Mineralogische Untersuchungen über Bernstein.

Von Dr. PAUL DAHMS.

IX. Über Rumänit und Succinit.

Mit zwei Figuren im Text.

In den Schriften der Naturforschenden Gesellschaft habe ich bereits vor einigen Jahren die fossilen Harze in ihrer Gesamtheit zu behandeln gesucht. Mit Hilfe einer graphischen Methode gelang es mir, gewisse Übereinstimmungen zwischen dem Rumänischen und Baltischen Bernstein nachzuweisen[1]). Als ich später den letzteren bezüglich seines Brechungsquotienten bearbeitete und die für das spez. Brechungsvermögen ermittelten Resultate mit dem einzigen entsprechenden für Rumänit verglich, wollte sich ein innerer Zusammenhang zwischen beiden nicht zeigen[2]).

Das Brechungsvermögen war nach den Ergebnissen von C. ISTRATI an einem besonders schönen Stücke zu 0,51(2) berechnet worden. Nun gibt G. MURGOCI[3]) einen weiteren Brechungsquotienten an, den NEGREANU zu 1,4377 bestimmte; gleichzeitig führt er als spezifisches Gewicht für Rumänit die Werte 1,03 und 1,12 auf. Nach der von GLADSTONE und DALE aufgestellten Formel wäre das Brechungsvermögen dann im ersten Falle gleich 0,425, im zweiten 0,391. Sucht man umgekehrt aus dem früheren Werte für das spez. Brechungsvermögen und dem Quotienten das zugehörige spez. Gewicht zu ermitteln, so ist der gefundene Wert 0,855. Da bei dieser Harzart durch Bläschen getrübte Stücke fast vollkommen unbekannt sind, so liegt das Eigengewicht nicht tiefer

---

1) DAHMS, PAUL: Mineralog. Unters. über Bernst. VII. Ein Beitrag zur Constitutionsfrage des Bernsteins. Diese Schriften. N. F. Bd. 10, Heft 2 u. 3; 1901, S. 243—257. Vergl. S. 250—252. 257.

2) DAHMS, PAUL: M. U. ü. B. VIII. Über den Brechungsquotienten des Succinit und einige Erscheinungen, die sich bei der künstlichen Behandlung dieses Bernsteins zeigen. Ebenda. N. F. Bd. 11, Heft 4; 1906, S. 25—49. Vergl. S. 25. 49.

3) MURGOCI, G.: Gisements du succin de Rumanie avec un aperçu sur les résines-fossiles: Succinite, Romanite, Schraufite, Simétite, Birmite etc. et une nouvelle résine-fossile d'Olăneşti. Asociaţiunea Română pentru înaintarea şi rĕspândirea sciinţelor, Memoriile Congresuleŭ de la Jaşĭ. S.-A. Bucarest 1903. S. 3—34. Vergl. S. 5.

als 1. Istrati[1]) hat alles, was auf den Rumänischen Bernstein Bezug hat, zusammengetragen. Berzelius, Delafosse, Helm und Zincken geben Werte an, die nicht unter 1,048 hinab-, und nicht über 1,105 hinaufgehen. Nur Pisani gibt als äußerste untere Grenze 1,0 an; in einem vereinzelten Falle fand C. Istrati den Wert 0,9988. — Aus diesen Betrachtungen heraus macht sich die Tatsache bemerkbar, daß der früher ermittelte Wert für das spez. Brechungsvermögen (0,512) nicht für alle Rumänitproben von Bedeutung ist; die beiden neuen, die sich für die äußersten Grenzen des spez. Gewichtes zu 0,425 und 0,391 ergaben, liegen unterhalb derer, die für Succinit erhalten wurden. Welches spez. Gewicht nun zu dem Stück gehört, für das Negreanu den Brechungsquotienten 1,4377 fand, ist nicht angegeben; so viel ist dagegen nunmehr festgestellt, daß das spez. Brechungsvermögen des Baltischen Bernsteins in der Mitte zwischen den beiden, für Rumänit gefundenen liegt. Nach den Ergebnissen meiner Untersuchungen über den Brechungsquotienten des Succinit würde das Stück Istratis bei seinem hohen Index ein sehr hohes Alter haben, die andere auf ihre Lichtbrechung untersuchte Probe würde sehr stark erhitztem Baltischen Steine entsprechen. Leider fehlen für derartige Betrachtungen im zweiten Falle alle genaueren, stichhaltigen Angaben, so daß man sich mit bloßen Vermutungen abfinden muß. Weder spez. Gewicht noch Färbung ist hinzugefügt, und doch hätte man aus der letzteren noch annähernde Schlüsse auf die Größe des ersteren ziehen können. So fand Istrati bei gelbem, glasartigen, durchsichtigen Rumänischen Bernstein das spez. Gewicht bei 0 ° zu 1,064, bei einem ähnlichen Fossil mit einem rauchschwarzen Teil zu 1,052, bei einem granatroten zu 1,119. Jedenfalls liegt nunmehr kein Grund vor, wegen der früher von Istrati ermittelten Werte den Baltischen und Rumänischen Stein als scharf abgegrenzte, fossile Harzarten auseinander zu halten. Besonders da die früher von mir konstruierten graphischen Leitlinien, welche die Punkte der einzelnen Bernsteinarten verbanden, für Rumänit und Succinit so eigenartige Übereinstimmung in der Richtung ihres Verlaufes zeigen, mag eine gemeinsame Betrachtung beider fossilen Harze nochmals stattfinden.

Bei dieser Gelegenheit ist es nicht uninteressant, einen Blick auf die Verhältnisse der Schmelzbarkeit bei fossilen Harzen überhaupt zu werfen. Gegenüber älteren Ergebnissen, die sich auf Grund späterer Prüfung als unrichtig ergaben, liegen jetzt zwei Untersuchungsreihen vor, die in jeder Beziehung als einwandfrei bezeichnet werden müssen. Klebs[2]) und Olshausen in Ge-

---

[1]) Istrati, C.: Rumanita saŭ succinul din România. (La Roumanite ou le succin de Roumanie). Buletinul societaţiĭ de sciinţe fizice (fizica, chimia si mineralogia) din Bucurescĭ-Romania. Anul IV, 3 şi 4, Martie şi Aprilie 1895; S. 59—77. Vergl. S. 62. 70. — Istrati, C.: Rumanita saŭ succinul din Romania. Academia Romana. Bucuresci 1895, S. 55—77. Vergl. S. 59. 68.

[2]) Klebs, R.: Cedarit, ein neues bernsteinähnliches fossiles Harz Canada's und sein Vergleich mit anderen fossilen Harzen. Jahrb. d. Königl. Preuß. geolog. Landesanstalt und Bergakademie zu Berlin für das Jahr 1896, Bd. 17; 1897. S. 199—230.

meinschaft mit RATHGEN[1]) haben sich mit der Prüfung und Festlegung der Schmelzpunkte bei den verschiedenen Bernsteinarten beschäftigt und nach verschiedenen Methoden gut übereinstimmende Ergebnisse gewonnen. Dieses ist um so interessanter, als es dem ersteren Forscher hauptsächlich darum zu tun war, die fossilen Harze in ihrem Verhältnis zum Cedarit zu studieren. Dessen Aussehen entsprechend, wurde das Vergleichsmaterial unter Berücksichtigung eines möglichst gleichartigen Farbentones nur in den klaren, „schwach flohmigen" Varietäten zur Analyse verwendet. Trotzdem ist die Differenz der für Rumänit gewonnenen Schmelzpunkte nicht größer als 0,7, die für Succinit nicht größer als 2,5. Diese Abweichungen muß man besonders deshalb als geringfügig bezeichnen, als Differenzen — je nach dem Verfahren — ja bei demselben Material bis zu 12° vorkommen können, Schmelzpunktbestimmungen älteren Datums hinter den nunmehr vorliegenden aber teilweise sogar um mehr als 70° zurückstehen.

Unter den sechs verschiedenen Bestimmungen, die KLEBS an verschiedenen Bernsteinarten ausführte, steht der Schmelzpunkt des Rumänit (359°) dem des Succinit (375°) am nächsten. Dabei ist der des Baltischen Steins der höchste von den untersuchten fossilen Harzen, während der des Walchowit (308°) der tiefste ist. Es liegt Rumänit dem Succinit in dieser Hinsicht also um $^1/_4$ näher als Walchowit. Dabei ist der Schmelzpunkt für die sechs Versuche im Mittel 344° und nimmt somit seine Lage ungefähr in der Mitte zwischen den beiden äußersten Werten ein. — ISTRATI gibt (1895) für eine kleine Reihe von Bernsteinproben (Rumänit) im Gegensatz zu allen früheren Ermittelungen den Schmelzpunkt höher: zu 340°—350° an. Die Methode, nach der die Bestimmungen gemacht wurden, ist nicht erwähnt.

Diese enge verwandtschaftliche Beziehung zwischen Rumänit und Succinit wird durch die Untersuchungen von OLSHAUSEN und RATHGEN freilich nicht so scharf zum Ausdruck gebracht. Das ist nun freilich einzig und allein darauf zurückzuführen, daß hier andere Bernsteinarten zur Prüfung verwendet wurden. Die Eigenart der einzelnen fossilen Harze, sowie ihre Verschiedenheit nach Ausbildung und Fundort kommt durch Differenzen in der Höhe des gefundenen Schmelzpunktes zum Ausdruck. So ordnen sich an der Hand der festgelegten Werte die 16 untersuchten Proben in bunter Reihe und scheinbar willkürlicher Reihenfolge. Den größten Wert hat für die Untersuchung im geschlossenen Substanzrohr wieder Succinit mit 377,5°, dann wurde für einen Rumänit aus HELMS Nachlaß, „nur wenig Bernsteinsäure enthaltend", 369,3° gefunden. Der fast farblose Kern eines 8,6 g schweren Stückes Simetit wies 366,5°, durchsichtiger Syrischer Bernstein (Schraufit), gesammelt von Prof. OSKAR FRAAS in Stuttgart, 363,4°, Apenninen-Bernstein vom Valle di Setta 362,8°,

---

[1]) OLSHAUSEN, OTTO und RATHGEN, FRIEDRICH: Untersuchungen über baltischen Bernstein (Succinit) und andere fossile bernsteinähnliche Harze. Zeitschrift für Ethnologie. 1904. Heft 1. S. 153--163.

solcher vom Valle di Sillaro 362,3° und eine hellere Simetit-Varietät 360° auf. Dann erst kommt ein brauner, mißfarbiger Rumänit von Valeni di Muntije mit 358,2°. Nach vier weiteren Ergebnissen, die zwei Simetit-Proben, Schraufit von Wamma und Apenninen-Bernstein von Scanello betreffen, rangiert dann erst ein Rumänit mit „3 pCt. Bernsteinsäure", der laut Etikette aus Wien bezogen war. Nur zwei untersuchte fossile Harze zeigen einen noch tiefer liegenden Schmelzpunkt.

Auch hier stehen sich Succinit und Rumänit auf den ersten Blick wieder sehr nahe. Zwei Proben liegen aber mehr oder weniger von Succinit entfernt und verwischen den ersten Eindruck einer näheren Zusammengehörigkeit zum Teil. Bei der verschiedenen Färbung und Ausbildung der verschiedenen Rumänit-Arten darf ein derartiges Verhalten freilich nicht in Verwunderung setzen. Besonders auffällig ist der Umstand, daß der rumänische Stein mit dem Bernsteinsäuregehalte von 3 % in der Reihe der untersuchten fossilen Harze vom Succinit so sehr weit entfernt ist.

Als O. Helm verschiedene Proben des Rumänischen Steines zum ersten Male zu Gesicht kamen, konnte er sie äußerlich kaum vom Succinit unterscheiden, besonders weil er in ihnen einen Bernsteinsäure-Gehalt von 5,2 % fand. Wegen dieser verhältnismäßig guten Übereinstimmung mit gewissen Sorten des Baltischen Bernsteins hielt er es sogar für unnötig, eine Elementaranalyse davon vorzunehmen[1]). Bei weiterer Beschäftigung fand er eine Reihe Eigentümlichkeiten, die ihn zur Abgrenzung des Rumänischen Bernsteins veranlaßten, trotzdem er die große Ähnlichkeit mit dem Baltischen Bernstein wieder hervorhob[2]). Als Unterscheidungsmerkmale für dieses Fossil führt er an:

1. die dunklere Farbe und die durchsetzenden Sprünge und Risse,
2. die größere Härte,
3. die größere Widerstandsfähigkeit gegen Lösungsmittel,
4. den Mindergehalt an Bernsteinsäure,
5. den Mindergehalt an Sauerstoff,
6. den Mehrgehalt an Schwefel.

Auf Grund dieser physikalischen und chemischen Eigentümlichkeiten grenzte O. Helm diesen Bernstein unter dem Namen Rumänit ab. Dagegen hebt G. Murgoci mit Recht hervor, daß in dem chemischen Aufbau und in den physikalischen und chemischen Eigenarten des Rumänit sehr viele Abänderungen nachweisbar sind. Diese dürften kaum zur Abgrenzung Veranlassung bieten können, eher zu einer Vereinigung mit dem Succinit.

Man hat deshalb nunmehr zunächst zu fragen: Wie sind überhaupt scharfe Unterschiede und Grenzen zwischen fossilen Harzen festzulegen? Die sonst so zuverlässige Kristallform läßt auf diesem Gebiete

---

[1]) Helm, Otto: Mittheilungen über Bernstein. IV. Über sicilianischen und rumänischen Bernstein. Diese Schriften. N. F. Bd. 5, Heft 1 und 2, 1881, S. 295. 296.

[2]) Helm, Otto: Mittheilungen über Bernstein. XIV. Über Rumänit, ein in Rumänien vorkommendes fossiles Harz. Ebenda. N. F. Bd. 7, Heft 4, 1891. S. 186. 188.

vollkommen im Stiche. Ebenso betont MURGOCI, daß Farbe, Aussehen und Fluoreszenserscheinungen für ein Mineral keine spezifischen Charaktere seien. Wären sie von Wert, so müßte sich von Flußspat und Quarz eine große Menge von Arten abgrenzen lassen. Was dann die chemische Zusammensetzung betrifft, so ist sie auch von keiner allzu großen Bedeutung. Wie unsere rezenten Harze, so waren die jetzt fossilen ehedem Mischungen von chemischen Verbindungen. Oxydationsprozesse spielen „innerhalb der Pflanze vor und nach dem Austritt des Sekretes und nach seiner Gewinnung, ja sogar beim Lagern an Luft und Licht" eine große Rolle. Nach K. DIETERICH, der diese Tatsachen näher behandelte und durch Beispiele klarlegte, sind die gebräuchlichen Harze und Harzprodukte in den meisten Fällen nur Stoffe von mehr sekundärer Natur. Sie sind von jenen Ausscheidungs- und Abbauprodukten hochmolekularer Verbindungen weit verschieden, wie sie im Baum oder bei ihrer Ausscheidung beschaffen waren. Ferner behandelt DIETERICH die Namen der Harze und die Übergänge der einzelnen Harze untereinander, sowie ihre Beziehungen zueinander. Bei rezenten Gebilden, wie Dammar, Copal, Elemi, Kino usw., die nicht ein besonderes Harz bedeuten, sondern nur einen „Sammelnamen" darstellen, lassen sich leicht Übergänge und Verwechselungen nachweisen[1]). Derartige Schwierigkeiten, wie sie sich bei heute noch entstehenden Pflanzenausscheidungen nicht vermeiden lassen, trotzdem man das frisch hervortretende Sekret untersuchen, ja sogar seine Bildung verfolgen kann, treten natürlich bei den stark veränderten Produkten früherer geologischer Zeitabschnitte in überreichem Maße auf. Sind die Ausgangspunkte für die Betrachtung der fossilen Harze nicht immer einwandfrei oder nicht nach jeder Richtung hin klargestellt, so werden die Analogieschlüsse, die uns ein Bild von entsprechenden und teilweise verwickelten Verhältnissen der Vorzeit entwerfen sollen, noch weniger sichere Ergebnisse liefern, als solche von den heute sich abspielenden, entsprechenden Verhältnissen vorliegen. Die Unterschiede in physikalischer und chemischer Hinsicht können sich durch die späteren Einwirkungen gegenseitig mehr oder weniger ausgleichen; andererseits kann sich im Laufe der Zeit bei zwei gleichartigen Harzen unter verschiedenen Bedingungen der Lagerung eine recht große Verschiedenheit herausbilden. Diese kann sich sowohl auf die chemischen wie auf die physikalischen Eigentümlichkeiten erstrecken.

Wir wissen deshalb, wie G. MURGOCI so trefflich auseinandersetzt, nur, daß die als „Bernstein" bezeichneten Fossile eine übereinstimmende Entstehungsweise besaßen. Nach der Entstehung, den Lagerungsverhältnissen und dem Fundorte können sie bestimmte Veränderungen in ihren chemischen und physikalischen Merkmalen erfahren haben. Diese waren aber nur eine Folge ihrer Vergangenheit und verschiedener anderer Umstände, die sie

---

[1]) DIETERICH, KARL: Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze nebst ihrer Chemie und Pharmacognosie. Berlin, Julius Springer, 1900. S. 3. 47.

von außen her beeinflußten. Bestimmte Merkmale, welche man zum Ausgang einer Klassifikation benutzen könnte, fehlen deshalb. Daher läßt sich eine Einordnung in Arten und Unterarten auch bis ins Unendliche fortsetzen, ohne daß einige Klarheit erreicht würde. Man könnte freilich auch zum Ziele kommen, wenn man genau über die Entstehungsart des Harzes Bescheid wüßte, wenn man z. B. mit Sicherheit die Pflanze angeben könnte, die in jedem Falle die Ausscheidung geliefert hat, wenn man dann auch das geologische Alter und die Lagerstätte genau kennte, wo sie zuerst zur Ablagerung gelangte. Für alle diese Einzelheiten kann aber meist keine genügend sichere Auskunft erhalten werden. Daher ist es schwierig, eine neue Bernsteinart irgendwie abzugrenzen.

Andererseits muß hervorgehoben werden, daß die Ergebnisse von chemischen Analysen und eingehenden physikalischen Untersuchungen bei verschiedenen Succinitstücken von demselben Lager und Fundorte recht große Abweichungen voneinander zeigten. Daß Stücke von Succinit und Rumänit im Inneren und in ihren randlichen Teilen in jeder Hinsicht verschieden sind, ist ebenfalls bekannt. Wenn C. Istrati[1]) ein Stück schildert, bei dem die tiefer getönte Partie von einem sehr klaren Netzwerke aus jüngerer Harzmasse durchzogen wird, so ergeben sich dadurch noch schwierigere Verhältnisse für eine klare Bestimmung der Zugehörigkeit der betreffenden Probe. Ähnliche Verhältnisse lassen sich jedoch auch bei jeder anderen Harzart nachweisen. Klason und Köhler[2]) beschreiben unter den drei Arten des selbstgeflossenen Fichtenharzes auch eine, die graugelb, zähe und kleberig ist und besonders bei älterem Harz dadurch rötlich erscheint, daß ihr kleine rote Körner eingelagert sind. Nach erfolgter Klärung würden hieraus ähnliche fossile Harze hervorgehen können, besonders wenn die roten, älteren umflossenen Brocken größere Dimensionen besäßen. — Noch eigenartiger ist der Fall, den ich bereits a. a. O. anführte, daß der sogenannte Krantzit in Proben von ein und demselben Stücke nach seinem spez. Gewichte, nach Aschengehalt und chemischer Zusammensetzung nicht unerhebliche Unterschiede aufzuweisen vermochte. H. Spirgatis hat diese Tatsachen in einer Arbeit „Über die Identität des sog. unreifen Bernsteins mit dem Krantzit“ niedergelegt[3]). — Diese kleinen Differenzen, die in den aufgeführten Fällen beschrieben wurden, sind nicht ohne Bedeutung. Ist doch die bloße Elementaranalyse zur Erkennung der atomistischen Zusammensetzung einfach wertlos, wo es sich um Verbindungen mit hohem Molekulargewichte handelt, wie es hier der Fall ist. Bereits der geringste Fehler in der Analyse oder die geringste Verunreinigung des zu untersuchenden Stoffes führt zu einer

---

[1]) Istrati, C. in Buletinul societaţii etc. 1895. S. 71.

[2]) Klason, Peter, und Köhler, John: Chemische Untersuchungen der Säuren im Harze der Fichte (*Pinus abies* L.). Journal für praktische Chemie. N. F. Bd. 73, Nr. 8, 1906, S. 337—358; vergl. S. 342. 343.

[3]) Schriften der phys.-ökonom. Ges. zu Königsberg. 13. Jahrg. 1872. S. 136. 137; vergl. S. 136.

beträchtlichen Abweichung der atomistischen Formel. Auch aus diesem Grunde hat die „Bauschanalyse" eines vorliegenden Harzkörpers nur bis zur einer gewissen Grenze wissenschaftlichen Wert.

Nun gibt es ferner in Rumänien und Galizien verschiedene fossile Harze, die sich vom Succinit kaum ihrer chemischen Zusammensetzung nach trennen lassen und sogar gelegentlich Bernsteinsäure enthalten. Auf Grund geringer Abweichungen vom Baltischen Stein sind sie als Abarten von ihm bezeichnet worden. Besonders einige galizische Proben sind wegen ihres verhältnismäßig hohen Gehaltes an Säure (3,35—5 %) recht bemerkenswert[1]).

Der Gehalt an Bernsteinsäure berührt nun die Frage nach der Verwandtschaft des Baltischen und des Rumänischen Bernsteins nicht unerheblich. Bei den geringen Unterschieden zwischen beiden war es recht wertvoll, durch ihr Auftreten oder Wegbleiben ein Mittel zu haben, vorliegende Harze auf ihre Zugehörigkeit zur einen oder anderen Art zu prüfen. In den ersten Rumänitstücken, die Helm untersuchte, fanden sich bei trockener Destillation 5,2 %, später jedoch nur 0,3, 0,9, 1,35 und 3,2 % davon vor[2]). Klebs[3]) untersuchte sechs Proben, ohne sie in meßbaren Mengen nachweisen zu können, während Helm[4]) in weiteren Proben, auf nassem Wege wie auf trockenem, zirka 1,80 % ermittelte. Aus diesen abweichenden Ergebnissen in den chemischen Untersuchungen wäre demnächst der Schluß zu ziehen, daß in Rumänien sowohl ein säurehaltiges wie ein säurefreies, fossiles Harz vorkommt. Daß Bernsteinsäure tatsächlich vorkommen kann, ergibt sich wohl mit Sicherheit daraus, daß Istrati[5]) die Destillation bei niederem Druck als äußerst empfehlenswert angibt, auch Säurekristalle erwähnt, die er bei seinen Untersuchungen erhielt. Im übrigen kümmern sich die in Rumänien selbst angestellten Arbeiten kaum um diese Verbindung und ihr Auftreten im dort vorkommenden Bernstein. So findet sie z. B. in der sorgfältigen Untersuchung eines besonders einwandfreien, klar gelben Stückes von Istrati[6]) nicht einmal Erwähnung. Tatsächlich sind Auftreten oder Fehlen der Bernsteinsäure von keiner bestimmenden Bedeutung, hat man sie doch gelegentlich auch in vielen fossilen Harzen, wo man sie nicht vermutete, wie im Simetit und Birmit, angetroffen, sogar in vielen Retiniten. Bei genauer, vergleichender Untersuchung würde man auch bei ihnen überraschende Übereinstimmungen und, was Zusammensetzung und

---

1) Helm, Otto: Mittheil. ü. Bernst. XV. Über den Succinit und die ihm verwandten fossilen Harze. Diese Schriften. N. F. Bd. 7, Heft 4; 1891, S. 189—203; vergl. S. 194 und Helm, Otto: Über die unter dem Kollektivnamen „Bernstein" vorkommenden fossilen Harze. Ebenda. N. F. Bd. 10, Heft 4; 1902, S. 16—23; vergl. S. 18. 19.

2) Helm, Otto: Über sicilianischen und rumänischen Bernstein. S. 296.

3) Klebs, R.: Cedarit usw. S. 208. 209. 210.

4) Helm, Otto: Über die unter dem Kollektivnamen „Bernstein" vorkommenden fossilen Harze. S. 17.

5) Istrati, C. in Buletinul societăţiĭ. 1895. S. 75.

6) Istrati, C.: Quelques nouvelles données relatives à l'étude de la Roumanite (succin de Roumanie). Buletinul societăţiĭ de sciinţe din Bucurescĭ. 1898. S.-A.

Eigenschaften, Herkunft und Klassifikation angeht, wichtige Tatsachen nachweisen können. Da sie in den meisten Fällen aber nur in geringen Mengen aufgefunden werden, meist sogar in so winzigen Proben, daß keine Analyse und keine scharfe Prüfung ihrer Merkmale vorgenommen werden kann, so hat man bisher auf jede Unterstützung durch Tatsachen in dieser Richtung verzichten müssen[1]).

Die dunkelen Farbentöne, die der Rumänit aufweist, haben ihn bereits früh von dem gewöhnlichen Bernstein abgrenzen lassen und vielfach Verwirrung angerichtet. So erwähnt Ravcewich (1777) Stücke von ihm, die er trotz ihrer ausnahmsweise gelben Farbe als eine Art kondensierten Asphalt anspricht. Wahrscheinlich wurde er zu dieser Äußerung durch die Hypothesen über die Entstehung des Bernsteins, die damals vielfach behandelt wurden, mit veranlaßt. A. Frenzel kaufte ein Fossil organischer Herkunft in Konstantinopel und nannte es „rumanischen Bernstein", Gagat (1878). Nach seiner Beschreibung lag eine Art Lignit vor[2]). — Dana rechnet den Rumänit zu den Retiniten. Andererseits findet sich Ozokerit in Mosori mit Rumänit auf denselben Gängen, hat hier eine glänzend schwarze Hülle und würde mit seinem Begleiter verwechselt werden, wenn sein höheres spezifisches Gewicht ihn nicht genügend charakterisieren würde. Andere Stücke des Ozokerit sind mehr oder weniger weich und schwarz und erinnern an bituminöse Substanzen[3]). Da der Rumänit durch seine Änderung in Farbe und Aussehen so leicht mit dem Baltischen Bernstein oder dem Ozokerit, der ebenfalls in seinem Aussehen abändert, verwechselt werden kann, führt Istrati noch weitere Merkmale für ihn auf:

1. ständigen Reichtum an Kohlenstoff und
2. hohen Gehalt an Asche.

Dabei ist zu bemerken, daß der schwarze Bernstein fast 2 % C mehr enthält, als der gewöhnliche, und weniger S. — Trotzdem die Proben zur Untersuchung in Bukarest stets aus dem Inneren der Bernsteinstücke genommen waren, betrug der Gehalt an Asche stets 0,18—0,85 %.

Diese Unterscheidungsmerkmale erscheinen nicht unwichtig, wenn man bedenkt, daß Bernsteinstücke in Rumänien in den Lagen mit Ozokerit zusammen, ja sogar von letzterem umschlossen, gefunden wurden. Andererseits führt an einigen Orten der Sandstein, besonders in der Nachbarschaft des Rumänit, eine geringe Einlagerung von bituminöser Kohle; diese ist schwarz, glänzend und hat einen muscheligen Bruch. Sie tritt in dieser Form mithin als „Leitfossil" überall dort auf, wo Bernstein zu erwarten ist.

Um die Beziehungen zwischen Rumänit und Ozokerit weiter verfolgen zu können, ist es notwendig, nach den neuesten Untersuchungen ein

---

1) Murgoci, C.: a. a. O., S. 8. 9.

2) Istrati, C. in Buletinul societăţiĭ etc. 1895. S. 60. 62. 63.

3) Istrati, C.: De l'ozockérite (cire de Moldavie) de Roumanie. Buletinul societăţiĭ de sciinţe din Bucurescĭ — România. Anul 6, No. 1. Januarie — Februarie 1897. S. 60—93; vergl. S. 81.

kurzes Bild von letzterem zu entwerfen. Diese Daten — wie C. Istrati[1]) sie uns gibt — sollen dann sogleich mit den entsprechenden Verhältnissen am Bernstein in Vergleich gebracht werden.

Ozokerit ist nach Magnus wahrscheinlich ein Gemenge aus zwei oder mehreren, voneinander verschiedenen Stoffen. Wir haben hier also ähnliche Verhältnisse, wie bei den rezenten und fossilen Harzen. Wie Schrötter angibt, ist das spezifische Gewicht sehr gleichmäßig, im Mittel beträgt es bei 15° C. 0,953, höchstens 0,954. Die Mengen, in denen die Bestandteile des Ozokerit sich mischen, können wechseln; dabei bleibt aber die Zusammensetzung die gleiche, während Dichtigkeit und Schmelzbarkeit abändern. Ähnliche Beziehungen fand A. Schrötter[2]) auch beim Succinit. Als er sehr reine, wenig gefärbte Stückchen verwendete, ermittelte er für das mit Äther aus ihnen gewonnene Harz dieselbe Zusammensetzung wie für das Ausgangsmaterial. — Wurde eine Extraktion des Ozokerit mit Alkohol vorgenommen und an demselben Materiale wiederholt, so hatte die jedesmal neu erhaltene Masse einen höheren Schmelzpunkt als die vorhergehende. Es sind also mehrere Komponenten vorhanden, die vom Alkohol in verschiedenem Maße angegriffen werden. Erst nach 14maliger Wiederholung dieser Behandlung wurde eine Substanz erhalten, die von der ihr voraufgehenden in keiner Weise abwich. — An der Luft bräunt sich der Ozokerit; ähnliche Erscheinungen weist — wahrscheinlich auch aus entsprechenden Ursachen — jedes Harz auf. Ist gelegentlich von einem grünlichen Reflex die Rede, so erinnert er an die Fluoreszenz, wie sie beim Baltischen Bernstein gelegentlich auftreten, bei anderen fossilen Harzen aber sogar in durchaus prächtiger Ausbildung zum Ausdruck kommen kann.

Die Lager, auf denen der Rumänische Bernstein gefunden wird, wurden zuerst für miocänen Alters gehalten; heute weiß man, daß Oligocän vorliegt. Der Mangel an Fossilien hat eine genaue Bestimmung lange verzögert. Als aber dieselben Formationen im Gouvernement Cherson und Jekaterinoslaw eine reiche Menge von Fossilien lieferten, erkannte man deren Übereinstimmung mit denen, die das untere Oligocän von Norddeutschland charakterisieren. Nach G. Murgoci dürften diese Schichten von Anfang des Eocäns bis zum Ende des Oligocäns zum Absatze gelangt sein. Die Lager des Karpathenbernsteins erinnern dabei an die von Preußen, Ungarn und Nord-Österreich. Das Vorhandensein der bituminösen Kohle, von der bereits die Rede war, weist darauf hin, daß der Bernstein sich in Lagunen oder kleinen Baien absetzte, in welche Meereswogen Reste von Vegetabilien hineinschwemmten (Murgoci). — Der Rumänit breitet sich über einer großen Fläche aus. Die

---

[1]) Istrati, C.: De l'ozockérite etc. S. 63. 66. 68. 72. 79.

[2]) Schrötter, A.: Über mehrere in den Braunkohlen- und Torflagern vorkommende harzige Substanzen und deren Verhältniss zu einigen Harzen noch lebender Pflanzen. Poggendorffs Annalen. 1843, 2. Reihe, Bd. 29, 59. Teil, S. 64. 65.

hauptsächlichen Fundorte bilden eine ziemlich zusammenhängende Kette auf der Grenze von Moldau, Walachei und Transsilvanien, besonders aber an der Beugung der Karpathen, in der Gegend von Buzĕu; von dieser Lokalität führt er die Bezeichnung „Bernstein von Buzĕu".

Die Begleiter der fossilen Harze werden, wenn sich nur irgendwie Gelegenheit dazu bietet, auf den Bernstein einzuwirken suchen. Mit dem Rumänit zusammen treten auf: Steinsalz, Lignit, Petroleum und Ozokerit, in den Gebieten von Buzĕu und Prahova kommt nach G. Stefanescu noch Schwefel hinzu. — Das Steinsalz enthält nur sehr selten organische Reste. In den Bergwerken von Ocnele-Mari in Vâlcea fand man mit ihm öfters Baumstämme und fossile Früchte[1]). Der Ozokerit tritt regelmäßig in allen Gebieten auf, die Petroleum führen. Gelegentlich war er mit Blattwerk und Holztrümmern vermischt, in denen sich noch Aststücke befanden[2]). Deshalb scheint es beim ersten Blicke nicht ausgeschlossen, daß der gelegentlich höhere Gehalt an Kohlenstoff im Ozokerit, wie er sich besonders in den ersten Analysen bei kleineren Proben nicht allzu sorgfältig ausgelesenen Materials ergab, durch eine „feste Lösung" von dem Kohlenstoff der begleitenden organischen Reste im Ozokerit zu erklären ist. — Da der Rumänische Bernstein ebenfalls mit reicher Gefolgschaft vorkommt, so ist eine Einwirkung von deren Seite nicht ausgeschlossen[3]), und es wäre nicht uninteressant festzustellen, von welcher Seite die stärkste Beeinflussung ausgegangen ist. Die dunkleren Flecken, Streifen und Zeichnungen, besonders die schwärzlich und schwarz gefärbten Stücke, der gelegentlich auftretende scheinbare Übergang von Rumänit in Ozokerit und umgekehrt, die überraschende Ähnlichkeit, die an anderen Ozokeritstücken und bituminösen und lignitartigen Stoffen besteht, weist auf eine tiefgehende gegenseitige Beeinflussung der zusammenlagernden Minerale hin. Daß nicht nur flüssige, sondern auch feste Körper aufeinander einzuwirken vermögen, bezeugen einige Arbeiten jüngeren Datums[4]).

Ein gemeinsames Auftreten organischer Körper mit Bernstein ist auch sonst bekannt. Im lichtgelben bis weinfarbenen Birmanischen Bernstein finden sich dunkle Substanzen, die sich zum Teil in die lichten Partien hinein auflösen, teilweise in kleinen Bläschen eingeschlossen sind, die meist eine

---

1) Istrati, C. in Buletinul societaţiĭ etc. 1895. S. 67.

2) Istrati, C.: De l'ozockérite etc. S. 77. 79.

3) Dahms, P.: Mineralogische Untersuchungen über Bernstein. VII. Ein Beitrag etc. S. 250. 251.

4) Strüver, J.: Eine chemische Reaktion zwischen Hauerit und einigen Metallen bei gewöhnlicher Temperatur. Zentralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie, Jahrgang 1901, S. 257—261. — Strüver, J.: Chemische Reaktion der natürlichen Eisensulfide und des gediegenen Schwefels auf Kupfer und Silber bei gewöhnlicher Temperatur. Ebenda S. 401—404. — Perman, Edgar Philip: Chemical reaction between salts in solid state. Proceedings of the Royal society. Math. and physic. sciences. Series A. Vol. 79, No. A. 530; June 8., 1907. London, S. 310—319.

bestimmte Anordnung aufweisen[1]). Auch im Succinit sind Einschlüsse organischer Natur angetroffen und beschrieben worden[2]).

Es handelte sich hier um Hohlräume von sphärischer Form, die eine dunkel gelblich-braune Flüssigkeit von Firniskonsistenz enthielten. Nach dem Eintrocknen blieb eine durchscheinende, bernsteinartige Masse zurück. Ein anderes Bläschen von länglicher Form schloß eine Flüssigkeit ein, die sich bei warmem Wetter leicht, bei kaltem dagegen nur schwierig bewegen ließ.

Eigenartig ist auch die Schilderung, die uns G. Murgoci[3]) von dem Vorkommen des Bernsteins von Olăneşti entwirft. Dieser findet sich in linsenförmigen Stücken, die höchstens 10 cm lang und 3 cm dick sind. Gewöhnlich ist er bereits an seinem Fundorte in Stücke gebrochen, oder er zerfällt beim Hervorholen. Die einzelnen Brocken scheinen mit einem klebrigen Öle befeuchtet zu sein, das an den Fingern haften bleibt. Nach einigen Stunden ist es verdunstet, und die Harzsubstanz zeigt die beliebten Eigentümlichkeiten des Rumänit. Im Innern ist die Färbung durchsichtig weingelb, gelegentlich dunkler, braun und selten in dunkeln Stücken sogar schwarz; die randlichen Teile und selbst die Bruchflächen sind braunrot, bei durchfallendem Lichte kirschfarben. Diese Abänderung in der Farbe hängt mit der öligen Masse zusammen, welche oberflächlich die Proben zu benetzen und die einschließende Gangart zu durchtränken scheint; diese wird in der Nähe des Rumänit braun. Aus anderen geologischen Tatsachen[4]) habe ich schließen können, daß z. B. in dem Bergwerk Coltza eine recht beträchtliche Wärmewirkung zur Entwickelung gekommen ist. Hier tritt der Rumänit mit Papierkohle zusammen auf, er soll hier nicht entstanden, sondern von seiner primären Lagerstätte hierher geschwemmt worden sein. Ob die Wärme bereits in der ersten Zeit nach der Ablagerung infolge von Gärungserscheinungen der sich zersetzenden Pflanzenreste oder erst später im Laufe der Zeit auftrat, oder auf die Druckwirkung der auflastenden Massen zurückzuführen ist, mag dahingestellt bleiben.

Diese öligen Massen, deren Zusammensetzung man nicht kennt und deren Einwirkung auf den Rumänit man beobachten kann, ohne freilich Genaueres über sie zu wissen, weisen aufs deutlichste auf jene geheimnisvollen Prozesse hin, die sich im Schoße der Erde abspielen. Nicht nur ölige Substanzen, die vielleicht infolge der Erwärmung der organischen, versteinernden Reste sich bildeten, sondern auch die anderen uns bereits bekannten Begleiter werden auf die Harzmassen eingewirkt haben. Diese Einwirkung konnte um so ein-

---

[1]) Dahms, Paul: Mineralogische Untersuchungen über Bernstein. III. Über Farbenerscheinungen an fluoreszierenden Bernsteinarten. Diese Schriften. N. F. Bd. 8, Heft 3 und 4, 1894, S. 111—114. Vergl. 113. 114.

[2]) Brewster, David: Über Höhlungen im Bernstein mit Gasen und Flüssigkeiten. Poggendorffs Annalen. Bd. 91. 1854. S. 605.

[3]) a. a. O. S. 12.

[4]) Vergl. auch Dahms, P.: Mineral. Unters. ü. Bernst. VII. S. 9.

greifender erfolgen, als die Wärme in den Lagern beschleunigend auf eine Umsetzung wirkte. Daraus ergibt sich nun zuerst, wie eine solche weitgehende Verschiedenheit in den Analysen des Rumänit möglich werden konnte. Daraus erklärt sich ferner die große Menge und Mannigfaltigkeit in der Färbung und dem physikalischen Verhalten der einzelnen Stücke. Damit wird es auch zusammenhängen, daß von diesem fossilen Harze „flohmige“ oder, allgemeiner gesagt, durch Bläschen getrübte Arten fehlen. Klebs hat solche nie gefunden und spricht sich auch dahin aus, daß er an ihr Vorkommen nicht glaubt. Dagegen erwähnt O. Helm[1]) ein weißlich getrübtes Stück mit kleinen, runden Hohlräumen, und andererseits ein undurchsichtiges, gelbes[2]). Soweit aus dem Zusammenhange hervorgeht, handelt es sich freilich in beiden Fällen um dasselbe Stück. Die Tatsache, daß der Rumänit so gut wie stets klar ist, möchte ich auf eine Klärung zurückführen, die durch Zusammenwirken von öligen Substanzen und Wärme eingeleitet und durchgeführt wurde. Diese Auffassung scheint mir deshalb vorteilhaft, weil die Annahme, daß der südlicher gelegene Ort der Entstehung mit seiner höheren Jahrestemperatur schneller läuternd und klärend auf das austretende Baumharz wirkte, als das in nördlicheren Gegenden der Fall sein konnte, nicht unbedingt hier zur Geltung zu kommen vermochte. Bewegten sich während der ganzen Tertiärperiode die Isothermen nach dem Äquator zu, und zogen sich infolge davon die Floren allmählich nach ihren heutigen Verbreitungsgebieten zurück, so daß die bis dahin auch in nördlichen Breiten gedeihenden Formen nach dem Äquator hin mehr und mehr zurückwichen, so grünten die Bäume, die den Bernstein lieferten, bereits zu Beginn des Tertiärs. Damals zur Eocänzeit herrschte in Zentraleuropa die tropische und subtropische, indisch-australische Flora. Das Klima und die anderen Bedingungen, die sie hervorbrachten, können nicht wesentlich von denen verschieden gewesen sein, die das Gedeihen des Bernsteinwaldes in mehr nördlich gelegenen Landstrichen beeinflußten. Jedenfalls ist es ganz unstatthaft, als Erzeugerin des Rumänit an eine oder mehrere Pflanzen zu denken, die von unseren Bernsteinbäumen wesentlich verschieden waren. Eine Stütze für die künstliche Klärung, beziehungsweise für die Einwirkung von ungleichmäßig zu- oder abnehmender Wärme auf den Rumänit, die bei genügender, nicht allzu starker Größe auch für sich allein mit Erfolg wirken kann, ist in den eigenartigen Rissen zu sehen, wie sie ähnlich als „Sonnenflinten“ bei der sog. Klarierung auftreten. Diese Übereinstimmung in der Form und in dem Gesamteindruck ist bereits von O. Helm[3]) erwähnt worden.

Außer diesen eigenartigen Sprüngen, die man in jedem Bernstein durch schnelles Erwärmen erzeugen kann, sind auch andere vorhanden, welche auf kräftige Druckkräfte hinweisen. Die Zerklüftung ist, wie oben gezeigt wurde,

---

[1]) Helm, Otto: Mitth. ü. Bernst. XIV. Über Rumänit etc. S. 187.

[2]) Helm, Otto: Mitth. ü. Bernst. XV. Über den Succinit etc. S. 193. 194.

[3]) Mittheil. ü. Bernstein. IV. S. 295.

an gewissen Fundorten bereits so weit vorgeschritten, daß die Stücke bei ihrer Hebung zerfallen oder bereits zertrümmert im Boden liegen. Auf eine scheinbar längere Zeit der Lagerung in der Erde weisen der größere Gehalt an Asche und an Schwefel hin. In Wirklichkeit ist wohl das gleichzeitige Vorkommen von Schwefel und schwefelhaltigen Wassern, die auf die Gangart einwirkten, für diese beiden ungewöhnlich hohen Werte der Analyse von Bedeutung gewesen. Daß hierdurch auch die etwas größere Härte des Rumänit bedingt wurde, ist sehr wahrscheinlich, aber nicht unbedingt notwendig. Das spez. Gewicht des Rumänischen Bernsteins ist nicht wesentlich von dem des Baltischen verschieden. Von dem größeren Gehalte an Kohlenstoff war bereits vorher die Rede. Wenn wir, wie es nicht anders möglich ist, die Einwirkung von Wärme auf den Lagerstätten des Rumänit annehmen, so können wir uns auch durch eine Art trockene Destillation die Anreicherung des Kohlenstoffes herbeigeführt denken, wobei leichter flüchtige Verbindungen mit verhältnismäßig weniger Kohlenstoff entwichen. — Dann würde sich gleichzeitig eine weitere Frage aufdrängen! Ist jeder Rumänit an jeder Lagerstätte im Laufe der Zeiten gleichartig beeinflußt gewesen? Sind die Verwitterungsvorgänge in Gegenwart der Wärme teilweise beschleunigt worden, vielleicht in dem Sinne, daß zuerst die Bildung von Bernsteinsäure begünstigt wurde, während sie später kräftiger oxydiert wurde und zerfiel, oder langsam abdestilliert oder gar durch die Wasser fortgeführt wurde? Diese beschleunigte Bildung der Säure, die nachträglich in einen Abbau überging, ist im Laboratorium durch Oxydation organischer Substanzen mittels Salpetersäure beobachtet worden. Durch derartige Vorgänge wäre der wechselnde oder sogar vermißte Gehalt des Rumänit an Bernsteinsäure gut zu erklären, ohne daß man wieder zum Äußersten greifen brauchte, nämlich zur weiteren Teilung des Fossils in verschiedene Unterarten.

Um diese Frage mit Aussicht auf Erfolg beantworten zu können, dürfte es sich empfehlen, über das Auftreten und das Verhalten der Bernsteinsäure einige Daten zusammenzustellen.

Außer im Bernstein ist sie noch in vielen anderen Körpern vorhanden. Im Tier- und im Pflanzenreiche tritt sie als natürliches Produkt der Umsetzungen im Organismus, teils als Erzeugnis pathogener Vorgänge auf. Ferner entsteht sie durch Oxydationsvorgänge und durch die Einwirkung der kleinen Lebewesen, die durch Gärungs- und Fäulnisvorgänge tiefeingreifende Umsetzungen herbeiführen, sowie durch verschiedene andere Prozesse. Im folgenden soll ein Übersichtsbild über ihr Vorkommen und verschiedene ihrer Bildungs- und Darstellungsweisen gegeben werden; es kann selbstverständlich auf vollständige Verarbeitung aller vorliegenden Ergebnisse kein Anspruch erhoben werden.

Im Pflanzenreiche ist Bernsteinsäure vielfach nachgewiesen, z. B. in der aus *Lactarius piperatus* Fr. ausgepreßten Flüssigkeit, im Extraktionswasser von *Polyporus officinalis* Fr. (= *Boletus laricis* Jacq.), im Safte unreifer Wein-

trauben, die Mitte Juni gepflückt waren — in 1 l Wein ist später von ihr nach PASTEUR 1 bis 1,5 g enthalten — in größeren Mengen von *Chelidonium majus* L. und auch von anderen Pflanzen derselben Familie (*Papaver somniferum* L. und *Eschscholzia calafornica* LINDL.), in einem Vertreter der Flechtengattung *Stereocaulon* (*vesuvianum*), sowie in der Algengattung *Spirogyra*, und nach v. NÄGELI und O. LOEW in der Hefe; ferner im Safte der Blattstiele des Rhabarbers und in den Ranken des Weinstocks, sowie als Kalksalz in dem Safte, der aus der Rinde alter und junger Maulbeerbäume ausfließt. — HEINTZ wies die Säure in der Flüssigkeit von *Echinococcus*-Bälgen, die sich in der Leber einer Frau gebildet hatten, nach; obgleich sie in der Thymusdrüse des Kalbes und in der Milz- und Schilddrüse des Ochsen ebenfalls vorkommt, wurde sie in Leber, Pankreas, Nieren und Lunge vergebens gesucht. Während auf der einen Seite die Angabe vorliegt, daß sie, selbst in beträchtlichen Mengen eingenommen, im Organismus vollkommen zerlegt werde und im Harne deshalb nicht erscheine, fanden G. MEISZNER und F. JOLLY sie stets in dieser Flüssigkeit bei einem Hunde, sobald er mit Fleisch und Fett gefüttert wurde, sowie in der von Kaninchen, denen man Mohrrüben (*Daucus Carota* L.) vorgeworfen hatte. Der Gehalt an gebundener Bernsteinsäure wächst in der Ausscheidung der Tiere auch bei Zusatz von saurem apfelsaurem Kalk zur Nahrung. A. HILGER untersuchte Harn nach Spargelgenuß und fand darin die Säure in reichlicher Menge. BOEDECKER wies sie schließlich, an Natron und Kalk gebunden (1,08 %), in einer Flüssigkeit nach, die aus einer Lebercyste durch Punktion entleert wurde.

Durch die Tätigkeit von Mikroorganismen war sie ferner in einem Falle entstanden, der sich an die letzterwähnte Untersuchung am besten anlehnt: — Man konnte sie im jauchigen Eiter des Menschen nachweisen. Doch auch gelegentlich der Zersetzung des tierischen und pflanzlichen Eiweiß (bei Abwesenheit von freiem Sauerstoff) entsteht sie gewöhnlich im Eiter und im Pflanzenkörper, besonders aber bei Gelegenheit der Gärung und Fäulnis. Sie bildet sich nach DESSAIGNES' Untersuchungen so aus Mannit und glyzerinsaurem Kalzium, aus dem Stoffe, der sich im Samen der Leguminosen vorfindet und beim Keimen in Asparagin übergeht, aus einer Emulsion von süßen Mandeln, welche von Öl befreit und mit Kreide versetzt war, und aus den zerstampften und mit Wasser angerührten Samen verschiedener Gewächse. Diese kommen nach 6—7 Tagen bei Zusatz von Kreide zum Gären: Hafer, Mais, Hanf, Senf und Kürbiskerne enthalten, wie sich hierbei zeigt, keine Bernsteinsäure, Nüsse und Buchweizen dagegen Spuren, Haselnüsse und Eicheln deutliche Mengen davon. Aus Vogelbeerensaft dargestellter, kristallisierter apfelsaurer Kalk gibt bei der Gärung das bernsteinsaure Salz, und Zucker bei der geistigen Gärung als konstantes und normales Produkt mindestens $^1/_2$ % Säure. Sie entsteht ebenso aus Weinsäure, weinsaurem Kalzium, Traubenzucker, Glyzerin und Buttersäure: kurz, wie PASTEUR nachwies, bei jeder geistigen Gärung. Endlich tritt sie nach LERMER im Weichwasser der Gerste und nach PASTEUR

bei der Umwandelung des Alkohols in Essigsäure durch *Mycoderma aceti* (*Bacterium aceti* ZOPF) auf.

Eine allgemeine künstliche Darstellungsweise der Bernsteinsäure ist durch die Oxydation verschiedener organischer Stoffe gegeben. Unter Anwendung von Salpetersäure wurde sie erhalten aus gesättigten Kohlenwasserstoffen von der Zusammensetzung $C_n H_{2n+2}$ und aus Paraffin. Bei der Oxydation organischer Säuren muß darauf gehalten werden, daß sie unter besonderen Bedingungen vor sich geht; anderenfalls ist zu bedenken, daß die entstehende Bernsteinsäure bereits mit verdünnter Salpetersäure in Kohlensäure und Wasser zerfällt. P. N. FRANCHIMONT ließ das Oxydationsmittel auf die zweibasischen Säuren der Oxalsäure-Reihe einwirken. Normale Bernsteinsäure, Pyrowein-, Kork- und Sebacinsäure wurden bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, während Isobernsteinsäure dagegen sofort unter Bildung von Kohlensäure zersetzt wurde. Caprylalkohol, Fettsäuren (Butter- und Stearinsäure), sowie Fette (Mandelöl und Wallrat) geben die Säure auf demselben Wege, teils als Haupt-, teils als Nebenprodukt.

Mit Erfolg ist zur Oxydation auch $K M_n O_4$ benutzt worden. O. LOEW arbeitete auf diesem Wege mit Eiweiß; auch Leim ließ sich teilweise mit diesem Mittel zu Bernsteinsäure oxydieren.

Doch auch bei Reduktionsvorgängen wird das Ziel erreicht, so bei der Behandlung der Apfel- und der Weinsäure. Andererseits geht an mäßig warmem Orte bernsteinsaures Kali mit etwas Ferment langsam in kohlensaures Alkali über.

Von anderen chemischen Prozessen, bei denen Bernsteinsäure entsteht, sei erwähnt: die Bildung aus geschmolzenem Gummi oder Milchzucker, sowie die Entstehung aus Schießbaumwolle, die mit konzentrierter Kalilauge behandelt wurde. Die letzte Bildungsweise ist besonders erwähnenswert, weil nach AWENG[1]) durch Einwirkung schmelzenden Kalis auf einen Bestandteil des Bernsteins, die Succinoabietinsäure, sowie auf Abietinsäure, Bernsteinsäure entsteht. Wie AYCKE[2]) angibt, glaubte man früher, daß Bernstein vorzugsweise in einem Boden gefunden werde, der reichlich Eisenvitriol enthielt. Daraus wurde gefolgert, daß „eine Umwandlung der vegetabilischen Säure in die eigentümliche des Bernsteins“ möglich sei.

Von besonderem Interesse sind uns aber die Fälle, wo sich diese Säure in und neben fossilen Pflanzenresten antreffen ließ. So fand sie sich bei der Untersuchung des zu Heilbädern verwendeten Marienbader Mineralmoors in Spuren neben anderen freien organischen Säuren ebenfalls. THOMAS[3]) entdeckte, daß die Braunkohlenhölzer des Samlandes fast ausnahmlos Bernsteinsäure enthielten. Von 14 untersuchten Stücken ließen 13 die Säure

---

[1]) AWENG, E.: Über den Succinit. Archiv d. Pharmacie. 232. Bd., 9. Heft, 1894. S.-A., S. 3—31; S. 22.

[2]) AYCKE, JOH. CHR.: Fragmente zur Naturgeschichte des Bernsteins. Danzig 1835. S. 33.

[3]) THOMAS, K.: Die Bernsteinformation des Samlandes. Arch. f. vaterländ. Interessen oder Preuß. Prov.-Bl., Königsberg 1847, Bd. 3, S. 241—245.

nachweisen. Daraus schloß er, daß der überwiegende Teil der Bäume welche die Braunkohle bildeten, „der Klasse der Bernstein gebenden Bäume zugerechnet werden müsse“. G. Reich konnte sie schließlich in fast allen Hölzern, Koniferenzapfen und Braunkohlen, soweit sie am Ostseestrande des Samlandes aufgefunden waren, nachweisen.

In letzter Zeit hat man sich — besonders im pharmazeutischen Institute der Universität Bern unter Leitung des Herrn Prof. Tschirch — dem Studium der Harze zugewendet und eine Menge von Ergebnissen gewonnen, die auch in Hinblick auf die Entstehung der Bernsteinsäure interessant sind. — Bereits im Jahre 1822 hatten Lecanu und Serbat sie im Terpentin entdeckt; und Unverdorben bestätigte die Richtigkeit ihrer Angaben. Nunmehr ist Bernsteinsäure auch in vielen anderen harzigen Produkten, freilich meist nur in kleinen Mengen nachgewiesen worden. Niederstadt[1]) fand sie im Harze von *Pinus silvestris* L. in Spuren, Koch[2]) in Manila-Copal und im Harze von *Picea vulgaris* Link, ebenfalls in Spuren, Cailliot[3]) entdeckte sie im Straßburger Terpentin nach der Destillation mit Wasser, d. h. aus dem mit Terpentin gekochten und vom Öl abgetrennten Wasser, und zwar sind nach ihm im wässerigen Extrakt des Straßburger Terpentins (von *Abies pectinata* Dc.) 0,85% und im Vogesen-Terpentin (von *Abies excelsa* Lk.) 1,22% enthalten. Beide Terpentinsorten verhalten sich bei der chemischen Untersuchung gleichartig und zeigen in ihrer Zusammensetzung kaum nennenswerte Unterschiede. Etwas reichlicher ist die Bernsteinsäure im Terpentin der Lärche enthalten[4]). Ob sie sich hier als solche oder in Bindung zu einem Ester vorfindet oder „erst größtenteils als Zersetzungsprodukt bei der trockenen Destillation entsteht, ist infolge des minimalen Vorhandenseins und der komplizierten Isolierung schwer zu entscheiden und aufzuklären“. Die Spuren, die gefunden werden, sind wahrscheinlich im Harzkörper schon vorgebildet. In Kanadabalsam fand Brüning[5]) bei trockener Destillation 0,08% Bernsteinsäure; er wies sie ferner nach im Juraterpentin aus Soulce und ebenfalls in Spuren im Bordeaux-Terpentin von *Pinus Pinaster* Solander. Koritschoner[6]) erhielt sie in Spuren ebenfalls bei der trockenen Destillation, und zwar aus dem Harze von

---

[1]) Niederstadt, Bernhard: Über den neuseeländischen Kauri-Busch-Copal von *Dammara australis* und über das Harz von *Pinus silvestris*. Inaug.-Diss. Bern (Berlin) 1901, S. 65. 66. 82.

[2]) Koch, M.: Über das Harz von *Dammara orientalis* (Manila-Copal) und über das Siebenbürgische Resina Pini von *Picea vulgaris* (Link). Inaug.-Diss. Bern (Jena) 1902, S. 19. 20. 50. 67. 73. 74. 98.

[3]) Vergl. Weigel, Georg: Über die Harzbalsame von *Larix decidua* und *Abies pectinata*. Inaug.-Diss. Bern (Leipzig) 1900, S. 43, 44 und Brüning, Eduard: Über die Harzbalsame von *Abies canadensis* (L.) Miller, *Picea vulgaris* Link und *Pinus Pinaster* Solander. Inaug.-Diss. Bern 1900, S. 65.

[4]) Weigel, Georg a. a. O. S. 68. 122. 130. 131. 132.

[5]) Brüning, Eduard, a. a. O.; S. 23—26. 68. 74. 102. 131.

[6]) Koritschoner, Franz: Untersuchungen über das Russische Pech und das Harz von *Pinus palustris*. Inaug.-Diss, Univ. Bern; Wien 1903, S. 35—37.

Pinus palustris MILL. Nicht mit Sicherheit nachgewiesen wurde sie im Sandarakharz[1]), während sie im amerikanischen Kolophonium nicht angetroffen wurde[2]). Auch SAAL erwähnt sie nicht[3]). Dafür ist seine harzige Substanz freilich auch nicht destilliert worden. Trotzdem auch von STUDER sog. trockene Destillation zur Anwendung kam, war das Ergebnis ein negatives. Es ist das ein Beweis dafür, daß bei diesem Prozeß nicht in allen Fällen die Säure zu entstehen braucht: eine Annahme, die sich bei der bloßen Durchsicht der hier niedergelegten Daten unwillkürlich aufdrängt.

Mit großer Vorsicht wird bei diesen Untersuchungen immer wieder darauf hingewiesen, daß die Frage offen bleiben müsse, ob die Bernsteinsäure im Harze bereits fertig vorgebildet vorkommt, oder ob sie sich erst bei der trockenen Destillation bildet. Eine genaue Untersuchung ist sehr schwierig. Ruft doch nach den Studien von BAMBERGER und LANDSIEDL bereits das Eintrocknen des Naturharzes am Stamm unter der Einwirkung von Licht und Luft mit der Zeit nicht nur äußerlich Veränderungen an ihm hervor; auch weitgehende innere in der Konstitution und im chemischen Verhalten der einzelnen in ihm enthaltenen Harzsubstanzen gehen damit Hand in Hand[4]).

Leider fehlte es bisher an einer einheitlich benutzten Bestimmungsmethode für die Bernsteinsäure. Da sie beim bloßen Schmelzen gewisser organischer Körper bereits, andererseits beim Einwirken von geschmolzenem Ätzkali auf einige organische Körper entsteht, so liegt die Vermutung vor, daß die Bestimmung mit Hilfe der trockenen Destillation keine einwandfreien Ergebnisse zu zeitigen vermag. Vielleicht können auch andere Agentien, entsprechend wie Ätzkali, bei dieser Gelegenheit auf die Harze einwirken, indem sie Bernsteinsäure erzeugen. Wissen wir doch nicht einmal, wie in der Wärme die einzelnen Harzbestandteile aufeinander einwirken, oder wie im fossilen Harze die infiltrierten Salze sich bei der Destillation ihrem Wirte gegenüber verhalten.

Diese Frage gestaltet sich besonders in Hinsicht auf den Baltischen Bernstein, den Succinit, recht interessant. Während HELM den Säuregehalt auf 3,2 bis 8,2 % Anhydrid, entsprechend 3,7 bis 9,4 % Bernsteinsäurehydrat, angibt[5]), anderseits als äußerste obere Grenze in der Literatur sogar 8,7 % Anhydrid niedergelegt wird, findet AWENG[6]) im Succinin aus 2 Bestimmungen auf nassem Wege mittels Titrierens 7,4 und 7,8 % davon. Auf Succinit selbst berechnet, entsprechen diesen die Werte 10,6 und 11,1; nur für das Anhydrid wären

1) BALZER, ALEXANDER: Über das Sandaracharz. Inaug.-Diss. Bern (Berlin) 1895; S. 8. 32.

2) STUDER, BERNHARD: Über das amerikanische Colophonium. Inaug.-Diss. Bern 1903; S. 63.

3) SAAL, OTTO: Über Elemi und Tacamahaca. Inaug.-Diss. Univ. Bern; Bonn 1904.

4) Vergl. WEIGEL, a. a. O.; S. 41.

5) HELM, OTTO: Notizen über die chemische und physikalische Beschaffenheit des Bernsteins. Arch. d. Pharm., Bd. 8, Heft 3, 1877. S.-A. S. 11.

6) AWENG, a. a. O.; S. 26. 27.

dieses ganz ungewöhnlich hohe Werte, die selbst im durchaus verwitterten Bernstein bisher noch niemals ermittelt wurden. Da vollkommen einwandfreies, frisches Material zur Verwendung kam, so ist diese Methode für die Zukunft als vollkommen unbrauchbar zu verwerfen. Eine brauchbare, die — einheitlich verwendet — auch gut vergleichbare Resultate ergeben würde, ist von R. Klebs[1]) niedergelegt.

Teils auf die Benutzung der verschiedenen Methoden, die verwendet wurden, teilweise auch auf das nicht immer einwandfreie Material, das vorlag, sind die widersprechenden Ergebnisse der chemischen Analysen zurückzuführen. So fand Helm im Apennin-Bernstein keine Bernsteinsäure, während dieser nach Meyer, Stoppani und anderen reich daran ist. Ebenso wenig konnte Helm, wie Ph. Lebert in Basel, sie im Syrischen Bernstein, dem Schraufit, nachweisen, während Bronner in der braunroten Varietät die Säure gefunden haben will[2]). Ähnlich liegen u. a. die Verhältnisse beim birmanischen und beim rumänischen Vorkommen.

Hedinger[3]) ließ im Laboratorium der Herren Dr. Hundeshagen und Dr. Philipp 21 Bernsteinproben der verschiedensten Zeiten und Fundorte auf ihren Gehalt an Bernsteinsäure prüfen. 4 von diesen hatten weniger als 3,2 %, und zwar lagen die ungewöhnlich niederigen Werte zwischen 1,05 und 2,2. Helm[4]) untersuchte Bernsteintrümmer aus den Königsgräbern von Mykenä. Sie waren stark zersetzt und enthielten nur 1,6 % reine Bernsteinsäure; dabei war in ihnen durch die diffundierenden Gewässer der Aschengehalt bis auf 3,2 % erhöht worden. Eine später eingegangene Serie von Perlenbruchstücken enthielt 6 %, so daß über die Herkunft des Rohmaterials der Artefakte kein Bedenken bestehen kann. Hier wäre bei der Verwitterung ein Zerfall resp. Verschwinden der ursprünglich vorhandenen Bernsteinsäure anzunehmen. Andererseits ergaben sich bei der Prüfung prähistorischen Materials aus Sizilien derartig wenig übereinstimmende Resultate, daß A. B. Meyer[5]) schließlich die Möglichkeit sehen konnte, daß neben dem gewöhnlichen, säurefreien dort noch ein Rohmaterial gefunden werden möchte, welches dem baltischen nahe steht. Dann würde ein Rückschluß auf Import von der Nordsee nicht mehr statthaft sein.

Es muß hier nochmals hervorgehoben werden, daß man für den Rumänischen Stein wie für den Simetit eine Zweiteilung des gefundenen

---

[1]) Klebs, R.: Cedarit etc., S. 208—209.

[2]) Olshausen, Otto und Rathgen, Friedrich: Untersuchungen über baltischen Bernstein etc. S. 162.

[3]) Hedinger, A.: Die vorgeschichtlichen Bernsteinartefakte und ihre Herkunft. Straßburg, Karl J. Trübner, 1903. S. 29. 30.

[4]) Helm, Otto: Mittheilungen über Bernstein. XII. Über die Herkunft des in den alten Königs-Gräbern von Mykenä gefundenen Bernsteins und über den Bernsteinsäuregehalt verschiedener fossiler Harze. Diese Schriften. N. F. Bd. 6. Heft 2. 1885. S. 235—239.

[5]) Meyer, A. B.: Über Bernstein-artiges prähistorisches Material von Sizilien und über Barmanischen Bernstein. Abhandl. der Ges. „Isis", Abh. 7. 1892. Dresden. S. 49—51.

heimischen Materials auf Grund des Auftretens oder des Fehlens der Bernsteinsäure durchführen kann; ähnlich liegen die Verhältnisse — wie erwähnt — für Birmit. Bei der Untersuchung des Bernsteins aus den Gräbern Mykenäs findet HELM bei seiner ersten Untersuchung einen ungewöhnlich niederen Gehalt an Säure. Sie ist bei den Verwitterungsvorgängen zum großen Teil entfernt worden, und trotzdem muß man sie für baltischen Ursprungs halten. Tatsächlich führt aber vom Gedanit über den mürben Bernstein eine kontinuierliche Reihe von fossilen Harzen bis zum Succinit. In ihr hat jedes folgende Glied mehr Bernsteinsäure resp. Schwefel als das vorhergehende. Dabei liegen die Daten der chemischen Analysen für sie alle so dicht zusammen, daß die geringste Beimengung oder Abänderung in der Entstehung, Verwitterung, Lagerung oder andere Umstände nicht unerhebliche Änderungen in der Gesamt-Konstitution hervorrufen müssen.

Vor einigen Jahren habe ich bereits auf Grund einer graphischen Methode gewisse Beziehungen zwischen den bekanntesten Bernsteinarten aufzufinden versucht. Aus den eben angeführten Gründen konnte ein vollständig zufriedenstellendes Ergebnis nicht erwartet werden. Hätten sich die Veränderungen bei allen Komponenten jeder Bernsteinart in chemischer und physikalischer Hinsicht gleichmäßig vollzogen, so würde sich jetzt auch eine Gesetzmäßigkeit zwischen den chemischen und physikalischen Beziehungen trotz der erfolgten Umwandlungen nachweisen lassen. Solange wir die Eigentümlichkeiten der einzelnen Bestandteile aber nicht genau kennen, ist für uns nur die Vermutung, nicht aber der scharfe Nachweis gegeben, daß auf bestimmte Agentien hin sich ganz bestimmte Veränderungen nach bestimmten Gesetzen abspielen. Sobald die ins Ordinatenkreuz eingetragenen Werte für nur irgend einen Vorgang einer Komponente keine glatt verlaufende Verbindungslinie mehr geben, ist bei der Untersuchung des natürlich vorkommenden Gesamtmaterials die Gewinnung von übersichtlichen Resultaten nur sehr schwierig, wenn nicht unmöglich gemacht.

Um einen Überblick über den Aufbau von chemischen Verbindungen von der Form $C_n H_m O_p$ zu gewinnen, verfährt nun E. NICKEL[1]) folgendermaßen: Bei einer graphischen Darstellung kommt es nur auf die prozentische Zusammensetzung an. Die absoluten Werte von n, m und p haben deshalb nur geringe Bedeutung gegenüber ihrem Zahlenverhältnis. Eine Unterscheidung zwischen den vielen isomeren und polymeren Verbindungen ist bei dieser Darstellung freilich unmöglich.

Da Verbindungen mit einem Atom Sauerstoff im Molekül Grenzfälle darstellen, so ist für sie $p = 1$ zu setzen. Eine Verbindung von der nunmehrigen Form $C_n H_m O_1$ soll enthalten

$$x\ \%\ C,\ y\ \%\ H,\ z\ \%\ O.$$

[1]) NICKEL, E.: Über graphochemisches Rechnen. Teil III: Zur Graphochemie der Kohlenstoffverbindungen $C_n H_m O_p$. Zeitschrift für physikalische Chemie. X. 5. 1892. S. 621—637

Dann bestehen die Ausgangsbeziehungen:

$$\frac{12\,n}{x} = \frac{m}{y} = \frac{16}{z}$$

und

$$x + y + z = 100.$$

Bei organischen Verbindungen wird der Wert für Sauerstoff durch Subtraktion der Summe der Werte von Wasser- und Kohlenstoff von 100 erhalten. In der graphischen Darstellung sollen deshalb nur die genau ermittelten Werte von x und y berücksichtigt werden.

Um die Einzelheit eintragen und der graphischen Darstellung hinreichende Klarheit geben zu können, kommt in der Textfigur (1) nur der wesentliche Teil des graphochemischen Feldes zur Darstellung. Das Bild hat daher andere Grenzen, als das von E. Nickel gezeichnete. Deshalb muß auf die Bedeutung und Lage der Leitlinien etwas genauer eingegangen werden.

Die Kohlenwasserstoffe können als Grenzwerte der Formel $C_n\,H_m\,O_p$ aufgefaßt werden, wenn n und m immer mehr wachsen; für sie ist $z = 0$ zu setzen und deshalb:

$$x + y = 100.$$

Diese Gleichung erfüllt Linie CD, in der Punkt C den reinen Kohlenstoff — gleichsam den wasserstoffärmsten Kohlenwasserstoff — darstellt, während Punkt D die Lage des Methan, CH_4, also der wasserstoffreichsten dieser Verbindungen wiedergibt. Deshalb ist nun CD der geometrische Ort, die „graphische Ortlinie", für alle Kohlenwasserstoffe.

Lassen wir die geringste zulässige Menge Sauerstoff zu den wasserstoffreichsten Kohlenwasserstoffen, den Grenzkohlenwasserstoffen $C_n\,H_{2n+2}$ hinzutreten, so erhalten wir die sauerstoffärmsten Vertreter der Formel $C_n\,H_m\,O_p$:

$$C_n\,H_{2n+2}\,O_1.$$

Diese Formel entspricht der Reihe des Methylalkohols und der isomeren Äther.

Setzt man in die Gleichung

$$m = 2n + 2$$

die Werte für $m = \frac{16\,y}{z}$ und $n = \frac{4\,x}{3\,z}$ ein, so entsteht die Gleichung der prozentischen Zusammensetzung dieser Verbindungen:

$$\frac{x}{-300} + \frac{y}{100:9} = 1.$$

Es ist das die Gleichung einer Linie, die vom Punkte E abwärts zu einem Punkte F (für $CH_4\,0$) verläuft, der freilich bereits außerhalb der Zeichnung liegt. Für den Schnittpunkt der Linie EF mit der unteren horizontalen Grenzlinie (F) ist $x = 60$ zu setzen und deshalb $y = 13{,}33$. — Die anderen Grenzen des graphochemischen Feldes, die E. Nickel festzulegen weiß, kommen für die Besprechung der Zusammensetzung von Bernsteinarten und Bituminiden usw. ebenfalls nicht in Frage.

Für die Verbindungen von der Zusammensetzung $C_n H_1 O_1$, $C_n H_2 O_1$, $C_n H_3 O_1$, $C_n H_4 O_1$ usw. läßt sich die Gleichung

$$\frac{x}{100} + \frac{y}{100\ m : (16 + m)} = 1$$

ableiten.

Die Größe der Abschnitte ändert sich je nach dem Werte für m also nur für die y-Axe; die graphischen Ortlinien treten zu einem Strahlenbüschel zusammen, dessen Scheitel in C liegt. Für die Grenzen, die durch die Größe der Textfigur bedingt sind, ist einmal $y = 20$ zu setzen, die zugehörigen Werte von x gibt dann die Gleichung

$$x = 80 - 320 : m.$$

Dann ist ferner für die größeren Werte von m in die Formel $x = 60$ einzuführen, und es wird:

$$y + 40\ m : (16 + m).$$

Für Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{\frac{1}{2}} H_m O_1$, $C_1 H_m O_1$, $C_2 H_m O_1$, $C_3 H_m O_1$ usw. ergibt sich:

$$\frac{x}{300 : (4 + 3\ n)} + \frac{y}{100} = 1.$$

Es liegt also abermals die Gleichung einer Geraden vor. Bei der Ermittelung der einzelnen Werte entsteht ein Strahlenbüschel, dessen Scheitel auf der y-Axe in dem Punkte für 100% H liegt. In unserer Figur fallen die Linien, die für weniger als 3 Atome C gelten, fort. Ist $x = 60$, so heißt der zur Berechung notwendige Ausdruck:

$$y = 40 - 80 : n$$

und für $y = 30$:

$$x = 210\ m : (4 + 3\ n).$$

Bei der Berechnung der Werte und der Einzeichnung der Strahlen zeigt sich klar, daß „für die Verbindungen mit hohem Molekulargewicht die bloße Elementaranalyse zur Erkennung der atomistischen Zusammensetzung machtlos“ wird. In der Zeichnung treten bei dem kleinen Maßstabe die Strahlen so dicht zusammen, daß eine deutliche Übersicht ganz unmöglich ist. — Auf der Linie, die den Gehalt von 20% H angibt, sind einige Werte aufgetragen. Hier verläuft durch Punkt 64 die Linie für die Verbindungen von der Zusammensetzung $C_n H_{20} O_1$.

Ferner entspricht Punkt 66,67 24 Atomen, 68,57 28 Atomen, 70,86 35 Atomen, 72,00 40 Atomen, 73,60 50 Atomen, 74,67 60 Atomen, 76,00 80 Atomen, 76,80 100 Atomen und 79,00 320 Atomen Wasserstoff.

Auch der allgemeinste Ausdruck der homologen Reihen läßt sich in Form einer Gleichung niederlegen. Ausgehend von der Schreibweise $C_n H_{2n-2d} O_p$, setzt man:

$$\frac{6\ n}{x} = \frac{n - d}{y} = \frac{8\ p}{z}.$$

Daraus erhält man:

$$\frac{x}{300\ d\ (3\ d + 4\ p)} + \frac{y}{100\ d : (d - 8\ p)} = 1.$$

Wird hier $p = 1$ und d nacheinander gleich 0, 1, 2, 3, 4 usw. gesetzt, so erhält man die Ortlinien für $C_n H_{2n} O_1$, $C_n H_{2n-2} O_1$, $C_n H_{2n-4} O_1$, $C_n H_{2n-6} O_1$, $C_n H_{2n-8} O_1$ usw.

Auf der x-Axe bilden die graphischen Linien dieser Stoffreihen Abschnitte, die mit entsprechenden Abschnitten des Strahlenbüschels für die Kohlenstoffatome übereinstimmen. Dabei schneiden die Linien sich sämtlich in dem Punkte E, so daß auch in diesem Falle für die homologen Reihen ein Strahlenbüschel entsteht. Freilich liegt dieses Mal der Scheitel im Felde selbst. Für $p = d = 0$ erhalten wir schließlich einen Kohlenwasserstoff, der dem Punkte E, dem Scheitel, entspricht. — Auf der Horizontalen, die 60% C darstellt, ergeben sich die Abschnitte für $x = 60$ nach der umgerechneten Formel:

$$y = \frac{40\,(d - 2\,p)}{d - 8\,p},$$

auf der oberen Horizontalen für $x = 100$ aus

$$y = \frac{-4\,p \cdot 100}{3\,(d - 8\,p)}$$

und für die Abschnitte auf der rechts gelegenen Vertikalen, $y = 30$ gesetzt:

$$x = \frac{30\,(7\,d + 24\,p)}{3\,d + 4\,p}.$$

Es entspricht die mit α markierte Linie den Verbindungen von der Zusammensetzung $C_n H_{2n-2} O_1$, β der Konstitution $C_n H_{2n-4} O_1$ etc. Die mit keinem griechischen Buchstaben bezeichnete Gerade für $C_n H_{2n} O_1$ verläuft nach unten über die Grenze des Bildes auf $CH_2 O$, resp. 6 $(C H_2 O)$ oder $C_6 H_{12} O_6$ hin.

Die Lage für die Linie der Dampfdichte $a = 32\,p$ ergibt sich schließlich nach der Formel:

$$\frac{x}{100 - 50\,p\,f : a} + \frac{y}{100 - 50\,p\,f : a} = 1.$$

Diese Linie ist leicht als Diagonale der entsprechenden Quadrate auf dem Millimeter-Papier einzutragen, weil die Abschnitte auf beiden Ordinaten gleich sind. Hier ist das Molekulargewicht mit 2a bezeichnet, während p die Anzahl der Atome und f das Atomgewicht ausdrückt.

Vergleichen wir die Haupt- und Leitlinien der nachstehenden Figur (S. 24) mit der Abbildung, die Emil Nickel seiner interessanten Arbeit mitgegeben hat, so finden wir nur ihren oberen Teil wiedergegeben. Der für eine eingehendere Behandlung der Harzanalysen verwendbare Teil liegt also hoch über den Linien und dem Feldstücke, die den Zerfall organischer Verbindungen in $C O_2$, $C O$ und $H_2 O$, oder in nur zwei von ihnen zum Ausdruck bringen. Und doch kommt ein Zerfall in einfachere und einfachste Zerfallprodukte auch bei der Verwitterung der Harze vor. Es handelt sich dabei um Vorgänge, die der sog. langsamen Verbrennung entsprechen. Selbstverständlich spielen sich derartige Vorgänge nur auf Lagerstätten ab, die Luft zum Bernstein treten lassen. Während man wohl daran dachte, daß dabei die leichter oxydierbaren Stoffe

in Gasform entwichen und die Bernsteinsäure deshalb dem Prozentwerte nach sich mehr und mehr anreichern konnte, führen die Ergebnisse der modernen Forschung zu wesentlich neuen Gesichtspunkten. Bei dieser ruhigen Wirkung der Oxydation wird man unwillkürlich an die Entstehung jener Körper erinnert, die HARRIES[1]) „Ozonide" nennt. Es sind das teilweise Substanzen mit Doppelbindungen gegen Ozon, die mit Vorteil zur Gewinnung schwer zugänglicher Aldehyde benutzt werden können. Aus dem nach der Methode von WÜRTZ aus zwei Molekülen Allyljodid und zwei Natriumatomen hergestellten Diallyl läßt sich ein Ozonid gewinnen, das in siedendem Wasser langsam in Lösung geht. Wird es bei möglichst niederer Temperatur und niederem Druck eingedampft, so bleibt ein wasserheller Sirup zurück, der mit Kristallen von Bernsteinsäure durchsetzt ist. Der Sirup zeigt alle Eigenschaften des Succindialdehyds. Inwieweit ähnliche Vorgänge bei der Verwitterung und der Zunahme des Säuregehaltes tätig sind, wage ich nicht zu entscheiden. Tatsächlich ist das Vorhandensein einwirkenden Sauerstoffs zur Zunahme der Bernsteinsäure unbedingt notwendig. Liegen die fossilen Harze in Schichten, die für Luft kaum oder garnicht durchlässig sind, oder gar im Wasser, so ist eine durchgreifende Verwitterung und gleichzeitig damit eine Zunahme des Gehaltes an Bernsteinsäure ausgeschlossen.

Das zur Betrachtung erforderliche Analysenmaterial ist für den rumänischen Stein hauptsächlich den bereits zitierten Arbeiten von ISTRATI und MURGOCI entnommen. Zum Vergleich wurden auch die Werte eingetragen, die bereits in meinem „Beitrag zur Konstitutionsfrage des Bernsteins" (S. 247—249) zusammengestellt sind. Der Einfachheit wegen sollen bei den durch Kreuze auf dem Bilde festgelegten Punkten die Zahlen zur Anwendung kommen, die in jener Zusammenstellung bereits benutzt wurden und auf die bereits niedergelegten Daten hinweisen. Dabei sind zur Erleichterung der Übersicht die Orte für Succinit mit einem auf einer Ecke stehenden Quadrate, die für Rumänit mit einem Kreise umrahmt (Vergl. Abb. 1). Die Analysenergebnisse, welche für Rumänit aus den oben angeführten, in Rumänien niedergelegten Arbeiten neu hinzukommen, sind ebenfalls durch den umgebenden Kreis leicht bemerkbar gemacht. Sie rangieren unter sich, und die beigegebenen Ziffern tragen zur Unterscheidung von den anderen den Index R. — Die Analysenergebnisse für Ozokerit sind nur in Gestalt von Punkten wiedergegeben; sie scharen sich dicht um Punkt E herum[2]).

---

[1]) HARRIES, C.: Über die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen. Justus Liebigs Annalen der Chemie. Bd. 343, Leipzig 1905, S. 311—375; vergl. S. 360—362.

[2]) Bei der wiederholt angestellten Kontrolle der vorliegenden Analysenergebnisse, ergab sich, daß in der Bezeichnung einige Berichtigungen vorgenommen werden mußten. Bereits vorhandene oder in andere Verbindung gebrachte, bezw. umgerechnete Analysen wurden deshalb aus dem graphischen Felde entfernt. Daher fehlen die Eintragungen von Ozokerit 10, 11, 12 und von Rumänit 1_R, 5_R, 10_R, 11_R. Dagegen wurde der nachträglich für Schraufit noch gefundene Wert mit der Bezeichnung 13_R (ohne Kreis) eingetragen. Das Gesamtbild wird durch diese Änderungen in keiner Weise gestört!

Überaus zahlreich sind die Verbindungen, die 9 bis 12 % H und gleichzeitig 77,5 bis 81,5 % C besitzen. Sie drängten sich auf dem Bilde so dicht zusammen, daß eine klar übersichtliche Eintragung ihrer Lage unmöglich wurde.

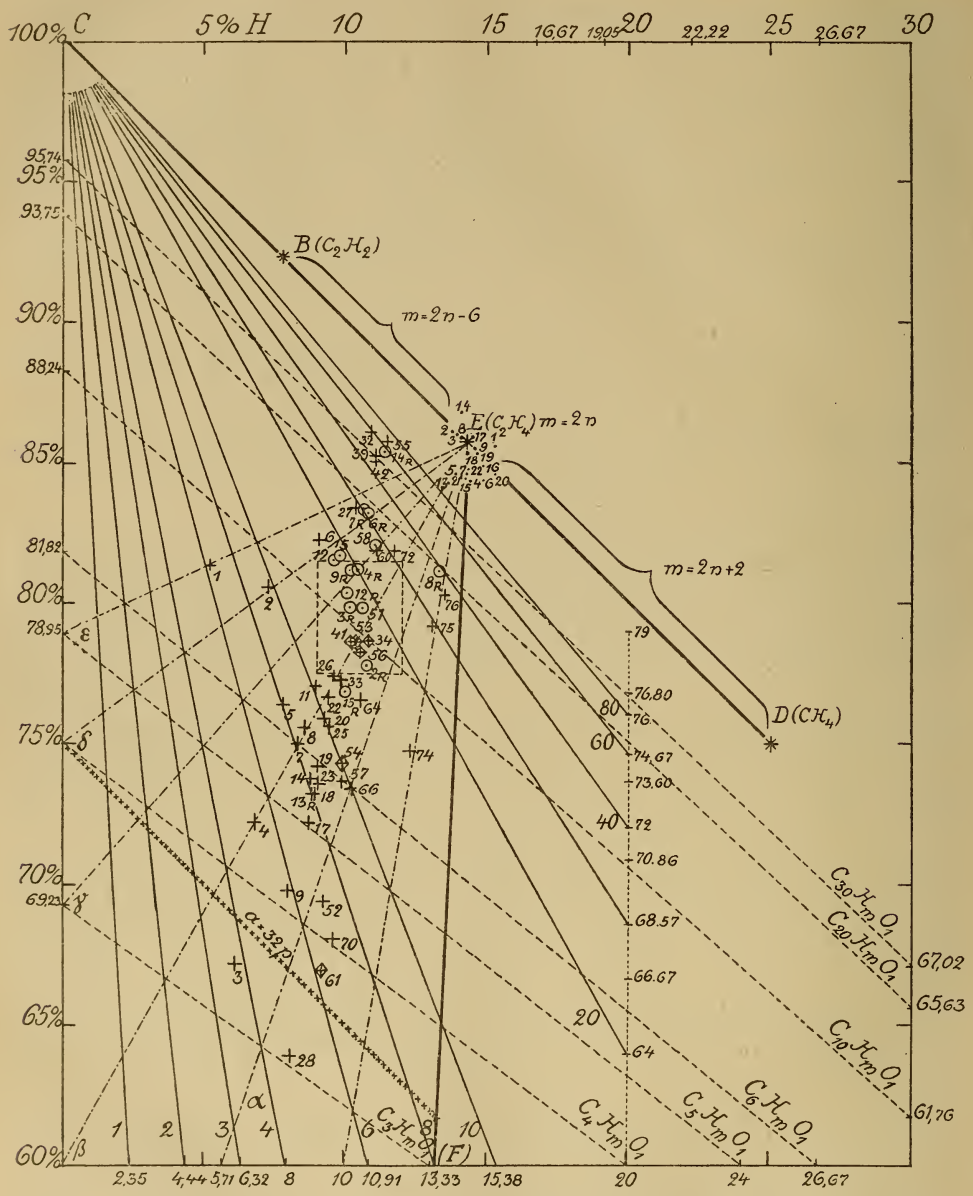

Abb. 1. Oberer Teil des graphoprozentischen Feldes für die Kohlenstoffverbindungen $C_n H_m O_p$, soweit sie für die Chemie des Bernsteins in Frage kommen.

Dieses Stück wird deshalb in der Textabbildung 2 nochmals in vergrößertem Maßstabe niedergelegt; das Gebiet des abgegrenzten Feldstückes enthält 40 Analysenergebnisse. Um das Gesamtbild nicht zu stören, wurden in die entlastete

Fläche jetzt nur noch die Werte für Rumänit und Succinit eingetragen. — Es liegen vom ersteren Fossil nunmehr 14, vom zweiten 6 und vom Ozokerit 19 Punkte vor.

G. Murgoci weist darauf hin, daß der Schraufit mit Rumänit und Succinit nach seinem chemischen und physikalischen Verhalten große Ähnlichkeit hat. Diese Übereinstimmung wird durch die Lagerungsverhältnisse befürwortet: Die Zone, zu welcher der Schraufit gehört, bildet nur eine Fortsetzung von der des Rumänischen Bernsteins. Abb. 1 zeigt, daß diese übereinstimmenden Beziehungen auch im graphischen Felde zum Ausdruck kommen. Von dem Punkte, der Succinit mit dem geringsten Gehalte an C (66,91 %) darstellt, steigt in geringer Neigung gegen die Vertikale nach rechts hin die Schar der durch Quadrat und Kreis hervorgehobenen Analysenpunkte empor. In diesem Strome liegen auch die Daten von 14, 17 und 13 R, und zwar dicht beieinander. Die chemische Zusammengehörigkeit dieser drei Bernsteinarten kommt auf diese Weise klar zum Ausdruck.

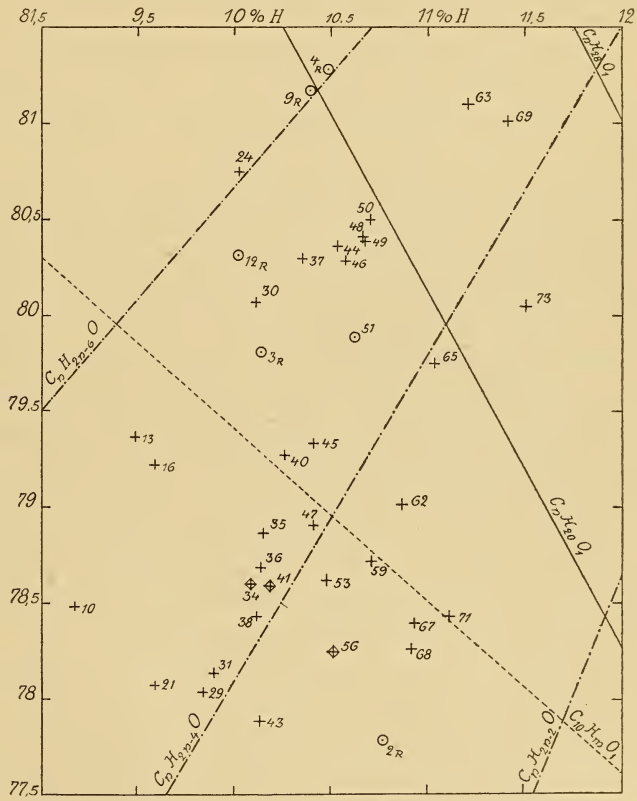

Abb. 2. Vergrößerte Wiedergabe des Feldstücks für die Verbindungen mit 9 bis 12 % H und 77,5 bis 81,5 % C.

Es dürfte zuerst befremden, daß vom Succinit so wenig, vom Rumänit so viel Untersuchungen vorliegen. Die Erkenntnis des ersteren schien bereits seit geraumer Zeit abgeschlossen, die des anderen bietet für neue Analysen und verschiedenartige Mutmaßungen über die tatsächlich bestehenden Verhältnisse reichen Spielraum. Der verhältnismäßig hohe, als Kriterium verwendete Gehalt an Bernsteinsäure genügte bei Untersuchungen ethnologischer Natur. Die auf seiner Lagerstätte gemeinsam mit ihm auftretenden Harze ließen sich durch Färbung oder ihr eigenartiges Verhalten bei der Bearbeitung leicht abgrenzen. Anders ist es bei dem Rumänit. Die verschiedene Färbung und Beschaffenheit, sowie die gelegentlich auftretende Undurchsichtigkeit lassen ein klares Urteil über ihn zurzeit noch nicht zu.

Während beim eigentlichen Bernstein mit Leichtigkeit an Färbung und rohen physikalischen Merkmalen zu erkennen ist, mit welcher Substanz man es zu tun hat, ist eine solche schnelle Orientierung beim Rumänit wegen seiner vielseitigen Ausbildung ausgeschlossen. Die Analysen für Succinit, die mit frischem oder nur wenig verändertem Material angestellt sind, liegen deshalb auch dicht zusammen (34, 41, 53, 56). Sie befinden sich in der nächsten Nähe des Schnittpunktes der graphischen Ortlinien für die Verbindungen $C_{10} H_m O_1$ und von β, die der Zusammensetzung $C_n H_{2n-4} O_1$ entspricht: es ist das die Lage für die Konstitution $C_{10} H_{16} O_1$ oder 4 ($C_{10} H_{16} O_1$), die in den Handbüchern überall angegeben wird.

Helm[1]) hat die Patinisierung des Edelharzes studiert. Nr. 54 gibt ein erstes Verwitterungsprodukt, Nr. 61 ein noch weiter vorgeschrittenes. Für Rumänit liegen derartige Untersuchungen begreiflicher Weise nicht vor. Doch scheint es mir, daß diese Analysen an verändertem Succinit auch für den rumänischen Stein ihre Bedeutung haben. Die Lage für diese Harze, sowie für Schraufit, für frisches und verändertes Material, ist in einem Streifen gegeben, dessen Verlauf bereits vorher angedeutet wurde. Er schließt sich keiner der Ortlinien an, sondern schneidet sie. Dabei ist wieder zu bedenken, daß uns in den fossilen Harzen kein einheitlicher Körper vorliegt. Selbst die überall aufgeführte Konstitution für sogenannten „frischen" Bernstein im eig. S. ist nur das Ergebnis gut stimmender Bauschanalysen. Die Umsetzungen, die sich bei den einzelnen Harzkomponenten vollziehen, machen sich auch in dem physikalisch-chemischen Verhalten des gesamten Harzmaterials bemerkbar. Über den Aufbau des unveränderten Succinit hat E. Aweng Untersuchungen angestellt. Wie die Bestandteile sich verändern, in welcher Reihenfolge und in welcher Weise, ist aber noch nicht bekannt. Der übereinstimmende Verlauf dieser drei Bernsteinarten läßt vermuten, daß die Umsetzungsvorgänge bei ihnen in entsprechender Weise verlaufen und daß die Differenzen in der Konstitution des rumänischen Steins sich zum Teil daraus ergeben, daß frischeres von bereits in Verwitterung begriffenem Material nicht überall mit genügender Sicherheit unterschieden werden konnte, ja daß beide sich — wie bereits hervorgehoben werden konnte — miteinander vereinigten.

Mit der Verwitterung nimmt der Gehalt von C und der von H ab, und zwar in dem Verhältnis von zirka 9 : 1. Daraus erklärt sich die Abweichung der Analysen in ihrer Lage von dem Laufe einer der graphischen Linie. Die Farbe von Rumänit 2_R war gelb ins Schwärzliche, von 4_R tiefgelb in Schwärzliche, von 6_R schwarz, von 7_R gelb mit dunkler gefärbten Partien, von 8_R schwarz mit gelben Punkten, von 9_R schwarz (bituminös). Die dunkler und ganz schwarz gefärbten Arten des Rumänit schließen sich — mit Ausnahme von 8_R — dem

[1]) Helm, Otto: Mittheil. über Bernstein. VI. Die elementare Zusammensetzung des Ostseebernsteins. Diese Schriften. N. F. Bd. 5, Heft 3, 1882, S. 9—11.

Verlaufe der anderen durchaus an. Die Hoffnung, aus den Abweichungen von der allgemeinen Richtung des Lageverlaufes auf die Natur der tiefer oder gar schwarz färbenden Beimengungen zu schließen, wurde nicht erfüllt. Besonders in bezug auf Rumänit 7_R, der, in Ozokerit eingehüllt, auf seiner Lagerstätte gefunden war, hatte ich auf die Enthüllung interessanter Beziehungen gerechnet. Bei seiner gelb-schwärzlichen Färbung, zu der grünliche Reflexe hinzukamen, hätte man in diesem Falle eine Abweichung nach Punkt E erwarten müssen. Das ist nun nicht der Fall. Die färbenden Beimengungen sind in so winzigen Dosen vorhanden, daß weder eine Ablenkung nach C noch nach E nachzuweisen ist. Freilich liegen die Analysen hier alle in einem Gebiete, wo auch eine größere Beimengung von C, wie bereits erwähnt wurde, nicht mehr mit genügender Schärfe zum Ausdruck kommt. Nur Analyse 8_R macht eine Ausnahme. Man dürfte in ihr also eine größere Menge färbender organischer Substanz anzunehmen haben.

Während die Analysen-Ergebnisse für Succinit in mehr oder weniger frischem Zustande in der Nähe des Punktes für die Verbindung n ($C_{10}H_{16}O$) ihren Platz haben, lagern sich die Punkte für die Zusammensetzung des Rumänit in engerer oder weiterer Entfernung um sie herum. Freilich tritt dabei für sie die Neigung hervor, die einfachere Konstitution gegen eine andere von komplizierterem Bau einzutauschen. Zwischen den Analysen für Rumänischen und eigentlichen Bernstein sind nun freilich viele von anderen fossilen Harzen eingelagert. Nr. 47 (Mastix) liegt dem Schnittpunkte der beiden graphischen Ortlinien am nächsten, dann kommt Nr. 59 (Elemi) und darauf erst Nr. 53. Es haben die rezenten Harzprodukte mithin in ihrer Bauschanalyse ein größeres Anrecht auf die oben angeführte Formel als der Succinit selbst. Die bloße chemische Zusammensetzung des Materials gibt, wie auch an anderer Stelle nachgewiesen wurde, durchaus keinen Einblick in das eigentliche Wesen des untersuchten Harzkörpers. Wie vordem, bei den Betrachtungen gelegentlich der Ermittelung der Schmelzpunkte, zeigt sich ein Zustreben des reinen baltischen Edelharzes auf einen ganz bestimmten Punkt hin: Der Schmelzpunkt liegt ungewöhnlich hoch, die Lage im graphischen Felde in möglichster Nähe von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$. Dieses doppelte Bestreben zeichnet das Edelharz vor allen anderen aus. Rumänit hält sich hierbei dicht in seiner Nähe, aber andere, noch nicht nur Genüge durchforschte Eigenarten, wie z. B. die eigenartige Färbung, Zersetzungsvorgänge usw., lassen bei ihm scharf gesonderte Charakteristika weniger hervortreten. — Schraufit liegt seinem Schmelzpunkte nach der Succinit-ähnlichsten Rumänitart am nächsten. Sein chemischer Bau weist ihm aber seinen Platz mehr nach dem verwitterten Baltischen Bernstein hin an. — Abbildung 2 zeigt noch einen Ort, dem eine kleine Gruppe von Analysen zuzustreben scheint. Er liegt im Schnittpunkt der graphischen Ortlinien für die Verbindungen $C_n H_{2n-5} O_1$ und $C_n H_{20} O_1$; damit entspricht er der Zusammensetzung $C_{25} H_{40} O_2$.

Der eben erwähnte Umstand, daß die chemischen und physikalischen Beziehungen zu verschiedenen Zielen hinzuführen scheinen, macht sich auch bei anderen Bernsteinarten bemerklich. G. Murgoci[1]) zeigt, daß der Rumänische Bernstein von Olăneşti, der dem „ambre brûlé“ durch seine Zerbrechlichkeit ähnlich ist, in seinem chemischen Verhalten (14_R) an Copalit (42) erinnert, seinem physikalischen nach aber mit Gedanit (69) übereinstimmt; in einigen physikalischen Beziehungen nähert er sich dem Bernstein, aber in seinem chemischen entfernt er sich recht sehr von ihm. — Andererseits zeigt sich das fossile Harz von Gablitz („copalite“) (15_R) in der Übereinstimmung der Analyse dem „ambre brûlé“ ($\dot{z}_R$) sehr nahe verwandt, in bezug auf die Löslichkeit in Chloroform liegen sie weit auseinander. Hier decken sich die chemischen Merkmale also noch nach der einen Seite hin.

Für den Bernstein aus Rumänien kommt also als neue Schwierigkeit der Umstand hinzu, daß tatsächlich verschiedene Bernsteinarten neben den verschieden gefärbten, teilweise sogar undurchsichtigen Varietäten auftreten. Es ist im höchsten Grade dankenswert, daß die verschiedenen Arten nicht mit neuen Namen bedacht, sondern nur zur Unterscheidung von anderen mit der Bezeichnung des Fundortes versehen sind. Trotzdem ist nicht zu bestreiten, daß der Baltische Bernstein im engeren Sinne und ebenso der eigentliche Rumänische Stein viele gemeinsame Beziehungen aufweisen. Während man aber bei frischem Succinit in der Bauschanalyse, im Schmelzpunkte und dem verhältnismäßig recht hohen Gehalt an Bernsteinsäure Anhaltspunkte zur schnellen Orientierung findet, liegen derartige praktisch leicht verwertbare Bestimmungsmethoden für ihn nicht vor. Das spez. Gewicht ist für die Bernsteinarten als physikalische Konstante von hoher Bedeutung bei jedesmaliger Beschreibung eines bestimmten Stückes. Die Werte liegen aber so dicht zusammen und decken sich zum Teil so sehr, daß ihre Bedeutung bei schneller Bestimmung einer Bernsteinprobe geringfügig wird.

Werfen wir noch einen Blick auf Abbildung 1. Dort ist durch bloße Punkte das Ergebnis von 19 Analysen angegeben. Sie umgeben den Punkt E, der für die Zusammensetzung CH_2 oder n (CH_2) gilt. Geringe Ungenauigkeiten bei der Untersuchung haben hier einige von ihnen sogar bis über die Linie CD hinausgehoben. Da sie alle dicht zusammengedrängt liegen, weisen sie von vorn herein darauf hin, daß irgend welche wesentliche Unterschiede nicht bestehen. Geringe Beimengungen und kleine Ungenauigkeiten bei der Arbeit im Laboratorium mögen freilich mitgewirkt haben. Außerdem liegen die ermittelten Punkte bereits in einem Gebiete des Feldes, wo das Verhältnis zwischen dem Gehalte an C und H nicht mehr allzu scharf zum Ausdruck kommt. Auch die inneren und äußeren Teile, sowie die gelbe und die schwarze Abart des Ozokerit zeigen gut übereinstimmende Daten mit dem Steine selbst. C. Istrati[2])

---

[1]) Murgoci, G. a. a. O., S. 11. 12. 13. 17. 28.

[2]) Istrati, C.: De l'ozockérite usw., S. 91. 93.

hat diesen undurchsichtigen Körper, für den DANA bereits ein Zweiteilung in Vorschlag brachte, nunmehr in drei Varietäten zerspalten. Diese sind: Ozokerit, Pietricikit und Moldavit; ihr Gehalt an C ist 84 bis 86%, 84 bis 85% und 84,5 bis 85%. Ihr Gehalt an H beträgt 13,5 bis 14,5%, 14 bis 15% und 14 bis 15%. Das spez. Gewicht ist gleich 0,85 bis 0,93, 0,94 bis 0,95 und 0,96 bis 0,97; der Schmelzpunkt liegt bei 61 bis 65,5°, 82 bis 90°; 95 bis 100°. Den einzigen Anhalt für die Trennung bietet also eigentlich nur das spez. Gewicht und die Schmelzpunktbestimmung. Die Analysen für Pietricikit (Piétricikite) sind in 1, 3, 8, 20, 21 und 22, die für Moldavit in 6 und 7 niedergelegt. Besonders die Punkte für Pietricikit liegen fast alle in der Peripherie des kleinen Feldstückes: es dürfte das wohl ein Fingerzeig dafür sein, daß wir es hier mit keiner besonderen Ausbildung oder Form des Ozokerit zu tun haben. Da er undurchsichtig ist und sich im Miocän zusammen mit Petroleum, Rumänit, Lignit, Schwefel und Salz vorfindet, ist es schwer zu entscheiden, ob die Differenzen in den ermittelten Werten der charakteristischen Zusammensetzung des Ozokerit oder organischen Beimengungen zuzuschreiben sind.

In ähnlicher schwieriger Lage befindet man sich, wenn man auf Grund einzelner übereinstimmender oder abweichender Eigentümlichkeiten in bloßen äußeren Merkmalen oder im chemisch-physikalischen Verhalten neue Bernsteinarten aufstellen wollte. Eine sichere und genaue Bestimmung der Konstanten bei jeder einzigen Untersuchung dürfte mehr Aussicht auf Förderung der vorliegenden, äußerst verwickelten Verhältnisse haben, als die Bezeichnung mit verschiedenen Namen, die nur verwirren und für die Zukunft eben nur als „Namen“ bestehen bleiben.

Als Gesamtergebnis ist hervorzuheben, daß der Rumänit dem Succinit sehr ähnlich ist und daß nur kleine Unterschiede, von vielleicht sekundärer Natur, die vollkommene Übereinstimmung beeinträchtigen. — Schraufit schließt sich dem Rumänit an. Die nahen Beziehungen in physikalischer und chemischer Hinsicht, oder auch nur in einer von ihnen, weisen bei allen fossilen Harzen auf innige Verwandtschaft hin, die nicht immer scharf zum Ausdruck kommt. Erst viele genaue und vielseitige Untersuchungen werden es ermöglichen, irgend welche Gruppierungen und Klassifizierungen von Wert vorzunehmen. Bis dahin muß vor einer Zersplitterung und Spezialisierung, die nur Verwirrung anzurichten vermag, dringend gewarnt werden.

Für eine genauere Kenntnis der fossilen Harze, ihrer Entstehung und Veränderung wäre interessant zu wissen, ob dieselbe Pflanze verschiedene Harze ausscheidet, wenn sie:

1. auf verschiedenen Standorten (Boden, Beleuchtung) gedeiht und
2. das Harz als gesunder, nur lokal verletzter oder als chronisch kranker Baum ausscheidet.

Von Bedeutung wäre ferner das Studium der Verwitterung wenigstens eines Harzes, wobei die Umsetzung der einzelnen Bestandteile besonders zu berücksichtigen wäre. — Sichere Resultate in dieser Richtung würden manchen dunkeln Punkt aufhellen. Bekannt und für die Erklärung mancher Harzarten von Wichtigkeit ist bereits, daß die Harze voneinander verschieden sein können, wenn sie:

1. verschiedenen Teilen der Pflanze, und diesen
2. zu verschiedenen Zeiten im Jahre entströmen,
3. nach verschieden langen Zeiten seit Austritt aus dem Pflanzenkörper zur Untersuchung gelangen,
4. verschiedenen Pflanzen und Pflanzenarten entstammen und sich schließlich
5. durch Mischung von Harz verschiedener, dich beieinander stehender Gewächse bildeten.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Schriften der Naturforschenden Gesellschaft Danzig

Jahr/Year: 1908

Band/Volume: NF_12_2

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

Artikel/Article: Mineralogische Untersuchungen über Bernstein 1-30