

536. W. Demel: Ueber den Dopplerit von Aussee.

(Eingegangen am 4. December: verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

[Auszug aus einer der k. k. Akademie der Wissenschaften zu Wien vorgelegten Abhandlung.]

Der Dopplerit ¹⁾ ist bereits wiederholten Untersuchungen unterzogen worden; so studirte besonders v. Schrötter den Dopplerit von Aussee, während sich Kaufmann mit demjenigen von Obbürgen (in Unterwalden) näher beschäftigte.

Einige Reaktionen, die ich im Vereine mit Hrn. J. Schüler an dem Dopplerit beobachtete, veranlassten uns, den Dopplerit von Aussee abermals zu untersuchen. Eine grössere Partie von Dopplerit verdanken wir der Güte des Hrn. Hofraths Prof. Dr. v. Hochstetter. Das zur Untersuchung verwendete Material war ein sehr sorgfältig ausgewählter, von anhängendem Torf ganz befreiter, völlig homogener Dopplerit. Es wurden zunächst Totalanalysen des reinen Dopplerits vorgenommen, und dieser daher getrocknet. Die Temperatur von 100° C. reicht indessen nicht aus, um ein constantes Gewicht des Doppleritpulvers herbeizuführen; über 120° jedoch darf die Trockentemperatur nicht steigen, da sich sonst empyrheumatische Dämpfe entwickeln, obzwar die Gewichtsabnahme nur gering zu nennen ist. Den Verbrennungsanalysen ging die Bestimmung des Aschengehaltes voran; er wurde im Mittel zu 5.1 pCt. gefunden.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs diente theils das gewöhnliche Verfahren unter Anwendung von Bleichromat, theils die Methode von Kopfer. ²⁾ Der verwendete Dopplerit erwies sich als völlig stickstofffrei, der von Schrötter untersuchte enthielt 1.03 pCt.

stickstoff. Nach Abzug von 5.1 pCt. Asche ergaben die Analysen folgende Procentzahlen, die hier mit den von Schrötter sowie von Kaufmann und Mühlberg erhaltenen zusammengestellt erscheinen:

	I.	II.	Schrötter	Kaufmann und Mühlberg
C	56.42 pCt.	56.51 pCt.	51.63 pCt.	55.94 pCt.
H	5.80 »	5.73 »	5.34 »	5.20 »

Trachtet man für die im Dopplerit enthaltene organische Substanz eine Formel zu berechnen, so zeigt sich genügende Übereinstimmung zwischen den gefundenen Zahlen und denjenigen der chemischen Formel $C_{12}H_{14}O_6$. Der einfachste Ausdruck würde $C_6H_7O_3$ lauten; mit Rücksicht auf die später zu beschreibende Calciumverbindung nehme ich die Anzahl der Kohlenstoffatome zu 12 an, da eine bestimmte An-

¹⁾ Literatur: v. Schrötter, Wien. Ak. Ber. 1849, Nov.-Dec. S. 285. — Gümberl, Leonh. Jahrb. 1858, p. 278. — Deicke, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1858, S. 383. — Kaufmann, Jahrb. d. geolog. Reichsanst. 1865 (XV), S. 283.

²⁾ Diese Berichte IX, 1377.

nahme der Molekulargröße bei Besprechung dieser Verbindungen gemacht werden muss.

	Berechnet		Gefunden	
C ₁₂	143.64 pCt.	56.69 pCt.	56.42 pCt.	56.51 pCt.
H ₁₄	14.00 »	5.52 »	5.8 »	5.73 »
O ₆	95.76 »	37.79 »	— »	— »
	253.40 pCt.	100.00 pCt.		

Da bisher die Zusammensetzung der Asche des Dopplerits nicht berücksichtigt wurde, so hat Hr. J. Schüler Aschenanalysen ausgeführt, welche die folgende Zusammensetzung der Asche ergaben:

Ca O	72.67 pCt.
Mg O	2.03 »
K ₂ O + Na ₂ O	0.99 »
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ . . .	12.02 »
SO ₃	4.36 »
Cl	1.09 »
Unlöslich	6.80 »
	99.96 pCt.

Der hohe Kalkgehalt der Asche liess vermuthen, dass das Calciumoxyd im unveränderten Dopplerit möglicherweise an Kohlensäure gebunden sei. Die direkten Kohlensäurebestimmungen ergaben 0.16 pCt. Kohlensäure im bei 110° getrockneten Dopplerit. Diese geringe Menge von Kohlensäure ebenso wie die ganz unzureichenden Quantitäten von Schwefelsäure und Chlor im Verhältnisse zu der vorhandenen Kalkmenge lassen wohl den Schluss zu, dass der Kalk mit der organischen Substanz des Dopplerits chemisch verbunden sei.

Bestärkt wird diese Ansicht durch das Verhalten des Doppleritpulver mit concentrirter Kalilauge. Versetzt man in wenig Wasser aufgeschlämmt.s Doppleritpulver mit concentrirter Kalilauge, so wird die Masse breig dick und erwärmt sich stark. Die Kalilauge erscheint, wie schon Kaufmann beobachten konnte, abgesättigt und zieht aus der Luft keine Kohlensäure an. Beim Kochen löst sich der Dopplerit bis auf einen sehr geringen Rückstand zu einer braunrothen, dunklen Flüssigkeit, aus welcher nach erfolgter Filtration Säuren einen braunen, flockigen Niederschlag fällen. Derselbe wird nach vollständigem Auswaschen und Trocknen schwarz, glänzend und spröde, dem ursprünglichen getrockneten Dopplerit sehr ähnlich.

Die Analyse dieser bei 110° getrockneten Substanz ergab nach Abzug von 0.73 pCt. Asche folgende Daten:

	I.	II.
C	56.86 pCt.	56.99 pCt.
H	4.90 »	4.97 »

Der Vergleich mit den bei der Analyse des Dopplerits erhaltenen Zahlenwerthen lehrt, dass der Kohlenstoffgehalt des alkalischen Extractes grösser ist als derjenige der organischen Substanz des Dopplerits; doch beträgt bei allen durchgeführten Analysen diese Differenz nur etwa 0.5 pCt., während sie bei den von Kaufmann und Mühlberg angestellten Analysen des Dopplerits von Obbürgen und seines alkalischen Extractes bis zu 2.5 pCt. reicht.

Unstreitig übt die Kalilauge einen verändernden Einfluss auf die organische Substanz des Dopplerits aus, denn die Berechnung der eben gegebenen Zahlenwerthe führt zu der Formel $C_{12}H_{12}O_6$ für den alkalischen und gefällten Extract.

	Berechnet		Gefunden	
C_{12}	143.64 pCt.	57.13 pCt.	56.86 pCt.	56.99 pCt.
H_{12}	12.00 »	4.77 »	4.90 »	4.97 »
O_6	95.76 »	38.10 »	— »	— »
	251.40 pCt.	100.00 pCt.		

Die alkalische Lösung des Dopplerits giebt mit Kalksalzlösungen einen braunen, kalkhaltigen Niederschlag; zur Darstellung dieser Substanz wurde eine solche Lösung des Dopplerits nach starker Verdünnung und Filtration mit einer Lösung von reinem Chlorcalcium versetzt, und der gebildete braune, amorphe Niederschlag durch Decantation längere Zeit ausgewaschen, bis die über der Fällung stehende klare, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit neutrale Reaction angenommen hatte. Die gefällte Calciumverbindung bildete nach dem Trocknen eine schwarzbraune, dem trocknen Dopplerit ähnliche Masse.

Obzwar während des Auswaschens die Kohlensäure der Luft möglichst abgehalten wurde, so war doch zu befürchten, dass sich in der Flüssigkeit Calciumcarbonat gebildet haben könnte; die Analyse des Niederschlages wurde daher so durchgeführt, dass zunächst ein Gehalt an Calciumcarbonat ermittelt wurde. Die durch Zersetzung mit Salzsäure ausgeführte direkte Kohlensäurebestimmung ergab ein Resultat, die einem Gehalte von 2.71 pCt. Calciumcarbonat entsprechen. Die Verbrennungsanalysen und Calciumbestimmungen führten nach Abzug von 2.71 pCt. Calciumcarbonat zu folgenden Procentzahlen, die auf die chemische Formel $C_{24}H_{22}CaO_{12}$ schliessen lassen.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{24}	287.28 pCt.	53.52 pCt.	53.56	53.34	—	— pCt.
H_{22}	22.00 »	4.09 »	4.40	4.32	—	— »
Ca	39.90 »	7.43 »	—	—	7.52	7.52 »
O_{12}	187.52 »	34.96 »	—	—	—	— »
	536.70 pCt.	100.00 pCt.				

Unzweifelhaft ist die aus dem Dopplerit isolirte Substanz $C_{12}H_{14}O_6$ als Säure aufzufassen, welche Ansicht aus dem Verhalten gegen Kali-

lauge und aus der salzartigen Verbindung mit Calcium wohl zur Genüge hervorgeht.

In der Erwartung, durch Verschmelzung des Dopplerits mit Alkalien nennenswerthe Resultate erzielen zu können, wurden je 30 g Dopplerit mit der sechsfachen Menge Aetzkali in der Silberschale verschmolzen; nach dem Absättigen mit verdünnter Schwefelsäure schied sich ein schwarzer, körniger Rückstand vollständig aus. Davon wurde die wässrige, braungefärbte Lösung getrennt, hierauf mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und der Rückstand wiederholt mit heissem Wasser ausgelaugt, wobei sich ein braunes Harz ausschied; das Filtrat hiervon giebt mit Bleizucker und auch mit Bleiessig schmutziggelbe Niederschläge, die mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt werden. Durch wiederholte Darstellung und Zersetzung der Bleiverbindung erhält man schliesslich weisse Krystallblättchen, die durch ihren Wassergehalt, durch das Verhalten gegen Eisenchlorid und Natriumcarbonatlösung und durch die vor dem Schmelzpunkte (199—201° uncorr.) erfolgende theilweise Sublimation als Protocatechusäure erkannt wurden.

Die quantitative Analyse der harzartigen und der anderen bei der Verschmelzung erhaltenen, dunkel gefärbten Substanzen ergab zwar keine constanten, jedoch sehr hohen Zahlen für den Kohlenstoffgehalt (über 70 pCt.)

Ein mit Ulmin (aus Rohrzucker) auf gleiche Weise ausgeführter Schmelzversuch mit Aetzkali gab ganz analoge Resultate; auch hier wurde Protocatechusäure als Schmelzprodukt nachgewiesen. Die letztere fand ich als Zersetzungsprodukt der Humussubstanzen bei der Kalischmelze in der Literatur nirgends angeführt. Ausserdem bildeten sich beim Verschmelzen des Ulmins ebenfalls schwarzgefärbte, amorphe organische Massen von hohem Kohlenstoffgehalte.¹⁾

Für den Dopplerit selbst ist es, mit Rücksicht auf die chemische Beschaffenheit seiner Asche, nicht möglich, eine chemische Form aufzustellen, ohzwar die in ihm enthaltene organische Substanz constante Zusammensetzung besitzt; indessen geht aus den mitgetheilten analytischen Bestimmungen hervor, dass diese organische Substanz im Dopplerit jedenfalls an Calcium gebunden ist.

Aus der Aehnlichkeit der hier beschriebenen Verbindungen mit den Humussubstanzen im Allgemeinen, sowie auch aus der Entstehungsweise des Dopplerits in den Torflagern kann man den Dopplerit wohl als das Calciumsalz einer oder mehrerer Säuren aus der Reihe der Humussubstanzen betrachten.

¹⁾ In Uebereinstimmung mit Mulder: Gmelin-Kraut's Handbuch d. organ. Chemie, IV. B., II. Abth., S. 1861.