

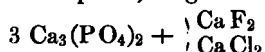
Mariotte'sche Gesetz bei Gasen unter Umständen, unter welchen dieselben von ihrer Verdichtung zu Flüssigkeiten noch weit entfernt sind, aber u. A. zeigen sich doch auch für das Dulong-Petit'sche Gesetz grosse und — so weit bis jetzt erkannt — unregelmässige Abweichungen.

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.

anlassten mich, eine umfassende Untersuchung der Zusammensetzung der Apatite vorzunehmen, um der nothwendig erschienenen Prüfung der seitherigen und der Aufstellung einer etwaigen neuen Formel vollständige Analysen zu Grunde legen zu können.

Was zunächst den Fluorgehalt der Apatite anbelangt, so erwiesen sich über 20 Exemplare von norwegischem Apatit von Krageroë als fluorfreie Chlorapatite. Dahingegen sind die canadischen Apatite wesentlich Fluorapatite mit geringen Mengen Chlor. Der Chlorgehalt zeigte sich bei fluorfreien Apatiten mitunter sehr schwankend bei wesentlich gleichem Gehalt an Calciumphosphat und reichte nicht aus zur Aufstellung der Formel. Auch bei gleichzeitigem Vorkommen von Fluor und Chlor konnte häufig durch Combination beider mit Calcium dem gefundenen Phosphatgehalt im Sinne der Formel nicht genügt werden.

Aus den Ergebnissen der unmittelbaren analytischen Bestimmung der einzelnen Bestandtheile wurde folgende Zusammensetzung von Krystallen sowohl des fluorhaltigen und chlorarmen canadischen, als auch des fluorfreien norwegischen Apatits abgeleitet, deren verschiedene Exemplare durch verschiedene Buchstaben bezeichnet sind:

### I. Canadische Apatitkrystalle (Fluorapatit).

Bestandtheile	A	B
Feuchtigkeit . . . . .	0.04	—
Glühverlust . . . . .	0.25	—
Ca <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> . . . . .	89.36	90.31
Ca C O <sub>3</sub> . . . . .	1.95	—
Ca S O <sub>4</sub> . . . . .	0.54	—
Ca Cl <sub>2</sub> . . . . .	0.14	0.75
Ca Fl <sub>2</sub> . . . . .	4.54	5.03
Mg O . . . . .	0.19	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0.41	0.24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0.86	0.99
Unlöslicher Rückstand . . . . .	0.15	0.99
Ca O . . . . .	<b>1.72</b>	<b>2.27</b>
	100.15	100.58

## II. Norwegische Apatitkrystalle (Chlorapatit).

Bestandtheile	D Weisser ganzer Krystall	Ea		Eb		F
		Erster Theil des Krystalls		Zweiter Theil des Krystalls		
		1. Analyse	2. Analyse	1. Analyse	2. Analyse	
Feuchtigkeit . . . . .	0.18	} 0.44		} 0.34	} 0.27	} 0.14
Glühverlust . . . . .	0.04					
Ca <sub>3</sub> F <sub>2</sub> O <sub>8</sub> . . . . .	90.93	90.14		90.14	89.81	87.96
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0.40	1.62		1.57	1.57	0.64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0.92	0.85		1.04	1.04	0.39
Ca C O <sub>3</sub> . . . . .	0.20	—		—	—	—
Ca S O <sub>4</sub> . . . . .	0.24	0.25		0.22	0.22	0.25
Ca Cl <sub>2</sub> . . . . .	2.38	1.27		1.42	1.42	3.53
Ca O . . . . .	<b>3.57</b>	<b>4.98</b>		<b>4.34</b>	<b>4.36</b>	<b>3.68</b>
Unlöslicher Rückstand	0.64	0.34		0.24	0.39	1.89
Andere Bestandtheile und Verlust . . . . .	0.50	0.11		0.69	0.92	1.52
	100.00	100.00		100.00	100.00	100.00

Nach vorstehenden Analysen ist sowohl im norwegischen als auch im canadischen Apatit überschüssiger, unverbundener Kalk enthalten, in dem norwegischen bis zu 5 pCt., welcher bedeutende Betrag in keiner Weise auf analytische Fehler zurückgeführt werden darf. Die Bedeutung dieses Ueberschusses ergibt sich durch eine rechnende Vergleichung der analytischen Resultate, die zu dem Schluss führt, dass die Menge des überschüssigen CaO genau in derselben Weise mit Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> verbunden ist wie CaF<sub>2</sub> und CaCl<sub>2</sub> in den Verbindungen 3Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + CaF<sub>2</sub> und 3Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + CaCl<sub>2</sub>, dass also ebenso wie Calciumchlorid für Calciumfluorid in wechselnden Mengen eintritt, auch Calciumoxyd als theilweiser Ersatz von Calciumfluorid und Calciumchlorid vorhanden sein kann.

Die einschlägige Betrachtung, welche zu diesem Ergebniss führte, werde durch die Berechnung der Analyse A erläutert: Wird der Ueberschuss an CaO als CaF<sub>2</sub> berechnet und ebenso das gefundene CaCl<sub>2</sub> als CaF<sub>2</sub> und werden diese berechneten Mengen von CaF<sub>2</sub> zu dem durch direkte Bestimmung gefundenen CaF<sub>2</sub> hinzugefügt, so hat man:

1.72 Theile CaO entsprechen 2.39 Theilen CaF<sub>2</sub>  
 0.14 » CaCl<sub>2</sub> » 0.10 » CaF<sub>2</sub>  
 direkt gefunden wurden 4.54 Theile CaF<sub>2</sub>

---

Summe 7.03 Theile CaF<sub>2</sub>  
 auf 89.36 » Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

---

Summe 96.39 Theile der Doppelverbindung.

Für 100 Theile der Doppelverbindung berechnen sich demnach:

Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> . . . . . 92.70  
 CaF<sub>2</sub> . . . . . 7.30

---

Summe 100.00.

Die Formel 3Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + CaF<sub>2</sub> verlangt 7.74 pCt. Fluorcalcium. Demnach stimmt mit dieser Formel das gefundene Resultat recht wohl überein.

Wenn also der Ueberschuss von Kalk als Stellvertreter eines Theiles von Calciumfluorid in der seitherigen Apatitformel dargestellt wird, so ist die letztere für das betreffende Exemplar A des canadischen Apatits gültig. Die gleiche Berechnungsweise giebt das gleiche Resultat auch für Bund für andere analysirte Exemplare canadischer Apatite.

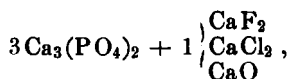
Genau zu dem entsprechenden Schluss führen die Analysen der norwegischen Apatite. Da in denselben kein Fluor vorhanden ist, so wurde der Ueberschuss an CaO als CaCl<sub>2</sub> berechnet und dem direkt gefundenen CaCl<sub>2</sub> zugefügt, um das hiernach sich ergebende Zusammensetzungsverhältniss mit der Formel 3Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + CaCl<sub>2</sub> zu vergleichen. Es ergaben sich folgende Procentzahlen:

	Ea <sub>1</sub>	Ea <sub>2</sub>	Eb <sub>1</sub>	Eb <sub>2</sub>	F	Formel
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . . .	89.00	89.41	89.99	89.92	89.05	89.35
CaCl <sub>2</sub> . . . . .	11.00	10.59	10.01	10.08	10.95	10.65

Wird also in den analysirten fluorfreien norwegischen Apatiten das überschüssige Calciumoxyd als Ersatz für Calciumchlorid aufgefasst, so stimmen die Ergebnisse genau mit der Formel 3Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + CaCl<sub>2</sub>.

Hiernach kann die seitherige Apatitformel 3Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 1  $\left\{ \begin{matrix} \text{CaF}_2 \\ \text{CaCl}_2 \end{matrix} \right.$ , welche keiner der mitgetheilten vollständigen Analysen entspricht, mit den thatsächlichen Untersuchungsergebnissen in völligen Einklang gebracht werden, wenn man auch den überschüssigen Kalk als theilweise Calciumfluorid oder Calciumchlorid ersetzend auffasst und dem-

gemäss die Zusammensetzung des Apatits ausdrückt durch die abgeänderte Apatitformel



welche besagt, dass die drei zusammengeklammerten Körper einander ersetzen können in der Weise, dass auf drei Moleküle basisch phosphorsauren Kalkes insgesamt ein Molekül Calciumfluorid, Calciumchlorid und Calciumoxyd eintritt.

Schliesslich füge ich noch die Bemerkung bei, dass Analysen massiger fluorfreier Apatitformen aus Norwegen zwar ebenfalls einen Ueberschuss an Kalk, aber zugleich eine stark hervortretende Verschiedenheit in dem Procentsatz des Chlors ergaben, und zwar besonders auch in verschiedenen Theilen desselben Exemplars, dass ferner deren Zusammensetzung durch eine allgemeine Formel nicht dargestellt werden konnte und dass sonach diese massigen Formen des Apatits als Zersetzungsprodukte von Krystallen betrachtet werden dürfen. Deshalb wurden zu den oben mitgetheilten Untersuchungen nur entweder ganze hexagonale Prismen mit vollkommen glatten und scharf begrenzten Flächen oder Stücke von Krystallen genommen, welche deutlich deren glatte Fläche zeigten.

Giessen, Juli 1883. Chem. Univ.-Lab. des Prof. Naumann.

#### 450. O. Doebner und W. v. Miller: Ueber Chinaldinbasen.

(Eingegangen am 18. September; vorgetragen von Hrn. Doebner.)

##### Bildungsweisen des Chinaldins.

Die von uns unter dem Namen »Chinaldin« in früheren Abhandlungen<sup>1)</sup> beschriebene Base bildet sich, wie sich aus neueren Untersuchungen ergeben hat, mittelst einer ganzen Reihe theoretisch interessanter Reaktionen.

So erhielten sie V. Drewsen<sup>2)</sup> durch Reduktion des Ortho-nitrobenzylidenacetons ( $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}::\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ ) mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung, E. Fischer und H. Kuzel<sup>3)</sup> aus Ortho-nitrocinnamylacetessigester durch Kochen mit Zinnchlorür, P. Fried-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2812 und XV, 3075.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1953.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 165.