Ueber den Gagat von Holzmaden.

Von Professor Dr. **Bronner** in Stuttgart.

Der Gagat (Agtstein, schwarzer Bernstein) gehört zu den Braunkohlen, Ligniten, und zwar zu derjenigen Gattung derselben, die durch ihre Abwesenheit jeglicher Holzstructur, sowie durch tief schwarze Farbe und ausgesprochenen Fettglanz sich auszeichnet, nämlich zur Pechkohle.

Der Gagat von Holzmaden, bei Kirchheim u. T., ist in Stücken tiefschwarz, zuweilen dunkelbraun, von starkem Fettglanz, sehr dicht und fest, äusserst schwierig zu pulvern, ganz undurchsichtig, von grossmuschligem Bruch, ohne alle blättrige oder Holzstructur, sieht vielmehr aus wie gegossen. Er lässt sich, namentlich auf der Drehbank, zu Schmucksachen verarbeiten.

Seine Härte liegt zwischen 2 und 2,5 (denn er ritzt Gyps, aber nicht Kupfervitriol).

Sein specifisches Gewicht beträgt 1,202 bezw. 1,257; erstere Zahl gilt für gröbere Stückchen, letztere für feines Pulver.

Das Mineral wird weder von gewöhnlichem, noch von absolutem Alkohol angegriffen, von Aether, Terpentinöl und Benzol nur sehr wenig. Concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf, in erhöhter aber entsteht schweflige Säure. Rothe rauchende Salpetersäure greift das feine Pulver beim Erwärmen heftig an. Sogenannte Huminsäure enthält das Mineral nicht, denn Aetznatronlauge ist sowohl kalt als

kochend ohne Einwirkung. Beim Schmelzen mit festem Aetzkali bräunt sich das Gemisch, schäumt und entwickelt Wasserstoffgas, das sich entzündet. Eine Flüssigkeit, die den Gagat vollständig und ohne Zersetzung löste, habe ich nicht gefunden.

Erhitzt man Gagat in einem offenen Platintiegel, so schmilzt er,* entwickelt dicke, gelbe, stark riechende Dämpfe, die sich von selbst entzünden und mit leuchtender stark russender Flamme verbrennen. Nach dem Erlöschen der Flamme finden sich an den Seitenwandungen des Tiegels sehr zarte Kohlenabsätze, von der Zersetzung der gas- und dampfförmigen Kohlenwasserstoffe herrührend, und der Boden ist bedeckt mit blasigen, glänzenden Coaks, die sehr schwierig verbrennen und nur wenig einer röthlichgrauen, neutral reagirenden Asche hinterlassen, die Eisenoxyd, Kupferoxyd, Gyps und Thon enthält.

Nimmt man aber das Erhitzen in einem mit seinem Deckel verschlossenen Platintiegel vor, so entwickelt der Gagat im Wesentlichen dieselben Dämpfe, die Coaks sehen aber wie geschmolzen aus und betragen 31,4 Procent.

Wird Gagat in einer Glasretorte der trockenen Destillation unterworfen, so geht zuerst Wasser über, dann kommen dickflüssige, ölige, gelbbraune Substanzen von durchdringendem Geruch, die im Anfang leichter als Wasser sind und schwachsauer reagiren; was aber gegen Ende der Destillation übergeht, reagirt alkalisch und enthält Ammoniak (resp. Ammoniumcarbonat) erstarrt im Retortenhals zu einer braunen, ohne Zweifel stark paraffinhaltigen Masse von butterartiger Consistenz und sehr hochliegendem Kochpunkt und ist schwerer als Wasser. Die leichteren und die schweren Oele lassen sich leicht entzünden und brennen mit stark russender Flamme. Wird im Sandbad ganz allmählig destillirt, so bilden sich nur wenig Gase, aber viel der öligen oder theerigen Stoffe und es bleiben viel Coaks zurück. Erhitzt man aber rasch zum Glühen, so treten viel Gase auf, es entstehen wenig Coaks und wenig Theer. Sowohl die

* Den Schmelzpunkt konnte ich nicht genau bestimmen, jedenfalls liegt er aber über 330° C.

leichten als die schweren Oele sind löslich in absolutem Alkohol und in Aether und die Lösung der ersteren reagirtsauer.

Rothe rauchende Salpetersäure greift schon bei gewöhnlicher Temperatur beide Oele sehr heftig an und liefert eine braune Lösung, die durch Wasser gefüllt wird. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit dunkelbraun, die Oele werden schwarz, lösen sich aber nicht.

Der Gagat enthält Schwefel, denn als Gagatpulver mit zerschnittenem Natriummetall gemischt erhitzt wurde, gab die geschmolzene Masse, in Wasser gebracht, eine Lösung, welche Nitroprussidnatriumlösung lebhaft violettroth färbte. Ein anderer Theil derselben Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure genau neutralisirt und dann mit möglichst neutraler Eisenchloridlösung gemischt; aber es zeigte sich keine Spur einer rothen oder röthlichen Färbung — also war kein Schwefelcyannatrium im Schmelzprodukt. Ich glaubte anfangs, daraus folgern zu dürfen, dass kein Stickstoff im Gagat enthalten sei; aber als ich Gagatpulver mit überschüssigem Natronkalk (und vorgelegtem Asbestpfropf) erhitzte, entwickelte sich deutlich Ammoniak, wenn auch in geringer Menge. Hierdurch stieg der Verdacht in mir auf, dass die Lassaigne'sche Stickstoffprobe nicht in allen Fällen zuverlässig sei (s. Anhang).

Quantitative Analyse.

Der Wassergehalt betrug, durch Trocknen bei 100 ° C. bestimmt, 2,3 Procent.

Die Aschenmenge in zwei Proben 2,4 und 2,6 Procent; in einem andern sehr reinen Stückchen nur 0,9 Procent.

Die Hauptbestandtheile der Asche sind Eisenoxyd und Kupferoxyd, ohne Zweifel herrührend von Kupferkies oder von Kupferkies und Schwefelkies.

Der Stickstoff wurde seiner sehr geringen Menge wegen nicht quantitativ bestimmt.

Den Schwefelgehalt ermittelte ich auf dem gewöhnlichen Wege durch Schmelzen mit festem schwefelsäurefreiem Aetzkali und Salpeter in einer silbernen Schale, Behandeln mit Wasser, Neutralisiren mit Salzsäure und Fällen mit Chlorbaryum. Als

Mittel aus drei gut stimmenden Versuchen wurden 2,0 Procent Schwefel gefunden.

Um die Resultate der Elementar-Analyse berechnen zu können, handelt es sich zunächst darum, die Menge der aschebildenden Stoffe (Kupferkies, vielleicht auch Schwefelkies, Gyps und Thon) zu ermitteln oder, da eine Analyse der Asche ihrer geringen Menge wegen nicht möglich war, wenigstens annähernd zu taxiren.

Vernachlässigt man einstweilen den Gypsgehalt der Asche und nimmt an, die Schwefelmenge derselben stamme nur von Kupferkies, nicht auch von Schwefelkies, her, so müssten, da der Kupferkies 34,5 Procent Schwefel enthält, beinahe 6 Procent Kupferkies vorhanden gewesen sein. Aber diese Menge hätte beim Einäschern 5 Procent Eisenoxyd und Kupferoxyd hinterlassen, während doch nur halb soviel Asche gefunden wurde. Es würden also 3 Procent Kupferkies mit der Aschenmenge wohl stimmen, aber diese Menge wäre zu gering für den Schwefelgehalt. Der Gyps kann die Lücke unmöglich ausfüllen, da er noch weniger Schwefel enthält, als der Kupferkies (nur 23,5 %). Man kommt also nothgedrungen auf einen gewissen Gehalt an Schwefelkies, denn dieser enthält 53,3 Procent Schwefel. Ich glaube, der Wahrheit nahe zu kommen, wenn ich 3 Procent aschebildende Körper (Kupferkies, Schwefelkies, Gyps, Thon) annehme und habe bei der Elementar-Analyse diese Menge in Abrechnung gebracht.

Elementar-Analyse.

Der Kohlenstoffgehalt wurde bestimmt durch Verbrennen mit Kupferoxyd und zuletzt im Sauerstoffstrom, wobei — des Schwefelgehalts wegen — nicht versäumt wurde, zwischen die Chlorcalciumröhre und den Kaliapparat eine Röhre mit Bleisuperoxyd zur Absorption der schwefligen Säure anzubringen.

I. 0,434 g bei 100 ° getrockneter, also 0,421 g wasser- und aschenfreier Substanz gaben bei der Verbrennung 1,097 g Kohlensäure und 0,292 g Wasser.

II. 0,359 g bei 100 ° getrockneter, also 0,348 g wasser- und aschefreier Substanz gaben 0,902 g Kohlensäure und 0,238 g Wasser.

Diese Zahlen führen zu folgender Zusammensetzung für die reine organische Substanz:

	I	II
Kohlenstoff	71,0 %	70,7 %
Wasserstoff	7,7 „	7,6 „
Sauerstoff (mit Stickstoff)	21,3 „	21,7 „

Da der Stickstoffgehalt sehr gering ist, so wird er als unwesentlich betrachtet werden dürfen. Unter dieser Voraussetzung entsprechen diese Zahlen ziemlich gut der Formel $C_9 H_{12} O_2$, welche erfordert

Kohlenstoff	71,0
Wasserstoff	7,9
Sauerstoff	21,0.

J. A. Phillips gibt in seinem „Manual of metallurgy", London, Griffin & Co., S. 131 eine Zusammenstellung der Resultate der Analysen einer Reihe von Ligniten; er führt von jeder Sorte 4 Zahlen auf: den Aschen-, Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt, und in letzterem ist Schwefel und Stickstoff inbegriffen. Ich habe diese Analysen auf aschenfreie Substanz umgerechnet und dabei hat sich ergeben, dass bezüglich des Kohlenstoffgehalts zwei Analysen mit den von mir gefundenen Zahlen ziemlich nahe übereinstimmen (71,7 und 72,2 %), während die anderen weiter davon abstehen. Alle aber enthalten wesentlich weniger Wasserstoff, als ich gefunden habe und zwar jene zwei Sorten 5,8 und 5,3 %, die anderen höchstens 6,8 %. Namentlich ist die Pechkohle vom Meissner, deren Zusammensetzung auch Kurr in seiner Mineralogie nach Kühnerts Analyse erwähnt, wenn sie auf wasser- und aschenfreie Substanz umgerechnet wird, sehr bedeutend verschieden von derjenigen von Holzmaden; denn jene gibt Kohlenstoff 63,9 %, Wasserstoff 5,3 und Sauerstoff 30,7 %.

Anhang.

Ueber die Lassaigne'sche Probe zur Erkennung von Stickstoff in organischen Körpern.

Nach Lassaigne erkennt man die Gegenwart von Stickstoff in einem organischen Körper auf folgende Weise: Man erhitzt den Körper mit zerschnittenem Kalium (oder Natrium) in einer

engen Probirröhre zum Glühen, zieht die geschmolzene Masse mit Wasser aus, filtrirt, setzt ein Gemisch von Eisenvitriol- und Eisenchloridlösung zum Filtrat, und übersättigt dann mit Salzsäure. Bleibt nun ein blauer Rückstand (Berlinerblau), so ist damit die Gegenwart von Stickstoff in dem untersuchten Körper nachgewiesen.

Diese Probe, die auch Liebig in seiner Anleitung zur Elementar-Analyse organischer Körper angibt, ohne sich aber über deren Werth zu äussern, ist insoweit vollkommen richtig, als aus der Entstehung von Berlinerblau auf das Vorhandensein von Stickstoff im untersuchten Körper geschlossen wird. Sie ist aber falsch, wenn aus dem Ausbleiben der Berlinerblaubildung auf die Abwesenheit von Stickstoff im untersuchten Körper geschlossen werden wollte.

Denn enthält ein Körper nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, so wird beim Erhitzen mit Kalium oder Natrium allerdings Cyan (Cyankalium) sich bilden und dann gibt die Lassaigne'sche Probe Berlinerblau. Wenn aber zu den vorigen Elementen auch noch Sauerstoff tritt, so wird beim Erhitzen mit Kalium zunächst Kaliumhydroxyd (Aetzkali) entstehen und zwar schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur. Wenn aber dieses neugebildete Aetzkali mit dem stickstoffhaltigen organischen Körper in höherer Temperatur zusammentrifft, so wird Ammoniak auftreten. Ob auch Cyankalium sich bildet, wird sich nicht ohne Weiteres behaupten lassen. Nehmen wir aber an, es bilde sich Cyankalium, so trifft dieses mit Aetzkali in der Glühhitze zusammen und es muss Ammoniak entweichen. Es wird nun offenbar von den Umständen abhängen, ob ein Theil des etwa neugebildeten Cyankaliums der Wirkung des Aetzkalis entgeht und dann zur Bildung von Berlinerblau Veranlassung gibt. Wenn aber die Stickstoffmenge gering ist, wie sehr häufig der Fall, so kann es leicht sein, dass keine Spur Berlinerblau hervorgebracht wird, weil alles Cyankalium zersetzt worden und sein Stickstoff als Ammoniak ausgetreten ist. Die Lassaigne'sche Probe ist somit nur dann zuverlässig, wenn der zu untersuchende Körper keinen Sauerstoff enthält.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Jahreshefte des Vereins für vaterländische Naturkunde in Württemberg

Jahr/Year: 1879

Band/Volume: 35

Autor(en)/Author(s): Bronner

Artikel/Article: Ueber den Gagat von Holzmaden 192-197