aus einer an der Universität Giessen vorgelegten Dissertation.

<sup>2)</sup> Siehe Gustav Rose, Pogg. Ann. 1827, 9, 185—214; 1851, 84, 303 bis 306 nebst Analysen von R. Weber, das. 306—310; T. H. Henry, Pogg. Ann. 1851, 84, 311—312; G. vom Rath, Pogg. Ann. 1855, 96, 331—332.

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. 1825, 4, 170 und 171.

<sup>4)</sup> Sil. Am. J. 1851 (2), 11, 403 und 12, 73.

<sup>5)</sup> Geological survey of Canada 1879.