

Untersuchungen über die chemische Veränderung von Knochen bei der Fossilisation.

Von

Herbert Barber (Wien).

Einleitung.

Über Anregung von Professor Dr. K. EHRENBERG, der bei Knochen aus relativ alten Fundschichten noch organische Substanzreste nachweisen konnte,¹ wurde nachfolgende Arbeit unternommen, um zu untersuchen, wie lange solche organische Reste in den Knochen erhalten bleiben, wie weit sich diese Reste verändern und welche Schlüsse man auf das Alter der vorgefundenen Knochen aus diesen Untersuchungen ziehen darf.*

Für den Beginn der Arbeit waren nachfolgende Überlegungen bestimmend:

Als Erstes wurde angenommen, daß mit zunehmendem Alter eine Verminderung der organischen Substanz eintrete.

Als Zweites, daß sich die organische Substanz chemisch nachweisbar verändere. Dieser Nachweis ist bei Knochenfunden für einen Zeitraum von zirka 3000 Jahren schon erbracht worden.² Über chemische Veränderungen bei der Fossilisation zum Zweck einer Zeitbestimmung sind außer der oben genannten nur wenig Arbeiten bekannt. Es wurde meistens die Mineralisierung der Fossilreste untersucht, wie z. B. bei den Arbeiten von F. ROGERS.³

Als Drittes, daß bei der Durchfeuchtung des den Knochen umgebenden Sediments durch carbonathaltiges Wasser, eine Anreicherung der Kohlensäure im Knochen erfolge.

Als Viertes, daß die unter „Erstens“ genannte Verminderung der organischen Substanz ein relatives Steigen des Phosphor- und Calciumgehaltes verursache.

* Das zur Untersuchung gelangte Material stammt aus dem Wiener paläontologischen und paläobiologischen Universitätsinstitut. Die chemische Untersuchung der Proben wurde im Universitätslaboratorium für analytische Chemie vorgenommen. Es sei an dieser Stelle Herrn Professor Dr. A. FRANKE der besondere Dank ausgesprochen, daß die chemischen Arbeiten in seinem Institut durchgeführt werden konnten.

Wie aus der unter Lit. 3 erwähnten Arbeit hervorgeht, besteht für ältere Zeiten als das Neolithicum keine Methode, die über irgendwelche Veränderungen genaue Angaben erbringt; daher wurden zuerst Proben aus verschiedenen geologischen Zeiträumen und verschiedener Herkunft untersucht, um zu erfahren, wie lange Zeit ein Knochen organische Substanz enthält. Die Angabe der vorgenommenen Analysen und der Vergleich ihrer Ergebnisse sollen zeigen, wieweit die Voraussetzungen richtig waren und was für neue Schlüsse sich aus den Resultaten ergaben, die mit den ursprünglichen Annahmen nicht übereinstimmten.

Nachstehend ist das zur Untersuchung gelangte Material angeführt.

Nr.	Bezeichnung der Analyse	Fundort	Alter	Art des Fundstückes
1	V	?	Alluvium Römerzeit	<i>Equus caballus</i> L., Halswirbel
2	VII	Mondsee	Alluvium, Pfahlbau	Paarhuferwirbel, indet.
3	XXII	Winden, Bärenhöhle	Plistozän	<i>Ursus spelaeus</i> Ros., Mandibula
4	XXIV	Winden, Bärenhöhle	Plistozän	<i>Ursus spelaeus</i> Ros., Mandibula
5	XX	Mixnitz, Drachenhöhle	Plistozän	<i>Ursus spelaeus</i> Ros., Knochenfragment, indet.
6	XXV	Mixnitz, Drachenhöhle	Plistozän	<i>Ursus spelaeus</i> Ros., Wirbelneurapophyse
7	XVI	Mixnitz, Drachenhöhle	Plistozän	<i>Ursus spelaeus</i> Ros., Wirbelepiphyse
8	XVII	Mixnitz, Drachenhöhle	Plistozän	<i>Ursus spelaeus</i> Ros., Knochenfragment, indet.
9	XVIII	Mixnitz, Drachenhöhle	Plistozän	<i>Ursus spelaeus</i> Ros., Mandibulafragment
10	XV	Mixnitz, Drachenhöhle	Plistozän	<i>Ursus spelaeus</i> Ros., Metatarsale
11	XIX	Mixnitz, Drachenhöhle	Plistozän	<i>Ursus spelaeus</i> Ros., Grundphalange
12	XXVII	Mixnitz, Drachenhöhle	Plistozän	<i>Ursus spelaeus</i> Ros., Metapodium I
13	II	Mixnitz, Drachenhöhle	Plistozän	<i>Ursus spelaeus</i> Ros., Endphalange
14	VIII	Baumgarten	Plistozän, Löß	Knochenfragment, indet.
15	I	Schreiber- wandhöhle	Plistozän	<i>Ursus spelaeus</i> Ros., Meta- podienfragmet, indet.
16	B	Hundsheim	Alt-Plistozän	Schädelfragmennt, indet.

Nr.	Bezeichnung der Analyse	Fundort	Alter	Art des Fundstückes
17	VI	Pikermi	Pliozän	Ungulatenrippenfragment, indet.
18	XII	Samos	Pliozän	<i>Gazella deperdita</i> , Rippenfragment
19	IV	Türkenschanze	Sarmat	<i>Aceratherium sp.</i> , Schädelfragment, indet.
20	XI	Hollabrunn	Sarmat	Knochenfragment, indet.
21	X	Au b. Hof	Torton	<i>Gazella sp.</i> , Knochenfragment indet.
22	XIV	Au b. Hof	Torton	<i>Gazella sp.</i> , Knochenfragment, indet.
23	III	Neudorf a. d. March	Mittelmiozän	<i>Chalicotherium sp.</i> , Phalange, indet.
24	IX	Saulcet	Oberoligozän	<i>Caenotherium sp.</i> , Mandibula
25	XIII	?	Oligozän, Lower Broule Clay	<i>Oreodon sp.</i> , Knochenfragment, indet.

Von den angeführten Fundstücken wurden die manganhaltigen Proben von der Untersuchung ausgeschlossen, da die Annahme bestand, daß nur bei Funden gleichen Erhaltungscharakters auch eine gleichmäßige Entwicklung der Fossilisationsvorgänge zu erwarten war. Es wäre zu versuchen, ob sich bei manganhaltigen, verkiesten, vivianitisierten u. ä. Proben dieselben chemischen Veränderungen der Hauptbestandteile ergeben, wie bei oft benachbart gelagerten Funden, an denen starke mineralische Infiltration nicht feststellbar ist, oder ob in diesem Fall ein anderer Fossilisationsverlauf zu berücksichtigen ist.

Untersuchung verschiedener Funde.

1. Es wird untersucht, ob die Verminderung der organischen Substanz Schlüsse auf das Alter des Fundstückes zuläßt. Die zur Untersuchung gelangenden Knochen werden gepulvert und im elektrischen Ofen 30 Minuten geglüht, so die organische Substanz zerstört und entfernt und nun versucht, ob die Ergebnisse dieser Operation in irgendeinem Zusammenhang mit den angegebenen Zeiträumen stünden. Die folgende Zusammenstellung zeigt, daß die erste Annahme wohl im allgemeinen richtig war und mit zunehmendem Alter des Knochens eine Verminderung der durch das Glühen entfernten Substanz eintrat. Doch ergaben sich im einzelnen auch Divergenzen; ein Fund aus dem Mittelmiozän wäre nach diesen Ergebnissen jünger als Funde aus dem Sarmat oder Pliozän, ein Fund aus dem Torton älter als ein Fund aus dem Oberoligozän, ein Ergebnis, das nicht sehr befriedigen konnte und bei Funden, deren Alter zweifelhaft ist, keine Klärung bringen kann.

Probe	Fundort	Zeit	Gesamtglühverlust in Prozenten
		Rezenter Knochen	32—42
2	Mondsee	Alluvium, Pfahlbau	39,81
13	Mixnitz	Plistozän	28,65
1	?	Alluvium, Römerzeit	28,21
14	Baumgarten	Plistozän, Löß	27,37
15	Schreiberwand	Plistozän	23,79
23	Neudorf	Mittelmiozän	20,67
25	?	Oligozän	18,66
18	Samos	Pliozän	17,64
16	Hundsheim	Alt-Plistozän	15,07
19	Türkenschanze	Sarmat	13,20
20	Hollabrunn	Sarmat	11,62
24	Saulcet	Oberoligozän	11,48
17	Pikermi	Pliozän	10,93
21	Au b. Hof	Torton	10,35

Um zu brauchbaren Werten zu kommen, mußte man einen anderen Weg einschlagen. Bei der Behandlung der Proben mit Säure machte sich eine starke Kohlensäureentwicklung bemerkbar, und so war der Schluß naheliegend, daß in dem Gesamtglühverlust ein beträchtlicher Teil Kohlensäure enthalten sei, der im rezenten Knochen nicht in dieser Höhe vorhanden ist. Da im Knochen Phosphor und Calcium zum Hauptteil als tertiäres Calciumphosphat, also in einer wohldefinierten und einheitlichen Verbindung vorliegen, ist es möglich, aus dem Phosphorsäuregehalt den entsprechenden Anteil an Calcium zu berechnen. Im chemischen Teil dieser Arbeit ist der Vorgang dieser Berechnung zu ersehen. Es ergab sich tatsächlich, daß der Calciumgehalt der Knochen höher war, als dem Phosphorsäuregehalt auf Grund der Formel $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ entspricht. Da die Knochen keinen Gips enthalten, kann überschüssiges Calcium als Calciumcarbonat im Knochen vorliegen, und es ist daher wohlbegründet, aus dem überschüssigen Calcium den der Verbindung Calciumcarbonat entsprechenden Betrag an Kohlensäure zu berechnen. Dies um so mehr, als ein den normalen Gehalt übersteigender Kohlensäuregehalt vorhanden ist. Diese Kohlensäure wurde von der durch Glühen entfernten Substanz in Abrechnung gebracht. Das Ergebnis dieser Rechenoperation ist im chemischen Teil ersichtlich und nebenstehend sind die Proben nach dem verbleibenden Restglühverlust geordnet, der offenbar einen richtigeren Anhaltspunkt für die Menge der noch vorhandenen organischen Substanz liefert.

Aus dieser (S. 221) Übersicht ersieht man, daß Funde, die aus älteren Schichten als Sarmat stammen, keine organische Substanz enthalten, Funde aus dem Sarmat und Pliozän enthalten noch in geringem Maß organische Substanz und Funde aus dem Plistozän weisen beträchtliche Mengen

Probe	Fundort	Zeit	Organische Substanz in Prozenten
Rezenter Knochen			30—40
2	Mondsee	Alluvium, Pfahlbau	37,24
13	Mixnitz	Plistozän	23,87
15	Schreiberwand	Plistozän	18,27
14	Baumgarten	Plistozän, Löß	17,62
16	Hundsheim	Alt-Plistozän	6,29
18	Samos	Pliozän	2,05
20	Hollabrunn	Sarmat	1,67
21	Au b. Hof	Torton	0
23	Neudorf	Mittelmiozän	0
24	Saulcet	Oligozän	0

organischer Substanz auf. Nach diesen Analysen liegt also die Grenze der Erhaltungsfähigkeit der organischen Substanz im ersten Abschnitt des Jungtertiär. Im Pliozän ist die Erhaltung organischer Substanz schon beträchtlicher, und dieses Ergebnis ist auch deshalb bemerkenswert, weil im Pliozän die Tierformen in erhöhtem Maß ihren Aufstieg nehmen, die das heutige Bild der Erde beherrschen. Man kann auch noch eine Unterscheidung zwischen Pliozän und Plistozän treffen, wobei aber bei den untersuchten Proben ein Knochen aus dem untersten Plistozän nach der Analyse ein Ergebnis zeigte, das eher den Werten des Pliozän zukommt; es ist also diese Grenze nicht sehr scharf. Wie auch an Hand der Bestimmungen aus dem Plistozän gezeigt wird, muß man bei diesen Untersuchungen gewisse Vorsicht walten lassen. Vorläufig möge nur bemerkt werden, daß es sich beim Plistozän um einen an Jahren absolut viel kürzeren Zeitraum handelt als beim Miozän und Pliozän, und es muß daher weitgehend auf die Fundschichtverhältnisse Bedacht genommen werden, weil der Gehalt an organischer Substanz, je nach der physikalischen Beschaffenheit der umgebenden Schicht, wie Feuchtigkeit, Luftdurchlässigkeit usw., großen Schwankungen unterworfen ist, die sich natürlich bei geringem organischem Gehalt, wie er bei Funden des unteren Plistozän, Pliozän und obersten Miozän vorhanden ist, im Verhältnis zur Gesamtsubstanz weniger auswirken, als wenn die organische Substanz ein Fünftel bis ein Viertel des Gesamtgewichtes beträgt.

2. Wie ist eine chemische Veränderung der organischen Substanz für den Nachweis des Alters verwendbar?

Die Untersuchung dieser Frage ergab die Notwendigkeit, die organische Substanz auch auf anderem Wege, als durch Veraschung und Abrechnung der Kohlensäure zu bestimmen, dies auch deshalb, weil derartige indirekte Bestimmungen nur bedingt verlässlich sind. Versuche, Fett mit Benzin oder Petroläther zu extrahieren, ergaben, daß die organische Substanz dieser Proben kein Fett enthielt. Daher war die

Wahrscheinlichkeit groß, daß nur die Eiweißkörper im Knochen länger erhaltungsfähig sind. Zur Bestimmung dieser noch verbleibenden Eiweißkörper, über deren genaue Zusammensetzung, auch nach Durchführung der Analysen, nichts ausgesagt werden kann, wurde die Methode der Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL angewendet. Durch den Vergleich der durch die Stickstoffbestimmung gewonnenen Werte mit der durch Verglühen bestimmten organischen Substanz wurde der Stickstoffgehalt der Eiweißkörper im rezenten Knochen der Berechnung zugrunde gelegt; die Eiweißkörper im rezenten Knochen enthalten 18—20% Stickstoff. Allerdings war zu bedenken, daß auch die im Knochen verbleibenden Eiweißkörper im Laufe der Zeit einer chemischen Veränderung unterworfen sind. Es tritt eine Abspaltung des Stickstoffes in verschiedener Form ein, die eine Verminderung dieser 20% Stickstoff des rezenten Eiweißes in der verbleibenden organischen Substanz ergibt. Es wird also in diesen Funden ein geringerer Stickstoffgehalt der organischen Substanz zu erwarten sein. Nachfolgend ein Auszug aus den Analysentabellen, der den Vergleich des Glühverlustes und des Eiweißgehaltes zeigt.

Probe	Zeit	Glühverlust	Stickstoff (der Gesamtsubstanz)	Stickstoff (der organ. Substanz)	Auf Eiweiß mit 20% N ₂ bezogen
2	Alluvium	37,24	3,99	11,5	19,95
11	Plistozän	28,77	3,30	11,5	16,50
16	Alt-Plistozän	6,20	0,63	9	3,15
18	Pliozän	2,05	0,16	8	0,80
23	Mittelmiozän	0	0,009	0	0

Die Tabelle zeigt, daß bei Knochen, die noch relativ viel organische Substanz enthalten, der Stickstoffgehalt mit 11,5% der organischen Substanz angenommen werden kann, dagegen würde in Knochen mit stark verminderter organischer Substanz, unter Zugrundelegung dieser Zahl, viel weniger organische Substanz vorhanden sein, als durch den um die Kohlensäure verminderten Gesamtglühverlust angezeigt wird. Die Restsubstanz enthält nur mehr 8—9% Stickstoff, wobei die Verschiebung der Verhältnisse Stickstoff zu organischer Substanz von 20% zu 11,5% und dann zu 8% durch NH₃-Abspaltung entstanden sein mag.

Der Stickstoffgehalt von Mengen unter 0,1% darf nicht als Beweis für vorhandene organische Substanz betrachtet werden, da ja auch der gewöhnliche, d. h. nicht guanohaltige oder salpeterhaltige Boden geringe Mengen Stickstoff enthält und nur Mengen, die wesentlich diesen Stickstoffgehalt im Sediment übersteigen, zum Vergleich der durch den Glühverlust nachgewiesenen organischen Substanz heranzuziehen sind. Es kann also eine Verschiebung des Verhältnisses Stickstoffgehalt zu

organischer Substanz zur Beurteilung des Alters von Funden vielleicht wertvolle Anhaltspunkte geben und man könnte auf diese Weise die chemischen Veränderungen ebenfalls zur Altersbestimmung verwenden, so lange überhaupt organische Substanz vorhanden ist.

3. Ist eine regelmäßige Aufnahme von Kohlensäure aus der Feuchtigkeit des Bodens oder aus den Grundwässern festzustellen?

Diese Annahme hat sich als nur bedingt richtig erwiesen; es ist zwar mit steigendem Alter des Knochens eine Zunahme an Kohlensäure zu beobachten, diese ist aber nicht sehr regelmäßig und wird stark von dem den

Knochen umgebenden Sediment und der Durchfeuchtung beeinflusst. Die vorstehende Tabelle zeigt dies deutlich.

4. Entspricht dem Sinken der organischen Substanz ein regelmäßiges Ansteigen des Phosphorgehaltes?

Wie aus der nachstehenden Tabelle zu ersehen ist, scheint dies nicht der Fall zu sein.

Man wird wohl nach Betrachtung dieser Werte zugeben müssen, daß sie für eine Bestimmung des Alters der Funde, auch bei aller Bemühung, vollkommen unbrauchbar sind; folgende Überlegung gibt aber die Möglichkeit, auch diese Ergebnisse, die zum Teil bei zeitlich verschiedenen Funden fast gleichen Gehalt an Phosphorsäure und zum Teil bei zeitlich gleichen Funden sehr verschiedenen Phosphorsäuregehalt zeigen, so zu betrachten, daß sie, in Verbindung mit anderen Analyseergebnissen, recht gute Anhaltspunkte für die Zeitstellung der Funde bieten. Es

wurde schon früher erwähnt, daß während der Fossilisation der Knochen Calcium und Kohlensäure als zusätzliche Substanzen hinzutreten. Mit anderen Worten: Der durch die Analyse gefundene Gehalt an Phosphorsäure bei fossilen Funden kann nicht zu einem direkten Vergleich mit rezentem Material herangezogen werden. Der Knochen verliert zwar mit zunehmendem Alter organische Substanz, was ja ein verhältnismäßiges

Probe	Zeit	Kohlensäure in Prozenten
2	Alluvium	2,57
13	Plistozän	4,81
15	Plistozän	5,52
16	Alt-Plistozän	8,78
14	Plistozän	9,75
20	Sarmat	9,95
24	Oberoligozän	11,91
21	Torton	13,26
18	Pliozän	15,59
23	Mittelmiozän	21,00

Probe	Zeit	P ₂ O ₅ in Prozenten
18	Pliozän	22,25
20	Sarmat	23,35
23	Mittelmiozän	23,68
2	Alluvium	25,07
14	Plistozän	26,54
15	Plistozän	26,60
13	Plistozän	28,80
21	Torton	29,00
16	Alt-Plistozän	30,31
24	Oberoligozän	30,57

und regelmäßiges Ansteigen des Anteils der anorganischen Substanz, also auch der Phosphorsäure im Gesamtgewicht erwarten läßt. Es tritt aber auch, wie schon mehrfach erwähnt, eine Infiltration mit fremder anorganischer Substanz ein. Dadurch wird die regelmäßige Abnahme des Gesamtgewichtes in verschiedenem Ausmaß verändert. So kommt es, daß die ursprüngliche anorganische Substanz im Knochen scheinbar oft unverändert bleibt, andererseits wieder ganz unverhältnismäßig zunimmt, je nach den äußeren Einflüssen, denen der Knochen unterworfen ist.

Um nun das durch den sinkenden Gehalt an organischer Substanz relative Ansteigen des Phosphorgehaltes nachweisen zu können und für eine Zeitstellung auszuwerten, ist es notwendig, vom Gesamtgewicht der Probe das zusätzliche Calciumcarbonat, als durch äußeren Einfluß dazu-

Probe	Zeit	P ₂ O ₅ in der red. Probe in Prozenten
2	Alluvium	26,63
15	Plistozän	30,36
13	Plistozän	32,35
14	Plistozän	33,97
20	Sarmat	34,05
18	Pliozän	34,47
16	Alt-Plistozän	38,12
21	Torton	41,43
24	Oberoligozän	41,93
23	Mittelmiozän	45,34

gekommen, abzurechnen und von diesem nunmehr ursprünglichen Knochen mit vermindertem Gehalt an organischer Substanz neuerdings den Prozentgehalt an Phosphorsäure zu berechnen. Nebestehende Tabelle zeigt den Phosphorsäuregehalt der um Calciumcarbonat verminderten Knochen.

Diese Werte fügen sich recht gut in einen allgemeinen Überblick ein, können ebenso, wie Gesamtglühverlust und Kohlensäure, bei

einer Allgemeinbestimmung eines Fundes gute Dienste leisten, geben uns aber keine Möglichkeiten, zu exakten Schlüssen zu gelangen, wie dies bei der Bestimmung der organischen Substanz und bei der Stickstoffbestimmung in gewissen Bereichen gegeben erscheint.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Aus der Abnahme der organischen Substanz läßt sich ein Schluß auf das Alter des Fundes ziehen, wobei die Lagerung des Fundstückes (Sedimentbeschaffenheit), besonders bei zeitlich jungen Funden zu berücksichtigen ist.

2. Es läßt sich mit zunehmendem Alter eine chemische Veränderung der vorhandenen Eiweißreste nachweisen, die man als regelmäßig bezeichnen kann.

3. Die Aufnahme von Kohlensäure aus der Durchfeuchtung mit kohlenensäurehaltigem Wasser ist für eine Altersbestimmung wegen der Unregelmäßigkeit nicht verwendbar.

4. Es ist eine Zunahme des Phosphorsäuregehaltes festzustellen, die aber durch Lagerungseinflüsse starke Unregelmäßigkeiten aufweist; die

Bestimmung der Phosphorsäure allein ist für eine Zeitbestimmung ungenügend.

Untersuchung der Funde aus der Drachenhöhle bei Mixnitz.

Im Anschluß an die eben besprochenen einleitenden Versuche, die eine Möglichkeit zur Beurteilung verschiedener Fossilisationsstadien zeigen, wurden auch Analysen vorgenommen, die die Untersuchungen der Fossilisationserscheinungen in einem zeitlich und örtlich enger begrenzten Gebiet zur Aufgabe hatten. Es war für diese Aufgabe wesentlich, zeitlich und örtlich gut bestimmtes Material zu verwenden. Da diese Voraussetzungen für die Funde aus der Drachenhöhle bei Mixnitz zutrafen, wurde dieses Material zur Bearbeitung verwendet.

Um einen Vergleich mit anderen Örtlichkeiten zu ziehen, besonders um zu sehen, ob die Art der gegenseitigen Zeitstellung zweier Fundorte chemisch erkennbar ist, wurden Knochen aus der Bärenhöhle bei Winden zu Vergleichsanalysen herangezogen.

In der Mixnitzer Drachenhöhle waren bekanntlich die fossilführenden Ablagerungen mehrfach gliederbar⁴ und dementsprechend wurden verschiedene Proben untersucht. Aus dem untersten Teil der knochenführenden Ablagerungen, der Basalschicht, stammen die Proben 10—12. Die Fundschicht zeigt die mit 2 bezeichnete Schicht im Querprofil 11 der genannten Monographie an (a. a. O., Taf. 33), welche mit einer Mächtigkeit von rund 1 m etwa ein Zwölftel der gesamten Mächtigkeit in diesem Raum erreicht. Die Proben 7—9 kommen aus höheren Lagen, aus der sogenannten Chiropteritschicht. Aus dem unteren Drittel des zwischen Querprofil 10 und 11 von der Haupthöhle abzweigenden Abganges stammt die Probe 9, also wohl aus den im erwähnten Profil 11 mit 6 und 7 bezeichneten Schichten. Der Fundort von Probe 8 liegt in der Haupthöhle, nächst dem Abgang, etwa 4 m unter dem Höhlenboden, also wieder in Schicht 7. Probe 7 ist den höheren Lagen der Chiropteritschicht, nämlich der vor dem zweiten Verstoß gelegenen Kulturschicht entnommen. Die Gesamtmächtigkeit der Ablagerungen betrug hier bloß etwa 2 m, die Fundstelle lag etwa 1 m unter dem Höhlenboden (a. a. O., Taf. 35, Querprofil 18). Endlich wurden noch zwei Proben (5 und 6) aus den obersten Lagen, der Deckschicht, untersucht, welche im Profil 11 dem obersten Teil von Schicht 9, im Profil 18 dem obersten Teil der Schicht 5 entsprechen.

Aus obigen Angaben ist wohl ohne weiteres ersichtlich, daß die Besiedlung der Mixnitzer Höhle eine erhebliche Zeitspanne angedauert haben muß und daß die Proben aus verschiedenen Abschnitten derselben stammen.

Im Vergleich zu Mixnitz dauerte die Besiedlung in Winden nur kurze Zeit. Die Problemstellung für die folgenden Untersuchungen lautet:

1. Ist es möglich, zwischen der ältesten und jüngsten Besiedlung von Mixnitz Unterschiede festzustellen?

2. Kann man bei den Funden in Winden eine Verschiedenheit zwischen Anfang und Ende der relativ kurzen Besiedlung feststellen?

3. Ist durch die Analyse eine Möglichkeit gegeben, die relativ kurze Besiedlung von Winden einem Abschnitt der relativ langen Besiedlung von Mixnitz gleichzustellen?

Zuerst wurden die Funde von Mixnitz bearbeitet; zu diesem Zweck wurden sechs Analysen aus verschiedenen genau beschriebenen Fund-

Probe	Fundschrift	Gesamtglühverlust in Prozenten
5	Deckschicht	16,40
6	Deckschicht	14,24
7	Kulturschicht	21,36
8	Chiropteritschicht	14,49
9	Chiropteritschicht	12,81
10	Basalschicht	27,92
11	Basalschicht	34,52
12	Basalschicht	31,50

schichten durchgeführt. Da die Ergebnisse recht auffallend waren, wurden noch zwei weitere Analysen vorgenommen.

Wie im ersten Teil der Arbeit, wurden die sorgfältig gepulverten Proben 30 Minuten im elektrischen Ofen geglüht; es ergaben sich nebenstehende Werte.

Es zeigt sich also auch bei diesen Analysen, die nur von

einem engbegrenzten Gebiet stammen, dieselbe Erscheinung wie bei den zeitlich und örtlich weit mehr verschiedenen Proben der allgemeinen Untersuchungen; die Gesamtglühverluste sind für irgendwelche genaue Schlüsse unbrauchbar. Ebenso verhält es sich mit den berechneten Kohlensäurewerten, die in derselben Reihenfolge wie die Gesamtglühverluste der vorstehenden Tabelle geordnet sind.

Probe	Schicht	Kohlensäure in Prozenten
5	Deckschicht	5,78
6	Deckschicht	1,51
7	Kulturschicht	7,60
8	Chiropteritschicht	0,16
9	Chiropteritschicht	1,98
10	Basalschicht	9,55
11	Basalschicht	9,75
12	Basalschicht	keine Bestimmung

Während aber bei den Allgemeinbestimmungen doch aus einem sehr großen Gehalt an Kohlensäure auf ein älteres und aus geringem Kohlensäuregehalt auf ein jüngeres Vorkommen geschlossen werden konnte (ebenso hielten auch die Gesamtglühverluste in großen Zügen diese Reihenfolge ein), zeigt es sich bei diesem pliozänen Vorkommen, daß bei verschieden langer Fossilisation

in einem relativ kurzen Zeitraum für die Zunahme der Kohlensäure die Einflüsse des umgebenden Sediments ganz besonders maßgebend sind.

Vergleicht man die um die Kohlensäure verminderten Gesamtglühverluste, so zeigt sich eine, allerdings recht überraschende Gesetzmäßigkeit.

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, geben die Funde aus jüngeren Schichten 11—14% organische Substanz, während die Funde aus den Basalschichten, also die ältesten Vorkommen, einen Gehalt von 19—28% aufweisen.

Um diese immerhin recht merkwürdigen Analysenergebnisse zu überprüfen, wurde hier die schon im ersten Teil der Arbeit er-

wähnte Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL zuerst angewendet und sie ergab unter der Annahme, die Substanz sei Eiweiß, ebenfalls von 20% Stickstoffgehalt, folgende Werte:

Probe	Schicht	Organische Substanz in Prozenten
5	Deckschicht	11,62
6	Deckschicht	12,73
7	Kulturschicht	13,67
8	Chiropteritschicht	14,33
9	Chiropteritschicht	10,87
10	Basalschicht	18,73
11	Basalschicht	28,77
12	Basalschicht	ca. 28

Probe	Schicht	Glühverlust	Stickstoff (der Gesamtsubstanz)		Eiweiß mit 20% N ₂
			Stickstoff (der organ. Substanz)	Stickstoff (der organ. Substanz)	
in Prozenten					
5	Deckschicht	11,62	keine Bestimmung		
6	Deckschicht	12,73	1,08	8	5,40
7	Kulturschicht	13,67	1,14	8	5,70
8	Chiropteritschicht	14,33	keine Bestimmung		
9	Chiropteritschicht	10,87	keine Bestimmung		
10	Basalschicht	18,73	keine Bestimmung		
11	Basalschicht	28,77	3,3	11	16,50
12	Basalschicht	ca. 28	3,33	11	16,65

Es ist also festzustellen, daß in den Knochen von Mixnitz aus den verschiedenen Schichten des Sediments, und zwar in einer recht guten Reihenfolge, von der Deckschicht als jüngsten zur Basalschicht als ältesten Schicht, ein steigender Gehalt an organischer Substanz vorhanden ist, obwohl es andererseits außer Zweifel steht, daß die Basalschichten das ältere und die Deckschichten das jüngere Vorkommen einschließen. Es ergibt sich weiter, daß zwar, wie vorauszusehen, bei geringerem Gehalt an organischer Substanz eine Verminderung des Stickstoffes im Eiweiß eintrat, dies aber bei den älteren Vorkommen mit höherem Gehalt an organischer Substanz nicht im selben Ausmaß der Fall zu sein scheint, sondern daß man in diesem Fall mit einem Umrechnungsfaktor von 11% (gegen 8% in der oberen Schicht) für den Stickstoffgehalt der organischen Substanz Werte erhält, die mit der Bestimmung der organischen Substanz durch den Gesamtglühverlust und dessen Verminderung um die Kohlensäure besser übereinstimmen.

Gegen eine Erhaltung der ursprünglichen Eiweißsubstanz spricht das viel höhere Alter der Funde aus der Basalschicht, da bei den Funden aus jüngeren Schichten in Mixnitz der Stickstoffgehalt der organischen Sub-

stanzen beträchtlich vermindert ist. Eine Infiltration mit Huminsäuren scheidet wohl durch Fehlen von Pflanzen und überhaupt wegen des zu hohen Stickstoffgehaltes der organischen Substanz aus, da die Huminsäuren stickstoffarme Körper sind. Es könnte nur ein Steigen des Kohlenwasserstoffgehaltes in der organischen Substanz, aber nicht eine Zunahme des Stickstoffgehaltes auf diese Weise erklärt werden. Es ist anzunehmen, daß die folgende Überlegung eine gute Erklärung bietet. Eine Erhaltung der ursprünglichen Substanz ist, wie erwähnt, nicht wahrscheinlich. Daher kann die stark stickstoffhaltige Substanz nur von außen und nachträglich in den Knochen gelangt sein. Für diesen Vorgang muß die Substanz leicht wasserlöslich sein. Diese Bedingung würde der Höhlenguano, der aus Eiweißkörpern und Harnstoffderivaten der Exkremente verschiedener Höhlenbewohner entstanden ist, in genügendem Ausmaß erfüllen, da durch die fortlaufende und in späterer Zeit zunehmende Besiedlung eine ziemlich bedeutende Guanobildung⁵ vorhanden ist und die Durchfeuchtung der Höhle beträchtlich war.

Es wäre recht begreiflich, wenn sich die Exkremente, soweit sie nicht ohnehin in flüssiger Form vorhanden waren, im Sickerwasser lösten und dadurch an der Basis des Sediments, also an der Stelle, an der das Wasser abfließen mußte, das Sickerwasser am stärksten mit diesen stickstoffhaltigen Körpern gesättigt war. Diese gesättigte Lösung umspülte und durchdrang die Knochen der Basalschicht in genügend ausreichendem Maß, um eine Anreicherung mit stickstoffhaltiger Substanz hervorzurufen, die den organischen Substanzgehalt eines rezenten Knochens erreicht und nur durch den Mangel an Fett und den niedrigeren Stickstoffgehalt von diesem chemisch unterschieden werden kann. Es wäre sehr wünschenswert, durch Serienuntersuchungen an reichlichem und gut bestimmtem Material diese sonderbare Erscheinung zu verfolgen.

Untersuchung der Funde aus der Bärenhöhle bei Winden.

Nach den Beschreibungen der Ergebnisse von Mixnitz kommt die Behandlung der nächsten Frage: ob es möglich sei, in der Besiedlung von Winden einen zeitlichen Unterschied festzustellen. Es war nach den Ergebnissen von Mixnitz nicht sehr wahrscheinlich, daß sich in einer so schwachen Besiedlungsschicht, wie wir sie in Winden vor uns haben, besondere Unterschiede ergeben würden, die man von den üblichen Lagerungsverschiedenheiten unterscheiden kann. Nachfolgend die Resultate der Analysen von Winden:

Probe	Gesamtglühverlust
3	15,01
4	16,09

* Auch SCHADLER hat darauf hingewiesen, daß die Bildung von Huminsäuren aus Pflanzen in der Höhle nicht anzunehmen ist.⁵

Hier zeigt sich, daß der Gesamtglühverlust recht gut übereinstimmende Werte ergibt, obwohl die beiden Proben aus räumlich entfernten Zonen der Höhle von Winden stammen. Allerdings hat die ganze Ablagerung in Winden nur eine Mächtigkeit von 75 cm bis 1 m.

Ebenso ist der Kohlensäuregehalt durchaus gleichförmig; er beträgt:

Probe	Kohlensäure
3	3,47
4	3,42

Nach Abrechnung der Kohlensäure verbleibt an organischer Substanz:

Probe	Organische Substanz
3	11,54
4	12,67

Auch diese Werte lassen im Vergleich mit den früheren Bestimmungen auf keinen zeitlichen Unterschied schließen und bleiben im Rahmen der üblichen Schwankungen. Noch näher beisammen liegen die aus der Stickstoffbestimmung errechneten Eiweißwerte:

Probe	Eiweiß	Stickstoff der Probe	Stickstoff der organ. Substanz
		in Prozenten	
3	4,45	0,98	8,5
4	4,10	0,82	8,5

Auch die auf die ursprüngliche Substanz, d. h. die um Calcium und Kohlensäure verminderte Probe, berechneten Phosphorsäurewerte liegen im gleichen Bereich:

Probe	Phosphorsäure
3	39,32
4	41,15

Auffallend ist nur der sehr hohe Phosphorsäuregehalt, der den Höchstgehalt der Funde aus Mixnitz noch um zirka 3% übersteigt.

Es läßt sich sagen, daß die Besiedlung von Winden kurz war, da die Resultate nur um Werte schwanken, die den Ergebnissen einer Teilschicht von Mixnitz entsprechen.

Zusammenfassend soll festgestellt werden, daß in Mixnitz eine Umkehrung des Fossilisationsverlaufes dahingehend stattfindet, daß in der jüngsten Schicht die normale Verminderung der organischen Substanz stattfindet, dagegen durch die Mächtigkeit der Ablagerungen und die lange Dauer der Besiedlung in den untersten Schichten eine Anreicherung der organischen Substanz in den Knochen erfolgt.

Da es sich also in Mixnitz um einen Sonderfall der Erhaltung der organischen Substanz in alten Schichten handelt, kann man nur aus der

Gleichartigkeit des Gehaltes an organischer Substanz in Winden und in der Deckschicht von Mixnitz auf die Gleichzeitigkeit der Endperiode der Besiedlung von Mixnitz und der Besiedlungsdauer von Winden schließen.

Wenn man sich an die Resultate von Mixnitz erinnert, Basalschichten über 18%, Chiropteritschicht bei 13% und 14% und Deckschichten 10—12%, so darf man wohl schließen, daß die Funde von Winden mit ihren Werten von 11% und 12% mit der Deckschicht oder bei Berücksichtigung einer größeren Schwankung in Mixnitz dem oberen Teil der dortigen Ablagerungen gleichzustellen wären. Würde die Besiedlungszeit von Winden dem Anfang der Besiedlung von Mixnitz gleichen, so müßte, da bei der geringen Mächtigkeit der Ablagerungen von Winden Anormalien unwahrscheinlich sind, der Gehalt an organischer Substanz in den Knochen von Winden geringer sein als in den Funden aus der Deckschicht von Mixnitz. Dies soll besagen, daß die Besiedlung der Höhle von Winden auf keinen Fall zur selben Zeit erfolgte wie die Besiedlung in Mixnitz begann, sondern zu einer Zeit, die einem späteren Zeitraum der Mixnitzer Besiedlung entspricht. Die Dauer der Endperiode von Mixnitz und die Gesamtbesiedlungsdauer von Winden dürften gleich sein, zumindest ergeben sich in Winden keine extremen Werte, die auf eine Besiedlung schließen lassen, die sich unbedingt über zwei Perioden der Mixnitzer Besiedlung erstreckt. Dieses Resultat ist um so wahrscheinlicher, wenn man bedenkt, daß in Winden typische Degenerationserscheinungen herrschen, die auch in Mixnitz in der Endperiode der Besiedlung auftreten. Es handelt sich also in diesen beiden Fällen um eine erlöschende Spezies und aus diesem Fundcharakter ist die Annahme berechtigt, daß es sich in Winden um eine zeitlich recht junge Besiedlung handelt. Diese Ansicht wird durch die Analysenergebnisse sehr gefestigt.

Die Problemstellung in diesem Teil der Arbeit ist wie folgt zu beantworten:

1. Es lassen sich zwischen den verschiedenen Besiedlungsperioden in Mixnitz große Unterschiede feststellen.
2. Der chemische Befund der Besiedlung in Winden ist einheitlich.
3. Winden läßt sich der jüngsten Besiedlungsperiode von Mixnitz mit größter Wahrscheinlichkeit gleichstellen.

Die chemische Bearbeitung des hier behandelten Materials hat gezeigt, daß es dadurch möglich ist, für Zeitstellungen bei Fossilresten wertvolle Anhaltspunkte zu geben und es hätte die Weiterentwicklung der Versuche so zu erfolgen, daß für die verschiedenen erdgeschichtlichen Perioden typische Veränderungen chemischer Natur gefunden werden, die das Alter der Funde einwandfrei erweisen und eine weitgehende Genauigkeit und Untersuchungsmöglichkeit für diese Methode der Zeitbestimmung geben.

Beschreibung der chemischen Analysenvorgänge.

Von den vorliegenden Funden (fossile Knochen) wurde in jedem Fall ein Teil gereinigt und sorgfältig gepulvert. Diese Substanz wurde in gut verschlossenen Wägegläsern aufbewahrt und zur Analyse verwendet. Zuerst wurden Trockenbestimmungen bei 110°C durchgeführt, die zeigten, daß keine Gewichtskonstanz erreichbar war, aber die Gewichtsabnahmen recht geringfügig blieben. Dann wurden die ersten Proben zur Ermittlung des Glühverlustes über dem Brenner erhitzt. Bei Nachbestimmung im elektrischen Ofen stellte sich heraus, daß diese Methode zu geringe Werte ergab und es erwies sich als zweckmäßig, die Proben eine halbe Stunde im elektrischen Ofen zu glühen. Bei diesem Verfahren blieb das Gewicht der Proben auch nach mehrmaligem Glühen konstant. Dann wurde ein weiterer Teil der Probe mit konzentrierter Salpetersäure versetzt und auf dem siedenden Wasserbad unter mehrmaligem Umrühren zur Trockene eingedampft, zweimal mit konzentrierter Salpetersäure aufgenommen, wieder zur Trockene eingedampft und mit Wasser aufgenommen, wobei Kieselsäure im Wasser unlöslich blieb und die übrigen Bestandteile in Lösung gingen.

Die Probe wurde 10 Minuten auf dem siedenden Wasserbad gelassen und dann durch ein Blaubandfilter filtriert. Das Filter mit der Kieselsäure wurde verascht und durch die Wägung der SiO_2 - und Silikatwert gewonnen.

Das Filtrat enthielt in den meisten Fällen jetzt nur mehr Phosphor, Calcium, Spuren Magnesium und geringe Mengen Alkalien. Das Filtrat wurde in einen Meßkolben gespült, bis zur Marke aufgefüllt und von dieser Lösung jeweils ein Teil zur Bestimmung der Phosphorsäure verwendet. Diese Bestimmung wurde nach Woy ausgeführt, der Niederschlag mit 1%iger Kaliumnitratlösung gewaschen, bis das Waschwasser neutral war und der Niederschlag in 10 oder 20 ccm n/1 NaOH aufgelöst und mit n/1 HCl der Verbrauch an Lauge titriert.

Aus einem weiteren Teil der Lösung aus dem Meßkolben wurde das Calcium als Calciumpikrolonat bestimmt.* Diese Art der Bestimmung hat den großen Vorteil, aus der salpetersauren Lösung, ohne Entfernung von Phosphorsäure, also direkt, eine Calciumbestimmung vornehmen zu können, wobei auch Eisen in geringen Mengen nicht stört. Da bekanntlich im Knochen, wie auch einige Versuche zeigten, nur geringe Mengen Magnesium enthalten sind und auch nur die Hauptmengen durch die Fossilisation so weit verändert werden, daß man aus diesen Schwankungen Schlüsse ziehen kann, unterblieb die Magnesiumbestimmung. Hingegen waren bei mehreren Proben starke Manganinfiltrationen festzustellen. Diese Proben wurden in der vorliegenden Arbeit ausgeschieden, da die Annahme bestand, daß diese Funde unter anderen chemischen Umständen, wie die kein Mangan enthaltenden Proben, fossil wurden. Man konnte daher auch nicht mit Ergebnissen rechnen, die mit der Versuchsreihe der Funde übereinstimmen würden, die kein Mangan enthielten. Von den manganhaltigen Proben wurden nur Gesamtglühverluste vorgenommen.

Um die organische Substanz des Glühverlustes genauer zu bestimmen,

* Die Pikrolatfällung aus schwach saurer Lösung gestattet die einwandfreie Fällung des Calciums neben der Phosphorsäure. (Freundliche Mitteilung von R. DWORZAK, Analytisches Universitätslaboratorium.) Ist neben der Phosphorsäure Eisen in untergeordneten Mengen (1—2%) vorhanden, so wird die Richtigkeit der Resultate dadurch nicht beeinträchtigt, wie durch einige Versuche festgestellt werden konnte.

wurde dann das der Phosphorsäure entsprechende Calcium im tertiären Calciumphosphat berechnet und der verbleibende Teil des Calciums auf Calciumcarbonat umgerechnet und auf diese Weise indirekt ein Kohlensäurewert gewonnen, der von der organischen Substanz in Abrechnung gebracht

Probe	Glühverlust	in Prozenten		
		SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO
I	23,79	3,06	26,60	38,38
II	28,65	1,53	20,80	40,24
III	20,81	0,37	23,68	55,82
B	15,07	1,45	30,51	47,33
IV	13,20	Wegen Mangangehalt keine Bestimmungen.		
V	28,21	Keine weiteren Bestimmungen.		
VI	10,93	Wegen Mangangehalt keine Bestimmungen.		
VII	39,81	0,79	25,07	32,97
VIII	27,37	—	26,54	43,86
IX	11,44	0,33	30,57	51,39
X	10,35	1,06	29,00	51,26
XI	11,62	4,59	23,35	43,92
XII	17,64	10,94	22,25	46,59
XIII	18,66	Wegen Mangangehalt keine Bestimmung.		
XIV	10,05	Für weitere Bestimmung keine Substanz.		
XV	27,92	4,90	24,33	41,09
XVI	21,36	0,85	29,64	44,80
XVII	14,49	4,74	37,47	44,59
XVIII	12,82	0,60	36,56	46,83
XIX	34,52	0,28	26,42	38,62
XX	16,40	0,75	34,22	46,62
XXII	15,01	2,18	34,91	45,78
XXIV	16,09	0,59	37,59	49,31
XXV	14,24	3,68	36,18	44,78
XXVII	31,50	Keine weitere Bestimmung, da die Stickstoffbestimmung mit dem Wert der anderen Basalfunde übereinstimmt (S. 227).		

wurde. Dieser Vorgang ist berechtigt, da trotz der langen Zeitdauer der Fossilisation, zumindest 95% der Phosphorsäure als tertiäres Calciumphosphat vorliegen, der Knochen kein Sulfat enthält und daher das überschüssige Calcium als Calciumcarbonat im Knochen vorhanden ist. Da der rezente Knochen nur 10% der anorganischen Substanz, also 6% der Gesamtsubstanz Calciumcarbonat enthält — nach der Formel $\text{CaCO}_3 \cdot [\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_3$ — und dieser Gehalt in der Phase zwischen Tod und Einbettung und in der ersten Zeit der Fossilisation eine Abnahme erfährt (es liegen Analysen von Knochen vor, die überhaupt nur mehr 1/2% Calciumcarbonat enthalten), so kann ein bedeutender Gehalt an Calcium und Kohlensäure nur später durch die Wassertätigkeit in den Knochen gelangt sein.

Durch den sinkenden Gehalt an organischer Substanz muß der relative Gehalt an P₂O₅ und CaO steigen, d. h. wenn der Knochen 10% organische Substanz ver-

liert und rezent 30% P₂O₅ hatte, so verbleiben nur mehr 90% des ursprünglichen Knochens. Da wir aber nur diesen um die organische Substanz verminderten Knochen vor uns haben, dessen Gesamtgewicht jetzt für die Analyse 100% beträgt, muß der Phosphorsäuregehalt um 10% des Ursprungsgehaltes gestiegen sein, also nunmehr 33% der Gesamtanalyse betragen. Da dieses relative Steigen bei sinkendem Gehalt an organischer Substanz immer höher werden muß, bis keine organische Substanz vorhanden ist,

war die Überlegung naheliegend, mit Hilfe dieser Resultate ebenfalls eine Zeitstellung der Funde durchzuführen.

Wie aber die Ergebnisse auf S. 223 zeigen, ist eine direkte Verwendung der Phosphorsäurewerte unmöglich. Die Ergebnisse sind sowohl bei zeitlicher Verschiedenheit ähnlich, als auch bei zeitlicher Gleichheit sehr verschieden. Es wurde schon erwähnt, daß Calcium und Kohlensäure nachträglich in die Knochen gelangt sind. Daher müssen diese Bestandteile, die im fossilen Knochen als Calciumcarbonat vorliegen, vom Gesamtprozentsatz abgerechnet werden und von diesen neuen 100%, die jetzt den nur um organische Substanz verminderten Knochen darstellen, ist der Phosphorsäuregehalt zu berechnen. Die Ergebnisse auf S. 224 zeigen nach dieser Rechenoperation ganz deutlich ein Steigen der Phosphorsäurewerte, das allerdings in Einzelfällen nicht ganz mit dem Alter in Einklang steht, aber bei einer Serienuntersuchung für den Gesamtcharakter der Funde mitbestimmend ist.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach KJELDAHL ausgeführt. Da bei einer Einwaage von 0,1—0,3 g Substanz nur 0,5—8 mg Stickstoff gefunden wurden — der Stickstoffgehalt von Eiweiß beträgt rezent 18—20%, der Gesamtgehalt an organischer Substanz durchschnittlich 10—20%, daher beträgt der Stickstoffgehalt der Gesamsubstanz 2—4% —, wurde die Destillation in einer Mikroapparatur ausgeführt, 10 ccm n/10 NaOH vorgelegt und mit n/10 HCl der Verbrauch an Lauge bestimmt.

Calciumbestimmung als Pikrolat

nach R. DWORZAK und W. REICH-ROHRWIG.

Es wurde eine gestellte Lösung verwendet, die in je 25 ccm 0,1165 g CaO enthielt, und daraus zwei Probebestimmungen vorgenommen:

- Gefunden: 1. 0,1148 g CaO zu tief,
2. 0,1168 g CaO noch einmal getrocknet,
0,1167 g CaO

der Wert 2 entspricht mit genügender Genauigkeit dem angegebenen CaO-Gehalt.

Berechnung des dem nach der Formel $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ entsprechenden CaO aus dem gefundenen P_2O_5 .

Da im Knochen tertiäres Calciumphosphat vorliegt, das dem Molekulargewicht 310,28 entspricht, P_2O_5 das Mol.-Gew. 142,04 und $3(\text{CaO})$ das Mol.-Gew. 168,24 hat, wird das gesuchte CaO nach der Gleichung

$$168,24 : 142,04 = x\% \text{ CaO} : \text{gefundene } \% \text{ P}_2\text{O}_5, \text{ berechnet.}$$

Probe	% P_2O_5 entsprechen	% CaO	Probe	% P_2O_5 entsprechen	% CaO
I	26,60	31,51	XV	24,33	28,82
II	28,80	34,11	XVI	29,64	35,11
III	23,68	28,05	XVII	37,47	44,38
B	30,51	36,14	XVIII	36,56	43,30
VII	25,07	29,69	XIX	26,42	31,29
VIII	26,54	31,44	XX	34,22	40,53
IX	30,57	36,21	XXII	34,91	41,36
X	29,00	34,35	XXIV	37,95	44,95
XI	23,35	31,21	XXV	36,18	42,85
XII	22,25	26,71			

Berechnung des Ca-Gehaltes, der die dem $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ entsprechende Menge CaO übersteigt; aus diesen Werten wird CO_2 berechnet.

Gesamt-CaO, um das der Formel $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ entsprechende CaO mindert, entspricht nach folgender Gleichung $x\% \text{CO}_2$

$$56,04 : 44 = \text{überschüssiges CaO } x\% \text{CO}_2.$$

Probe	Gesamt-CaO	Weniger CaO (siehe oben).	Ergibt Überschuß an CaO	Und entspricht CO_2
I	38,38	31,51	6,87	5,52
II	40,24	34,11	6,13	4,81
III	55,82	28,05	26,77	21,00
B	47,33	36,14	11,19	8,78
VII	32,97	29,69	3,28	2,57
VIII	43,86	31,44	12,42	9,75
IX	51,30	36,21	15,18	11,91
X	51,26	34,35	16,91	13,26
XI	43,92	31,21	12,71	9,95
XII	46,58	26,71	19,87	15,59
XV	41,09	28,82	12,17	9,55
XVI	44,80	35,11	9,69	7,60
XVII	44,59	44,38	0,21	0,16
XVIII	46,83	43,30	2,53	1,98
XIX	38,62	31,29	7,33	5,75
XX	46,62	40,53	6,09	4,78
XXII	45,78	41,36	4,42	3,47
XXIV	49,31	44,95	4,36	3,42
XXV	44,78	42,85	1,93	—

Gesamtglühverlust der Proben, um berechnetes CO_2 vermindert.

Probe	Glüh- verlust	Weniger CO_2	Ergibt orga- nische Sub- stanz (und Wasser)	Probe	Glüh- verlust	Weniger CO_2	Ergibt orga- nische Sub- stanz (und Wasser)
I	23,79	5,52	18,27	XV	27,92	9,95	18,37
II	28,65	4,81	23,84	XVI	21,36	7,60	13,76
III	20,81	21,00	0	XVII	14,49	0,16	14,33
B	15,07	8,78	6,29	XVIII	12,82	1,98	10,84
VII	39,81	2,57	37,24	XIX	34,52	5,75	28,77
VIII	27,37	9,75	17,62	XX	16,40	4,78	11,62
IX	11,48	11,91	0	XXII	15,01	3,47	11,54
X	10,35	13,26	0	XXIV	16,09	3,42	12,67
XI	11,62	9,95	1,67	XXV	14,24	1,51	12,73
XII	17,64	15,59	2,05				

Berechnung des P_2O_5 -Gehaltes der um später hinzugekommenes CaO und Kohlensäure verminderten Probe.

$\% P_2O_5 : x\% P_2O_5 = \text{um } CaCO_3 \text{ vermindertes Gewicht} : \text{urspr. Gewicht.}$

Probe	Gefundenes P_2O_5	$CaCO_3$, CaO und CO_2	Substanz- $CaCO_3$	Auf 4 bezogener P_2O_5 -Gehalt
	in Prozenten			
1	2	3	4	5
I	26,60	12,39	87,61	32,35
II	28,80	10,97	89,03	30,36
III	23,68	47,77	52,23	45,34
B	30,51	19,97	80,03	38,12
VII	25,07	5,85	94,15	26,63
VIII	26,54	21,99	78,01	33,97
IX	30,57	27,09	72,91	41,93
X	29,00	30,17	69,83	41,45
XI	26,35	22,66	77,34	34,05
XII	22,25	35,46	64,54	34,47
XV	24,33	21,72	78,28	31,08
XVI	29,64	17,29	82,31	36,01
XVII	37,47	0,37	99,63	37,61
XVIII	36,56	4,51	95,49	38,58
XIX	26,42	13,08	86,92	30,39
XX	34,22	10,87	89,13	38,39
XXII	34,91	11,22	88,78	39,32
XXIV	37,95	7,78	92,22	41,15
XXV	36,18	3,44	96,56	37,47

Resultate der Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL.

Probe	Stickstoff in Prozenten	Probe	Stickstoff in Prozenten	Probe	Stickstoff in Prozenten
III	0,009	XVI	1,14	XXIV	0,82
B	0,63	XIX	3,30	XXV	1,08
VII	3,99	XXII	0,98	XXVII	3,33
XII	0,16				

Als Umrechnungsfaktor auf Eiweißsubstanz wurde der Wert der rezenten Eiweißkörper (20%) angenommen.

Tatsächlich lag der Stickstoffgehalt der organischen Substanz zwischen 7,5—12%.

Literaturverzeichnis.

EHRENBERG, K.: Erhaltungszustand und Vorkommen der Fossilreste und die Methoden ihrer Erforschung in E. ABDERHALDEN: Handbuch d. Biol. Arb., Bd. X, S. 751ff. Berlin-Wien 1929. — ² GANGL, J.: Altersbestimmung fossiler Knochenfunde auf chemischem Wege. Österr. Chem.-Ztg. **39**, 10 (1936). — ³ ROGERS, F.: Mineralogy and Petrography of fossil bones. Bull. Geol. Soc. Amer., Vol 35 (1924). — ⁴ EHRENBERG, K.: Vorkommen der Fossilreste in O. ABEL u. G. KYRLE: Die Drachenhöhle von Mixnitz. Spel. Mon. VII, VIII, S. 295ff. Wien 1931. — SCHADLER, J.: Die Ablagerungen in O. ABEL u. G. KYRLE: Die Drachenhöhle von Mixnitz. Spel. Mon. VII, VIII, S. 180, 181. Wien 1931. — ⁵ SCHADLER, J. u. H. LIEB: Scharizerit in O. ABEL u. G. KYRLE: Die Drachenhöhle von Mixnitz. Spel. Mon. VII, VIII, S. 264ff. Wien 1931.

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Julius Springer, Wien I, Schottengasse 4. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. Kurt Ehrenberg, Paläontologisches und Paläobiologisches Institut der Universität, Wien I, Dr. Karl Luegerring 1. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Palaeobiologica](#)

Jahr/Year: 1942

Band/Volume: [7](#)

Autor(en)/Author(s): Barber Herbert

Artikel/Article: [Untersuchungen über die chemische Veränderung von Knochen bei der Fossilisation. 217-235](#)