

# **Diverse Berichte**

## Briefliche Mittheilungen an die Redaction.

---

Anwendung der Röntgen'schen X-Strahlen auf die Unterscheidung von Diamant, Bergkrystall und Strass.

Von C. Doelter.

Graz, 9. Februar 1896.

Obgleich die Unterscheidung von echtem und falschem Diamant bekanntlich nicht schwierig ist, so können sich doch bei grösseren Objecten, wo Härteversuche in Folge der Fassung nicht anstellbar sind, Schwierigkeiten ergeben. Da nun die RÖNTGEN'schen Strahlen für Diamant durchlässig sind, für Glas und Quarz nicht, so war die Anwendung derselben zur Unterscheidung beider naheliegend. Herr Prof. PFAUNDLER, Director des hiesigen physikalischen Universitäts-Instituts, photographirte in meiner Gegenwart mehrere von mir ausgewählte geschliffene gefasste Diamanten, daneben einen Ring mit Pierre de Strass, sowie verschiedene Silicate (Epidot, Turmalin, Labrador, Adular und Beryll). Mit Ausnahme des Diamanten, sowie auch eines Stückes von Jais (Gagat) erwies sich Alles als undurchlässig. Die Ringe mit den echten und falschen Diamanten zeigen eine auffallende Differenz, indem bei ersteren nur die Goldfassung dunkel erscheint und die Diamanten helle Bilder geben, während die falschen Diamanten dunkel bleiben. In der Praxis dürfte diese Methode, welche auch den Vortheil hat, dass die Photographien einen sichtlichen Beweis der Echtheit abgeben können, vielleicht Anwendung finden.

---

Versuche des Herrn Studiosus Karl Schmutz über künstliche Darstellung von Gesteinen unter Zugabe von Schmelzmitteln.

Von C. Doelter.

Graz, 9. Februar 1896.

Herr K. SCHMUTZ hat in meinem Institut eine Reihe von Versuchen angestellt, welche die Fortsetzung meiner früheren bilden. Es handelt sich um synthetische Darstellung der Gesteine theils aus ihren mineralogischen oder chemischen Bestandtheilen, theils durch Umschmelzen. Bei

meinen Versuchen hatte sich ergeben (Zeitschr. d. Deutsch. geol. Ges. 35. 1883. 389), dass in vielen Fällen, namentlich bei Nephelin- und Leucitgesteinen, nicht das ursprüngliche Gestein, sondern zumeist Feldspathgesteine entstehen.

Herr K. SCHMUTZ hat nun seine Versuche dahin ausgedehnt, dass er natürliche Gesteine unter Zugabe von Agentien, deren Vorkommen bei ähnlichen Processen wahrscheinlich ist, schmolz. Es ergab sich bisher Folgendes: Eklogit mit Fluorcalcium und Fluornatrium ergab eine aus Meionit, Plagioklas und Glasbasis bestehende Masse. Leucitit vom Capo di Bove mit Chlorcalcium ergab glasige Grundmasse mit Orthoklas, bei Zugabe von Fluornatrium mit Kieselfluorkalium bildeten sich Skapolith, Glimmer, Magnetit; derselbe Leucitit mit Chlornatrium ergab ausser Glasmasse Augit, Skapolith, Magnetit. Granit mit Chlormagnesium, Chlorcalcium und Fluornatrium zeigte an auskrystallisirten Bestandtheilen Plagioklas (Andesin) und Olivin, Augit in vorherrschender Grundmasse.

Ein Plagioklasgranit mit Fluornatrium, Fluorcalcium und Fluoraluminium ergab grüne Glasmasse mit Oligoklas, ein zweiter Granit mit Orthoklas und Plagioklas ergab Albit und ein Mineral der Skapolithreihe. Aus Nephelinbasalt, mit Fluorcalcium, Chlornatrium und etwas Borsäure geschmolzen, entstand Magnetit, Anorthit, Augit.

Ein Granit, mit Chlornatrium und wolframsaurem Kali geschmolzen, ergab eine vorherrschend krystalline Masse aus Plagioklas, Augit und Tridymit. Ein pyrithaltiger Chloritschiefer, mit Chlornatrium und Fluoraluminium geschmolzen, ergab graue glasige Grundmasse mit Oligoklas, Glimmerblättchen, Pyrit und Häüyn. Herr SCHMUTZ wird diese Versuche weiter fortsetzen.

### Versuche zur Darstellung neuer schwerer Flüssigkeiten zur Mineraltrennung. I. Die Acetate der Schwermetalle als schwere Schmelzen.

Von J. W. Retgers.

Haag, 20. Februar 1896.

Von den drei bis jetzt zur Mineraltrennung vorgeschlagenen schweren Schmelzen, deren specifisches Gewicht 4,5—5 beträgt, das BRÉON'sche Bleichlorid<sup>1</sup> ( $\text{PbCl}_2$ ), Schmelzpunkt =  $400^\circ \text{C.}$ , und die beiden von mir angegebenen Schmelzen: das Silberjodonitrat<sup>2</sup> ( $2\text{AgNO}_3 + 3\text{AgJ}$ ), Schmelzpunkt =  $70^\circ \text{C.}$ , und das Thalliumsilbernitrats<sup>3</sup> ( $\text{AgTlN}_2\text{O}_6$ ), Schmelzpunkt =  $75^\circ \text{C.}$ , ist das letzte wegen mehreren Eigenschaften bei weitem vorzuziehen: Es bildet diese Schmelze eine vollkommen farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche sich mit Wasser in jedem Verhältniss mischt, während sich das strengflüssige Bleichlorid nur mit Zinkchlorid

<sup>1</sup> Bull. soc. min. 3. 46. 1880.

<sup>2</sup> Dies. Jahrb. 1889. II. 185.

<sup>3</sup> Dies. Jahrb. 1893. I. 90.

verdünnen lässt, und für das sonst brauchbare Silberjodonitrat noch kein Verdünnungsmittel existirt.

Vor kurzer Zeit machte Herr S. L. PENFIELD<sup>1</sup> bei Gelegenheit einer Empfehlung des Doppelnitrats die Bemerkung, dass dasselbe leider nicht brauchbar ist zur Trennung von Sulfiden, wie Pyrit, Kupferkies etc., indem diese von der Schmelze angegriffen werden. Eine von diesem Forscher versuchte Trennung von Kupferkies (spec. Gew. = 4,2) und Kobaltkies (Linnëit) (spec. Gew. = 4,85) in geschmolzenem  $\text{TLAgN}_2\text{O}_6$  misslang deshalb.

Dies war für mich Veranlassung, die Schmelze so zu ändern, dass sie auch zur Trennung von Sulfiden geeignet sein würde.

Das die Sulfide angreifende Agens ist ohne Zweifel das Silbernitrat, weil durch reducirende Körper hieraus leicht das Silber metallisch abgeschieden wird und die freiwerdenden  $\text{N}_2\text{O}_5$  und O energisch oxydirend wirken.

Um dies näher zu untersuchen, bediente ich mich als Sulfide sowohl der farblosen Zinkblende von Santander (Picos de las Europas) als des Pyrits<sup>2</sup>.

Trägt man ein dünnes Spaltungsblättchen der farblosen Blende in einen breiten, auf einem Objectglas geschmolzenen Tropfen Silbernitrat ( $\text{AgNO}_3$ ), Schmelzpunkt =  $198^\circ \text{C}$ ., so findet eine energische Einwirkung statt, indem sich lebhaft rothe Gasblasen von Stickstofftetroxyd ( $\text{NO}_2$ ) entwickeln und das Blendeblättchen mit einer schwarzen Schicht von metallischem Silber bedeckt wird. Das  $\text{ZnS}$  wird zu  $\text{ZnSO}_4$  oxydirt.

Trägt man ein farbloses Blendeblättchen in geschmolzenes Thalliumsilbernitrat ( $\text{TLAgN}_2\text{O}_6$ ), Schmelzpunkt =  $75^\circ \text{C}$ ., so tritt sofort Schwärzung der Oberfläche ein. Es wurde jedoch, wenn die Temperatur nicht erhöht wurde, keine Gasentwicklung beobachtet. Die Einwirkung ist hier offenbar viel schwächer als bei dem reinen Silbernitrat, wo die Temperatur viel höher war. Dennoch zeigt der Versuch genügend die Unbrauchbarkeit des Thalliumsilbernitrats zur Trennung von Sulfiden. Sind diese als feines Pulver vorhanden, so würde sich jedes Theilchen mit einer Schicht des schweren metallischen Silbers bedecken, was natürlich jede Trennung nach der Dichte illusorisch machen würde.

Trägt man dagegen ein farbloses Blendeblättchen in silberfreies, reines Thalliumnitrat ( $\text{TLNO}_3$ ), Schmelzpunkt =  $205^\circ \text{C}$ ., ein, so bleibt dies auch nach längerem Verweilen hierin vollkommen klar: Es findet also, wenigstens wenn man die Temperatur nicht unnöthig steigert, keine Zersetzung statt. Pyrit dagegen wird in geschmolzenem  $\text{TLNO}_3$  unter lebhafter Entwicke-

<sup>1</sup> Amer. Journ. of Science. 50. 446. 1895.

<sup>2</sup> Obwohl in Salzsäure die Blende leicht und der Pyrit gar nicht angegriffen wird, so ist das Verhalten beider Schwefelmetalle gegenüber Oxydationsmitteln ein umgekehrtes, indem durch diese der Pyrit viel leichter angegriffen wird (wie solches sich eigentlich schon aus der verschiedenen Oxydationsfähigkeit beider Sulfide in heisser Luft entnehmen lässt: Pyrit lässt sich leicht, Blende nur schwierig rösten).

lung rother Dämpfe angegriffen, wobei zugleich die Schmelze sich braun färbt durch abgeschiedenes Eisenoxyd<sup>1</sup>.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass vor allem das Silbernitrat der für Sulfide gefährliche Bestandtheil in schweren Schmelzen ist, dass jedoch auch andere Nitate, deren Metall resp. Oxyd nicht leicht abgespalten wird, wie z. B. Thalliumnitrat, besonders wenn sie einigermassen schwer schmelzbar sind, gewisse Schwefelmetalle (wie z. B. Pyrit) lebhaft oxydiren.

Weil also geschmolzene Nitate, besonders wenn die Sulfide als feines Pulver darin verweilen, fast immer Gefahr bieten bezüglich der Oxydation der letzteren<sup>2</sup>, versuchte ich die Salpetersäure in den Schmelzen zu ersetzen durch eine andere Säure, deren Salze die drei Haupteigenschaften des  $\text{TI AgN}_2\text{O}_6$ : das hohe specifische Gewicht, die leichte Schmelzbarkeit und die Mischbarkeit mit Wasser in jedem Verhältniss, besaßen. Als solches glaube ich eine brauchbare Säure in der Essigsäure gefunden zu haben.

Bekanntlich schmelzen die Acetate meistens leicht, oft bedeutend leichter als die Nitate. Ausserdem bilden sie mit Wasser sogenannte eutektische Mischungen, wie GUTHRIE<sup>3</sup> die Fälle eines stetigen Übergangs zwischen Schmelzung und Lösung nannte. Es ist dieselbe Erscheinung wie z. B. die, dass sich geschmolzener Schwefel stetig mit warmem Jodmethylen mischt, oder geschmolzenes Ammoniumnitrat mit Wasser etc.

Diese Eigenschaften waren für mich Veranlassung, eine Reihe Versuche an Acetaten der Schwermetalle anzustellen, deren Resultate ich mir hier erlaube zu veröffentlichen.

Die Versuche wurden derart vorgenommen, dass zuerst ein vorläufiger Schmelzversuch auf einem Objectglas und später ein definitiver in einer Reagensröhre vorgenommen wurde. Der Schmelzpunkt wurde bestimmt, indem man die Röhre entweder in reines Wasser von 100° C. brachte, oder, wenn dies nicht heiss genug war, in mehr oder weniger concentrirte Chlorcalcium-Lösung, welche zu höherer Temperatur (110°, 120° etc.) erhitzt wurde. Während der langsamen Abkühlung des kochenden Wassers oder der  $\text{CaCl}_2$ -Lösung wurde das Erstarren der geschmolzenen Salze beobachtet und die Temperatur abgelesen. — Die Dichte der Schmelze wurde approximativ bestimmt mittelst Indicatoren von Quarz (2,65), Flussspath (3,1), Epidot (3,3), Disthen (3,6), Zinkblende (4,0), Rutil (4,3), Zirkon (4,5), Braunit (4,8) und Magnetit (5,2).

Thallium-Acetat,  $\text{TI}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$  oder  $\text{TI Ac}$ , bildet ein farbloses, fein krystallinisches Salz<sup>4</sup>, welches bei 110° C. schmilzt zu einer farblosen,

<sup>1</sup> Obwohl sich also das  $\text{TI NO}_3$ , ungeachtet seines hohen Schmelzpunktes (205° C.), sehr gut als schwere Schmelze (spec. Gew. = 5,0 ca.) zur Mineraltrennung anwenden liesse, ist es zur Trennung von Sulfiden vollkommen ungeeignet.

<sup>2</sup> Besonders bei höherer Temperatur findet Zersetzung statt, wie bekanntlich Sulfide in geschmolzenem Kalisalpeter (Schmelzpunkt = 340° C.) oxydirt werden.

<sup>3</sup> Phil. Mag. 17. 462. 1884.

<sup>4</sup> Käuflich zu beziehen aus der chemischen Fabrik von E. MERCK in Darmstadt zu Mk. 3.30 pro 10 g.



klaren, leicht beweglichen Flüssigkeit. Das specifische Gewicht desselben ist ungefähr 3,9, indem Staurolith (spec. Gew. = 3,75) steigt, Zinkblende (spec. Gew. = 4,0) jedoch sinkt. Weil letztere jedoch in der Flüssigkeit sehr leicht beweglich ist, was bekanntlich ein Zeichen ist, dass sie fast anfängt zu schweben, so ist die Dichte der Flüssigkeit ca. 3,9. Man kann das geschmolzene TlAc sehr gut mit Wasser in jedem Verhältniss mischen. Obwohl sich an der Schmelze, besonders im Anfang, ein schwacher Geruch nach Essigsäure wahrnehmen lässt, so zersetzt sich das neutrale Thallo-Acetat im geschmolzenen Zustande nicht, und stammt die Spur entweichender Essigsäure wohl von Mutterlauge-Einschlüssen in den Krystallen. Auf Sulfide ist es ohne Einwirkung: ein Blättchen farbloser Zinkblende und ein Körnchen Pyrit bleiben ganz unverändert.

Obwohl also das Thallo-Acetat an und für sich als schwere Schmelze vorzügliche Eigenschaften besitzt, so ist leider seine geringe Dichte (3,9), welche nicht einmal gestattet, Zinkblende, welche wohl eines der leichtesten Sulfide ist, zum Schweben zu bringen<sup>1</sup>, Ursache, dass ihre Anwendbarkeit eine sehr beschränkte bleiben wird. Sie wird wohl nur in den Fällen stattfinden, wo man es mit Mineralien zu thun hat, deren Dichte kleiner als 3,9 ist, und welche von dem Silberthalliumnitrat angegriffen werden. Es können jedoch derartige Fälle allerdings in der Praxis vorkommen.

Es lag nahe, das Silber-Acetat,  $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$  oder  $\text{AgAc}$ , und das Doppelsalz mit dem vorigen, das Silberthallium-Acetat ( $\text{AgTlAc}_2$ ) zu versuchen. Beide erwiesen sich jedoch als ungeeignet wegen der leicht stattfindenden Reduction des  $\text{AgAc}$  zu metallischem Silber, was schon bei niedrigem Hitzegrade eintritt. Das reine Silber-Acetat, welches ein farbloses feinkrystallines Salz bildet, ist ausserdem deshalb ganz ungeeignet, weil es in der Hitze nicht schmilzt, sondern nur zersetzt und schwarz wird, und ebenso ist auch das  $\text{TlAgAc}_2$  nicht brauchbar, welches zwar leicht schmilzt, aber wegen Silberabscheidung vollkommen undurchsichtig schwarz wird. Es ist dies besonders zu bedauern, weil es ohne diese Eigenschaft eine vorzügliche schwere Schmelze geliefert haben würde, indem der Schmelzpunkt nur ca.  $75^\circ \text{C}$ . und das spec. Gew. ca. 4,8 ist und es eine leicht bewegliche Flüssigkeit bildet. Die Zersetzung des Silber-Acetats in der Schmelze ist jedoch offenbar nur eine partielle: die Hauptmasse bleibt unzersetzt, was schon an der Bildung eines Doppelsalzes mit bedeutender Schmelzpunkterniedrigung zu sehen ist. Ganz unbrauchbar ist also das  $\text{TlAgAc}_2$  wohl nicht, indem, wie ich schon früher hervorhob<sup>2</sup>, undurchsichtige Flüssigkeiten oft recht gut im Nothfalle zur Mineraltrennung brauchbar sind. Angenehm arbeitet es sich allerdings nicht mit der tiefschwarzen Schmelze.

Von den Acetaten der übrigen Schwermetalle versuchte ich noch die

<sup>1</sup> Es liesse sich vielleicht das geschmolzene Thallo-Acetat durch Lösen von etwas Thalliumoxydul ( $\text{TlO}$ ) schwerer machen, indem sich ebenso wie bei Blei- und Quecksilber-Acetat ein basisches Salz bilden könnte.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. physikal. Chemie. 11. 330. 1893; dies. Jahrb. 1895. I. 29. Anm. 3.

des Bleis und des Quecksilbers, sowie ihre Doppelsalze mit dem Thallium-Acetat.

Das neutrale Blei-Acetat krystallisirt bekanntlich mit drei Moleculen Krystallwasser als Bleizucker,  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , in grossen monoklinen Krystallen, welche schon bei  $57^\circ \text{C}$ . in ihrem Krystallwasser schmelzen. In diesem Zustande ist die Masse jedoch viel zu wasserreich und deshalb zu leicht, um als schwere Schmelze in Anwendung zu kommen. Durch vorsichtiges Erwärmen oder durch Trocknen über Schwefelsäure wird das Salz wasserfrei und kommt auch so im Handel vor<sup>1</sup>. Ganz wasserfrei ist es jedoch nicht: denn erhitzt man es in einem Proberöhrchen, so lässt es sich anfangs leicht einschmelzen zu einer farblosen leicht beweglichen Flüssigkeit, die jedoch Wasser und etwas Essigsäure entweichen lässt, welche sich im kalten Theil der Röhre condensiren. Bei fortgesetztem Erhitzen, wenn alles Wasser ausgetrieben ist, verwandelt es sich in einen weissen, trockenen Schaum, welcher bei gesteigerter Hitze wiederum zu einer farblosen Flüssigkeit einschmilzt: diese bildet erst das geschmolzene wasserfreie Blei-Acetat. Bei weiterer Erhitzung verliert dieses einen Theil seiner Essigsäure und wird so allmählich basischer: die ursprünglich farblose Schmelze wird hierbei blassbraun, dann dunkelbraun und schliesslich fest und fängt hierauf an zu verkohlen.

Wir haben also beim „trockenen“ Blei-Acetat zwei Schmelzen: die erste schwach wasserhaltige und die zweite wasserfreie. Die erste ist für unseren Zweck unbrauchbar wegen ihrer geringen Dichte: es ist hierin sogar der Quarz (spec. Gew. = 2,65) nicht zum Schweben zu bringen; weil dieser jedoch sehr leicht beweglich ist in der Flüssigkeit, wird das specifische Gewicht derselben ungefähr 2,60 betragen.

Die zweite Schmelze, die des wasserfreien Blei-Acetats, ist bedeutend schwerer, nämlich ungefähr 3,3 (Epidot schwebt), jedoch als schwere Schmelze viel zu leicht, um für unsere Zwecke in Anwendung zu kommen; ausserdem sind ihre Dickflüssigkeit und ihre leichte Zersetzbarkeit durch Essigsäureverlust keine empfehlenswerthen Eigenschaften. Sie erstarrt bei  $125^\circ \text{C}$ . grobkrySTALLINISCH.

Erwähnung verdient noch, dass das wasserarme geschmolzene Blei-Acetat die Eigenschaft hat, lange überschmolzen bleiben zu können, sogar bei gewöhnlicher Temperatur, indem die in der Wärme dünnflüssige Schmelze zu einer klebrigen, syrupähnlichen Flüssigkeit erstarrt, welche erst nach einiger Zeit krySTALLINISCH wird.

Ausser dem neutralen Blei-Acetat existirt bekanntlich noch ein basisches Blei-Acetat, indem das erstere im Stande ist, noch Bleioxyd aufzunehmen. Die Hoffnung, aus diesem bleireicheren Product eine schwerere Schmelze zu erhalten, erfüllte sich leider nicht, indem das im Handel vorkommende basische Blei-Acetat (sogen. Plumbum aceticum tri-basicum) nicht schmilzt, sondern sich in der Hitze unter Braunwerden zer-

<sup>1</sup> Als sogenanntes Plumbum aceticum depurat. sicc., welches ein staubtrockenes Pulver bildet.

setzt. Auch das Eintragen des basischen Salzes in das geschmolzene neutrale, was zu einem gewissen Betrage allerdings möglich ist, führte zu keinem brauchbaren Resultat, indem der Schmelzpunkt rasch erhöht und die anfangs farblose Flüssigkeit beim fortgesetzten Erhitzen durch Zersetzung bald grau und undurchsichtig wird.

Es wurde versucht, das Blei-Acetat durch Zufügung von Thallium-Acetat zu verbessern, nämlich leichter schmelzbar und schwerer zu machen.

Thallium-Blei-Acetat  $\text{TlPbAc}_3$ . Der Einfluss des Thallium-Acetats wurde sowohl auf die wasserarme, als auf die wasserfreie Blei-Acetatschmelze untersucht.

a) Wasserarmes  $\text{TlPbAc}_3$ . Schmilzt man ungefähr gleiche Gewichtstheile beider Acetate zusammen, so bekommt man eine sehr dünnflüssige Schmelze, welche die merkwürdige Eigenschaft hat, bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu erstarren. Die Schmelzpunktniedrigung ist also hier eine sehr beträchtliche.

Es wurden von mir noch einige Versuche angestellt, um zu sehen, ob dieses für ein Doppelsalz auffallende Flüssigbleiben bei gewöhnlicher Temperatur an ein bestimmtes Mischungsverhältniss gebunden ist. Dabei wurden folgende vier Mischungen unter sich und mit den reinen Endgliedern verglichen.

1. Reines  $\text{TlAc}$
2.  $\text{TlAc} : \text{PbAc}_2 = 1 : \frac{1}{2}$ <sup>1</sup>
3.   "   :   "   = 1 : 1
4.   "   :   "   = 1 : 2
5.   "   :   "   = 1 : 3
6. Reines  $\text{PbAc}_2$

Wie schon vorhin erwähnt erstarrt  $\text{TlAc}$  sofort krystallinisch.  $\text{PbAc}_2$  bleibt in dem schwach wasserhaltigen Zustand einige Zeit überschmolzen als dickflüssige klebrige Masse und erstarrt erst nach kurzer Zeit (einigen Minuten) krystallinisch. Die Mischungen 2., 3., 4. und 5. bleiben jedoch bei gewöhnlicher Temperatur (ca. 15° C.) längere Zeit flüssig: sie sind sämmtlich in der Wärme dünnflüssig, in der Kälte syrupähnlich. Nach ungefähr einer halben Stunde fängt 2. an zu krystallisiren, nach 4—6 Stunden ist dies auch der Fall bei 4. und 5., während Mischung 3. immer flüssig bleibt<sup>2</sup>. Das Verhältniss der gleichen Gewichtstheile ist also das günstigste. Weil die Moleculargewichte von  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$  und von  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  resp. 292 und 382 sind, also sich ungefähr wie 1 :  $1\frac{1}{3}$  verhalten, so wird die Mischung mit dem niedrigsten Schmelzpunkt wohl wenig von dem Doppelsalz aus gleichen Moleculen  $\text{TlPb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$  abweichen.

Obwohl diese Mischung bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig ist, so wird sie schon bei mässiger Hitze dünnflüssig: eine Erwärmung auf

<sup>1</sup> Verhältniss der Gewichtstheile. Das  $\text{PbAc}_2$  war das fast wasserfreie Plumb. acet. sicc.

<sup>2</sup> Oft tritt nach 4—5 Tagen ein geringer Anfang von Krystallisation auf. Diese pflanzt sich aber nicht weiter fort: die Hauptmasse der Schmelze bleibt flüssig.



40—50° C. genügt schon, eine leicht bewegliche Flüssigkeit herzustellen. Diese Flüssigkeit lässt sich in jedem Verhältniss mit Wasser mischen; merkwürdigerweise hat der Zusatz von Wasser nur wenig Einfluss auf die Zähflüssigkeit: in der Kälte bleibt die verdünnte Flüssigkeit zähflüssig. Es ist also angezeigt, nur Wärme und kein Wasser anzuwenden, um das Doppelsalz dünnflüssig zu machen.

Leider ist die Dichte der Flüssigkeit nicht gross, indem sie nur ungefähr 3,1 beträgt, so dass dieser sonst so merkwürdige Körper als Trennungsflüssigkeit nicht in Betracht kommen kann. Vielleicht könnte sie wegen ihres hohen Lichtbrechungsvermögens eine Anwendung finden, weil in letzter Zeit bekanntlich die Bestimmung der optischen Constanten von Mineralien vorzugsweise in mit denselben gleichbrechenden flüssigen Medien vorgenommen wird, ein Verfahren, das besonders durch C. KLEIN in Berlin sehr entwickelt worden ist. Die Anwesenheit eines Blei- und eines Thalliumsalzes, welche beide stets sehr stark lichtbrechend sind, lässt einen sehr hohen Brechungsexponent der Lösung vermuthen. Für optische Zwecke ist natürlich die Dickflüssigkeit kein Hinderniss, wie sie es für die Anwendung als Trennungsflüssigkeit wohl ist.

b) Wasserfreies  $\text{PbTlAc}_3$ . Mischt man das geschmolzene wasserfreie  $\text{PbAc}_2$  mit  $\text{TlAc}$ , so erhält man eine Flüssigkeit, in welcher Dithen zwar nicht in der Wärme, wohl aber während des Abkühlens schwebt, so dass die Dichte ungefähr 3,6 beträgt. Sie erstarrt bei der Erkaltung bis zu der gewöhnlichen Temperatur nicht<sup>1</sup>, sondern bleibt sehr dickflüssig. Obwohl man vielleicht bei anderen Mischungsverhältnissen eine etwas grössere Dichte als 3,6 erhalten könnte, so wird diese dennoch nicht so gross sein, dass das wasserfreie  $\text{PbTlAc}_3$  als schwere Schmelze empfohlen werden könnte.

Mercuri-Acetat,  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  oder  $\text{HgAc}_2$ . Von den beiden essigsauren Salzen des Quecksilbers ist das Oxydulsalz ( $\text{HgAc}$ ) in der Hitze nicht schmelzbar, sondern es verflüchtigt sich bei höherer Temperatur.

Dagegen ist das essigsaure Quecksilberoxyd bei 140° C. zu einer farblosen leicht beweglichen Flüssigkeit schmelzbar. Bei vorsichtigem Erhitzen tritt keine Zersetzung ein. Wenn sich dabei auch stellenweise etwas rothes  $\text{HgO}$  bildet, so löst es sich beim Umschütteln rasch in der warmen Flüssigkeit wieder auf.

Leider war das specifische Gewicht des geschmolzenen Salzes nur ungefähr 3,0, so dass es als Trennungsflüssigkeit nicht in Anwendung kommen könnte.

Weil das Mercuri-Acetat ebenso wie das Blei-Acetat im Stande ist, ein basisches Salz zu bilden, indem es noch Quecksilberoxyd ( $\text{HgO}$ ) aufzunehmen vermag, wurde versucht, durch Eintragen dieser letzteren Substanz in geschmolzenes  $\text{HgAc}_2$  die Dichte der Flüssigkeit zu erhöhen. Allerdings löste sich das rothe  $\text{HgO}$  darin, während die Flüssigkeit farblos blieb, jedoch war die Löslichkeit nicht ansehnlich genug zur Bildung einer

<sup>1</sup> Wenigstens im Anfang nicht.

genügend schweren Schmelze, indem Flussspath (spec. Gew. = 3,2) kaum zum Schweben gebracht werden konnte.

Es wurde versucht, die Dichte des Mercuri-Acetats durch Zufügung anderer Acetate zu der Lösung zu steigern.

Mercuri-Thallo-Acetat  $\text{HgTlAc}_3$ . Schon ein vorläufiger Vergleich der Schmelzbarkeit dieser Combination mit derjenigen der beiden einfachen Acetate des Hg und Tl ergab eine beträchtliche Schmelzpunktniedrigung.

Die nähere Untersuchung des Doppel-Acetats ergab eine leichtflüssige farblose Schmelze, die bei ca.  $70^\circ \text{C}$ . erstarrt.

Leider hat sie nicht die gewünschte Dichte, indem zwar Quarz, jedoch nicht Flussspath (3,2) zum Steigen gebracht werden konnte; das spezifische Gewicht beträgt also höchstens 3,0.

Mercuri-Blei-Acetat ( $\text{HgPbAc}_4$ ). Das schwach wasserhaltige  $\text{PbAc}_2$  bildet mit  $\text{HgAc}_2$  eine leichtflüssige Schmelze, die sogar bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt. Die Dichte ist jedoch zu gering für eine Trennungsflüssigkeit.

Trägt man in das wasserfreie geschmolzene  $\text{PbAc}_2$  Mercuri-Acetat ein, so wird die Flüssigkeit bald grau und undurchsichtig. Auch die Dichte (3,6) ist nicht hoch genug.

Obwohl das Mercurio-Acetat, wie vorhin erwähnt, nicht zum Schmelzen zu bringen ist, sondern sich nur verflüchtigt, so wurde von mir doch versucht, durch Eintragung dieses Salzes in andere leicht schmelzbare Acetate zu einer schweren Schmelze zu gelangen.

Mercurio-Thallo-Acetat ( $\text{HgTlAc}_2$ ). In geschmolzenem Thallium-Acetat (Schmelzpunkt  $110^\circ \text{C}$ .) löst sich Mercurio-Acetat leicht und bildet damit eine leichtflüssige farblose Schmelze, deren Schmelzpunkt ungefähr ebenso hoch wie der des reinen  $\text{TlAc}$  ist, indem er nur wenig höher liegt als der Kochpunkt des Wassers.

Leider ist diese Schmelze dadurch unbrauchbar, dass nach kurzer Zeit das Mercurio-Acetat anfängt sich zu zersetzen, wobei sich auf dem Boden des Gefässes metallisches Quecksilber absetzt.

Ausserdem ist die Dichte der Flüssigkeit nicht sehr hoch, indem Zinkblende (spec. Gew. = 4,0) nicht steigt.

Mercurio-Blei-Acetat ( $\text{HgPbAc}_3$ ). Trägt man in geschmolzenes Blei-Acetat etwas Mercurio-Acetat, so schmilzt dies allerdings leicht damit zusammen, die Flüssigkeit wird jedoch bald grauschwarz und vollkommen undurchsichtig, so dass sie unbrauchbar ist als Trennungsflüssigkeit.

Mercurio-Mercuri-Acetat ( $\text{Hg}^{\text{I}}\text{Hg}^{\text{II}}\text{Ac}_3$ ). Trägt man in geschmolzenes Quecksilberoxyd-Acetat das Oxydulsalz, so löst sich dies und bildet eine blassgelbe leicht schmelzbare Flüssigkeit, deren Dichte (3,4) jedoch zu gering ist für eine schwere Schmelze.

---

Ausser den oben angeführten Acetaten und Doppel-Acetaten der Schwermetalle versuchte ich noch die Verbindung des Acetates

mit dem Niträt eines und desselben Schwermetalles, indem das Niträt gewöhnlich ein höheres Gewicht besitzt als das Acetat, so dass durch die chemische Verbindung beider Salze sowohl die Dichte erhöht als der Schmelzpunkt erniedrigt werden könnte.

Dass Niträte und Acetate sich wirklich leicht zu Doppelsalzen chemisch verbinden, ist längst bekannt. Ich erwähne z. B. nur das den Krystallographen wohlbekannte essigsalpetersaure Strontium ( $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{SrN}_2\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ ), dessen trikline Krystalle, welche von ZEPHAROVICH gemessen wurden<sup>1</sup>, sowohl von dem monoklinen Strontium-Acetat als von dem regulären Strontium-Niträt abweichen, so dass hier offenbar eine chemische Verbindung vorliegt, wofür auch das einfache Verhältniss gleicher Molecüle spricht.

Thallium-Niträt-Acetat ( $\text{TlAc} + \text{TlNO}_3$ ). Schon ein vorläufiger Versuch im Kleinen zeigt, dass, wenn man ein wenig von beiden reinen Salzen und von ihrer Mischung auf einem Objectglas zum Schmelzen erhitzt, bei der Abkühlung die Mischung noch sehr lange flüssig bleibt, nachdem die beiden reinen Salze schon längst erstarrt sind<sup>2</sup>.

Trägt man in geschmolzenes Thallium-Acetat in einer Probirrhöhre etwas Thalliumniträt, so nimmt man bald eine ansehnliche Schmelzpunkt-erniedrigung wahr, indem die Mischung bald in kochendem Wasser flüssig bleibt. Führt man auf diese Weise fort, so sinkt durch vorsichtiges Zufügen kleiner Quantitäten  $\text{TlNO}_3$  der Schmelzpunkt fortwährend, wobei sich bei 65° C. ein Minimum ergab. Mit mehr  $\text{TlNO}_3$  steigt der Schmelzpunkt wiederum; die Flüssigkeit wird durch Abscheidung eines feinen Krystallmehles trübe und das Ganze erst bei höherer Temperatur flüssig. Durch Zufügung von Thallium-Acetat sinkt der Schmelzpunkt jedoch leicht wieder zu dem erwähnten Minimum. Nach Schätzung ist das Verhältniss der beiden Salze im Falle des Schmelzpunktminimums das gleicher Molecüle oder, was hier ungefähr dasselbe ist, gleicher Gewichtstheile. Ein geringer Überschuss an Acetat ist wünschenswerth, um die Flüssigkeit etwas stabiler zu machen (d. h. der Trübung vorzubeugen).

Die Schmelze bildet eine farblose bis blassgelbe, leichtbewegliche Flüssigkeit, die sich mit Wasser in jedem Verhältniss mischen lässt.

Die Dichte der Flüssigkeit beträgt ungefähr 4,5, indem Rutil (spec. Gew. = 4,3) steigt, Braunit (spec. Gew. = 4,8) jedoch sinkt.

Wir besitzen hier also eine schwere Schmelze, welche fast eben so schwer ist wie das Thallium-Silber-Niträt, jedoch noch leichter schmilzt<sup>4</sup>, sich vor diesem aber besonders zur Trennung von Sulfiden empfiehlt, weil diese nach vorläufigen Versuchen hierdurch nicht zersetzt werden. Bringt

<sup>1</sup> Vergl. GROTH, Phys. Kryst. 3. Aufl. S. 339. 1895. — RAMMELSBERG, Kryst. Chemie. 2. 99. 1882.

<sup>2</sup> Schmelzpunkt des  $\text{TlAc} = 110^\circ \text{C.}$ , des  $\text{TlNO}_3 = 205^\circ \text{C.}$

<sup>3</sup> Die Schmelzpunkt-erniedrigung ist also eine sehr beträchtliche, weil die beiden reinen Salze — wie eben angegeben — bei 110° C., resp. bei 205° C. schmelzen.

<sup>4</sup>  $\text{TlAgN}_2\text{O}_6$  schmilzt bei 75° C.



man in einen Tropfen der Schmelze ein Spaltungsblättchen von farbloser Zinkblende, so bleibt dies vollkommen klar und wird nicht angegriffen.

So brauchbar das essigsalpetersaure Thallium auch erscheint, so soll doch ganz besonders auf eine ungünstige Eigenschaft aufmerksam gemacht werden, nämlich die Zersetzung bei höherer Temperatur. Die beiden Salze scheinen dann auf einander einzuwirken und es tritt lebhaftes Aufbrausen durch Gasentwicklung ein, was jedoch bei der Abkühlung sofort aufhört<sup>1</sup>. Arbeitet man dagegen nur bei Temperaturen unter 100° C. (also auf dem Wasserbad), so tritt diese Zersetzung nicht auf.

Das günstige Resultat der Combination des Nitrats und des Acetats bei dem Thallium veranlasste mich, dies auch bei den anderen Schwermetallen zu versuchen.

Bei dem Silber trat — wie zu erwarten — durch Erwärmen der Mischung beider Salze sofort Zersetzung des Acetats ein.

Bei dem Blei hatte ich ebensowenig ein günstiges Resultat, indem das (wegen des starken Decrepitirens vorher gut ausgeglühte) Nitrat sich nicht oder höchst unbedeutend in geschmolzenem Blei-Acetat löste.

Auch bei dem Quecksilber war der Versuch ohne Erfolg, indem das in geschmolzenes Mercuri-Acetat getragene Mercuri-Nitrat sich nicht oder nur in geringer Menge löste.

Im Ganzen war das Resultat bei den oben beschriebenen Versuchen an den Acetaten der Schwermetalle kein günstiges. Der Hauptzweck, wozu die Versuche unternommen wurden, nämlich die Auffindung einer genügend schweren Schmelze, welche Sulfide nicht angreift, wurde bei den verschiedenen Acetaten und Doppel-Acetaten nicht erreicht, indem fast durchgehends das specifische Gewicht ein zu niedriges war, so dass kaum Zinkblende (spec. Gew. = 4,0) zum Schweben gebracht werden konnte.

Als einzige brauchbare Schmelzen sind also vorläufig nur das Thallium-Acetat (Schmelzpunkt = 110° C., spec. Gew. = 3,9) zur Trennung von Mineralien leichter als 4,0, und das Thallium-Nitrat-Acetat (Schmelzpunkt = 65° C., spec. Gew. = 4,5) zur Trennung von Sulfiden zu empfehlen.

## Der Alpensteinbock (*Capra ibex* L.), ein Bewohner des Rheingauges während der Glacialperiode.

Von **Wilhelm v. Reichenau**.

(Mit 2 Figuren.)

Mainz, 22. Februar 1896.

Vor Kurzem fand Herr FRIEDRICH ALTENKIRCH, Weingutsbesitzer zu Lorch am Rhein, gelegentlich einer Erweiterung seiner grossen Kellereien oberhalb des Bahnhofes daselbst einen fossilen Steinbockschädel, dessen Kiefer fehlten, während die mächtigen Stirnzapfen noch ganz vorhanden

<sup>1</sup> Weil sich auch rothe nitrose Gase hierbei bilden, werden Sulfide wohl hierdurch angegriffen werden.



waren. Leider gelang es den Arbeitern nicht, die morschen Knochenzapfen intact heraus zu bekommen; letztere zerfielen vielmehr bis auf zwei gegen 12 cm lange Stümpfe, welche am Stirnbein verblieben. Auf die Kunde von dem interessanten Funde hin erbat ich das Object von seinem Besitzer für die palaeontologische Abtheilung des Museum, welcher Bitte Herr ALTENKIRCH mit anerkennenswerther Bereitwilligkeit willfahrte. Der immerhin seltene Fund sei nachstehend in den wichtigsten Punkten skizzirt. Weiteres ergibt sich aus der, nach wohlgelungenen photographischen Aufnahmen — welche mein junger Freund, Gymnasiast KARL JULIUS DENINGER, ausführte — hergestellten Abbildung.

Die Knochen des Schädels fallen sofort durch ihre Massigkeit auf, welche, nebst der Grösse, für ein sehr starkes Thier spricht. Die gewaltigen Stummel der Stirnzapfen, wie die Breite der Stirn selbst, schliessen jeden Zweifel aus an der Bestimmung des Geschlechtes. Ebenso genügt ein oberflächlicher Blick, bei Vergleichung des Fossils mit unserer hübschen Sammlung recenter Steinbockarten, um zu constatiren, dass dasselbe einem Alpensteinbock angehört haben müsse. Im Besonderen ist die Stellung und Krümmung der Hörner, wenigstens im männlichen Geschlecht, bei den übrigen Steinböcken eine wesentlich verschiedene, während diese Eigenthümlichkeiten bei unserem Fossil und dem Alpensteinbock sich völlig decken. Hier mögen die wichtigsten Maasse mit solchen, welche ich dem starken Alpensteinbock unserer Sammlung entnommen, vergleichsweise folgen:

	beim fossilen Bock von Lorch	beim recenten Bock des Mainzer Museum
Der Umfang des Stirnbeins hart am Grunde der Hörner herum gemessen beträgt . . . . .	41 cm	36 cm
Der Umfang eines jeden Stirnzapfens am Grunde . . . . .	25 "	20 "
Der Umfang eines jeden Stirnzapfens in Höhe von 9 cm noch . . . . .	21 "	16,5 "
Die Breite des Stirnbeines ist an der schmalsten Stelle . . . . .	15 "	13 "

Zur Werthschätzung dieser Maasse muss angeführt werden, dass der Alpenbock unserer Sammlung, ein Stück aus dem ersten Dritttheile unseres Jahrhunderts, zu den „guten“ Böcken zu rechnen ist, indem seine Hörner, der Krümmung nach gemessen, eine Länge von 75 cm haben, während ihre Spitzen 65 cm von einander entfernt stehen und die Stirnzapfen 42 cm lang sind.

Letztere erscheinen bei dem recenten Bock viel glatter als bei dem diluvialen Ahnherrn, dessen reichlich gemaserte Zapfen weit gewaltigere Hörner getragen haben müssen. Die Länge derselben ist mit einem vollen Meter gewiss nicht überschätzt, die Dicke am Grunde und bis über die Hälfte der Länge hinaus wird mindestens 28, wenn nicht 30 cm betragen haben (bei unserem recenten Bocke beträgt sie 23 cm). Diese Maasse

würden das Maximum repräsentiren, welches heutzutage die stärksten Böcke erreichen sollen. Entsprechend der bedeutenderen Mächtigkeit der Stirnzapfen krümmen sich dieselben am Grunde weniger bei dem fossilen als bei dem schwächeren, recenten Bocke unseres Museum. Geradeso wie bei letzterem, nur etwas schärfer ausgeprägt (wobei die Entknorpelung mitgewirkt haben mag), zeigen sich die Zapfen im horizontalen Durchschnitt vorn und aussen flach und breit, nach hinten verjüngt, so dass man im Zweifel bleiben kann, ob man die Durchschnittsfigur mit einem abgerundeten Dreieck oder einem ebensolchen ungleichseitigen Viereck vergleichen soll.

An dem Fundstück ist die Oberfläche wohl erhalten, nicht im Geringsten verkratzt, abgeschliffen oder gar abgerollt, was nicht Wunder nehmen darf, da der Schädel, wie eine neuliche Besichtigung der noch zugänglichen Fundstelle ergab, überhaupt nicht angeschwemmt worden ist. Der ALTENKIRCH'sche Keller ist vielmehr in einer Schutthalde angelegt



Vorderansicht



Seitenansicht

worden, in welche er tunnelartig hineinführt. Der aus meist verwittertem Taunus-Gestein bestehende Schutt ist an den steilen, malerischen Bergen hier oberhalb von Lorch in grosser Mächtigkeit angehäuft. In dem unfern gelegenen, alten Keller Herrn ALTENKIRCH's beträgt selbige von der Keller-sole am Ende nach oben etwa 28 m, so dass in jenen Kellern eine gleichbleibende Jahrestemperatur von 10° Celsius herrscht. Noch heute findet fortgesetzt die Vergrösserung der Schutthalden statt und kommt häufig mit den Winzern in Conflict, welche ihre Wingerte terrassenförmig auf dem guten Nährboden angelegt haben. Der Schädel befand sich 10 m unter Tag in einer Schuttschicht, welche sich secundär in Conglomerat und Kalksandstein verkittet hatte, was bei der überaus brüchigen Beschaffenheit der Knochenmasse das Herausnehmen im höchsten Grade erschwerte.

Die gleiche Schicht barg auch einige Bruchstücke abgeworfener Stangen des Edelhirsches (*Cervus elaphus* L.), welche also gleichfalls

mit dem Gebirgsschutt an den steilen Hängen der vom linken Ufer der Wisper rheinaufwärts hinziehenden Bergesreihe abgerutscht und zerbrochen waren. Die Thatsache, dass die Geweihstangen am unteren Ende, der Rose, zeigen, dass sie nicht gewaltsam vom Hirschschädel entfernt, sondern im ausgereiften Zustande abgefallen sein müssen, schlägt die etwa auftauchende Vermuthung, es möchten in den Funden vielleicht die „Küchenabfälle“ eines Bären vorliegen, danieder. Erfreulicherweise ist aber durch die Fundverhältnisse der Beweis erbracht worden, dass der Alpensteinbock (*Capra ibex* L.) in der Vor-(Diluvial-)zeit auf den felsigen Bergen des Rheingaaues, einer ihm offenbar zusagenden Örtlichkeit, gelebt hat. Damals werden die Hochflächen des Taunus bis tief in den Sommer hinein mit Schnee bedeckt gewesen sein — Vergletscherungsspuren sind noch nicht aufgefunden worden wie in dem höheren Schwarz- und Wasgenwalde —, und die Hänge mag eine alpine oder doch subalpine Flora geschmückt haben, wie sie dem Steinbock gefällt: bergen doch heute noch die schattigeren Seitenthäler Voralpenpflanzen, wie *Arnica montana*, *Ranunculus acontifolius* und *Helleborus foetidus* in genügender Zahl, in welchen wir ein Relict aus jener niederschlagsreichen Zeit erblicken dürfen. Die Heidel- und Preisselbeeren sind hinauf gewandert, die anderen alpinen Kräuter wohl von der Flora der Waldregion, welche sich in der auf die Glacialperiode folgenden Steppenzeit, die auch hier durch den Löss documentirt ist, an den Bergen emporarbeitete, verdrängt und vernichtet worden, wodurch zugleich dem Steinwilde die Lebensbedingungen entzogen wurden.

### Ueber eine von Menschenhand bearbeitete Pferde-Scapula aus dem Interglacial von Berlin.

Von W. Dames.

Berlin, 3. März 1896.

Vor Kurzem brachte mir Herr Dr. BRÜHL, Assistent am physiologischen Institut hiesiger Universität, das Fragment des proximalen Theiles einer rechten Pferde-Scapula, welche am Rande der Gelenkpfanne deutliche Bearbeitung durch Menschenhand zeigt. Das Stück war dicht am und westlich vom Bahnhof Halensee der Berliner Ringbahn, an der Strasse nach Hundekehle gegenüber der RICHTER'schen Restauration in 11 m Tiefe beim Ausschachten eines Canals gefunden worden und in Besitz des Herrn Rentier TÖPFER in Charlottenburg gelangt, welcher es in dankenswerthester Weise der geologisch-palaeontologischen Sammlung des kgl. Museum für Naturkunde als Geschenk überliess.

Schon Erhaltung und Färbung des fraglichen Stückes lassen keinen Zweifel darüber aufkommen, dass es aus interglacialen Schichten stammt, welche mit den knochenführenden Ablagerungen von Rixdorf ident sind. Dies findet seine Bestätigung auch durch den Fundpunkt selbst. Auf dem Blatt Teltow der geologischen Specialkarte von Preussen ist an der betreffenden Stelle „Unterer Sand, bedeckt mit Resten von oberem Geschiebe-



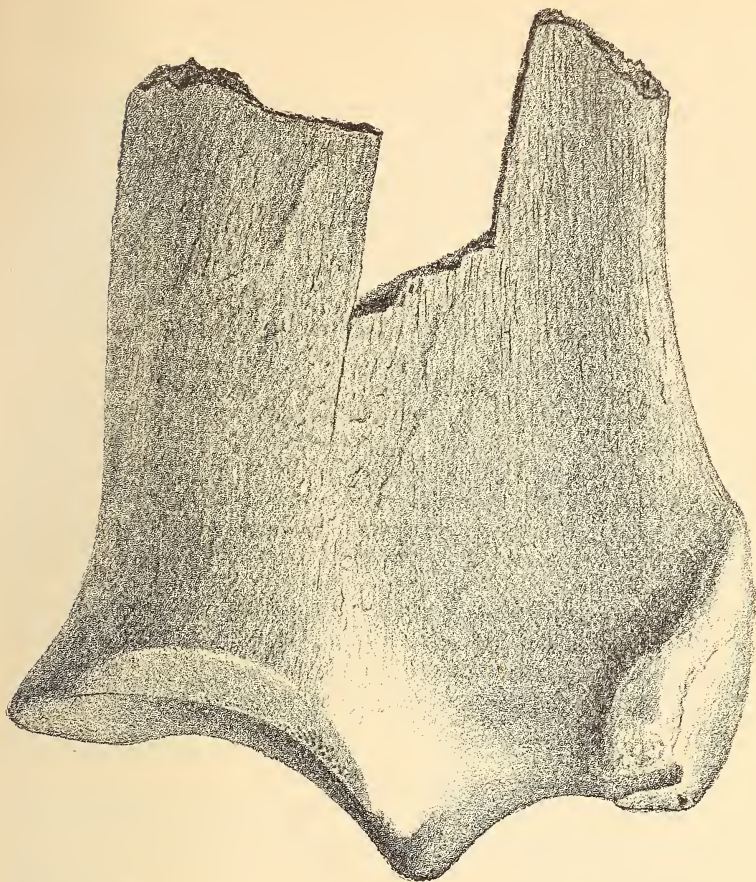


Fig. 1a. Rechte Scapula von *Equus* sp. mit bearbeitetem Rande der Gelenkpfanne, von unten. Nat. Gr.

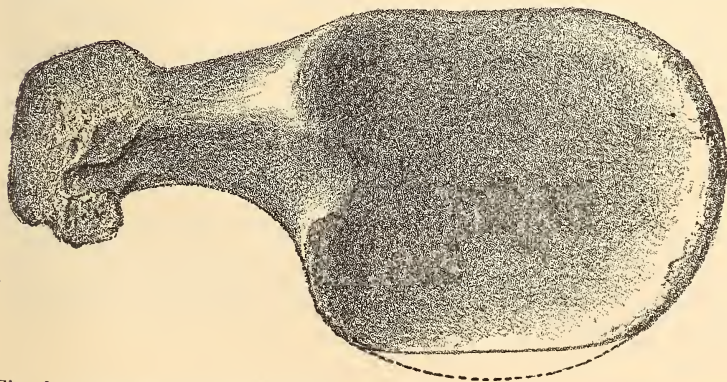


Fig. 1b. Dieselbe Scapula, auf die Gelenkpfanne gesehen. Die punktirte Linie giebt den ursprünglichen Umriss und somit die Gestalt des durch die Bearbeitung verschwundenen Knochenstücks an.



mergel“ angegeben, oder, wenn man die Genesis der betreffenden Schichten in der Bezeichnung zum Ausdruck bringen will, Interglacial unter einer Decke der jüngeren Grundmoräne.

Die Gelenkpfanne der Scapula hat den bekannten elliptischen Umriss. Die längere Axe der Ellipse ist 55 mm, die kürzere jetzt 46 mm lang, würde aber ohne künstliche Bearbeitung etwa 51 mm lang sein. Letztere besteht darin, dass der untere Rand auf eine Länge von 40 mm mit einem scharfen Instrument gerade abgeschnitten ist. Dadurch ist eine Fläche entstanden, welche nach beiden Enden zu sich zuspitzt und in der Mitte am breitesten (7 mm) ist, entsprechend der Wölbung und Biegung des Knochens selbst. Die Oberfläche der Schnittebene ist glänzend glatt; oben an der Gelenkpfanne sieht man das poröse Knochengewebe, darunter ist der Knochen dicht.

Dieser Fund beansprucht ein besonderes Interesse als der einzige, der das Vorhandensein des Menschen innerhalb des von einer zweimaligen Eis-Invasion betroffenen Gebietes der norddeutschen Ebene zur Interglacialzeit über jeden Zweifel erhebt. Bekanntlich hatte noch PENCK nach den ihm bekannt gewordenen Fundstellen menschlicher Thätigkeit den Schluss ziehen müssen, dass der Mensch nicht in dem eigentlichen Glacialgebiet, sondern nur in dem jetzt lössbedeckten Vorlande zwischen den Moränen der ersten und zweiten Eiszeit gelebt habe.

Später hat dann allerdings P. KRAUSE aus Kiesgruben der Umgegend von Eberswalde 3 Fundstücke beschrieben, welche nach ihm aus Interglacialschichten stammen sollten. Es waren dies

1. ein kleiner Feuersteinschaber aus der Kiesgrube am Bahnhof Eberswalde;
2. eine quer durchschnitten Ulna, welche wahrscheinlich einer *Bos*-Species angehört, von derselben Fundstelle;
3. eine am proximalen Ende gerade abgeschnittene Renthier-Stange<sup>1</sup> aus einer Kiesgrube von Heegermühle bei Eberswalde.

Lassen sich nun zunächst auch gegen die Bearbeitung der beiden Knochenfragmente zur Interglacialzeit aus den Fundumständen selbst Bedenken herleiten (die Ulna ist von einem Schüler gefunden, die Renthier-Stange von einem Arbeiter, der eingestandenermaassen das andere Ende selbst bearbeitet hatte), so mögen diese doch hier nicht weiter betont werden, wohl aber diejenigen, welche aus den Fundorten selbst sich gegen das Interglacial-Alter des Feuersteinschabers und der beiden bearbeiteten Knochen aufdrängen. Sowohl die Gruben von Eberswalde, wie die von Heegermühle liegen nicht in unverritztem Interglacialgebiet, sondern in der

---

<sup>1</sup> P. KRAUSE berichtet auch, dass in einer Sandgrube bei Rixdorf ein menschliches Schädelfragment gefunden sei. Herr Geheimrath FRIEDEL hat aber inzwischen den wichtigen Nachweis erbracht, dass das fragliche Stück mit dem dazu gehörigen Skelet „der frühgeschichtlichen oder höchstens der dieser bei uns kurz zuvor gehenden slavischen Zeit angehört“. (Brandenburgia. No. 6. 1895. S. 162 ff.)

altalluvialen Sohle des sog. Thorn-Eberswalder Hauptthales<sup>1</sup>. Ihre Kiese sind zwar aus glacialem Material entstanden, aber doch wohl grossentheils umgelagert und von jüngerem Sande bedeckt. Freilich ist auch Geschiebemergel vorhanden, der jedoch an diesen Stellen eher den Eindruck alter, von Flussschotter umgebener und so erhaltener Inseln macht. So habe ich ihn bei wiederholten Besuchen gesehen und meinen Begleitern zu erläutern gesucht. Jedenfalls ist mir keine Stelle dort bekannt, wo der interglaciale Kies deutlich unter dem Geschiebemergel aufgeschlossen gewesen wäre. Aus dieser geologischen Position erklären sich auch ungezwungen manche Unterschiede, die zwischen den Kiesablagerungen von Eberswalde und Heegermühle einerseits, Rixdorf andererseits bestehen, auf welche hier einzugehen keine Veranlassung vorliegt. So viel aber ergibt, glaube ich, das Gesagte klar, dass die von P. KRAUSE beschriebenen Stücke zwar aus interglacialen Schichten stammen können, dass aber der Beweis dafür nicht erbracht ist, da die Möglichkeit, dass sie zu postglacialer Zeit durch den sog. ostwestlichen Urstrom an ihre jetzige Stelle transportirt wurden, nicht ausgeschlossen ist, sondern im Gegentheil sehr nahe liegt. Durch die hier beschriebene, bearbeitete Scapula gewinnen aber auch sie erneutes Interesse, da nunmehr das Vorhandensein des Menschen zur Interglacialzeit in unseren Gegenden zweifellos festgestellt und dadurch auch die Wahrscheinlichkeit, dass jene Stücke von Eberswalde und Heegermühle das ihnen von P. KRAUSE zugeschriebene Alter besitzen, erhöht und damit ihre wissenschaftliche Bedeutung wesentlich vermehrt ist.

### Vorläufige Mittheilung über Flyschalgen.

Von **Wilh. v. Gümbel**.

München, den 15. März 1896.

Die jüngst erschienene inhaltsreiche Schrift von Herrn Director FUCHS (Studien über Fucoiden und Hieroglyphen. Wien 1895) hat mir zunächst Veranlassung gegeben, frühere und seit meinen Untersuchungen über die Texturverhältnisse der Fossilkohle (Sitz.-Ber. d. bayer. Akad. d. Wiss. math.-phys. Cl. 1883. S. 111) fortgesetzte Beobachtungen wieder ernstlicher ins Auge zu fassen, zu controliren und weiter zu führen. Es handelt sich hierbei um die Ermittlung der wahren Natur der sog. Algeneinschlüsse im Flysch, jenem immer noch räthselvollen Schichtencomplexe, welcher so ausgedehnten Antheil an dem Aufbau unseres Alpengebirges besitzt, daher besonderes Interesse in Anspruch nimmt, und von dem mir sehr reichliches Untersuchungsmaterial zur Verfügung steht.

<sup>1</sup> cfr. A. REMELÉ, Geognostische Uebersichtskarte der Gegend von Eberswalde. Berlin 1882. — Geologische Specialkarte von Preussen und den Thüringischen Staaten. Blatt Eberswalde. Berlin 1894. In den Erläuterungen zu diesem Blatte bemerkt G. BERENDT ausdrücklich (S. 11), dass der Untere Sand von der Thalsand- oder Granddecke nur schwer zu unterscheiden sei, und man bei 1,5—2 m Tiefe mit Sicherheit annehmen dürfe, im Unteren Sande sich zu befinden.

Trotz der epochemachenden Entdeckungen von NATHORST und der oben erwähnten Abhandlung von FUCHS, durch welche die pflanzliche Natur der sog. Chondriten des Flysch in Zweifel gezogen wurde, konnten bis jetzt noch nicht alle diesbezüglichen Zweifel nach der einen oder anderen Richtung beseitigt werden. Ich muss voraus bemerken, dass ich dieser Frage vollständig neutral, ohne vorgefasste Meinung, gegenüberstehe; denn ich habe schon längst bei der Beschreibung ähnlicher Dinge, der sog. Nereiten des Fichtelgebirges, die man vordem für Algen, sogar für eine Art Graptolithen gehalten hatte, diese und ähnliche Formen für Kriechspuren von Thieren erklärt. Es kann sich daher hier für mich nicht um Dinge handeln, wie *Eophyton*, Zopfwülste, Taenidien, Palaeodyctien, Helminthoiden, Spirophyten, Muensterien und vieles Andere, deren Entstehung aus Eindrücken von Kriechspuren, aus Bohrhöhlungen, Trockenrissen u. s. w. wohl nicht mehr ernstlich in Zweifel gezogen werden kann. Aber es giebt eine grosse Anzahl anderer Abdrücke und Ausscheidungen in Gesteinen, bei denen die äussere Formähnlichkeit mit Kriechspuren nach Art der gegabelten Abdrücke von *Goniada*, *Glycera*, *Phelepus* etc. deren Kenntniss wir dem Scharfblicke NATHORST's verdanken, und mit Algen, namentlich Florideen, mindestens sich das Gleichgewicht hält.

Die hauptsächlichsten Gründe, welche als Beweise gegen die pflanzliche Herkunft gewisser sog. Algen, namentlich auch jener des Flysch, wie *Chondrites intricatus*, *Ch. Targeonii*, *Ch. affinis* etc. angeführt werden, lassen sich kurz in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. es mangelt diesen Einschlüssen eine kohlige Rinde;
2. sie sind nicht ausschliesslich auf den Schichtflächen ausgebreitet, sondern durchziehen, fast vorherrschend, wie Wurmrohren das einschliessende Gestein nach verschiedenen Richtungen quer hindurch;
3. sie zeigen der Form nach grosse Ähnlichkeit mit den von NATHORST experimentell hergestellten Kriechspuren von Würmern und anderen Thieren, welche sich wie Algen vergabeln;
4. jetzt lebende Algen wachsen nicht auf schlammigem Meeresboden, wie der Grund beschaffen gewesen sein müsste, auf welchem das die sog. Chondriten einschliessende Gestein aus Schlammniederschlägen sich gebildet hat und endlich
5. es fehlt diesen Dingen jede Spur nachweisbar erhaltener pflanzlicher Textur.

Es ist richtig, um bei den Flyschalgen der oben erwähnten Arten stehen zu bleiben, dass die Substanz derselben, so tief schwarz gefärbt auch immer sie sich von dem umschliessenden Gestein abheben und mit einem kohligen Überzug bedeckt zu sein scheinen, mir unter den vielen hundert beobachteten Exemplaren bei einer näheren mikroskopischen Untersuchung nicht in einem einzigen Falle ein kohliger Überzug zu Gesicht kam. Immer ist es eine grünlichgraue, oft sogar etwas glänzende Substanz, welche eine von dem einschliessenden Gestein vollständig verschiedenartige, durch viele unregelmässig eingestreute kleine, kohlige Theilchen tief dunkel gefärbte Masse umschliesst. Dieses Fehlen eines kohligen Überzuges kann

jedoch nicht als vollgiltiger Beweis gegen die pflanzliche Natur angesehen werden. Denn wie viele Tausende von zweifellosen Pflanzenresten enthalten, selbst wenn sie von ursprünglich viel derberen Massen, wie die der Algen, herrühren, jeder Spur kohligem Rückstandes? Ich glaube nicht erst Beispiele dieser Art anführen und auf die zarte, wenig substantielle Beschaffenheit der Algenkörper hinweisen zu sollen. Höchst bemerkenswerth ist die abweichende Beschaffenheit der z. Th. leicht von dem Gestein abzuhebenden oder durch schwache Säure aus dem einschliessenden Mergel loszulösenden Algenkörper. Ihre Substanz besteht aus einer kieselreichen, fast kalkfreien, bituminösen Masse mit zahlreichen beigemengten Kohlentheilchen, im Gegensatz zu dem kalkreichen, sie einschliessenden Mergel. Eine Analyse, die ich vornahm, ergab:

1. Algensubstanz von *Chondrites affinis*  
ohne vorherige Behandlung mit Säure:

Kieselsäure . . . . .	59,00
Thonerde . . . . .	26,17
Eisenoxyd . . . . .	1,96
Manganoxyd . . . . .	Spuren
Kalkerde . . . . .	3,00
Bittererde . . . . .	0,15
Kali . . . . .	0,29
Natron . . . . .	0,66
Kohle . . . . .	4,54
Wasser . . . . .	3,86
	<hr/> 99,63

2. Mergel

a) in Salzsäure löslich:	b) in HCl ungelöst:
Kohlensaure Kalkerde . . . 58,75	Kieselsäure . . . . . 23,25
„ Bittererde . . . 1,60	Thonerde . . . . . 6,15
Kohlensaures Eisenoxydul . 0,68	Eisenoxyd . . . . . 2,77
„ Manganoxydul Spur	Kalk- und Bittererde 1,60
Thonerde und Kieselsäure . 0,22	Kali . . . . . 2,02
a) gelöst in HCl . . . . . 61,25	Natron . . . . . 1,07
b) ungelöst in HCl . . . . . 38,70	Kohle . . . . . 0,29
	Wasser . . . . . 1,55
	<hr/> 38,70
	99,95

In Dünnschliffen verhalten sich u. d. M. alle solche Körper anscheinend gleich und verrathen durch mangelndes Aufbrausen bei Anwendung von Säuren das Fehlen von einem grösseren Gehalt an Kalkcarbonat. Nach einer Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure bleiben die kohligem Theilchen in Form unregelmässiger, z. Th. etwas in die Länge gezogener Klümpchen im Rückstande, die keine pflanzliche Textur erkennen lassen, aber unter Glimmen verbrennen, zwar der Einwirkung der Bleichflüssigkeit (chlorsaures Kalium und Salpetersäure) ausgesetzt, lange Widerstand leisten, endlich sich jedoch in eine braune, structurlose Masse zersetzen und in



Ammoniak vollständig sich lösen. Durch diese Reactionen ist die kohlige Natur dieser Beimengungen festgestellt. Auch die im Mergel, aber in ungleich geringerer Menge eingestreuten, kohligten Theilchen verhalten sich ebenso. Sie müssen in einem und dem anderen Fall wohl als in Kohle umgewandelte Pflanzenstoffe angesehen werden. Ihre Anhäufung in den Algenkörpern spricht für eine Entstehung in denselben, ihre verhältnissmässig geringe Beimengung in dem Mergel für eine Einschwemmung in dem sich sedimentirenden Schlamm. Dass die Kohlentheilchen in dem Algenkörper keine zusammenhängende Masse bilden, ist nicht auffällig. Bildet doch die braunkohlige Substanz, welche häufig Blattreste bedeckt, oft auch keinen ununterbrochen zusammenhängenden Überzug, sondern eine Zusammenhäufung kleiner, unterbrochener Felder. Ganz anders zeigen sich die in den sandigen Schichten des Flysch häufig vorkommenden Kohlenbutzen. Sie verhalten sich wie sog. anthracitische Holzkohle und zeigen in den stengeligen Nadelchen häufig die Form von Tüpfelzellen. Ähnliches sah ich nie bei den in den Algen eingeschlossenen Kohlentheilchen, wie denn überhaupt auch andere Einschlüsse, wie Quarzkörnchen, Glaukonite, Diatomeen und Foraminiferen von mir nie darin gesehen wurden.

Was den zweiten Einwand anbelangt, so ist zu bemerken, dass in vielen Fällen die fraglichen Algen denn doch auch öfter auf den Schichtflächen ausgebreitet liegen, namentlich *Ch. affinis*, wogegen die kleineren allerdings fast ausschliesslich das Gestein quer durchziehen, ob aufwärts oder abwärts, habe ich bei den grossartigen Schichtenbiegungen, Zusammenfaltungen und Überkipnungen der Flyschschichten mit Sicherheit nicht ermitteln können. Es wäre allerdings sehr wichtig, dies festzustellen. Die kleineren Formen sind nicht plattgedrückt, sondern im Durchschnitt von nahe kreisförmigem Umrisse; bei den grösseren dagegen, wie bei *Ch. affinis*, besitzt der Algenkörper, ob liegend oder quergestellt, stets eine breite Form bei nur geringer Dicke; durchschnittlich beträgt die Breite 4—5 mm, die Dicke 0,5—1 mm. Ich habe einen *Ch. affinis* mit zahlreichen Seitenverzweigungen in einer Länge von 15 cm horizontal liegend<sup>1</sup>, ohne Änderung seiner Form und seiner Beschaffenheit beobachtet, wobei es gleich räthselhaft bleibt, eine Ausfüllung des horizontalen Hohlraumes durch eine fremdartige Mineralmasse sich vorzustellen, wie die Beschaffenheit aus einer ursprünglichen Zusammensetzung eines Algenkörpers zu erklären. Es lässt sich an eine Art von Lateralsecretion denken, wobei man allerdings eher eine Ausfüllung mit Kalkcarbonat als mit einem Silicat erwarten sollte. Hängt dies vielleicht von der Natur des organischen Stoffes ab?

Man kann bei den kleineren, quer durch das Gestein ziehenden Formen, wenn abgeschlagene passende Gesteinsstücke auf Wachs befestigt, mit sehr verdünnter Säure behandelt werden — bei Anwendung stärkerer Säure reisst die heftig sich entwickelte Kohlensäure die zarten Theilchen

<sup>1</sup> Ausgezeichnet gut erhaltene Exemplare aus dem cretaceischen Flysch von Muntige verdanke ich der besonderen Güte von Herrn Prof. FUGGER in Salzburg, dem ich meinen verbindlichsten Dank hier ausspreche.

auseinander — zusammenhängende, reich verästelte Stämmchen gewinnen, welche bei den verschiedenen Arten eine bemerkenswerthe gleiche Art der Verästelung und Gleichheit des Winkels der Vergabelung erkennen lassen. Ein solches Verhalten lässt sich schwer begreifen, wenn man die vergabelten Ästchen für durch Thiere erzeugte Röhren oder Bohrhohlräume annehmen wollte.

Das Vorkommen solcher quer das Gestein durchziehenden Einschlüsse lässt sich leichter begreiflich von Algen ableiten unter der Annahme, dass diese von ihrem ursprünglichen Standort abgerissen, schwebend oder schwimmend in schlammiges Wasser geriethen, in welchem sie vom Schlamm umhüllt, auf den Boden gesenkt und endlich ganz von dem sich sedimentirenden Material eingeschlossen worden seien, analog, wie man dies z. Th. von der Entstehung aufrecht stehender Baumstrünke anzunehmen pflegt.

Es ist unbestreitbar ein grosses Verdienst NATHORST's, zuerst auf Kriechspuren jetzt lebender Thiere, namentlich auf solche mit Vergabelung hingewiesen zu haben. Eine solche Vergabelung oder Verzweigung galt bis dahin als sicheres Zeichen der Algennatur. Eine gewisse Ähnlichkeit selbst bei einer grossen Anzahl von sog. Flyschalgen mit solchen vergabelten Kriechspuren muss zugegeben werden. Wenn man aber den Grad der Ähnlichkeit der fraglichen Algenreste einerseits mit den vergabelten Kriechspuren, andererseits mit lebenden Florideen vorurtheilsfrei abwägt, so glaube ich, wird Niemand im Zweifel sein, dass der Vergleich ganz unbedingt zu Gunsten der Formgleichheit mit lebenden Algen ausfällt. Eine grössere Bedeutung kann der Formähnlichkeit mit ersteren nicht beigemessen werden.

Weit wichtiger ist der Einwand gegen die pflanzliche Abstammung fraglicher Einschlüsse, welcher sich darauf stützt, dass die jetzt lebenden Algen nach vielseitigen Beobachtungen nicht auf schlammigem Meeresgrund wachsen und in schlammig trübem Wasser nicht gedeihen. Dies, vorläufig ganz allgemein für alle Arten von Algen als richtig angenommen, würde jedoch wohl nur beweisen, dass die vermeintlichen Algen nicht an Ort und Stelle wuchsen, wo das sie umhüllende Gesteinsmaterial sich abgesetzt hat. Aber man könnte sich leicht vorstellen, wie schon oben angedeutet wurde, dass Algenwälder an benachbarten Küsten wucherten und — wie jetzt *Sargassum* — losgerissene Bündel ins offene Meer getrieben wurden oder in Buchten sich ansammelten und hier im sich niederschlagenden Schlamm eingebettet wurden. Die Feinheit des einschliessenden Mergelgesteins, welche man in Dünnschliffen leicht beobachten kann, lässt die ausserordentlich gute Erhaltung dieser so kleinen, zarten Körperchen wohl erklärlich erscheinen. Von ins Kleine zerfetzten Theilchen könnte man die geringen kohligen Theilchen ableiten, welche im Mergel selbst vorkommen.

Sind die bisher besprochenen Verhältnisse nicht derart, um für viele solcher fraglichen Gesteinseinschlüsse, welche man neuerdings nicht für Algenreste gelten lassen will, die Wage der Entscheidung mit Sicherheit nach einer oder der anderen Seite zur Neige zu bringen, so beschränkt

sich schliesslich der einzig entscheidende Moment auf den Nachweis des Fehlens oder des Vorhandenseins einer pflanzlichen Textur. Ich habe mich viel bemüht, in Dünnschliffen von Quer- und Längsschnitten bei Flyschalgen die Spuren eines Pflanzengefüges zu entdecken — jedoch vergebens. Erst die Anwendung verschiedener chemischer Mittel führten mich, wie ich glaube, zu einem sicheren Ziele. Behandelt man nämlich frisch aus dem Gestein blossgelegte Theile der sog. Algen, z. B. von *Ch. affinis*, gegen Ende der Zweige sorgfältig mit verdünnter Säure, ohne vorher den Theil von dem umgebenden Gestein loszulösen, so bemerkt man feine Schüppchen, welche sich von der Oberfläche des Einschlusses absondern, und welche man mit einem feinen Pinsel wegnehmen und auf ein angefeuchtetes Glas übertragen kann. In einem oder dem anderen dieser gewonnenen zarten Flocken lassen sich nun u. d. M. bei 150facher Linearvergrösserung bei günstiger Beleuchtung bestimmt Bündel feiner, cylindrischer Zellen erkennen, wie man solche bei zum Vergleiche benützten Präparaten lebender Algen, z. B. *Chondrus crispus*, vorfindet. Doch gelingt es nicht in allen Fällen, diese Operation erfolgreich auszuführen, weil, wie es scheint, nicht immer diese äusserst zarte Form der pflanzlichen Textur sich erhalten hat. Doch gelingt es auch oft, ähnliche lehrreiche Präparate dadurch zu erhalten, dass man völlig von dem Gestein losgelöste Algentheile in schwache Säure legt, wobei dann Flocken auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich zeigen, welche das gleiche Bild cylindrischer Zellen beobachten lassen. Benützt man Exemplare zu diesen Versuchen, welche längere Zeit in Sammlungen gelegen haben, so muss man sie vorsichtshalber von Staub gut reinigen und die zu benützenden Stückchen in der Flamme einer Spirituslampe erhitzen, um etwa Schimmelfäden, welche leicht in feuchten Sammlungsräumen auf den Gesteinsstücken sich ansiedeln und zu Irrungen Anlass geben könnten, zu zerstören. Gelingt es, vollständig verkieselte oder rostige Exemplare, worauf ich besonders die Aufmerksamkeit lenken möchte, aufzutreiben, so wird sich die pflanzliche Textur viel müheloser nachweisen lassen.

Ich hoffe, bald meine Untersuchungen, die ich jetzt auch auf andere als Flyschalgen ausgedehnt habe, so weit zum Abschluss bringen zu können, um diesen kurzen vorläufigen Angaben eine ausführliche, mit Zeichnungen versehene Darlegung der gewonnenen Untersuchungsergebnisse folgen zu lassen. Ich wäre inzwischen sehr dankbar, wenn mir von Fachgenossen derartige zweifelhafte Einschlüsse zur Untersuchung anvertraut würden.

---

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1896

Band/Volume: [1896](#)

Autor(en)/Author(s):

Artikel/Article: [Diverse Berichte 211-232](#)