

Prüfung des Conchininsulfats, welche ich jetzt in möglichster Uebereinstimmung mit meiner Chininprobe gebracht habe, hierorts ebenfalls mittheile. Sie lautet:

0,5 g. Conchininsulfat wird zusammen mit 0,5 g. reinem Jodkalium in 10 ccm. heisses (ca. 60° C.) Wasser, das sich in einem Probirglase befindet, eingetragen und die Masse einige Male tüchtig umgeschüttelt. Nach einer Stunde wird filtrirt und das Filtrat mit einem Tropfen Ammoniakliquor vermischt, wobei keine Trübung entstehen darf.

Ueber die mikroskopische Beschaffenheit und den Schwefelgehalt des Bernsteins.¹

Von Otto Helm, Danzig.

Die chemische und physikalische Beschaffenheit des Bernsteins mit Beziehung auf seine Entstehungsgeschichte bietet dem Naturforscher nicht minderes Interesse dar, als die in diesem fossilen Harze zahlreich auf uns gekommenen vegetabilischen und animalischen Einschlüsse, welche ein so wunderbar lebensfrisches und gestaltenreiches Bild aus der Urzeit unsers Planeten darstellen, wie es in keinem andern Minerale zu finden ist.

In ersterer Beziehung will ich hier zwei Momente kurz besprechen, welche noch nicht genügend erörtert, resp. welche bis dahin noch nicht berücksichtigt wurden; es sind diese das mikroskopische Aussehen des Bernsteins und sein Gehalt an Schwefel.

Klarer gelber Bernstein zeigt, unter dem Mikroskope besehen, nichts bemerkenswerthes, dagegen sind in Dünnschliffen oder Schabstückchen des trübe oder weiss aussehenden Bernsteins bei 200 bis 500facher Vergrösserung mehr

1) Aus den Verhandlungen der Naturforsch. Gesellschaft zu Danzig, Januar und October 1878.

oder minder dicht aneinander liegende runde geschlossene Blasenräume von verschiedener Grösse wahrnehmbar. Der so geschätzte milchweiss aussehende Bernstein besitzt die feinsten Blasenräume, der sogenannte kunstfarbene ebenfalls sehr feine und gedrängt stehende, der undurchsichtige weingelbe besitzt weitergestaltete Bläschen, der knochenfarbige noch weitere und eine leichte Qualität des letzteren bietet dem Gesichtsfelde den Anblick von einer seifenschaumähnlichen Masse dar. Wird derartiger mit Blasenräumen versehener Bernstein frisch aus der See genommen oder nachdem er wochenlang im Wasser gelegen hat, gut abgetrocknet, gewogen und dann längere Zeit einer etwas erhöhten Temperatur ausgesetzt, so verliert er an Gewicht, woraus gefolgert werden muss, dass die erwähnten Bläschen mit Feuchtigkeit angefüllt waren, die dem Bernstein entweder ursprünglich innewohnte, oder später hineindiffundirte und welche durch die angewandte Wärme allmählich verdunstete. Durchsichtiger Bernstein, welcher keine Blasenräume besitzt, ebenso behandelt, verliert nichts oder nur ein Minimum von seinem Gewichte. Oefters kommen in diesen durchsichtigen klaren Bernsteinen grössere Hohlräume, mit einer klaren Flüssigkeit gefüllt, vor, welche nicht die geringste Verbindung mit der Aussenwelt erkennen lassen; ich beobachtete, dass das darin enthaltene Wasser nach jahrelangem Liegen an trockner Luft bedeutend abgenommen hatte und statt seiner Luft hineingetreten war. Das Wasser ist somit im Stande, die scheinbar undurchdringliche Harzmasse des Bernsteins zu durchziehen. Ein anderer Beweis von dieser Durchdringbarkeit des Bernsteins vom Wasser ist die Thatsache, dass Insecteneinschlüsse im Bernstein, wenn sie geöffnet werden, nichts weiter enthalten, als wenige in einem trocknen Hohlraum enthaltene Körnchen Asche, Chitingerüst oder anderes Ueberbleibsel, während alle Feuchtigkeit des einst lebenden Thieres durch den Bernstein hindurch verdunstete und statt ihrer Luft hineindiffundirte. Bleibt ein derartiger Hohlraum nun lange Zeit wieder unter Wasser liegen, so vollzieht sich ein umgekehrter Process; allmählich entweicht die Luft wieder

aus dem Hohlraume und Wasser dringt hinein; ich besitze einige in Bernstein eingeschlossene Insecten, in deren verwesten Leibern jetzt klare Wassertropfen mit kleiner Luftblase liegen, die Räume besitzen nicht die geringste sichtbare Verbindung mit der Aussenwelt.

Die erwähnte permeable Natur des Bernsteins erleichtert es, sich richtige Vorstellungen zu bilden, auf welche Weise der Umbildungsprocess, den das Harz des Bernsteinbaumes nach seiner Entstehung erlitten, seine Fossilisation, einst vor sich gegangen ist, denn dieser Umbildungsprocess setzt nicht allein ein Heraustreten von Stoffen, sondern auch ein Hineintreten voraus. Es ist höchst wahrscheinlich, dass hierbei Schwefelverbindungen gasiger oder flüssiger Natur eine bemerkenswerthe Rolle gespielt haben, denn wir finden den Schwefel nicht allein an Eisen gebunden als glänzende Schicht oder Krystalle von zweifach Schwefeleisen auf der Oberfläche oder in den feinen Sprüngen des Bernsteins eingelagert, sondern auch in Verbindung mit organischer Materie in nicht unerheblicher Menge in der Substanz des Bernsteins selbst.

Auf diesen Gehalt von Schwefel im Bernstein machte im Jahre 1864 bereits Baudrimont (vide Cannst. Jahresber. 1865, I, pag. 121) aufmerksam; er wies ihn durch einen mit Bleizucker getränkten Papierstreifen im Dampfe des erhitzten Bernsteins nach und vermuthete, dass dieser Schwefelgehalt eine chemische Verbindung mit der organischen Substanz eingegangen sei, weil der Schwefelwasserstoff neben andern gasigen Producten erst dann auftrat, wenn der Bernstein sich anfang zu zersetzen. Ich konnte seiner Zeit dies Experiment nicht bestätigt finden und sprach solches in einem Aufsätze über Bernstein im Septemberhefte 1877 des Archivs der Pharmacie aus. Nach dieser Zeit habe ich mich jedoch eingehender mit diesem Gegenstande beschäftigt und bin zu der Ueberzeugung gekommen, dass aller Bernstein der Ostseeländer, so wie andere dort vorkommende fossile Harze kleine Mengen Schwefel, an organische Substanz gebunden, enthalten.

Wird fein zerstossener Bernstein mit kaustischer Natronlösung in einer Retorte erhitzt, so entweicht anfangs ein mit

ätherischem Oele geschwängertes Wasser, dann ätherisches Oel und endlich bei fortgesetztem Erhitzen des Abdampfrückstandes neben andern gasigen Zersetzungsproducten des Bernsteins auch Schwefelwasserstoffgas, welches leicht aufgefangen und nachgewiesen werden kann. Der grösste Theil des Schwefels bleibt jedoch in der Retorte an Natron gebunden zurück; leicht geglüht und mit Säure zersetzt, entweicht auch dieser als Schwefelwasserstoff. Auf diese Weise kann der organisch gebundene Schwefel von dem zu Schwefelsäure oxydirten, welcher ebenfalls in kleinen Mengen im Bernstein enthalten ist, getrennt und quantitativ bestimmt werden.

Genauer gelingt diese Bestimmung, wenn der Bernstein mit reiner Salpetersäure von 1,34 specifischem Gewicht längere Zeit erwärmt und durch Zusatz kleiner Dosen chlorsaurer Kalis zerstört wird. Um auch die letzten noch nicht oxydirten Antheile von Schwefel in Schwefelsäure überzuführen, wird das erhaltene Gemisch mit reinem kohlensaurem Natron gesättigt, dann noch ein guter Ueberschuss des letzteren zugesetzt, abgedampft und verglüht. In dem Glührückstande ist aller im Bernstein enthaltene Schwefel als schwefelsaures Natron enthalten und kann auf geeignete Weise quantitativ ermittelt werden. Von der erhaltenen Quantität Schwefelsäure muss selbstverständlich die in der Asche desselben Bernsteins enthaltene allerdings sehr kleine Menge Schwefelsäure in Abzug kommen.

Ich habe auf diese Weise den organisch gebundenen Schwefel mehrerer Bernsteinsorten quantitativ ermittelt, er betrug:

- 0,26 Proc. in einem klaren gelblichweissen Stücke,
- 0,38 Proc. in einem dunkler aussehenden Stücke,
- 0,42 Proc. in hellgelben Bernsteinschrauben, so nennt man den schiefzig auf Baumzweigen geflossenen Bernstein,
- 0,34 Proc. in knochenfarbigem Bernstein,
- 0,27 Proc. in der braunrothen Verwitterungsschicht des letzteren.

Bei der Prüfung, an welchem Theile des Harzes der Schwefel gebunden war, ergab die Untersuchung, dass in die

alkoholische und ätherische Lösung nur sehr geringe Antheile übergegangen waren, der grösste Theil des Schwefels war in dem unlöslichen Bitumen verblieben und konnte daraus durch alkoholische Kalilösung aufgelöst werden. Bei der trocknen Destillation des Bernsteins geht der Schwefel in das Destillat über, das rohe Bernsteinöl enthält denselben; er ist darin leicht nachzuweisen, indem einige Tropfen des Oeles mit alkoholischer Kalilösung vermischt, das Gemisch abgedampft und in einem bedeckten Tiegel verglüht wird. In dem Glührückstande ist Schwefelkalium enthalten. Wird das rohe Bernsteinöl mit Wasser destillirt, um das Oleum Succini rectificatum daraus zu gewinnen, so geht keine Schwefelverbindung über, sondern bleibt bei dieser Temperatur im Retortenrückstande, das rectificirte Oel ist schwefelfrei.

Ich halte es im hohen Grade für wahrscheinlich, dass der bezeichnete Schwefelgehalt dem Bernsteinharze nicht ursprünglich innegewohnt hat, sondern dass ihm derselbe erst durch die grossen Umbildungs- und Umwandlungsprocesse eingefügt wurde, den die Tertiärzeit mit allem, was damals die Erdoberfläche ausmachte, vornahm. Ich werde die Gründe, welche dafür sprechen, demnächst anführen. Vorher will ich nur noch erwähnen, dass, nachdem diese Umwälzungsprocesse ihr Ende erreicht und wieder ruhigere Entwicklung auf der Erde eintrat, auch der Bernstein, wie jedes andere Naturproduct dem stetig und ganz allmählich zernagenden Einflusse der Atmosphäre, des Wassers und chemischer Agentien ausgesetzt blieb. Der Bernstein verwittert langsam von seiner Oberfläche aus, der Schwefel oxydirt sich dabei theilweise zu Schwefelsäure und tritt als solche aus dem Harze wieder hinaus, um im Kreislaufe des Lebens neue Verbindungen einzugehen. Durch chemische Reagentien ist in der Verwitterungsschicht des Bernsteins die Schwefelsäure leicht nachzuweisen. Auch der saure Geschmack, welchen gewisse Bernsteinsorten besitzen, namentlich die weissen porösen, in welche die Luft leichter hineindringen kann, rührt von gebildeter Schwefelsäure her, die in den Hohlräumchen Aufenthalt nimmt.

Die Bernsteinhändler verstehen es, diese kleinen Hohlräume in wolkig und unklar aussehendem Bernstein zu schliessen und denselben dadurch zu klären. Sie erhitzen denselben nämlich längere Zeit in kochendheissem Oele, dadurch ziehen sich die Hohlräumchen zusammen und pressen ihren Inhalt in das Oel aus; der Wassergehalt verdampft, dagegen bleiben einige organische Bestandtheile, ferner Kalkerde, Schwefelsäure, Eisen, kleine Mengen Phosphorsäure im Oele und setzten sich darin zu Boden; sie können auf geeignete Weise getrennt und chemisch nachgewiesen werden. Der Bernstein wird durch diese Operation specifisch schwerer, völlig durchsichtig und ist mit unzähligen fischschuppenartigen Sprüngen durchsetzt, die seinen Zusammenhang jedoch kaum beeinträchtigen, ihm aber ein überraschendes und glänzendes Aussehen geben. Die im Handel vorkommenden sogenannten Braunschweiger Corallen sind auf diese Weise gefertigt.

Ich komme jetzt auf die Erwägung zurück, in welchem Zusammenhange der Schwefelgehalt des Bernsteins mit seiner Fossilisation steht. Ich nehme vorweg nicht an, dass derselbe schon in dem ursprünglichen Harze als mit der organischen Substanz verbunden enthalten war, denn einmal befindet sich in den heute vorkommenden Hartharzen der Schwefel nicht in dieser Form, von welchem Umstande ich mich noch durch Prüfung mehrerer selbst überzeugte; anderseits ist auch in allen andern mit dem Bernstein zugleich in den Ostseeländern vorkommenden, aber von ihm durchaus verschiedenen Mineralien aus der Retinalithgruppe, Schwefel in Verbindung mit organischer Substanz enthalten. Ich werde diese Mineralien später anführen. Es bleiben somit für die Entstehungsart dieses Schwefels zwei Annahmen, einmal die, dass derselbe durch Reduction schwefelsaurer Salze im Innern des Harzes entstanden ist, oder dass er durch äussere Einwirkungen erst in die Substanz des Harzes eingefügt wurde.

In dem ersteren Falle würde angenommen werden müssen, dass die Reduction durch den Kohlenstoff und Wasserstoff der organischen Substanz des Bernsteins selbst bewirkt worden sei; es würden sich ein Schwefelmetall, Kohlensäure

und Wasser gebildet haben; erstere müssten sich nun wieder in der Weise zersetzt und getrennt haben, dass eine organische Schwefelverbindung entstand, die in dem Harze verblieb, während das Metall sich als kohlensaures Salz daraus entfernte. Diese Annahme erscheint eine sehr gezwungene, auch würde das Harz durch die erlittenen Verluste gewiss eine tief eingreifende Structur resp. Formveränderung erlitten haben, während es heute thatsächlich so wohl erhalten mit seinen feinsten Ecken, Kanten und Abdrücken, mit seinen wunderbar erhaltenen Einschlüssen vor uns liegt, als wäre es erst gestern aus dem Baume geflossen. Es bietet deshalb die zweite Annahme eine viel einfachere und wahrscheinlichere Lösung dar. Ich stelle mir die Einwirkung von aussen als einen chemischen Substitutionsprocess vor, hervorgerufen durch Schwefelwasserstoff oder eine andere leicht zersetzbare Schwefelverbindung, welche allmählich und während langer Zeiträume bis tief in das Innere des Bernsteinharzes drang, dort Zersetzung erlitt und auf diese Weise wirksam bei der Fossilisation thätig war. Ich nehme an, dass es Schwefelwasserstoff war; so würde der darin enthaltene Schwefel direct in die organische Substanz statt eines Aequivalents Sauerstoff eingetreten sein, während letzterer sich mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs zu Wasser vereinigte und das Bernsteinharz verliess. Die Annahme, dass sich Schwefelwasserstoff einst neben dem Bernsteinharze entwickelte, ist auch im hohen Grade wahrscheinlich, denn die Bedingungen zur Bildung desselben waren reichlich in den durch die Meereswogen verschütteten harzführenden Bäumen und dem Gypsgehalte des Wassers vorhanden.

Es erübrigt nun noch, diejenigen Retinalithe hier anzuführen, welche ebenfalls Schwefel in organischer Verbindung enthalten. Da ist zunächst das von mir als Gedanit beschriebene, dem Bernstein nahe verwandte Mineral, welches 0,22 bis 0,28 Proc. davon enthält. Dann kommt hier an der Ostseeküste ein vom Bernstein verschiedenes Mineral vor, welches sich ausserdem durch sein eigenthümliches mikroskopisches Aussehen charakterisirt. Statt feiner Hohlräume zeigt

es nämlich durch seine ganze Masse kugelrunde zellenartige Gestalten von verschiedener Grösse vertheilt, welche mit einem körnigen Inhalte angefüllt sind, welcher sich bei stärkerer Vergrösserung wieder in kleine runde Körper auflösen lässt. Nach diesem mikroskopischen Befunde scheint dieses Mineral ehemals ein Gummiharz gewesen zu sein. Dasselbe enthält ebenfalls Schwefel in organischer Verbindung. Ferner ein glänzendes pechfarbiges, an den Rändern braunroth durchscheinendes Mineral und ein undurchsichtiges gelb und braungestreiftes, welches ersteres, unter dem Mikroskop betrachtet, ein gleichförmig dichtes, letzteres wieder ein zelliges Aussehen besitzen, enthalten organisch gebundenen Schwefel.

Gedanit, ein neues fossiles Harz.

Von Demselben.

In den Ostseeländern kommt sowohl unter dem gegrabenen, als auch unter dem von der See ausgeworfenen Bernstein ein Harz vor, welches sich namentlich durch eine mürbere Beschaffenheit von dem eigentlichen Bernstein unterscheidet und deshalb bei gewissen Verarbeitungen des Bernsteins ausgeschlossen werden muss. Die Bernsteinarbeiter nennen dasselbe „mürben“ oder „unreifen“ Bernstein.

Wegen seines vom Bernstein völlig verschiedenen chemischen und physikalischen Verhaltens, welches ich zum Theil schon in dieser Zeitschrift, 1877, Bd. 211, pag. 244, beschrieb, sprach ich die Ansicht aus, dass dieses Harz das Product einer von der eigentlichen Bernsteinfichte, *Pinites succinifer* Göpp., verschiedenen Pflanze sei. Beide Pflanzen müssten dann allerdings, da ihre Harze jetzt gemeinschaftlich und unter denselben Umständen und Lagerungsverhältnissen gefunden werden, einen gemeinsamen Productionsort gehabt und zu gleicher Zeit vegetirt haben.

Ich habe dieses Harz nun noch neuerdings weiter untersucht, auch eine chemische Elementaranalyse mit ihm vor-