

# Mineralogische Untersuchungen über Bernstein.

Von

Dr. Paul Dahms.

## IV. Weitere Notizen über das Klarkochen des Succinit.

Bereits im ersten Abschnitte der mineralogischen Untersuchungen des Bernsteins habe ich die Klärung des Succinit im Ölbade behandelt, indessen zwingen mich verschiedene Daten der einschlägigen Literatur, noch einmal auf dieses Gebiet zurückzugehen und die veröffentlichten Resultate zu vervollständigen. Bevor jedoch die neuen Ergebnisse niedergelegt werden, mag der besseren Übersicht wegen der bereits bekannte Vorgang noch einmal in allgemeinen Zügen kurz Erwähnung finden.

Das Klarkochen des Succinit wird vielfach an wolkigen und fohmigen Stücken vorgenommen. Dieselben müssen zuerst vorsichtig und anhaltend in Rüböl gekocht werden, bis sie möglichst klar sind; dann ist vor allem dafür zu sorgen, daß die Abkühlung sehr langsam vor sich geht, damit die Stücke nicht spröde und brüchig werden<sup>1)</sup>. Knochenfarbiger Stein widersetzt sich dieser Klärung, nimmt dabei ein anderes Aussehen an und verändert sich auch in seinen chemischen Bestandteilen derartig, daß man meinen könnte, das Product eines anderen als des eigentlichen Bernsteinbaumes vor sich zu haben<sup>2)</sup>. Zur Deutung dieses eigenartigen Vorganges der Klärung gab man zwei verschiedene Erklärungen. Nach der ersten sollten sich bei diesem Prozesse die Bläschen schließen und dabei ihren Inhalt nach außen hin pressen<sup>3)</sup>, nach der zweiten sollte das Öl ins Innere dringen und die Bläschen, welche eine Totalreflexion des Lichtes herbeiführen, ausfüllen<sup>4)</sup>. Nach der ersten Erklärung müßte der Succinit jedenfalls specifisch schwerer werden, während

1) AYCKE, JOH. CHR.: Fragmente zur Naturgeschichte des Bernsteins. Danzig. 1835. In Commission der Nicolaischen Buchhandlung in Berlin. pag. 101.

2) HELM, OTTO: Notizen über die chemische und physikalische Beschaffenheit des Bernsteins. Archiv der Pharmacie. Bd. VIII. Heft 3. 1877. S.-A. pag. 6. 7.

3) HELM, OTTO: Über die mikroskopische Beschaffenheit und den Schwefelgehalt des Bernsteins. Archiv der Pharmacie. Bd. X. Heft 6. 1878. S.-A. pag. 6.

4) JENTZSCH, A.: Erzeugnisse und Hilfsmittel des Bergbaues, sowie geologische Karten und Sammlungen. Gewerbeblatt für die Provinz Preussen. (Organ des gewerbl. Centralvereins) 1875. No. 17. pag. 65—67.

angestellte Versuche das Gegenteil ergaben<sup>1)</sup>. Auch nach der zweiten Erklärung, beim Anfüllen der Bläschen mit Öl, würde das spezifische Gewicht größer werden, wenn nicht gleichzeitig durch Auslaugung solcher Harzbestandteile, welche spezifisch schwerer wie Öl sind, in gewissem Sinne eine Auflockerung der behandelten Objekte vor sich ginge. Nun findet aber durch das heiße Öl ein recht bedeutendes Auslaugen statt. HELM<sup>2)</sup> konnte die Einwirkung von Terpentin- und Leinöl bestimmen, indem er auf das fein zerstoßene Fossil diese Lösungsmittel bei Siedetemperatur einwirken ließ; im ersten Falle wurden 25%, im zweiten 18% extrahiert. Die gelösten Harze setzen sich in sinterartigen Partien ab und umschließen und verkitten die Bernsteinbrocken, welche den Boden bedecken; sie besitzen in ihrer Asche  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$  und kleine Mengen  $\text{P}_2\text{O}_5$ <sup>3)</sup>. In der Asche des rohen Steins fand sich dagegen  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{SO}_3$ <sup>4)</sup>.

Das Fehlen von Kieselsäure im gekochten Stein läßt sich leicht dadurch erklären, daß die äußeren Partien, denen von der ursprünglichen Lagerstätte kleine Silicat- oder Sandkörnchen anhaften können, vor Beginn der Klärung entfernt werden. Die in ihren größten Formen zugehauene und durchbohrte Perle wird deshalb diesen anorganischen Bestandteil beim Verbrennen wohl niemals aufweisen. Interessanter ist dagegen das Auftreten von  $\text{P}_2\text{O}_5$  in der Asche des geklärten Succinit, während im rohen Steine nichts davon zu finden ist. Es wurde durch diesen Umstand, dessen Richtigkeit durch verschiedene Versuche festgestellt war, der Gedanke wachgerufen, daß die plötzlich auftauchende Phosphorsäure dem Öle entstammen müsse, und deshalb eine nähere Untersuchung des Rüböls vorgenommen.

Das durch Pressen gewonnene Öl ist meist durch schleimige, eiweissartige Stoffe verunreinigt, welche sich bei längerem Lagern als sog. Öltrübe absetzen. Diese Verunreinigungen werden dadurch entfernt, daß man das Öl raffiniert, d. h. mit einer geringen Menge concentrirter Schwefelsäure (ungefähr 0,75 bis 1%) versetzt, dadurch eine Verkohlung der beigemengten organischen Substanz herbeiführt und schließlich die entstandenen Kohle- und Säurereste auswäscht. Da sich in einer Flasche, in der ich seit drei Jahren Rüböl aufbewahrte, eine Menge dieser Öltrübe niedergeschlagen hatte, so

1) DAHMS, PAUL: Mineralogische Untersuchungen über Bernstein. I. Das Klarkochen des Succinit. Schriften der Naturf. Ges. in Danzig. N. F. Bd. VIII. Heft 3/4. pag. 100.

2) HELM, OTTO: Mittheilungen über Bernstein. XVII. Über den Gedanit, Succinit und eine Abart des letzteren, den sog. mürben Bernstein. Schriften der Naturf. Ges. in Danzig. N. F. Bd. IX. Heft 1. Danzig 1895. pag. 54.

3) HELM, OTTO: Über die mikroskopische Beschaffenheit etc. des Bernsteins. pag. 6.

4) HELM, OTTO: Notizen über die chemische und physikalische Beschaffenheit des Bernsteins. pag. 13. — J. F. JOHN führt freilich in seiner „Naturgeschichte des Succins oder des sogenannten Bernsteins; nebst Theorie der Bildung aller fossilen, bituminösen Inflammabilien des organischen Reichs und den Analysen derselben. Köln. 1816“ (Teil I. pag. 365 ff.) in den Analysen des Succinit neben Calciumphosphat die bernsteinsäuren Salze von  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $[\text{NH}_4]_2\text{O}$  (?),  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — in fast allen Fällen 1% — auf.

schien es mir von grossem Interesse, diese näher zu untersuchen. Es hätte zum Beispiel eine größere Menge dieser Ausscheidungen den bedeutenden Salzgehalt des Bodensatzes im Tiegel veranlassen können. Im frisch gekauften Öle hatte sich die Öltrübe nicht gezeigt, sondern erst im Laufe der Zeit zu Boden gesenkt und diesen mit einer dünnen Schicht überzogen; es war deshalb zu erwarten, daß sie beim Erwärmen, gelegentlich des Klärens von Bernstein, coagulieren und in größerer Menge sich niederschlagen würde. Dieses schien um so eher möglich zu sein, als in den Vorproben beim Verbrennen des Öls eine Spur zarter, weißer Asche zurückblieb, welche mit einer Lösung von Ammoniummolybdänat einen deutlichen, gelben Niederschlag ergab.

Da früher angestellte Versuche, Metallsalze in Rüböl zu lösen, stets mißlingen, so war zuerst nachzuweisen, ob ein teilweises Ausziehen der im Succinit vorhandenen, unorganischen Bestandteile beim Kochen in der That stattfindet. Der Bernsteinarbeiter verwendet, soweit mir bekannt, zum „Klarieren“ stets rohes Rüböl, weil dasselbe besser „zieht“. Weil nun die Ölkuchen von Raps und Rüben eine nicht unbedeutende Menge von circa 6,6 bis 7,7 % Asche enthalten sollen, so war es notwendig, sowohl die Trübe als auch das reine Öl auf seinen Verbrennungsrückstand zu prüfen. Die abgelagerten Stoffe ließen sich jedoch in keiner Weise von dem Öle trennen; deshalb wurde mittels einer Pipette mit etwas Öl möglichst viel von der weißen Masse in den Tiegel gehoben. Bei den beiden Proben, die in dieser Weise ausgeführt wurden, kamen 4,470 und 4,775 g zur Verwendung; dabei ergab sich im Mittel ein Gehalt von 0,18 % Asche. Klares, rohes Öl wurde derselben Flasche in Proben von 4,075 und 5,652 g entnommen und ergab im Mittel 0,19 % Asche.

Obgleich sich hieraus ergibt, daß das klare und das getrübe rohe Öl gleich reich an Aschenbestandteilen ist, so war dennoch zu untersuchen, wie sich dasselbe beim Kochen dem Aschengehalte des Bernsteins gegenüber verhalte. Dieses war um so mehr geboten, als durch HELM bekannt war, daß die Salze, welche beim Kochen des Bernsteins ausgezogen werden, Phosphorsäure enthalten, die Asche des rohen dagegen — wie auch meine Versuche ergeben — nicht. Es war daher notwendig, eine Menge gekochter Bernsteinstücke im Verhältnis zu ungekochten auf ihren Aschengehalt zu untersuchen, um auf diese Weise eine Ab- oder Zunahme nachweisen zu können.

Bereits in einer Vorprobe hatte sich gezeigt, daß der gekochte Teil eines Bernsteinstückes nur Spuren anorganischer Substanz enthielt; nun wurden drei weitere Stücke ausgewählt, in zwei möglichst gleiche Teile zerlegt, von diesen je der eine durch Kochen in Öl geklärt, und darauf von allen Stücken der Verbrennungsrückstand bestimmt.

Stück 1 war klar und durchsichtig, von goldgelber Farbe und 6,242 g schwer.

Stück 2: eine zum Klarkochen vorgehauene Koralle aus fohmigem Stein, die wegen der gleichmäßig verteilten, winzigen, organischen Einschlüsse eine trübe, wenig schöne, bräunlich-gelbe Färbung besaß; das Gewicht betrug 12,177 g.

Stück 3: ein Halb-Bastard, zum Teil mit wolkiger Ausbildung und andererseits mit der Neigung in Knochen überzugehen; Gewicht 7,505 g.

Die Resultate der Untersuchung sind folgende:

| Nummer des Stückes.                                                                                    | 1     | 2     | 3     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| Verwendete Substanz zur Aschenbestimmung in Grammen . .                                                | 3,075 | 5,775 | 4,170 |
| Zum Kochen verwendete Substanz in Grammen . . . . .                                                    | 3,167 | 6,402 | 3,335 |
| Specificisches Gewicht vor dem Kochen . . . . .                                                        | 1,066 | 1,066 | 1,071 |
| Specificisches Gewicht nach dem Kochen . . . . .                                                       | 1,051 | 1,049 | 1,063 |
| Asche des rohen Succinit vor dem Kochen in Proc. . . . .                                               | 0,130 | 0,173 | 0,072 |
| Asche des durch Kochen geklärten Succinit (berechnet nach Maßgabe des rohen Succinit) in Proc. . . . . | 0,134 | 0,192 | 0,058 |
| Asche des durch Kochen geklärten Succinit (gefunden) in Proc.                                          | 0,063 | 0,016 | 0,059 |

Der Aschengehalt der Stücke 1 und 3 stimmt mit den Angaben von HELM<sup>1)</sup> gut überein, während der Wert von 0,173 für das zweite Stück seine Erklärung dadurch findet, daß die beigemengten pflanzlichen oder irdigen Substanzen eine größere Menge anorganischer Bestandteile aufgespeichert haben<sup>2)</sup>. In den beiden ersten Fällen zeigt sich deutlich eine Abnahme des Aschengehaltes durch das Kochen, während derselbe bei dem letzten Stücke unverändert geblieben ist. Obgleich die gekochten Stücke in Fließpapier gehüllt und in demselben Gefäß die gleiche Zeit (10 Stunden) hindurch der Einwirkung des siedenden Öles ausgesetzt gewesen waren, hatte sich Stück 3 so gut wie garnicht gelichtet. Es verhielt sich also wie knochenfarbiger Bernstein, welcher sich beim Kochen nicht klärt, sondern eher ein unansehnliches Aussehen annimmt. Mit der geringen äußeren Veränderung scheint in diesem Falle somit die innere in einem gewissen Verhältnisse zu stehen.

<sup>1)</sup> HELM, OTTO: Notizen über die chem. und phys. Beschaffenheit des Bernsteins etc. S.-A. pag. 13.

<sup>2)</sup> HELM, OTTO: Mitteilungen über Bernstein. XV. Über den Succinit und die ihm verwandten fossilen Harze. Schrift. der Naturf. Ges. zu Danzig. N. F. Band VII. Heft 4. 1891. pag. 190.

Über entsprechende Resultate beim Birmit siehe HELM, OTTO: Mitteilungen über Bernstein. XVI. Über Birmit, ein in Oberbirma vorkommendes fossiles Harz. Schrift. der Naturf. Ges. in Danzig. N. F. Band VIII. Heft 3/4. 1894. pag. 66

Nachdem die Phosphorsäure auch von mir in den ausgekochten Salzen gefunden war, wurde ebenso die Asche des geklärten Succinit auf diesen chemischen Bestandteil hin untersucht. Die mit circa 5,5 g Substanz angestellte Probe hinterließ gekocht und verbrannt einen weißen, rosa angehauchten Rückstand, welcher in einigen Tropfen sehr verdünnter Salpetersäure mit einer Lösung von Ammoniummolybdänat freilich erst nach einiger Zeit einen deutlichen Niederschlag ergab. Damit wäre also auch das Eindringen des siedenden Öls beim Klären — wie früher in optischer Hinsicht — chemisch nachgewiesen. Dieses Resultat ließ sich bereits beim Verbrennen des klarierten Succinit erwarten, denn beim Beginn des Erhitzens der Stücke trat das aufgenommene Öl schnell auf deren Oberfläche und zersetzte sich hier, lange bevor der Bernstein selbst zu schmelzen begann. —

Daß Bernstein, wenn er nicht langsam oder zusammen mit dem Öle erkaltet, leicht spröde wird, führt bereits VON KIRCHBACH an<sup>1)</sup>. Vor ihm spricht sich jedoch schon BOCK<sup>2)</sup> dahin aus, daß die sogenannten eingeschlossenen Fischschuppen bloße Licht- und Strahlenspiele seien, die in solchen Bernsteinstücken entstanden, welche obenauf in den Töpfen lägen, in denen das Klarieren vorgenommen würde, während J. F. JOHN<sup>3)</sup> freilich noch 1816 einen Körper in Succinit erwähnt, welcher einer Fischschuppe glich. An der obenerwähnten Stelle teilt BOCK zwei Notizen mit, nach deren einer „in einem Bernsteinstück ein holländischer Dukaten ganz deutlich soll zu sehen gewesen seyn, und man doch bey dem Aufschlagen nichts darin angetroffen“. Nach der anderen besaß ein Bürger in Königsberg ein Bernsteinstück, „in welchem ein Holländer eine große goldene Münze zu sehen sich eingebildet und das Stück theuer an sich gehandelt. Als er es aber zerstoßen, habe er nichts darin gefunden“<sup>4)</sup>. Eine ähnliche Anekdote bringt auch HARTMANN<sup>5)</sup>: In Danzig soll ein Mann gelebt haben, welcher ein Stück Bernstein mit einem eingeschlossenen Dukaten besaß; diese Münze trug das Symbol und die Inschrift der vereinigten Niederlande, ein Bündel Pfeile, die Elogie der Eintracht und sogar die Jahreszahl. Als ein anderer Mann dieses Stück für einen Dukaten erwarb und öffnete, fand er statt des erhofften Goldstückes nichts als Staub. Die Erklärung für derartige Täuschungen ist leicht zu finden, wenn man sieht, wie groß manche dieser Sonnenflinten werden.

1) KIRCHBACH, J. H. v.: Chemie und Mineralogie der Gewerbkunde. Ein Handbuch für Kameralisten, Ökonomen etc. Band III. Zweite Auflage. Leipzig. Otto Wigand. 1841. pag. 309. 310.

2) BOCK, FRIEDRICH SAMUEL: Versuch einer wirtschaftlichen Naturgeschichte von dem Königreich Ost- und Westpreussen. Bd. II. Dessau. Auf Kosten der Verlagskasse und zu finden in der Buchhandlung der Gelehrten. 1783. pag. 205. 206.

3) JOHN, J. F.: Loc. cit. Teil I pag. 221.

4) Vergleiche auch JOHN, J. F.: Loc. cit. Teil I pag. 217. 218.

5) HARTMANN, M. PHILIPP JACOB: Succini prussici physica et civilis historia. Cum demonstratione ex autopsia et intimiori rerum experientia deducta. Francofurti. Martin Hallervord. 1677. pag. 96.

Auch THOMAS<sup>1)</sup> hebt hervor, daß bei dem Klären in Öl viele Stücke zerspringen, andere aber „durch die Gewalt der sich entwickelnden Dämpfe schuppenartige Sprünge“ erhalten, die sie zu weiterer Benutzung unbrauchbar machen. Seine Angabe, daß auch die vollkommen klar gewordenen Stücke nur zu geringerer Waare verarbeitet werden können, da ihnen die vorgekommene Klärung anzusehen sei, ist jetzt wohl nicht mehr so streng zu nehmen. Seit der Abfassung dieser Abhandlung hat sich die Klärungsmethode so weit vervollkommen, daß man nicht ohne Weiteres an einem Stücke, welches keine Sprünge besitzt, die Behandlung mit siedendem Öle erkennen kann: ebenso beschränkt sich diese Art der Veredelung jetzt auch nicht nur auf solche Stücke, die auf minderwertige Handelsgegenstände verarbeitet werden sollen.

Ein recht interessantes, geklärtes Stück liegt mir aus dem Provinzial-Museum in Danzig vor. Dasselbe besitzt ungefähr Würfelform und enthält zwei Schuppen in einer Ebene, welche demselben Ausgangspunkte ihre Entstehung zu verdanken scheinen, wobei ihre Peripherien fast concentrisch zu einander verlaufen. Die grössere „Sonnenflinte“ hat einen Durchmesser von 10 mm, ist sehr schwach sichtbar und scheint erst in der Bildung begriffen gewesen zu sein; die kleinere dagegen von halb so grossem Durchmesser ist deutlich und vollständig ausgebildet. Jedenfalls sind hier zwei nach einander entstandene Bildungen zu vermuten, bei denen verschieden stark wirkende Druckkräfte thätig waren.

Bei anhaltendem Kochen gelingt es — besonders aus dem „blauen Bernstein“ des Handels — ein glashelles Produkt zu erzielen; da jedoch viele Bernsteinstücke dadurch zerstört werden, so vermeidet der Arbeiter nach Möglichkeit den Siedepunkt<sup>2)</sup>. Auf diese Weise sind wohl auch die farblosen, teils weißlichen Bernsteinfragmente entstanden, welche sich bei mikroskopischer Betrachtung des Exkoktes in einer sinterartigen Harzmasse eingebacken zeigen. Bereits J. F. CARTHEUSER<sup>3)</sup> erwähnt, wie andere spätere Autoren<sup>4)</sup>, daß das geschliffene und polierte Stück in Leinöl mit sanftem Feuer so lange gesotten werde, bis es unter Verlust seiner gelben Farbe hell und klar ge-

1) THOMAS, KARL: Der Bernstein in naturwissenschaftlicher, industrieller und volkswirtschaftlicher Beziehung. Erster Abschnitt. Der Bernstein, seine Lager und ihre Geschichte. Archiv für Landeskunde der Preussischen Monarchie. Bd. I. Berlin 1856. pag. 285.

2) ROY, C. W. VAN: Ansichten über Entstehung und Vorkommen des Bernsteins, sowie praktische Mitteilungen über den Wert und die Behandlung desselben als Handelswaare. Gedruckt bei C. W. SABJETZKI. Danzig 1840. pag. 39.

3) CARTHEUSER, JOHANN FRIEDRICH: Specimen amoenitatum naturae et artis oder kurtze Probe von der versprochenen gründlichen, curieusen und nützlichen, sowohl Historisch- als Physikalischen etc. Abhandlung aller Merkwürdigkeiten der Natur und Kunst. Von der Natur, verschiedenen Arten, Generation und Nutzen des Birnsteins. Lect. II. Halle. Z. f. b. JOHANN ANDREAS BAUERN. 1733. pag. 81.

4) AYCKE, J. CHR.: Loc. cit. pag. 83. — STAMM, E.: Der Bernstein. Gaea. Natur und Leben. Köln und Leipzig. 1879. EDUARD HEINRICH MAYER. Bd. XV. pag. 413.

worden sei, „damit auf diese Weise der Birnstein sein überflüssiges Öl, so die Durchsichtigkeit verhindere, verlöhre, und eine Glaß ähnliche Gestalt bekäme“. Aus diesem Kunstprodukte sind dann verschiedene optische Apparate, wie Vergrößerungsgläser, Brillen, Prismen, Leuchter und Brennspiegel hergestellt worden, weil es besonders geeignet sein soll, Lichtstrahlen zu concentrieren und zu reflektieren. Hervorgehoben wird, daß die Brennspiegel aus solchem Stein viel schneller eine Entzündung von Pulver herbeigeführt haben, als die gläsernen.

Sie wurden zuerst im Jahre 1691 vom Bernstein-Arbeiter CHRISTIAN PORSCHIN in Königsberg (auf der Lastadie wohnhaft) erfunden und schließlich bis zur Grösse eines Species-Thalers von ihm hergestellt. Später soll derselbe auch Brillen und „andere künstliche Dinge mehr“ angefertigt haben. Interessant ist, daß im Jahre 1835 plötzlich wieder eine diesbezügliche Notiz auftaucht<sup>1)</sup>, und zwar anläßlich einer Nachricht, daß zu jener Zeit in London Brillen aus Bernstein angefertigt würden, welche alle anderen übertreffen haben sollen. Die Möglichkeit einer Verarbeitung des so präparierten Succinit auf dergleichen Dinge läßt sich dadurch erklären, daß derselbe mit Öl sich sozusagen vollsaugt. Dieser Füllung verdankt er jedenfalls seine stark lichtbrechende Kraft, welche für Oliven-, Terpentin- und Cassia-Öl, wie bereits bekannt, eine recht bedeutende ist.

Nach der mir vorliegenden Literatur läßt sich die Entwicklung des Klärens von Succinit im Ölbad etwa folgendermaßen darstellen. FRANCISCUS RUEUS<sup>2)</sup> giebt im Jahre 1565 die bereits von PLINIUS erwähnte Methode, nach welcher der rohe Bernstein im Fette eines Spanferkels gekocht und dadurch glänzend gemacht werde, fast mit denselben Worten wie dieser Schriftsteller und jedenfalls in Anlehnung an ihn wieder. Doch bereits ANDREAS AURIFABER<sup>3)</sup> (1572) und JOH. WIGAND<sup>4)</sup> (1590) heben hervor, daß der unscheinbare Bernstein nicht in Schweinefett, sondern in einer anderen Flüssigkeit geklärt werde. Alsdann scheint diese Kunst längere Zeit verloren gegangen zu sein, bis CHRISTIAN PORSCHIN (1691) sie wieder auffand und auf eine möglichst hohe Stufe brachte. Dagegen verlegt SENDEL<sup>5)</sup> dieses Wiederauffinden auf kaum

1) MOELLER: Brillen aus Bernstein. Preuss. Prov.-Blätter. Königsberg. Hartungs Hofbuchdruckerei. In Kommission bei der Buchhandlung der Gebrüder BORNTREAGER. XIII. 1835. pag. 111.

2) RUEUS, FR.: De gemmis aliquot, his praesertim, quarum divus Joannes apostolus in sua Apocalypsi meminit: De aliis quoque, quarum usus hodie apud omnes percrebruit, libri duo: Theologis non minus utiles quam philosophis etc. Tiguri. 1565. pag. 69.

3) AURIFABER, ANDREAS: Succini historia: Ein kurtzer, gründlicher bericht, woher der Agtstein oder Börnstein ursprünglich komme, das er kein Baumhartz sey, sonder ein Geschlecht des Bergwachs, und wie man jnen manigfaltiglich in artzneien möge gebrauchen. Gedruckt zu Königsperg bey JOHANN DAUBMANN. 1572.

4) WIGAND, JOH.: Vera historia de succino borussico. De alce borussica etc. Jenae. Typis THOMAE STEINMANNI. 1590. pag. 32.

5) SENDEL, NATHANAEL: Electrologia per varia tentamina historia ac physica continuandae missus primus de perfectione succinorum operibus naturae et artis promota testimoniisque rationis et experientiae demonstrata. Elbing. 1725. Sect. II. § VII. pag. 36, 37.

ein halbes Jahrhundert hinter sich zurück, d. h. frühestens in das Jahr 1675. Wie er angiebt, sollen auch die meisten Künstler seiner Zeit Danzig als Ort dieser neuerwachten Methode genannt haben; dieselbe gelangte von hier nach Elbing und von dort weiter. Bei ihrer vielfachen Verwendung kam man alsdann zu der Einsicht, daß Rüböl sich am besten zum Klären eigne. — Später als PORSCHIN wird auch gelegentlich GOTTLIEB SAMUELSON in Breslau bei Erwähnung der aus Bernstein gefertigten Brillen, Gläser, Lupen etc. genannt, doch spricht sich JOHN<sup>1)</sup> (1816) nicht gerade anerkennend über dessen Künste aus. Nach dem Jahre 1835 scheint diese Klärung nur noch bei der Herstellung von Braunschweiger Korallen und Schmuckgegenständen<sup>2)</sup> Verwendung zu finden, jedenfalls teilte mir Herr CARL ZEISS in Jena auf meine Anfrage freundlichst mit, daß ihm von einer Fabrikation irgend welcher optischer Instrumente aus Bernstein zur Zeit nichts bekannt sei.

\*            \*            \*

Die erhaltenen Resultate sind kurz folgende. Das zum „Kläreren“ verwendete rohe Rüböl enthält Phosphorsäure, welche sich bei der chemischen Untersuchung der abgelagerten, salzhaltigen, extrahierten Harzbestandteile bemerkbar machen muss, weil es unmöglich ist, alles anhaftende Öl zu entfernen; außerdem dürften die zuerst gelösten, dann niedergeschlagenen Harze Spuren davon eingeschlossen haben. Daß sich in der That durch das siedende Öl die Salze des Succinit, jedenfalls in organischen Verbindungen, loslösen, läßt sich auch mit Hülfe der chemischen Wage nachweisen; ferner ergiebt sich, daß der beim Sieden des Succinit in Öl zu Boden sinkende Niederschlag nicht allein auf etwaige sich ausscheidende, eiweißartige Substanzen zurückzuführen ist. Ebenso läßt sich die gerühmte starke Lichtbrechung der durch anhaltendes Sieden in Öl klarierten Bernsteinstücke (Bernsteinbrillen etc.) auf das chemisch nachweisbare Eindringen des Klärungsmittels zurückführen.

## V. Klären des Succinit auf trockenem Wege.

Bei dem Vergleich der Sprünge des durch Einwirkung von Hitze veränderten und des durch siedendes Öl geklärten Succinit<sup>3)</sup> zeigte sich eine so große Menge übereinstimmender Punkte, daß eine Gleichartigkeit der in beiden Fällen vorliegenden Bedingungen und der wirkenden Kräfte anzunehmen war. Dadurch erhielt ich Veranlassung, Angaben in der Literatur zu sammeln, welche hierüber näheres mitteilen; zugleich fand sich auch die Notiz, daß in früherer Zeit sogar eine Methode der Klärung durch bloßes Erwärmen des Succinit angewendet worden ist.

1) JOHN, J. F.: Loc. cit. Teil I. pag. 353. Anm.

2) CONWENTZ, H.: On English Amber and Amber generally. — Natural Science, a monthly review of scientific progress. Vol. IX. No. 54. August 1896. pag. 104.

3) DAHMS, P.: Untersuchungen über Bernstein. I. pag. 105.

AYCKE<sup>1)</sup> erklärt die undurchsichtig weiße Färbung des Succinit durch eine möglichst innige Beimischung saurer Feuchtigkeit; diese zeigt sich nach dem Autor auch bei gelinder Erwärmung eines Bernsteinstückes im Glaskolben. Bei vorsichtiger Anwendung der Wärme kann nun seiner Angabe nach dieselbe ausgetrieben und dadurch eine grössere oder geringere Klarheit herbeigeführt werden. Von einer eigentlichen Klärungsmethode sprechen SENDEL<sup>2)</sup>, BOCK<sup>3)</sup>, JOHN<sup>4)</sup>, GRAFFENAUER<sup>5)</sup> und v. KIRCHBACH<sup>6)</sup>. Die Einleitung des Processes ist nach allen Angaben im wesentlichen dieselbe. Das zu klärende Stück wird in Papier gewickelt und in Asche oder Sand ungefähr 36 bis 48 Stunden der Einwirkung einer gewissen Hitze ausgesetzt.

JOHN giebt die erforderliche Wärme auf  $100^{\circ} \text{ R} = 125^{\circ} \text{ C}$  an. SENDEL allein berichtet jedoch über diese ältere Klärungsmethode ausführlicher: Ein „Grapen“ wird mit Sand gefüllt und der Bernstein in ihm verteilt; dabei verfährt man so, daß man letzteren in Papier einschlägt und möglichst von den Seiten und dem Boden entfernt in den Sand einbettet. Dann wird langsam angewärmt und die Erwärmungszeit auf 40 Stunden bemessen. Um die rechte Zeit zur Beendigung des Prozesses zu ersehen, befestigen die Arbeiter einige geeignete Stücke an Fäden und nehmen dieselben von Zeit zu Zeit heraus, um sie gleich darauf wieder in den Sand zu legen. Je nachdem diese Stücke klar oder noch trübe sind, weiß man, ob der Prozeß schon beendet ist oder nicht. Schließlich wird das Feuer langsam entfernt, mit dem Herausnehmen des Steins jedoch erst dann begonnen, wenn vollständige Abkühlung eingetreten ist, da anderen Falls, bei plötzlicher Abkühlung, verunzierende und entwertende Risse entstehen würden.

Bei den von mir hierüber angestellten Versuchen ergaben sich folgende Resultate. Ein zwanzig Tage hindurch ununterbrochen auf ungefähr  $50^{\circ} \text{ C}$  gehaltenes Bastardstück begann unter oberflächlicher Bräunung sich zu klären und zwar an den gleichmäßig getrübten Stellen unter Bildung von Schlieren und Wolken. Bei diesem Versuche war das Stück in ein 5 cm langes, fest verschlossenes Röhrchen gelegt, welches in einem Becherglase mit erwärmtem Wasser stand. Wenn die Temperatur von  $100^{\circ}$  überschritten wurde, zeigte sich ein ungemein schuellerer Verlauf der Reaktion. In drei verschiedenen und verschlossenen Gläschen wurden fohmige Stückchen auf einer constanten Temperatur von  $108,4^{\circ} \text{ C}$  (siedende, gesättigte Lösung von NaCl) erhalten; bereits nach  $6\frac{1}{4}$  Stunden begann eine freilich nur zarte Klärung unter schwacher Bräunung der Oberfläche. Ebenso weit war der Vorgang

1) AYCKE, J. CHR.: Loc. cit. pag. 73, 74.

2) SENDEL, NATHANAEL: Loc. cit. Sect. II. § VIII. pag. 37, 38.

3) BOCK, F. S.: Loc. cit. pag. 303, 304.

4) JOHN, J. F.: Loc. cit. Teil I. pag. 338.

5) GRAFFENAUER, J. P.: Histoire naturelle, chimique et technique du succin ou ambre jaune. Paris. 1821. pag. 84—86.

6) KIRCHBACH, J. H. v.: Loc. cit. pag. 309.

bereits in  $2\frac{1}{3}$  Stunden gediehen, wenn unter Anwendung der siedenden, gesättigten Lösung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  eine constante Temperatur von  $114,2^\circ \text{C}$  verwendet wurde. Auch bei weiterer Steigerung der Temperatur nahm die Schnelligkeit der Klärung zu, bis die beginnende stellenweise Verkohlung ein weiteres Steigern unmöglich machte. — Zwei Stückchen Succinit, welche an einigen Stellen zart blaue Farbentöne aufwiesen, wurden im Sandbade auf  $100^\circ \text{C}$  erwärmt; nach erfolgter Abkühlung zeigte sich, daß bei dem einen diese Färbung vollständig geschwunden, bei dem anderen jedoch in eine grünliche dadurch übergegangen war, daß die kleinen, die Trübung erzeugenden Bläschen sich gleichsam von der Oberfläche fort ins Innere, gegen die abblendenden, organischen Reste, zurückgezogen hatten, wie sich ähnliches vielfach auch bei den Flohmringen der Braunschweiger Korallen beobachten läßt<sup>1)</sup>.

Nachdem die Richtigkeit und leichte Ausführbarkeit solcher Klärungen sichergestellt war, wurde eine größere Zahl von Bernsteinstücken ausgewählt, um an diesen genau den Verlauf dieses Vorganges und eine eventuelle Abänderung von Gewicht, Eigenschwere und Volumen zu beobachten. Die betreffenden Stücke wurden sämtlich im Sandbade geklärt, einmal, weil sie größer gewählt werden konnten, und andererseits, weil das lästige Zusetzen von siedendem Wasser zu einer gesättigten, Salzlösung fortfiel.

Bei dem Ermitteln des spezifischen Gewichtes zeigte sich dabei der interessante Fall, daß eins der Stücke, ein kaum glänzender, knochenfarbiger Bernstein (No. 9) nur ein Eigengewicht von 0,991 besaß und demgemäß auf dem Wasser schwamm. Bereits AYCKE<sup>2)</sup> erwähnt, daß nur der durchweg feste und glänzende, undurchsichtige Stein schwerer als Wasser sei; der andere sei leichter und scheinbar in Verwitterung begriffen. Auch HELM<sup>3)</sup> bringt einige Stückchen zur Kenntnis, deren spezifisches Gewicht unter 1 liegt, und an anderer Stelle, daß eine derartige Eigenschwere sich besonders bei kreideweißem Bernstein zeigen könne<sup>4)</sup>.

JOHN<sup>5)</sup> will bei einigen weißen Varietäten das spezifische Gewicht sogar gleich 0,95 gefunden haben.

In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt und zwar derart, daß in jeder der drei gewählten Gruppen eine Anordnung nach dem spezifischen Gewicht stattgefunden hat; in der zweiten Gruppe sind flohmiger Stein und Bastard nicht weiter auseinander gehalten worden.

1) DAHMS, P.: Loc. cit. II. pag. 110.

2) AYCKE, J. CHR.: Loc. cit. pag. 72, 73.

3) HELM, OTTO: Notizen über die chem. und phys. Beschaffenheit d. Bernsteins. S.-A. pag. 5.

4) HELM, OTTO: Mitteilungen über Bernstein. XV. Über den Succinit und die ihm verwandten fossilen Harze. Schrift. der Naturf. Ges. zu Danzig. N. F. Bd. VII. Heft 4. 1891. pag. 191.

5) JOHN, J. F.: Loc. cit. Teil I. pag. 212.

| Nummer des Stückes.                 | 1             | 2      | 3                             | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      | 9        | 10     |
|-------------------------------------|---------------|--------|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|--------|
| Beschaffenheit des Succinit.        | Klarer Stein. |        | Flohmgiger Stein und Bastard. |        |        |        |        |        | Knochen. |        |
| Dauer der Erwärmung . . . .         | 6 Std.        | 5 Std. | 5 Std.                        | 6 Std. | 5 Std. | 5 Std. | 5 Std. | 5 Std. | 5 Std.   | 5 Std. |
| Angew. Temperatur in Celsius-Graden | 161           | 142    | 134                           | 161    | 134    | 142    | 163    | 163    | 142      | 142    |
| Subst. vor d. Erwärmen in Grammen   | 5,393         | 2,398  | 7,928                         | 4,765  | 8,293  | 2,258  | 3,014  | 1,640  | 3,098    | 3,593  |
| Subst. nach d. Erwärmen in Grammen  | 5,348         | 2,357  | 7,728                         | 4,678  | 8,103  | 2,197  | 2,945  | 1,597  | 2,937    | 3,297  |
| Gewichtsabnahme in Procenten . . .  | 0,926         | 1,710  | 2,523                         | 1,826  | 2,291  | 2,702  | 2,289  | 2,622  | 5,197    | 8,238  |
| Spez. Gew. vor dem Erwärmen . . .   | 1,061         | 1,064  | 1,063                         | 1,069  | 1,072  | 1,074  | 1,078  | 1,083  | 0,991    | 1,048  |
| Spez. Gew. nach dem Erwärmen . . .  | 1,008         | 1,021  | 1,043                         | 1,051  | 1,054  | 1,060  | 1,068  | 1,057  | 0,988    | 1,023  |
| Abnahme des spez. Gew. in Procenten | 4,995         | 4,041  | 1,882                         | 1,684  | 1,681  | 1,304  | 0,928  | 2,401  | 0,803    | 2,293  |
| Volumen vor dem Erwärmen . . .      | 5,088         | 2,253  | 7,460                         | 4,457  | 7,740  | 2,103  | 2,797  | 1,515  | 3,125    | 3,430  |
| Volumen nach dem Erwärmen . . .     | 5,305         | 2,308  | 7,410                         | 4,450  | 7,690  | 2,072  | 2,758  | 1,511  | 2,972    | 3,224  |
| Änderung des Vol. in Procenten . .  | +4,265        | +2,441 | -0,670                        | -0,157 | -0,646 | -1,474 | -1,391 | -0,264 | -4,896   | -6,006 |

Die Zusammenstellung zeigt, dass in allen Fällen, besonders aber bei dem klaren Succinit, das spezifische Gewicht eine Verminderung erfährt. Es ist das um so auffälliger, als unbedingt zu erwarten war, daß bei dem Schwinden der Hohlräume eine Zunahme erfolgen müßte. Ferner ergibt sich bei allen Stücken eine Gewichtsabnahme, die freilich bei den knochenfarbigen besonders bedeutend ist, während sie bei den klaren Stücken etwas geringer ausfällt. Das Volumen schließlich nimmt mit Ausnahme des klaren Steines in allen Fällen ab und zwar vorzugsweise beim Knochen. Die Ausnahmestellung des klaren und zwar schlaubigen Succinit findet ihre Deutung darin, daß sich hier beim Erhitzen runde bis ellipsoidische Hohlräume im Inneren des Minerals bilden, während sich die Bläschen bei allen anderen Bernsteinproben schließen; diese Bildung von Hohlräumen erklärt gleichzeitig die besonders hohe Abnahme des spezifischen Gewichtes bei den Nummern 1 und 2.

Die Bernsteinstücke sind alle mit einer, je nach der angewendeten

Temperatur mehr oder minder stark hervortretenden Oxydationsschicht umgeben, welche bei nicht zu langem Erwärmen jedoch kaum ins Innere eindringt. Eine ähnliche, aber viel zartere Färbung, wie sie sich bei längerem Liegen von Bernstein-Stücken in siedendem Öle zum Zweck der Klärung bildet, ist jedoch darauf zurückzuführen, daß der den Farbstoff darstellende Harzbestandteil langsam aus dem Inneren nach aussen hin geschafft wird und sich dabei in den randlichen Partien anhäuft. Auch bei diesen Versuchen verhält sich der Bernsteinknochen, wie beim Klären in Öl, den angewendeten Mitteln gegenüber passiv: er wird nicht klar, sondern tauscht seine zart weiße Farbe gegen eine mehr graue ein.

Werden die Stücke schnell abgekühlt, so entstehen in ihrem Inneren zarte Fischschuppen-artige Sprünge, die mit den beim Klären durch Öl erwähnten genau übereinstimmen. Eine langsame Einschränkung der Wärmequelle und ein späteres Schützen des Sandbades und der warmen Stücke vor Zugluft führt auch hier am besten dahin, die Bildung dieser eigentümlichen Sprünge zu vermeiden. Eigenartig ist es, daß bei den klaren Stücken nach den randlichen Partien hin die Schuppen nach und nach in ellipsoidische und nahe an dem Rande sogar in fast kugelförmige Bläschen übergehen. Dieses giebt der Vermutung Raum, daß die Bildung dieser Schuppen und Bläschen, deren Durchmesser sogar 0,5 bis 1,5 mm erreichen kann, in direktem Zusammenhange mit den im Steine vorhandenen Druckkräften steht. Winzig kleine Bläschen, wie sie vereinzelt noch im Klar anzutreffen sind, waren jedenfalls mit erwärmter Luft und den Zersetzungsgasen des stark erwärmten und etwas erweichten Steines erfüllt. Während im Innern der Stücke der einer Ausdehnung entgegenstehende Druck auf allen Seiten annähernd gleich ist, gelingt ein Ausgleich der wechselseitigen Spannung nur in der Art, daß derselbe in der Richtung des geringsten Widerstandes, z. B. in der Richtung ehemaliger Schlaubenflächen etc. vor sich geht; es werden hier also die meist in einer Ebene liegenden, Fischschuppen-artigen Sprünge entstehen. Nach den randlichen Partien hin nimmt die Schnelligkeit der Erwärmung bei den Stücken zu, deshalb sind die vorher erwähnten Gebilde hier auch besonders reichlich vorhanden. Abgesehen davon, daß an diesen Stellen eine etwas größere Erwärmung als im Inneren und eine größere Gefahr einer plötzlichen Abkühlung vorhanden sein wird, liegen ganz andere Verhältnisse in Bezug auf die Kräfte vor, welche den zur Ausdehnung geneigten Gasen entgegenstehen. Während nach Innen hin die grosse Masse des Succinit vorliegt, befindet sich nach Außen hin nur eine dünne Schicht, die außerdem ihre ursprüngliche Festigkeit vermindert hat. Es ist deshalb für die Spannkraft der expandierenden Gase nicht mehr nötig, Ebenen geringsten Widerstandes aufzusuchen: sie drängen die zähe Harzmasse so weit als nötig nach außen hin zurück. Mehr nach innen zu enthalten die randlichen Partien deshalb Hohlräume von der Form platter Ellipsoide, diese werden jedoch mit Annäherung an die Oberfläche mehr und mehr rundlich, bis sie in unmittelbarer Nähe der Oberfläche

fast sphärische Form annehmen. Bei dieser gewaltsamen Ausdehnung wird natürlich die äusserste Harzmasse dort, wo Bläschen liegen, mehr oder minder hoch emporgetrieben; die vor dem Proceß gleichmäßig spiegelnden Flächen derartiger Stücke weisen nachher kleine Höcker und Kuppen auf, unter denen dann stets ein Bläschen liegt.

Interessant ist es ferner, daß derartige Bläschen bei allen anderen geklärten Bernstein-Proben nicht beobachtet werden können; es beruht das vielleicht darauf, daß bei der größeren Menge der Bläschen und bei dem hier jedenfalls stattfindenden Fließen schmelzender Harzbestandteile der Gasdruck im Inneren nicht allzu hoch wird und außerdem eine so schnelle Erwärmung von außen nach innen hin wegen der schlechten Wärmeleitung nicht stattfinden kann.

Alkohol vermag einen nicht unbeträchtlichen Teil des Succinit zu lösen, wobei ungefähr  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{2}{3}$  der Substanz ungelöst zurückbleiben; dieser Rest mag des Weiteren mit BERZELIUS als Succinin bezeichnet werden. HELM<sup>1)</sup> fand, daß von gewöhnlichem, klarem, hell- bis goldgelbem Bernstein in Alkohol circa 20 bis 25%, in Äther 18—23% löslich sind. Werden diese Lösungsmittel verdunstet, so bleibt ein sprödes, hellgelbes, eigentümlich nach Bernstein riechendes Harz zurück. Nach Ermittlung der Löslichkeitsverhältnisse ergeben sich folgende Bestandteile des Succinit:

- a) ein in Alkohol lösliches Harz, das unter 100° C erweicht und bei 105° C schmilzt,
- b) ein in Äther, aber nicht in Alkohol lösliches Harz, welches bei 142° C erweicht und bei 146° C schmilzt,
- c) ein in Alkohol und Äther unlösliches, jedoch in alkoholischer Kalilauge lösliches Harz; Schmelzpunkt bei 175° C,
- d) Succinin 44—60%,
- e) Bernsteinsäure 3,2 — 8,2 %.

Derjenige Teil des Bernsteins, welcher sich durch Lösungsmittel ausziehen läßt, dürfte „das ursprüngliche Harz oder vielmehr den ursprünglichen Balsam“ vorstellen, das Succinin dagegen den veränderten Teil<sup>2)</sup>. AWENG<sup>3)</sup> kommt zu dem Resultate, daß die alkoholische Harzlösung, jedenfalls als Überrest des einstmaligen ätherischen Öles der Bernsteinfichte, in geringer Menge einen Borneolester der Succinoabietinsäure (circa 2%) enthält. Aus seinen Versuchen geht ferner hervor, dass aus dem alkoholischen Succinitanteil sich

1) HELM, OTTO: Notizen über die chem. und phys. Beschaffenheit des Bernsteins. S.-A. pag. 8, 9, 12, 13.

2) HELM, OTTO: Mitteilungen über Bernstein. X. Über blaugefärbten und fluorescirenden Bernstein. Schriften der Naturf. Ges. zu Danzig. N. F. Bd. VI. Heft 1. 1884. pag. 134.

3) AWENG, E.: Über den Succinit. No. 11 der „Untersuchungen über die Sekrete“ mitgeteilt von A. TSCHIRCH. Arbeiten aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Bern. Archiv d. Pharmacie. Band 232. Heft 9. Berlin. Selbstverlag des deutschen Apotheker-Vereins. 1894. pag. 666, 667, 679.

freilich Borneol aber keine Bernsteinsäure, aus dem Succinin kein Borneol, dagegen viel (gebundene) Bernsteinsäure abspalten lasse. Daneben tritt noch ein Harz auf, „welches unter der Einwirkung alkoholischer Kalilauge eine Kaliverbindung und, wie es scheint, ein kalihaltiges, unlösliches Zersetzungsprodukt liefert“.

Wenn in der That unveränderte Reste des ursprünglichen und unveränderten Harzes noch vorhanden sind, würde sich das Klären des Bernsteins durch bloßes Erwärmen sehr gut erklären lassen. Die geringe Menge derselben von nur 2% scheint mir jedoch einem Versuch, hier eine Deutung des Vorganges zu suchen, entgegenzustehen. Während der Rest des ursprünglichen Harzes wie in dem frischen Sekret der Bernsteinfichte eventuell auch bei gewöhnlicher Temperatur zu langsamem Fließen geneigt sein wird, findet bei den übrigen in Äther und Alkohol resp. alkoholischer Kalilauge löslichen Stoffen ein Flüssigwerden erst bei höherer Temperatur statt, während Succinin schließlich erst bei 290 bis 300° C schmilzt und sich zersetzt.

Aus dem eben Besprochenen läßt sich der Vorgang in allgemeinen Zügen folgendermaßen wiedergeben. Bis zu einer Temperatur unter 100° C geht die Klärung des Succinit nur äußerst langsam vor sich, was zum Teil darauf zurückzuführen ist, daß Reste des ursprünglichen Harzes nur in geringen Mengen vorhanden sind. Erst bei circa 100° C beginnt die Klärung schneller vor sich zu gehen: gewisse Harzbestandteile fangen an weich zu werden und zu fließen, vielleicht bereits unter der durch die Versuche ermittelten Temperatur, da auf die sich entwickelnden Zersetzungsgase durch die Substanz des Fossils ein gewisser Druck ausgeübt wird. Bei circa 142° und später bei 175° C gehen weitere Harzsubstanzen, die mit den bei 105° schmelzenden zusammen ungefähr  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{5}$  des Bernsteins ausmachen, in ein langsames Fließen über. Die Harzbestandteile füllen teils die Bläschen aus, teils bieten sie denselben Gelegenheit, wie bei frischen Harzergüssen an die Oberfläche des Succinit und von hier in's Freie zu treten. Diese letzte Erklärungsweise ist leicht verständlich, wenn man sich die Masse des unempfindlichen Succinit gleichsam von der je nach der angewendeten Temperatur mehr oder minder flüssigen Masse der erweichten Harzbestandteile durchtränkt vorstellt.

Daß Bernstein mit Steigerung der Temperatur eine gewisse Zähflüssigkeit annimmt, zeigt sich auch aus seiner Eigentümlichkeit, nach Zuführung einer bestimmten Wärmemenge sich biegen und pressen zu lassen. Diese Temperatur liegt nach HELM<sup>1)</sup> etwa bei 160 bis 200° C, nach KLEBS<sup>2)</sup> unter Luftabschluss sogar schon bei 140 bis 160° C.

Die Klärung des Succinit durch Erwärmung ist demnach ein Vorgang, welcher derjenigen durch Einwirken der Sonne auf das hervorquellende Harz

1) HELM, OTTO: Über den im Handel vorkommenden Bernstein. *Danziger Zeitung*. Beilage zu No. 20 170. 11. Juni 1893.

2) KLEBS, RICHARD: Aufstellung und Katalog des Bernstein-Museums von STANTZEN & BECKER. Königsberg i. Pr., HARTUNG'sche Buchdruckerei 1889. pag. 45.

analog verläuft. Es wird eine gewisse Verflüchtigung des Fossils erreicht, welche dazu ausreicht, ein Fließen der leichter schmelzbaren Bestandteile und damit ein Schließen der Bläschen zu erzielen. Eigenartig ist es dagegen, daß auch bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur eine Klärung vor sich geht; so hat eine solche nach Erhärten und Fossilisation des ursprünglichen Harzes größtenteils stattgefunden; man kann sogar beobachten, daß dieser Vorgang sich auch heute noch abspielt, und mit Hilfe des Mikroskopes an Übergangsstellen die zusammengefallenen Bläschen nachweisen. Viele Bernsteinarbeiten aus der Steinzeit haben sich während der Zeit ihrer Lagerung (circa 3000 Jahre) mit einem Mantel aus klarem oder schwach fohligem Succinit überkleidet, während der Kern noch seine ursprüngliche Beschaffenheit besitzt und Bastard geblieben ist. Verhältnismäßig schneller geht dieses Schließen der Bläschen bei Anwendung von Wärme vor sich, wie z. B. bei dem kumstfarbigen Bernstein (satter Bastard) der Cigarrenspitzen, sodaß derselbe im Laufe der Zeit mit dem Gebrauch immer klarer wird<sup>1)</sup>; eine ähnliche Klärung zeigt sich beim Liegen solcher Stücke in der Sonne<sup>2)</sup>.

Zur Erklärung dieser eigenartigen Erscheinungen mögen ausser der geringen Menge ursprünglicher, unveränderter Harzsubstanz die Ergebnisse der Versuche von W. SPRING<sup>3)</sup> herangezogen werden. Aus denselben ergibt sich, daß ein fester Körper schon unterhalb seines Schmelzpunktes teilweise geschmolzen ist; es gelang, Teile eines Metalles oder verschiedener Metalle ohne Druck und bei einer Temperatur, die viel niedriger liegt als ihr Schmelzpunkt, zusammenzuschweißen. Aus verschiedenen Metallen wurden kleine Cylinder hergestellt, in einem Bügel mittels Schrauben gegen einander gedrückt und in einem Thermostaten je nach der Art des verwendeten Materials längere Zeit (3—12 Std.) auf einer Temperatur von 180°—418° C erhalten. Die zusammengeschweißten Metalle bildeten am Ende des Versuches ein einziges Stück, das weder durch Drehen noch durch Schieben in seine beiden Theile getrennt werden konnte; dabei war jede Spur einer früheren Berührungsstelle verschwunden. Auch die edlen Metalle ließen sich, auf 400° C erhitzt, zusammenschweißen, d. h. bei einer Temperatur, welche mehr als 1000° C unter ihrem Schmelzpunkte liegt. Ein Kupfercylinder, auf dessen Grundfläche eine 1 mm tiefe Spirale eingraviert war, wurde auf eine Glimmerplatte gestellt und 8 Stunden lang auf 400° C — der Schmelzpunkt für Kupfer liegt bei 1054° C. — erwärmt; sowohl mit bloßem Auge wie mit Hilfe des Mikroskopes ließ sich die Spirale nicht mehr wahrnehmen, sie war

1) KLEBS, RICHARD: Über die Farbe und Imitation des Bernsteins. Schriften der Phys.-Oekonom. Ges. zu Königsberg i. Pr., XXVIII. 1887, pag. 20.

2) SENDEL, NATHANIEL: Loc. cit. Sect. I, § XXVII, pag. 21.

3) SPRING, W.: Sur l'apparition, dans l'état solide, de certaines propriétés caractéristiques de l'état liquide ou gazeux des métaux. Bulletins de l'Académie Royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-arts de Belgique. Bruxelles. 1894. S. 3, T. XXVIII. pag. 23 ff.

völlig verwischt, als wäre das Metall bis zum Fließen erweicht worden. „Bei der gewählten Temperatur besitzt der Kupfercylinder eine große Zahl von Molekeln, deren Bewegungen so große Geschwindigkeit besitzen, wie im flüssigen Zustande, und die Wirkung dieser momentan flüssigen Molekeln ist, daß mit der Zeit die Unebenheiten ausgeglichen werden, die getrennten Stücke zusammenschweißen.“ Diese Erklärung wird durch die Hypothese viel durchsichtiger: daß alle Körper wärmere und kältere Molekeln enthalten, während uns das Thermometer nur den mittleren Wert der vorhandenen Temperaturen anzeigt.

Bei der Verallgemeinerung der Thatsachen, wie sie sich aus den Versuchen ergeben, folgert SPRING, daß die unvollkommen krystallinischen und amorphen Körper sich wie solche verhalten, die vor dem Schmelzen weich werden<sup>1)</sup>. Es ergibt sich daraus ohne Weiterungen, wie es möglich ist, daß auch der Succinit sich bei einer Temperatur klären kann, welche verhältnismäßig tief unter derjenigen der Schmelzpunkte seiner Harzbestandteile liegt. Auch bei den Cylindern, die zusammengeschweißt werden sollen, treffen nicht die entsprechenden Moleküle der beiden Flächen direkt auf einander; auch hier müssen durch Verbrauch von Wärme erst die vorhandenen Erhebungen und Vertiefungen ausgeglichen werden.

Interessant ist es, daß Bernstein bei der Verwitterung vielfach Neigung dazu zeigt, sich zu klären; so bildet z. B. der schaumige Stein auf seiner Oberfläche eine dünne Schicht von sprödem, klarem Stein. — Ferner zeigt Succinit beim Erwärmen ein Verhalten, das demjenigen bei der Verwitterung in vielen Punkten analog ist. In beiden Fällen wird das Fossil oberflächlich zersetzt, Bestandteile der äußeren Harzmasse schwinden, es tritt eine Bräunung ein, welche bei weiterer Verwitterung in eine rissige Kruste übergeht. C. W. von ROY<sup>2)</sup> hat die Verwitterungserscheinungen, wie sie sich bei den Bernsteinkorallen in alten Grabmälern finden, an Succinit-Stücken im Sandbade wiederholen können. Ausserdem hob er bereits hervor, daß die Korallen völlig porös werden, so daß sie sich selbst zwischen den Fingern leicht zerreiben lassen.

Die Verwitterungserscheinungen gleichen auch in dieser Hinsicht denen der Klärung auf trockenem Wege; wie bereits die Abnahme des spezifischen Gewichtes zeigt, tritt in letzterem Falle eine Lockerung des Bernsteins ein.

1) SPRING, W.: Loc. cit. pag. 45: „ . . . les corps amorphes, et même nombre de substances incomplètement cristallisées ou admettant des états allotropiques différents, se comportent comme les corps qui se ramollissent avant de fondre . . . . Quand la température s'élève et que les premiers vestiges de fluidité peuvent se transmettre par quelques molécules, une pression énergique accompagnée d'un pétrissage ou malaxage, produit leur soudure ou leur moulage (enboutissage). Enfin, quand la proportion de molécules correspondant à la fluidité est devenu plus grande encore, ces corps se soudent par simple application. Ces degrés se vérifient facilement avec l'ambre, le verre etc., qui ne se sondent sous pression qu'à une température donnée.“

2) ROY, C. W. VAN: Loc. cit. pag. 27

Die zuerst schmelzenden Harzverbindungen fangen bald an sich zu zersetzen und gehen in Gasform fort. Dabei entstehen Sprünge, welche die verschiedenen Kräfte der inneren Spannungen und die Richtung ihrer Wirkung anzeigen. Andererseits zeigt auch guter Bernstein beim Tragen und selbst bei ruhigem Liegen durch Hervortreten von Adern und Streifen oder durch Verziehung von Flächen<sup>1)</sup>, daß im Inneren Spannungen aufgetreten sind, welche sich auszugleichen streben. Ähnliche Erscheinungen werden auch beim Erwärmen des Succinit zum Zwecke der Klärung wahrgenommen.

Bei der Verwitterung wie bei dieser Klärung zeigt der schwach dunkel gefärbte, klare Stein bei schräger Beleuchtung zahlreiche, scharfe Risse, welche je nach dem Gräde der Verwitterung mehr oder minder tief in das Innere des Fossils eindringen. Auch diese Erscheinung deutet wieder darauf hin, daß ein Substanzverlust in beiden Fällen eingetreten ist. Daß bei der Verwitterung im Inneren des Bernsteins kaum irgend welche Risse entstehen, ist auf die äußerst langsam vor sich gehende Oxydation zurückzuführen; daß ferner die Sprünge, wo sie auftreten, nie die Form von Fischschuppen besitzen, erklärt sich dadurch, daß ihre Bildung nicht in der Wärme vor sich ging, wo schnell sich entwickelnde Gase plötzlich die erweichte, umgebende Bernsteinmasse in gewisser Richtung aus einander zu pressen strebten. Berechnet man aus den von HELM<sup>2)</sup> ausgeführten Analysen die Umänderung der Grundstoffe beim Übergange des klaren Steines in die rote Verwitterungsschicht (unter A), die beim Übergange des klaren Steines in die äußere, braune Verwitterungsschicht (unter B) und diejenige beim Übergange des frischen Knochens in die Kruste (unter C), so erhält man einen allgemeinen Überblick über die Menge des bei der Verwitterung verwendeten Sauerstoffes und über die Art und Weise, wie die einzelnen Atome sich aus dem Verbande der den Bernstein bildenden Verbindungen herauslösen:

|                               |                      |                               |                           |
|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|---------------------------|
| A)                            | Verlust an C: 4,27 % | als 15,66 % CO <sub>2</sub> ; | dazu verbraucht 11,39 % O |
|                               | „ „ H: 0,54 „        | „ 4,85 „ H <sub>2</sub> O; „  | „ 4,31 „ „                |
|                               | „ „ S: 0,06 „        | „ 0,15 „ SO <sub>3</sub> ; „  | „ 0,09 „ „                |
| <hr/>                         |                      |                               |                           |
| Verlust an C, H und S: 4,87 % |                      |                               | Summa: 15,79 %            |

Zunahme: 4,87 „

Gesamter Sauerstoffverbrauch: 20,66 %

|                                |                       |                               |                           |
|--------------------------------|-----------------------|-------------------------------|---------------------------|
| B)                             | Verlust an C: 11,72 % | als 42,95 % CO <sub>2</sub> ; | dazu verbraucht 31,23 % O |
|                                | „ „ H: 1,32 „         | „ 11,85 „ H <sub>2</sub> O; „ | „ 10,53 „ „               |
|                                | „ „ S: 0,16 „         | „ 0,40 „ SO <sub>3</sub> ; „  | „ 0,24 „ „                |
| <hr/>                          |                       |                               |                           |
| Verlust an C, H und S: 13,20 % |                       |                               | Summa: 42,00 %            |

Zunahme: 13,20 „

Gesamter Sauerstoffverbrauch: 55,20 %

<sup>1)</sup> NORMANN, V.: Über das Vorkommen und die Gewinnung des Bernsteins. Sitzungsberichte der naturwissenschaftlichen Gesellschaft Isis in Dresden. Jahrg. 1868. pag. 84.

<sup>2)</sup> HELM, OTTO: Mitteilungen über Bernstein. VI. Über die elementare Zusammensetzung des Ostsee-Bernsteins. Schriften der Naturf. Ges. zu Danzig. N. F. Bd. V. Heft 3. 1882. pag. 9. 10. 11.

|                        |               |        |     |        |                   |                 |                               |        |
|------------------------|---------------|--------|-----|--------|-------------------|-----------------|-------------------------------|--------|
| C)                     | Verlust an C: | 1,45 % | als | 5,32 % | CO <sub>2</sub> ; | dazu verbraucht | 3,87 %                        | O      |
|                        | „             | „      | H:  | 0,44 „ | „                 | 3,95 „          | H <sub>2</sub> O;             | „      |
|                        | „             | „      | S:  | 0,04 „ | „                 | 0,10 „          | SO <sub>3</sub> ;             | „      |
| Verlust an C, H und S: |               |        |     |        |                   |                 | 1,93 %                        |        |
|                        |               |        |     |        |                   |                 | Summa:                        | 7,44 % |
|                        |               |        |     |        |                   |                 | Zunahme:                      | 1,93 „ |
|                        |               |        |     |        |                   |                 | Gesamter Sauerstoffverbrauch: | 9,37 % |

In ähnlicher Weise wird beim Klären in den äußeren Partien sich eine Zersetzung abgespielt haben, welche durch die Bräunung deutlich sichtbar wurde, während Zersetzung und Oxydation im Inneren nur durch eine aus der Abnahme des spezifischen Gewichtes erkennbare Lockerung des Fossils bemerkbar ist.

Diese Auflockerung und die gleichzeitig damit auftretende Sprödigkeit, die den Zusammenhang des Stückes gefährden, machen diese Methode wenig brauchbar. Außerdem hat sie sich um so weniger verwertbar gemacht, als sie eine gewisse Aufmerksamkeit erfordert. Sie kann nur bei kleinen Mengen Anwendung finden, weil bei größeren die erforderliche Erwärmung an den verschiedenen Stellen zu verschiedenen Zeiten eintritt und die Kontrolle erschwert wird, welche bereits dadurch schwierig ist, daß man hier nicht wie beim Öl schon von oben her erkennen kann, wie weit der ganze Prozess gediehen ist. Die Klärung auf trockenem Wege findet deshalb in der Praxis im Großen keine Anwendung, besonders auch aus dem Grunde nicht, weil hierbei die Stücke sehr hart wurden, und häufig nur dadurch „schneidiger“ gemacht werden konnten, daß man sie in einem Ölbade unter Talgzusatz kochte<sup>1)</sup>. Die Verbesserung des Succinit findet jetzt nur mit Hülfe siedenden Öles statt, wobei die Hoffnung genährt wird, diese Methode mehr und mehr zu vervollkommen. Der Wunsch der Bernsteinarbeiter geht darauf hinaus, Mittel und Wege zu finden, die das Auftreten von Sprüngen etc. verhindern, so daß die vielen Vorsichtsmaßregeln, wie man sie zur Zeit anwendet, in Wegfall kommen, und daß man den Bernstein eines Tages mit ebenso geringer Mühe zu klären vermöchte, „wie man jetzt Kartoffeln kocht“.

\*

\*

\*

Vergleicht man die Resultate beider Klärungsmethoden, so zeigt sich, daß dieselben in ihren Vorgängen vielfach übereinstimmen. In beiden Fällen bilden sich Fischschuppen-artige Sprünge, die auf den Ausgleich des Druckes entstehender Gase in der etwas erweichten Masse hinweisen; gemeinsam ist ebenso die Bräunung der Oberfläche. Diese beruht bei dem Kochen auf der peripherischen Anhäufung der ausgelaugten Harze, beim bloßen Erwärmen auf einer oberflächlich vor sich gehenden Oxydation. Während im Ölbade die

1) SENDEL, NATHANAEL: Loc. cit. Sect. II. § X. pag. 40.

Bläschen gefüllt werden, findet bei der Klärung auf trockenem Wege ein Fließen der in Alkohol, Äther und respect. in alkoholischer Kalilauge löslichen Harzbestandteile statt. Wird aber durch das Öl eine Menge Harzbestandteile ausgelaugt, so vergast bei dem bloßen Erwärmen ein Teil dieser Bestandteile: in beiden Fällen nimmt das spezifische Gewicht ab; desgleichen schwinden die blauen, durch Bläschen hervorgebrachten Farbentöne unter Anwendung der beiden Methoden. Die Übereinstimmung der Werte, welche für die Löslichkeit des Succinit einmal in Alkohol und Äther, andererseits in Terpentin- und Leinöl gefunden sind, lassen vermuten, daß dieselben Harzbestandteile bei beiden Klärungsmethoden thätig sind. Ein Schließen der Bläschen beim Kochen ist von mir nicht beobachtet worden, dagegen ist es möglich, daß die herausgelösten Harzbestandteile sich in den kleinen Hohlräumen der peripherischen Partien anhäufen, für kurze Zeit niederschlagen und erst später, wenn das Öl nicht mehr so sehr mit diesen Stoffen übersättigt ist, wieder nach außen hin weiterwandern. Bei dem wasserklaren Stein sind sie so gut wie vollständig ausgelaugt, und nur dem eingedrungenen Öle kommt die Rolle zu, die Totalreflexion zu beseitigen. Schließlich mag noch das übereinstimmende Verhalten des Gedanit dem bloßen Erhitzen und dem Sieden in Öl gegenüber erwähnt werden; in beiden Fällen findet nach HELM<sup>1)</sup> ein starkes Aufblähen statt.

---

1) HELM, OTTO: Mitteilungen über Bernstein. XVII. N. F. Bd. IX. Heft 1. 1895. pag. 55.

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

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Schriften der Naturforschenden Gesellschaft Danzig](#)

Jahr/Year: 1897

Band/Volume: [NF\\_9\\_2](#)

Autor(en)/Author(s): Dahms Paul

Artikel/Article: [Mineralogische Untersuchungen über Bernstein 1-19](#)