

nehmen, in welchem Falle sie sich nicht selten von der Basaltgrenze aus 1—2 Fuss weit in die Kohlenmasse hinein erstreckt. In etwas grösserer Entfernung von dem Basaltgange stösst man nun auf das oben beschriebene Harz, das sich auch bis in das Liegende der Kohle, einen grauen oder grünlich schwarzen Thon, hinabzieht.

Hier liegt nun gewiss die Idee nahe, dass dasselbe aus den harzigen Bestandtheilen der Kohle bestehe, die in Folge der Einwirkung der intensiven Hitze des Basaltes aus der Kohle gleichsam ausgesaigert oder verflüchtigt wurden, um sich sodann in einiger Entfernung in den kältern Theilen wieder zu concentriren und zu den erwähnten Harzmassen anzusammeln. Dass dabei keine vollkommene Zersetzung eintrat, mag seinen Grund in dem hohen Drucke und dem Ausschlusse der atmosphärischen Luft finden.

So annehmbar die eben näher erörterte Entstehungsweise, welche ich auch in dem dem Harze beigelegten Namen auszudrücken versuchte, auch an sich zu sein scheint, so war es doch unerlässlich, sich durch eine analytische Untersuchung des fossilen Harzes die Ueberzeugung zu verschaffen, ob die chemische Zusammensetzung desselben der obigen Erklärungsweise nicht entgegenstehe oder ob sie ihr vielmehr günstig sei. Die unten mitgetheilte chemische Analyse verträgt sich aber mit dieser genetischen Ansicht nicht nur sehr wohl, sondern liefert für dieselbe vielmehr neue Unterstützungsgründe.

### *Fossiles Harz von Salesel bei Aussig.*

Von **Johann Staněk.**

Herr Professor Dr. E. Reuss hat das fossile Harz, wovon die Analyse in den folgenden Zeilen mitgetheilt wird, zur Untersuchung übergeben; die geognostischen Verhältnisse und Eigenschaften dieses Harzes aber wurden oben näher beschrieben. Das spec. Gewicht wurde bei  $13^{\circ} \text{C} = 1.185$  gefunden. Das gepulverte Harz löst sich nur zum Theil in kochendem Alkohol auf. Der Rückstand, der bei dieser Behandlung bleibt, ist ohne Zersetzung in keiner Flüssigkeit löslich, concentrirte Kalilauge löst nicht eine Spur davon. Der kochende alkoholische Auszug setzt beim Erkalten eine kleine Menge eines pulverigen Niederschlages ab. Die davon abfiltrirte Lösung

lässt nach dem Verdampfen eine braune, colophoniumähnliche Masse zurück, die durch Auflösen in Äther gereinigt wird, der eine kleine Menge einer schwarzen flockigen Materie ungelöst lässt. Nach Verjagen des Äthers bleibt eine spröde Harzmasse von schön rothbrauner Farbe zurück, die sich zu einem viel lichterem, braunen Pulver zerreiben lässt. Dieses Harz scheint ein Gemenge zu sein von zwei Harzen, demjenigen, wovon sich ein Theil aus der heissen alkoholischen Flüssigkeit absetzt und einem anderen sauerstoff-ärmeren Harze. Bei 100° C erweichen diese Harze, erleiden eine beginnende Schmelzung und nehmen, längere Zeit bei dieser Temperatur der Einwirkung der Luft ausgesetzt, Sauerstoff in merklicher Menge auf.

Ich lasse hier einige Analysen dieser Harze folgen.

0,1232 des aus dem heissen Alkoholauszuge niederfallenden pulverigen Harzes bei 100° C getrocknet gaben:

0,3615 Kohlensäure und 0,1045 Wasser.

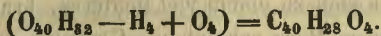
Das Harz enthält keinen feuerbeständigen Rückstand.

Dies entspricht auf 100 Theile berechnet folgender Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.
40	Äquivalente Kohlenstoff = 240	— 80,00	— 80,02
28	„ Wasserstoff = 28	— 9,33	— 9,42
4	„ Sauerstoff = 32	— 10,67	— 10,56
		300	100,00 — 100,00

Der Zusammensetzung nach unterscheidet sich dieses Harz von der Sylvin- oder Pimarsäure und der Copaivasäure ( $C_{40}H_{50}O_4$ ) durch einen Mindergehalt von 2 Äquivalenten Wasserstoff. Von dem Betaharze des Harzes von Pinus Abies nach Johnston =  $C_{40}H_{20}O_5$  nur durch die Elemente von 1 Äquivalent Wasser. Das  $\alpha$  Harz des Sandarach (=  $C_{40}H_{32}O_6$ ) und der saure Theil des Dammarharzes (=  $C_{40}H_{30}O_6$ ) enthalten nur die Elemente von 2 Äquivalenten Wasser mehr als das in Rede stehende Harz. Dieses enthält um 2 Äquivalente Sauerstoff weniger als das von Professor Rochleder analysirte, ebenfalls in Böhmen vorkommende, fossile Harz und das mit demselben gleich zusammengesetzte Perubalsamharz. Der Guajaquillit (=  $C_{40}H_{26}O_6$ ) könnte durch Oxydation aus einem Harze von der Formel  $C_{40}H_{28}O_4$  unter Ausscheidung von 2 Äquivalenten Wasserstoff und Aufnahme von 2 Äquivalenten Sauerstoff entstanden sei.

Die Formel  $C_{40}H_{28}O_4$  lässt dieses Harz als ein Substitutionsproduct eines ätherischen Oeles aus der Familie der Camphene erscheinen, entstanden durch Ersatz von 4 Äquivalenten Wasserstoff durch 4 Äquivalente Sauerstoff, denn



Der durch heissen Alkohol ausgezogene, von dem beim Erkalten ausgeschiedenen Harze getrennte und durch Äther gereinigte Antheil des fossilen Harzes gab bei  $100^\circ C.$  getrocknet folgende Zahlen:

0.1800 Harz gaben 0,5352 Kohlensäure und 0,1534 Wasser oder auf 100 Theile berechnet:

		Berechnet.	Gefunden.
80 Äquivalente Kohlenstoff	= 480	— 81,08	— 81,09
56 „ Wasserstoff	= 56	— 9,46	— 9,47
7 „ Sauerstoff	= 56	— 9,46	— 9,44
		<hr/>	
		592	— 100,00 — 100,00

Die Formel  $C_{80}H_{56}O_7$  lässt sich als der Ausdruck der Zusammensetzung eines Gemenges von  $C_{40}H_{28}O_2$  und  $C_{40}H_{28}O_4$  zugleichen Theilen betrachten. Das Harz  $C_{40}H_{28}O_4$  ist höchst wahrscheinlich identisch mit dem früher besprochenen Harze. Dieses Harz stösst beim Erhitzen einen starken Weihrauchgeruch aus, verbrennt mit leuchtender, russender Flamme ohne Rückstand.

Die Zusammensetzung beider analysirten Harze, so wie der Weihrauchgeruch bei Zersetzung durch erhöhte Temperatur sprechen für die Abstammung von Pflanzen aus der Familie der Coniferen.

Der in Alkohol und Äther, sowie in alkalischen Flüssigkeiten unlösliche Bestandtheil des fossilen Harzes scheint das Product der Zersetzung eines Harzes durch höhere Temperatur zu sein. Die Analyse desselben gab folgende Resultate:

I. 0,208 Substanz gaben 0,5173 Kohlensäure und 0,198 Wasser

II. 0,1980 „ „ 0,4918 „ „ 0,1153 „

III. 0,2122 „ hinterliessen 0,0127 oder 5,999 pCt. feuer-

beständigen Rückstand.

Auf 100 Theile berechnet nach Abzug der Asche:

		Berechnet.	Gefunden.	
			I.	II.
39	Äquivalente Kohlenstoff =	234 — 76,97 —	76,64 —	76,77
22	„ Wasserstoff =	22 — 7,24 —	7,31 —	7,30
6	„ Sauerstoff =	48 — 15,79 —	16,05 —	15,93
		304 — 100,00 —	100,00 —	100,00

Das Harz  $C_{39}H_{22}O_6$  lässt sich mit Wahrscheinlichkeit aus einem Harze von der Zusammensetzung  $C_{40}H_{23}O_9 = (C_{40}H_{32} - H_9 + O_9)$  durch Austreten von 1 Äquivalent Wasser und einem Atom Kohlen- säure entstanden denken ( $C_{40}H_{23}O_9 - (HO + CO_2) = C_{39}H_{22}O_6$ , es wäre gleichsam das Aceton einer Harzsäure.

Beim Erhitzen stösst diese Substanz den Geruch von *oleum succini empyreumaticum* aus.

Der feuerbeständige Theil besteht hauptsächlich aus kiesel- saurer Thonerde, Eisenoxyd, Bittererde und Spuren von Kalk und schwefelsaurem Kali.

Die Zusammensetzung der drei Bestandtheile dieses fossilen Harzes, ihre Eigenschaften, der geringe Gehalt an feuerbeständigen Bestandtheilen, von denen der in Lösungsmitteln unlösliche Theil nur 6 pCt., der lösliche nichts enthält, die Abwesenheit aller humus- artigen Substanzen, die durch die Veränderung des Holzes entstehen, scheinen mit Bestimmtheit zu erweisen, dass dieses fossile Harz aus harzhaltigen Kohlen durch erhöhte Temperatur ausgeschmolzen, gleichsam ausgeseigert wurde, eine Temperatur, die so hoch war, dass ein Theil des Harzes unter Bildung von Kohlensäure und Wasser eine beginnende Zersetzung erlitt.

Diese aus der Analyse des fossilen Harzes abgeleiteten Ansichten stimmen vollkommen mit den vom Herrn Professor Dr. E. Reuss aus geologischen Betrachtungen geschöpften und weiter oben ausgespro- chenen Ansichten überein.

Ich bemerke endlich, dass diese Untersuchung im chemischen Laboratorium des Herrn Professor Rochleder zu Prag ausgeführt wurde.