

Über den Dopplerit von Aussee.

Von **W. Demel**,

k. k. Oberrealschullehrer in Troppau.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. October 1882.)

Der Dopplerit¹ 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 Reactionen, die ich im Vereine mit Herrn J. Schuler an dem Dopplerit beobachtete, veranlassten uns, den Dopplerit von Aussee abermals zu untersuchen. Eine grössere Partie von Dopplerit verdanken wir der Güte des Herrn Hofrathes Prof. Dr. v. Hochstetter. Die Untersuchung wurde im Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien begonnen, und von mir an der Staatsoberrealschule zu Troppau fortgesetzt.

Das zur Untersuchung verwendete Materiale 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° C. jedoch darf die Trockentemperatur nicht steigen, da sich sonst empyrheumatische Dämpfe entwickeln, obzwar die Gewichtsabnahme nur gering zu nennen ist.

¹ Literatur: v. Schrötter, Wien. Akad. Ber., 1849, Nov. Dec. p. 285.
 Gümbel, Leonh. Jahrb. 1858, p. 278.
 Deicke, Berg- u. Hüttenm. Ztg., 1858, p. 383.
 Kaufmann, Jahrb. d. geolog. Reichsanst., 1865, XV, p. 283.
 Rammelsberg, Handb. d. Mineralch., II., 718.

Den Verbrennungsanalysen ging die Bestimmung des Aschengehaltes voran.

1. 1.479 Grm. Substanz gab 0.074 Grm. Asche.

2. 2.267 „ „ „ 0.118 „ „

	1	2	Mittel
Aschengehalt	5.0	5.2%	5.1%

Zur Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes diene theils das gewöhnliche Verfahren unter Anwendung von Bleichromat, theils die Methode von Kopfer.¹

Der verwendete Dopplerit erwies sich als völlig stickstofffrei, der von Schrötter untersuchte enthielt 1.03 Procent Stickstoff.

1. 0.4908 Grm. Substanz gab 0.9638 Grm. CO₂ und 0.243 Grm. H₂O.²

2. 0.360 Grm. Substanz gab 0.708 Grm. CO₂ und 0.176 Grm. H₂O.

Nach Abzug von 5.1% Asche ergeben sich folgende Procentzahlen, die hier mit den von Schrötter sowie von Kaufmann und Mühlberg erhaltenen zusammengestellt erscheinen.

	1	2	Schrötter	Kaufm. u. M.
C	56.42	56.51	51.63	55.94%
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 C₁₂H₁₄O₆.³

		Berechnet	Gefunden	
C ₁₂	143.64	56.69%	56.42	56.51
H ₁₄	14.00	5.52	5.8	5.73
O ₆	95.76	37.79	—	—
	<hr/>	<hr/>		
	253.40	100.00		

¹ Die quantitative Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes der organischen Substanzen von F. Kopfer, Wiesbaden, Kridel. Zeitschr. f. analyt. Ch. XVII. 1. — B. B. IX, 1377.

² Zahlen nach den Rechentafeln von Kohlmann-Frerichs.

³ Der einfachste Ausdruck würde C₆H₇O₃ lauten; mit Rücksicht auf die später zu beschreibende Calciumverbindung nehme ich die Anzahl der

Da bisher die Zusammensetzung der Asche des Dopplerits nicht berücksichtigt wurde, so hat Herr J. Schuler Analysen der Asche des Dopplerits ausgeführt. Bei Befolgung der üblichen Bestimmungs- und Trennungsmethoden wurden folgende Substanzmengen in der Asche gefunden:

CaO	72·67 %
MgO	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

Der hohe Kalkgehalt der Asche liess vermuthen, dass das Calciumoxyd im Dopplerit möglicherweise an Kohlensäure gebunden sei; es wurde daher die im Dopplerit vorhandene Kohlensäure direct bestimmt. Hiebei ist bei 110° getrocknetes Doppleritpulver verwendet worden.

1. 1·201 Grm. Substanz gab 0·002 Grm. CO₂.
2. 3·650 „ „ „ 0·006 „ „

In Procenten ausgedrückt:

	1	2
CO ₂	0·16	0·16 % ¹

Diese geringen Mengen von Kohlensäure, ebenso wie die ganz unzureichenden Quantitäten von SO₃ und Cl im Verhältnisse zu der im Dopplerit vorhandenen Kalkmenge lassen wohl mit einigem Rechte den Schluss zu, dass der Kalk an die organische Substanz des Dopplerits chemisch gebunden sei.

Bestärkt wird diese Ansicht durch das Verhalten des Dopplerits gegen Kalilauge. Versetzt man in wenig Wasser aufgeschlämmtes Doppleritpulver mit concentrirter Kalilauge, so wird die Masse breiig dick und erwärmt sich stark. Die Kali-

Kohlenstoffatome zu 12 an, da eine bestimmte Annahme der Moleculargrösse bei Besprechung dieser Verbindungen gemacht werden muss.

¹ Aus dem Kohlensäuregehalte des Dopplerits ergibt sich für die Elementaranalyse ein Fehler von 0·04% Kohlenstoff, welcher aber als von sehr geringem Belange vernachlässigt wurde.

lauge 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 folgende Daten:

Bestimmung des Aschengehaltes:

1. 0·755 Grm. Substanz gab 0·0055 Grm. Asche.

2. 1·266 „ „ „ 0·0095 „ „

	1	2	Mittel
Asche	0·72	0·74	0·73 %

Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes:

1. 0·334 Gr. Substanz gab 0·693 Gr. CO₂ und 0·1485 Gr. H₂O.

2. 0·2285 „ „ „ 0·473 „ „ „ 0·10 „ „

Nach Abzug von 0·73 % Asche ergeben die Analysen folgende Procentzahlen:

	1	2
C	56·86	56·99 %
H	4·90	4·97

Der Vergleich mit den bei der Analyse des Dopplerits erhaltenen Zahlenwerthe 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 %, während sie bei den von Kaufmann und Mühlberg angestellten Analysen des Dopplerits von Obbürgen und seines alkalischen Extractes bis zu 2·5 % 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 C₁₂H₁₂O₆ für den alkalischen und gefällten Extract.

	Berechnet		Gefunden	
C ₁₂ ...	143·64	57·13 %	56·86	56·99 %
H ₁₂ ...	12·00	4·77	4·90	4·97
O ₆ ...	95·76	38·10	—	—
	<hr/>	<hr/>		
	251·40	100·00		

Die alkalische Lösung des Dopplerits gibt mit Kalksalz-lösungen einen braunen kalkhaltigen Niederschlag; zur Darstellung dieser Substanz wurde eine solche Lösung des Dopplerits nach starker Verdünnung und Filtration mit einer Lösung von reinem Chlorcacium 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 trockenen 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 CaCO₃ ermittelt wurde. Die durch Zersetzung mittelst Salzsäure ausgeführte directe Kohlensäurebestimmung führte zu folgenden Resultaten:

1. 0·836 Grm. Substanz gab 0·010 Grm. CO₂.

2. 0·956 „ „ „ 0·0115 „ „

	1	2
CO ₂	1·19	1·2 %

Diese Zahlen entsprechen einem Gehalte von 2·71% CaCO₃ in der Calciumverbindung der organischen Substanz des Dopplerits.

Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Calciumbestimmung.

1. 0·1735 Gr. Substanz gab 0·333 Gr. CO₂ und 0·067 Gr. H₂O.

2. 0·235 „ „ „ 0·450 „ „ „ 0·089 „ „

3. 0·956 „ „ „ 0·1125 Gr. CaO.

4. 0·836 „ „ „ 0·0983 „ „

Die vorstehenden Daten ergeben nach Abzug der einzelnen Werthe für Calcium, Kohlenstoff und Sauerstoff, die aus den

2.71% CaCO_3 berechnet werden, folgende Procentzahlen, die auf die chemische Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{CaO}_{12}$ schliessen lassen. ¹

	Berechnet		Gefunden			
			1	2	3	4
C_{24} . . .	287.28	53.52%	53.56	53.34	—	—
H_{22} . . .	22.0	4.09	4.40	4.32	—	—
Ca . . .	39.9	7.43	—	—	7.52	7.52
O_{12} . .	187.52	34.96	—	—	—	—
	<u>536.70</u>	<u>100.00</u>				

Unzweifelhaft ist die aus dem Dopplerit isolirte Substanz $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6$ als Säure aufzufassen, welche Ansicht aus dem Verhalten gegen Kalilauge und aus der salzartigen Verbindung mit Calcium wohl zugenüge hervorgeht.

Die Calciumverbindung ist anscheinend durch Austausch von zwei Wasserstoffatomen in zwei Molekülen der Säure gegen ein Atom Calcium entstanden. Über die Moleculargrösse aller hier genannten Verbindungen kann nichts Bestimmtes angeführt werden.

In der Erwartung, durch Verschmelzung des Dopplerits mit Alkalien nennenswerthe Resultate erzielen zu können, wurden je 30 Grm. Dopplerit mit der sechsfachen Menge Ätzkali in der Silberschale verschmolzen; nach dem Absättigen mit verdünnter Schwefelsäure schied sich ein schwarzer körniger Rückstand vollständig aus. Davon wurde die wässrige braunefärbte Lösung getrennt, hierauf mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abdestillirt und der Rückstand wiederholt mit heissem Wasser ausgelaugt, wobei sich ein braunes Harz ausschied; das Filtrat hievon gibt mit Bleizucker und auch mit Bleiessig schmutziggelbe

¹ In der folgenden Zusammenstellung enthält die erste Columne die aus den Analysen 1 und 3 sich zunächst ergebenden Procentzahlen für Kohlenstoff, Wasserstoff und Calcium. Die Berechnung wurde dann, wie folgt, ausgeführt:

C	52.34	— 0.32%	=	52.02	und auf 100 gerechnet:	53.56
H	4.29	—	=	4.29	" "	4.40
Ca	8.40	— 1.08	=	7.32	" "	7.52
O	34.97	— 1.31	=	33.66	" "	34.52
	<u>100.00</u>	<u>2.71% CaCO_3</u>		<u>97.29</u>	" "	<u>100.00</u>

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 hohe Zahlen für den Kohlenstoffgehalt (über 70% C).

Ein mit Ulmin (aus Rohrzucker dargestellt), auf gleiche Weise ausgeführter Schmelzversuch mit Ätzkali, gab ganz analoge Resultate; auch hier wurde Protocatechusäure als Schmelzproduct nachgewiesen. Die letztere fand ich als Zersetzungsproduct der Humussubstanzen bei der Kalischmelze in der Literatur nirgends angeführt. Ausserdem bildeten sich beim Verschmelzen des Ulmins ebenfalls schwarz gefärbte 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 Formel aufzustellen, obzwar die in ihm enthaltene organische Substanz eine constante Zusammensetzung besitzt; indessen geht aus den mitgetheilten analytischen Bestimmungen hervor, dass diese organische Substanz jedenfalls an Calcium im Dopplerit gebunden ist.

Aus der Ähnlichkeit der hier beschriebenen Verbindungen mit den Humussubstanzen im Allgemeinen, sowie auch aus der Entstehungsweise des Dopplerits in den Torflagern (Gümbel erklärt den Dopplerit für homogenen Torf), kann man den Dopplerit wohl als das Calciumsalz einer oder mehrerer Säuren aus der Reihe der Humussubstanzen betrachten.

Über ein besonderes Zersetzungsproduct des Dopplerits hoffe ich in einiger Zeit berichten zu können.

¹ In Übereinstimmung mit Mulder, siehe Gmelin-Kraut, Handb. d. organ. Ch., IV. Bd., II. Abth., pag. 1861 (Jahrgang 1866).