

gende Veranlassung nicht so rasch zu thun, selbst wenn, was ich nicht erwarte, diese Polemik von anderer Seite sollte fortgesponnen werden. Gerade deshalb aber ergreife ich noch diese Gelegenheit, am Schluss meiner Auseinandersetzung ausdrücklich anzuerkennen, dass, ungeachtet aller hier zu Tage gekommenen Meinungsverschiedenheiten hinsichtlich der Behandlung der Literatur, Herr Kramberger sich ein unleugbares Verdienst dadurch erworben hat, dass er nicht allein die Frage nach der Stellung der „weissen Mergel“ uns wieder in's Gedächtniss rief, sondern dass er auch die gewiss interessante Discussion über die von mancher Seite zwischen der sarmatischen und pontischen Stufe als theilweise bestehende angenommenen Lücke wieder angeregt hat. Bei dieser noch lange nicht als abgeschlossen zu betrachtenden Discussion wird dann auch (und zwar gerade im Hinblick auf die Stellung der weissen Mergel selbst) die Meinung Paul's zu beachten sein, dass (vergl. Paul und Neumayr, Congerien- und Paludinschichten Slavoniens, Wien 1875, pag. 6, aus dem 7. Bd. d. Abhandl. d. k. k. geol. Reichsanstalt) eine gewisse Discordanz zwischen diesen Mergeln und den höher liegenden Congerien- und Paludinschichten besteht.

C. v. John. Natürliches Vorkommen von Humussäure in dem Falkenauer Kohlenbecken.

Vor einiger Zeit wurde uns von Herrn Josef Brüch in Theussau bei Falkenau in Böhmen eine schwarze, bröcklige, kohlige Masse zur Untersuchung übergeben. Dieselbe wurde von mir einer näheren Untersuchung unterzogen und stellte sich dabei heraus, dass die vorliegende Masse eine fast reine Humussäure ist. Nach Angabe des Herrn J. Brüch bildet dieselbe den Ausbiss eines in der Nähe von Theussau zu Tage tretenden, dem Falkenauer Kohlenbecken angehörigen Kohlenflötzes. Beim Trocknen bei 100° C. entweichen 59·25 Procent Wasser. Die Asche beträgt 5·25 Procent.

Die vorliegende Masse war sowohl in Ammoniak als auch in kohlen-saurem Natron fast vollständig löslich und blieb nur ein thoniger Rückstand und eine Spur organischer Substanz zurück. Aus der Lösung fiel auf Zusatz von Salzsäure wieder die gesammte gelöste organische Substanz heraus. Dieselbe wurde bei 100° C. getrocknet und einer Elementaranalyse unterzogen.

Dieselbe ergab folgende Resultate:

	I	II	Mittel
Kohlenstoff	55·09 Procent	54·87 Procent	54·98 Procent
Wasserstoff	4·62 „	4·66 „	4·64
Sauerstoff	39·89 „	40·07 „	39·98
Asche	0·40 „	0·40 „	0·40 „
	100·00 Procent	100·00 Procent	100·00 Procent

Berechnet man daraus das Atomverhältniss, so stellt sich heraus:

Für Kohlenstoff	4·582
„ Wasserstoff	4·640
„ Sauerstoff	2·499

was etwa der Formel $C_{46}H_{46}O_{36}$ entspricht.

Die Eigenschaften der so gewonnenen Substanz stimmen also so vollkommen mit denen der Humussäuren überein, dass man die auf oben beschriebene Weise gewonnene Substanz jedenfalls zu den Humussäuren rechnen kann. Am meisten Aehnlichkeit hat die vorliegende Humussäure mit den von Dr. J. H. Herz beschriebenen Säuren, die er aus der Hohenpeissenberger Kohle¹⁾ erhielt.

Derselbe befreite zuerst die Kohle durch Kochen mit Alkohol von Harzen, dann löste er aus derselben durch Kochen mit Natronlauge die Humussäuren, die er dann mit Salzsäure herausfällte. Beim Kochen mit Natronlauge entwickelte sich nach seiner Angabe kein Geruch nach Ammoniak, weshalb die Säuren nicht an Ammoniak gebunden in der Kohle vorhanden gewesen sein können.

Er erhielt auf diese Weise zwei Humussäuren, wovon die eine, die er mit dem Namen Carbohuminsäure belegte, in Alkohol unlöslich war, während die andere in Alkohol lösliche von ihm Carbulminsäure benannt wurde.

Leider gibt er in seiner Arbeit nicht an, wie viel dieser Humussäuren er aus der Kohle gewonnen.

Die Formel der Carbohuminsäure ist nach Dr. Herz $C_{40}H_{18}O_{14}$ oder nach der jetzigen Bezeichnung $C_{40}H_{36}O_{14}$, die der Carbulminsäure $C_{40}H_{18}O_{16}$, respective $C_{40}H_{36}O_{16}$.

Die aus dem hier besprochenen Vorkommen dargestellte Humussäure ist in Alkohol fast unlöslich und enthält nur eine geringe Beimengung von in Alkohol löslicher Humussäure. Sie nähert sich also in dieser Beziehung der Carbohuminsäure.

In der chemischen Zusammensetzung ist sie wohl von derselben durch den geringeren Kohlenstoff und grösseren Sauerstoffgehalt nicht unwesentlich verschieden, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	Carbohuminsäure ($C_{40}H_{36}O_{14}$)	$C_{40}H_{36}O_{16}$
Kohlenstoff	64·86 Procent	55·31
Wasserstoff	4·87 „	4·61
Sauerstoff	30·27 „	40·08
	100·00 Procent	100 00

Man wird wohl annehmen können, dass auch hier eine aus Pflanzensubstanz, also vornehmlich Cellulose entstandene Humussäure vorliegt.

Dr. Herz erklärt die Entstehung der Carbohuminsäure durch langsame Entwicklung von Kohlensäure und Wasser, theilweise unter Oxydation von Wasserstoff durch den Sauerstoff der Luft, welcher Process ja allgemein als der bei der Bildung der Kohlenlager vor sich gehende angenommen wird.

Nach Dr. Herz geht der Process etwa in folgender Weise vor sich:

¹⁾ Dr. J. H. Herz, Untersuchung der Humusstoffe aus den Braunkohlen der älteren Formation des südlichen Bayerns. Archiv für Pharmacie. 1861.

4 Atome Cellulose	=	$C_{48} H_{10} O_{40}$ ¹⁾
davon treten aus 8 Kohlensäure	=	$C_8 - O_{16}$
ferner 10 Wasser	=	$- H_{10} O_{10}$
und mit 12 Sauerstoff der Luft	=	$- H_{12} -$
Es resultirt Carbohuminsäure	=	$C_{40} H_{18} O_{14}$

Einen ähnlichen Process können wir uns auch hier vorstellen, nur dürfte derselbe unter geringerer Kohlensäurebildung und Oxydationserscheinungen stattgefunden haben.

Man kann sich darnach diesen Process etwa so vorstellen:

		Nach neuer Schreibweise
4 Atome Cellulose	=	$C_{48} H_{10} O_{40}$ ²⁾ $C_{48} H_{50} O_{40}$
davon treten aus 2 Kohlen- säure	=	$C_2 - O_4$ $C_2 - O_4$
ferner 11 Wasser	=	$- H_{11} O_{11}$ $- H_{22} O_{11}$
und mit 6 Sauerstoff der Luft	=	$- H_6 -$ $- H_{12} -$
Humussäure aus der Falken- auer Kohle	=	$C_{46} H_{23} O_{26}$ $C_{46} H_{48} O_{26}$

Es ist bekannt, dass bei der Bildung der Kohlen, besonders in den ersten Stadien sich immer Humussäuren bilden und deshalb fast alle Braunkohlen Humussäuren, wenn auch in geringen Mengen enthalten. Hier liegt nun ein Fall vor, in welchem durch irgend welche, leider nicht näher bekannte Umstände eine besonders reiche Bildung von Humussäuren erfolgte, eine Thatsache, die wohl immerhin interessant genug ist, um hier mitgeteilt zu werden. Von der Aufstellung eines besonderen Namens für die hier untersuchte Humussäure wurde abgesehen, da sich nach meiner Ansicht unter ähnlichen Verhältnissen wohl ähnliche, aber doch nicht genau gleich zusammengesetzte Humussäuren bilden und bei näherer Untersuchung vieler solcher Vorkommen, oder der Humussäuren aus Kohlen, eine zahllose Masse von Formeln gefunden und Namen gegeben würden, ohne deshalb von der chemischen Constitution der Humussäuren selbst eine genauere Kenntniss zu erlangen.

Ein dem hier beschriebenen Vorkommen ähnliches Auftreten von Humussäure beschreibt auch Dr. A. E. Reuss ³⁾ von Zweifelsreuth im Egerer Bezirke. Die dort vorkommende Kohle umschliesst neben Schwefelkies noch Nester eines brennbaren Mineralen, das von Haidinger den Namen Melanchym erhielt. Dasselbe wurde von Rochleder

¹⁾ Nach alter Schreibweise.

²⁾ Der Uebereinstimmung mit der von Dr. Herz gegebenen chemischen Darstellung wegen sind auch hier die alten chemischen Formeln benützt.

³⁾ Dr. A. E. Reuss, Die geognostischen Verhältnisse des Egerer Bezirkes und des Ascher Gebietes in Böhmen. Abhandl. d. k. k. geologischen Reichsanstalt. Bd. I, I. Abth., Nr. 1, pag. 62 u. 63.

und Hlasiwetz untersucht und durch Behandlung mit Weingeist in zwei Theile getheilt. Der in Weingeist lösliche Theil, der von harziger Beschaffenheit war, ergab bei seiner Untersuchung folgende Resultate:

Kohlenstoff	76·79 Procent
Wasserstoff	9·06
Sauerstoff	. 14·15 „
	<hr/> 100·00

Der in Weingeist unlösliche Theil wurde mit Kalilauge gelinde erwärmt und die erhaltene Lösung mit Salzsäure gefällt. Es resultirte ein voluminöser Niederschlag, der filtrirt und bei 100° C. getrocknet wurde. Derselbe hat folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	67·14 Procent
Wasserstoff	4·79 „
Sauerstoff	. 28·07 „
	<hr/> 100·00

Dieser Theil hat nun in seinen oben angeführten chemischen Eigenschaften viel Aehnlichkeit mit dem Vorkommen von Theussau und wurde auch von Rochleder und Hlasiwetz als eine Humussäure, die der Ulminsäure nahesteht, aufgefasst. Es wurde von den beiden Forschern angenommen, dass der harzige Bestandtheil seine Entstehung den Harzen und ätherischen Oelen von Bäumen verdankt, während die Humussäure aus der Holzfaser derselben entstanden ist.

Zu erwähnen wäre noch, dass die hier vorliegende Substanz beim längeren Liegen an der Luft sehr viel von ihrem Wassergehalt verliert und dann nicht mehr in Ammoniak oder kohlenurem Natron vollständig löslich ist.

Je mehr sie eintrocknet, desto geringer ist die Menge der löslichen Humussäure. Nach beiläufig dreimonatlichem Liegen betrug der Wassergehalt nur mehr 15·2 Procent und in Ammoniak war nur mehr beiläufig ein Drittel löslich.

C. v. John. Ueber die chemische Zusammensetzung des sogenannten Taraspits von Vulpera bei Tarasp in der Schweiz und der Miemite überhaupt.

Im verflossenen Jahre hatte Herr Oberbergrath E. v. Mojsisowics bei einem Aufenthalte in Tarasp Gelegenheit, mehrere Stücke des sogenannten Taraspits zu sammeln. Es fiel ihm die Aehnlichkeit desselben mit dem Miemit von Žepče auf, und er übergab mir seine von ihm gesammelten Stücke zur chemischen Untersuchung.

Bevor ich die Resultate dieser Untersuchungen hier gebe, sei kurz das Vorkommen des Taraspits beschrieben. Derselbe findet sich im Serpentin in der Nähe von Vulpera, am sogenannten alten Wege nach Tarasp, namentlich in herausgewitterten Stücken in einem Acker in der Nähe von Vulpera. Er bildet ein deutlich gebändertes, körnig-kryстал-