

Mittheilungen über Bernstein

von

Otto Helm, Danzig.

V. Ueber sicilianischen Bernstein.

Im V. Bande dieser Schriften, 1. und 2. Heft, habe ich einige Untersuchungen über die chemische und physikalische Beschaffenheit des sicilianischen Bernsteins veröffentlicht; ich gab eine chemische Elementaranalyse der hellgefärbten Qualität dieses Bernsteins

(69,48 Th. Kohlenstoff, 9,24 Th. Wasserstoff,
20,76 Th. Sauerstoff, 0,52 Th. Schwefel,)

wies aber gleichzeitig auch auf die grosse Mannigfaltigkeit hin, welche der sicilianische Bernstein in Farbe, Härte, Schwefelgehalt u. a. zeigt.

Ich habe nun im weiteren Verlaufe meiner Untersuchungen auch die sehr harte dunkelrothe und die wenig harte schwarze Qualität dieses Bernsteins chemisch analysirt, um etwaige Aufschlüsse zu gewinnen über den Zusammenhang der physikalischen mit den chemischen Eigenschaften dieses fossilen Harzes.

Der dunkelrothe Bernstein besitzt eine Härte von mindestens $2\frac{1}{2}$ und besteht aus:

77,27	Procent	Kohlenstoff,
9,94	„	Wasserstoff,
12,12	„	Sauerstoff,
0,67	„	Schwefel.

Sein Aschengehalt ist ausserordentlich gering (2 bis 3 per mille). Bernsteinsäure ist nicht darin enthalten.

Der schwarze Bernstein besitzt eine Härte von $1\frac{1}{2}$ bis 2 und besteht aus:

82,30	Procent	Kohlenstoff,
9,08	„	Wasserstoff,
6,16	„	Sauerstoff,
2,46	„	Schwefel.

Sein Aschengehalt ist ebenfalls ein geringer, Bernsteinsäure ist nicht vorhanden. Das specifische Gewicht beträgt 1,065 bis 1,125.

Nach diesen analytischen Befunden scheint in der That ein Zusammenhang zu bestehen zwischen dem organisch gebundenen Schwefel des Bernsteins und seiner Farbe; je höher der Gehalt an Schwefel, desto dunkler die Farbe. Wie ich schon früher bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über den Ostsee-Bernstein aussprach, ist wohl sicher der Schwefelgehalt, welcher in fast allen

fossilen Harzen gefunden wird, erst im Laufe ihrer Fossilisation in Form von schwefelhaltigen Gasen oder Flüssigkeiten in dieselben hineingetragen worden. Diese Annahme wird noch durch die von mir bewiesene Permeabilität dieser Harze gegenüber Flüssigkeiten und Dämpfen unterstützt. Wäre Schwefelwasserstoff dasjenige Agens gewesen, welches bei der während Jahrtausende dauernden Fossilisation mitgewirkt hat, so liesse sich auch leicht der Mindergehalt an Sauerstoff, wie solcher in der schwarzen Varietät vorhanden ist, erklären. Der Sauerstoff würde in diesem Falle als Wasser hinausgetreten sein, während der Schwefel sich mit der zurückgebliebenen organischen Substanz verband.

Heutzutage ist der Bernstein wohl niemals mehr solchen reducirenden Einflüssen ausgesetzt, dagegen dort, wo er mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung tritt, oxydirenden und zerstörenden. Bestimmtes konnte ich nach dieser Richtung hin beim Ostsee-Bernstein verfolgen, von welchem mir ein ausgiebigeres Material zu Gebote steht.

VI. Ueber die elementare Zusammensetzung des Ostsee-Bernsteins.

Die nachfolgenden Untersuchungen stellte ich an, um die chemischen Veränderungen kennen zu lernen, welche das fossile Harz des Bernsteinbaumes im Laufe der letzten Jahrtausende durch Verwitterung erlitten hat.

Ich wählte zunächst zu diesem Zwecke ein Stück klaren hellgelben Bernstein aus, welches im lockeren Erdreiche bei Putzig gefunden und mit einer recht bedeutenden Verwitterungsschicht ausgestattet war. Die letztere war 10 bis 12 Millimeter stark, hatte eine krümlige undurchsichtige Beschaffenheit und braunrothe Farbe, sie liess sich leicht von dem Stücke abbröckeln und abschaben. Der helle Kern trug ausserdem noch eine 1 bis 2 Millimeter starke weinrothe durchsichtige Verwitterungsschicht, deren Abtrennung schwieriger zu bewirken war und nur mittelst eines Messers gelang.

Die chemische Elementaranalyse dieser drei von einem Stücke entnommenen Qualitäten ergab folgendes Resultat:

Der klare gelbe Kern besteht aus:

78,63	Procent	Kohlenstoff,
10,48	„	Wasserstoff,
10,47	„	Sauerstoff,
0,42	„	Schwefel.

Durch Destillation wurden aus ihm 3,6 Procent Bernsteinsäure erhalten.

Die innere rothe Verwitterungsschicht besteht aus:

74,36	Procent	Kohlenstoff,
9,94	„	Wasserstoff,
15,34	„	Sauerstoff,
0,36	„	Schwefel.

Die äussere braune Verwitterungsschicht besteht aus:

66,91	Procent	Kohlenstoff,
9,16	„	Wasserstoff,
23,67	„	Sauerstoff,
0,26	„	Schwefel.

Durch Destillation wurden aus ihm 8 Procent Bernsteinsäure erhalten.

Hiernach ist die Verwitterung des Bernsteins durch den Sauerstoff der Luft, welcher in die Lagerstätte desselben hincingedrungen ist, bewirkt worden und damit gleichzeitig dessen allmähiger Zerfall und seine Farbenveränderung. Ein Theil des Harzes ist zu Bernsteinsäure oxydirt worden und im Harze verblieben; ein Theil des darin vorhandenen organisch gebundenen Schwefels ist ebenfalls oxydirt worden, aber aus dem Harze herausgetreten.

Die beschriebene Verwitterung, das Rothwerden des Bernsteins, ist auch bei den in den Sammlungen befindlichen Stücken oft zum grossen Schaden und Verderb desselben beobachtet worden. Ich schütze meine Sammlung von Einschlüssen im Bernstein, indem ich die Stücke unter Wasser aufbewahre, dem 10 bis 20 Procent Spiritus beigemischt wurden. Das Gemisch enthält keine oder nur sehr geringe Luftbestandtheile; der etwa hineindringende Sauerstoff würde auch eher vom Alkohol in Anspruch genommen werden, als vom Bernstein. Ein Auflösen resp. Anätzen des Bernsteins von einem so verdünnten Spiritus ist nicht zu befürchten, wovon ich mich seit einer Reihe von Jahren überzeugte; auch die Einschlüsse leiden nicht darunter.

Demnächst analysirte ich ein knochenfarbiges Stück Bernstein mit sehr dünner Verwitterungskruste. Unter dem Mikroskope waren in diesem Stücke wie in allen knochenfarbigen und wolkigen Bernsteinen äusserst kleine runde Hohlräume bemerkbar: es hatte dabei eine normale Härte und wie alle reinen Bernsteine einen sehr geringen Aschengehalt.

Die organische Elementaranalyse des von der Kruste befreiten Steines ergab folgendes Resultat:

75,70	Procent	Kohlenstoff,
9,45	„	Wasserstoff,
14,51	„	Sauerstoff,
0,34	„	Schwefel.

Die Kruste bestand aus:

74,25	Procent	Kohlenstoff,
9,01	„	Wasserstoff,
16,44	„	Sauerstoff,
0,30	„	Schwefel.

Die letzte Analyse betraf ein Stück kreidefarbigen Bernstein, welches unter dem Mikroskope vollständig undurchsichtig aussah und nur wenig härter als Kreide war. Sein specifisches Gewicht war leichter als Wasser. Mit Wasser behandelt, konnten kleine Quantitäten von Schwefelsäure aus ihm gezogen werden.

Die elementare Zusammensetzung dieses Bernsteins war folgende:

73,68	Procent	Kohlenstoff,
9,94	„	Wasserstoff,
16,27	„	Sauerstoff,
0,11	„	Schwefel.

VII. Ueber Apenninen-Bernstein.

In den Apenninen ist namentlich in neuerer Zeit Bernstein gefunden worden und hat dessen Vorkommen um so mehr Beachtung gefunden, als es in Verbindung gebracht wurde mit dem Vorkommen zahlreicher Bernstein-artefacte in den prähistorischen Nekropolen Oberitaliens, deren Herstammung von den Ostseeländern bisher angenommen, neuester Zeit aber wieder in Zweifel gezogen wurde.

Der bekannte Mineraloge Bombicci in Bologna führt mehrere Fundorte von Bernstein an, in der Emilia, namentlich bei Scanello, Castel S. Pietro, Riolo e Savignano, Castel vecchio. Herr Bombicci hat die Freundlichkeit gehabt, mir vier Sorten dieses Bernsteins zu übersenden, und habe ich dieselben chemisch analysirt um Vergleichungspunkte zu gewinnen mit der chemischen Zusammensetzung des baltischen Bernsteins. Die Fundorte dieser vier Bernsteine sind:

1. bei Scanello, Beni Loup, 2 Varietäten,
2. aus dem Sittathale, torrent carbonaro,
3. aus dem Sillarothale bei St. Clemente.

Die sub 1 angeführten Stücke sehen dem baltischen Bernsteine am meisten ähnlich; ihre Farbe ist schön orangeroth bis weinroth. Die meisten sind klar und durchsichtig, wenige trübe und durchscheinend; diese letzteren verhalten sich unter dem Mikroskop wie die trüben Sorten des Ostsee-Bernsteins, d. h. sie sind mit kleinen runden oder länglich gestalteten Hohlräumen durchsetzt.

Die sub 2 und 3 angeführten Stücke haben durch Verwitterung mehr oder minder stark gelitten, die Verwitterung erstreckt sich oft bis auf das ganze Innere derselben; ihre Farbe ist zum Theil braunroth und undurchsichtig, zum Theil halbdurchsichtig, honigfarbig und schmutziggelb. Letztere sind mit mikroskopisch kleinen, gewöhnlich länglich gestalteten und zusammengepressten roth- und braun-gefärbten Hohlräumen durchsetzt, gleich denen, welche ich im Walchowit aus Mähren beobachtete, mit welchem Fossile einige Stücke des Bernsteins aus dem Sillarothale überhaupt viel Aehnlichkeit haben.

Die Härte der vorgenannten vier Bernsteinsorten ist im Allgemeinen etwas geringer, als die des Ostsee-Bernsteins, auch die Verwitterungsschicht ist ähnlich der des Ostsee-Bernsteins, der Bruch aller ist glänzend und muschlig; ihre Elektricität nach dem Reiben wie beim Ostsee-Bernstein.

Die specifischen Gewichte waren folgende:

bei den Stücken	No. 1	= 1,100 bis 1,057,
„ „ „	No. 2	= 1,064 bis 1,060,
„ „ „	No. 3	= 1,062 bis 1,055.

Beim Erhitzen schmelzen die genannten Bernsteine alle, ohne sich vorher aufzublähen; die Schmelzpunkte liegen zwischen 280 und 300° C. Nach dem Schmelzen fließen sie wie dünnes Oel und hauchen einen eigenthümlichen Geruch aus, welcher dem des Ostsee-Bernsteins ähnlich ist. Dieser Geruch reizt wohl die Schleimhaut der Kehle und Augen etwas, bringt jedoch nicht den eigenthümlichen, heftiges Husten erregenden Reiz hervor, wie Ostsee-Bernstein. Das rührt daher, dass diese Bernsteine ebenso wie der sicilianische, beim Erhitzen keine bernsteinsäurehaltigen Dämpfe aushauchen. Die Destillationsprobe ergiebt in der That bei allen vier Sorten Abwesenheit von Bernsteinsäure (Ostsee-Bernstein enthält 3 bis 8 Procent Bernsteinsäure). Das bei der Destillation erhaltene ätherische Oel sieht gelbbraun aus, hat einen dem Bernsteinöle ähnlichen Geruch. Die Flüssigkeit des Destillats reagirt etwas sauer, diese Säure verflüchtigt sich jedoch leicht im Wasserbade, und besteht, wie beim sicilianischen Bernstein, aus Ameisensäure.

Der Aschengehalt der von den anhängenden Erdtheilchen vorher befreiten Apenninen-Bernsteine ist ein sehr geringer, 0,25 bis 1,20 Procent. In der Asche ist viel Eisenoxyd enthalten, wenig Kalkerde, Kieselsäure, Schwefelsäure und Thonerde.

Ausser diesen Aschenbestandtheilen ist in allen Proben des Apenninen-Bernsteins noch Schwefel enthalten und zwar an organische Substanz gebunden; allerdings sind es geringere Quantitäten, als im Ostsee-Bernstein und im sicilianischen; aus einer Durchschnittsprobe erhielt ich nur 0,09 Procent. Die qualitative Prüfung auf Schwefel geschah nach der Methode von Vohl durch Zusammenschmelzen mit Natrium im leicht verschlossenem Glasrohre. Die Schmelze in Wasser gelöst und mit Nikroprussid-Natriumlösung versetzt, färbte sich schön violett. Bei dieser Gelegenheit untersuchte ich einen andern Theil der Schmelze noch auf einen etwa darin enthaltenen Cyangehalt, indem ich der filtrirten Lösung derselben Eisenoxyduloxyd und Chlorwassersäure hinzufügte. Die Probe fiel negativ aus, woraus zu schliessen, dass das Untersuchungsobject stickstofffrei ist. Die quantitative Bestimmung des Schwefels geschah, so wie ich sie im vierten Bande dieser Schriften, 3. Heft, pag. 211, beschrieben habe.

Gegen Lösungsmittel verhalten sich die genannten Harze nicht ganz so widerstandsfähig als der Ostsee-Bernstein; in Alkohol lösen sich davon 20 bis 24 Procent, in alkoholischer Kalilösung 28 Procent, in Aether 24 Procent. Benzol, Chloroform, Petroleumäther und Amyalkohol lösen die Harze ebenfalls nur theilweise.

Die spirituöse Lösung wird durch Bleyacetatsolution gefällt, der Niederschlag löst sich auch nach dem Erwärmen nicht wieder auf. Durch spirituöse Eisenchloridlösung entsteht eine geringe Trübung, welche sich mit der Zeit vermehrt (wie beim Ostsee-Bernstein).

Durch concentrirte Salpetersäure und in der Wärme werden die Harze lebhaft oxydirt, es entsteht ein rothgelb gefärbtes krümliges Produkt, welches in Alkohol und Aether nur theilweise löslich ist. Gegen concentrirte Salpeter-

säure verhalten sich die Harze wie Ostsee-Bernstein, d. h. sie werden beim Zusammenreiben damit roth, endlich braun und lösen sich dann auf. Wasser fällt aus dieser Lösung wie ein flockenartiges Harz wieder heraus.

Die Elementaranalyse des Scanello-Bernsteins ergibt als Durchschnitt dreier Analysen folgende Zusammensetzung:

75,95	Procent	Kohlenstoff,
9,28	„	Wasserstoff,
14,66	„	Sauerstoff,
0,11	„	Schwefel.
100.		

Die Elementar-Analyse des Sillaro-Bernsteins in gleicher Weise folgende:

73,63	Procent	Kohlenstoff,
9,12	„	Wasserstoff,
17,17	„	Sauerstoff,
0,08	„	Schwefel.
100.		

Nach diesen Untersuchungen haben die genannten vier Proben Bernstein aus den Apenninen wohl viel Aehnlichkeit mit gewissen Sorten des Ostsee-Bernsteins, in ihrer chemischen Zusammensetzung weichen dieselben jedoch recht erheblich davon ab. Der Hauptunterschied liegt in dem Mangel an Bernsteinsäure, den dieselben aufweisen. Hierin ähneln sie den Bernsteinen aus Syrien, Sicilien, Frankreich und andern von der Ostseeküste weit abgelegenen Ländern, welche ebenfalls keinen oder nur sehr geringe Mengen Bernsteinsäure enthalten. Es scheint fast, als ob in dieser Beziehung der Ostsee-Bernstein sich von denen aller anderer Länder auszeichnet; ich habe nur noch in dem rumänischen eine ebenso grosse Menge Bernsteinsäure gefunden.

Ferner unterscheidet sich der Apenninen-Bernstein vom Ostsee-Bernstein durch den höheren Gehalt an Sauerstoff, doch zeigt in dieser Beziehung auch der Ostsee-Bernstein mannigfache Verschiedenheit, wie ich an einer andern Stelle nachgewiesen habe. Jedenfalls ist das Fehlen der Bernsteinsäure ein charakteristisches Erkennungszeichen und auch leichter zu constatiren als der nur durch die schwierige Elementar-Analyse zu ermittelnde quantitative Gehalt an Sauerstoff. Ich beobachte zur quantitativen Bestimmung der Bernsteinsäure folgende Methode: Einige Gramme Bernstein werden in einer Retorte mit Vorlage der trockenen Destillation unterworfen. Der Hals der Retorte wird sodann mit heissem, destillirtem Wasser abgespült und diese Lösung mit dem Inhalte der Vorlage verdünnt. Die so erhaltene wässrige Flüssigkeit wird durch Filtration vom brenzlichen Oele befreit und im Wasserbade abgedunstet. Flüchtige Säuren gehen hierbei fort, während die Bernsteinsäure zurückbleibt und durch nochmaliges Auflösen in Wasser, Filtriren der Lösung und Abdampfen gereinigt wird. Dieselbe kann dann leicht durch chemische Reagentien, Krystallform und ihre saure Beschaffenheit erkannt werden.

Es kam nun im ferneren Verlaufe meiner Untersuchungen noch darauf an, festzustellen, ob die in den alten Nekropolen Oberitaliens recht häufig vorkommenden Bernsteinperlen ganz oder theilweise aus diesem dort einheimischen Bernstein angefertigt wurden, oder ob hierzu stets der von fern bezogene Ostsee-Bernstein verwendet wurde.

Herr Graf Gozzadini war so freundlich, mir zu diesem Zwecke 7 Sorten Perlen aus dem Museum zu Bologna zu senden und zwar folgende:

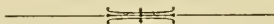
- 1 und 2 aus gravirten Gefässen der ältesten Eisenzeit entnommen,
- 3 aus gepressten Gefässen der ältesten Eisenzeit entnommen,
- 4 bis 7 aus gemalten Gefässen der etruskischen Epoche entnommen.

Ich untersuchte jede dieser Proben auf ihren Gehalt an Bernsteinsäure und fand darin 4,8 bis 6,3 Procent; das entspricht dem Gehalte des Ostsee-Bernsteins an Bernsteinsäure.

Auch der Aschengehalt der Proben verhielt sich nicht abweichend von dem des Ostsee-Bernsteins. Unter dem Mikroskop beobachtet, zeigten sie dasselbe Aussehen, wie gelber durchsichtiger Ostsee-Bernstein; auch die Verwitterungsschicht ist eine diesem Bernsteine ganz analoge.

Es ist somit constatirt, dass diese Perlen einst sämmtlich aus Ostsee-Bernstein verfertigt wurden.

Nach Schluss dieser Untersuchungen erhielt ich noch durch den Director des prähistorischen Museums in Rom Herrn C. Pigorini drei Collectionen Bernsteinartefacte, welche den Nekropolen der ältesten Eisenzeit Italiens entnommen waren und zwar aus solchen bei Jesi in der Provinz Ancona, bei Palestrina in der Provinz Rom und bei Carpineto in der Provinz Ascoli Piceno. Ich untersuchte dieselben ebenfalls auf ihren Gehalt an Bernsteinsäure und fand in den ersteren 5,8 Procent, in den zweitgenannten 4,1 Procent, in den letzteren 4,8 Procent. Es liegt also auch hier kein Bernstein vor, welcher einst in Italien gefunden wurde.



ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1882

Band/Volume: [NF_5_3](#)

Autor(en)/Author(s): Helm Otto

Artikel/Article: [Mitteilungen über Bernstein 8-14](#)