

## Probleme der Bernsteinforschung.

Von Dr. PLONAIT.

Wissenschaftliches Laboratorium der Staatlichen Bernsteinwerke Königsberg.

(Eingeg. 2. März 1935.)

Nach einem Vortrag im Bezirksverein Groß-Berlin und Mark des V. d. Ch. am 16. Oktober 1934.

### Vorkommen.

Bernstein, mittelhochdeutsch Börnstein, d. h. Brenstein genannt, ist keine wissenschaftliche Bezeichnung für ein wohldefiniertes Mineral, sondern ein Sammelname für eine Reihe fossiler Harze, die sich durch ihre Eigenschaften, ihre geographische Verbreitung und ihr geologisches Vorkommen unterscheiden. So gibt es außer dem allgemein geschätzten baltischen Bernstein (Succinit) z. B. noch rumänischen Bernstein (Rumänit), chinesischen Bernstein (Birmat) und kanadischen Bernstein (Cedarit).

Merkwürdig und bisher kaum erklärlich ist die Tatsache, daß Bernstein nur in Ostpreußen und sonst nirgends auf der Welt in solcher Menge gefunden wird, daß eine gewerbliche Verarbeitung lohnend wäre. Diese Einzigartigkeit des Vorkommens begründete früher den großen Außenhandelswert des Bernsteins. Heute liegt darin für uns Deutsche die Verpflichtung, diesen eigenartigen Rohstoff einer hochwertigen Verwendung zuzuführen.

Die bernsteinführende Blaue Erde ist mit durchschnittlich 6–7 m Mächtigkeit im ganzen nordwestlichen Teil des Samlandes, einer Halbinsel Ostpreußens zwischen Kurischem und Frischem Haff, in etwa 30–40 m Tiefe auf einer Fläche von etwa 500 km<sup>2</sup> durch Bohrung nachgewiesen worden. Davon sind durch den seit etwa 80 Jahren in der Gegend von Palmnicken betriebenen Bergbau bisher etwa 5 km<sup>2</sup> abgebaut worden mit einem Bernsteingehalt von 1–2 kg je m<sup>3</sup> Blauer Erde. Für die Beurteilung der Nachhaltigkeit des Vorkommens muß naturgemäß berücksichtigt werden, daß der Bernsteingehalt der Blauen Erde schwankt und durch Bohraufschlüsse allein nicht nachzuweisen ist, so daß sichere Zahlen darüber nur innerhalb der nächsten Umgebung der gegenwärtigen Gewinnungsstätte bei Palmnicken vorliegen<sup>1)</sup>.

Die Gewinnung des Bernsteins geschieht heute im Tagebau nach Art der mitteldeutschen Braunkohlenbergwerke. Im Gegensatz zur Braunkohlengewinnung sind bei der Bernsteingewinnung große Abbaumengen zu beseitigen. Das Verhältnis von Deckgebirge zur Blauerdeförderung beträgt 6:1, so daß etwa die 10000fache Gewichtsmenge des geförderten Bernsteins an Abraum bewegt werden muß.

Das leere Deckgebirge über der bernsteinführenden Blauen Erde sind miocäne und diluviale Ton- und Sandschichten. Sie werden durch Hoch- und Tiefbagger abgeräumt und mittels Absetzer auf den leeren Teil des Tagebaues verkippt. Die Blaue Erde ist ein blaugrauer toniger Sand, der im Tertiär (Oligocän) als glaukonithaltige Meeresablagerung gebildet wurde, in welche das damals junge Bernsteinharz mit eingeschwemmt wurde. Die Bernsteinharzbildung ist als Wundharzabscheidung vorzustellen, ähnlich der Bildung des natürlichen Kiefernharzbalsams und der Baumkopalbildung, die noch heute stattfindet. Dadurch erklärt sich auch der Schmutzgehalt des Bernsteins. Am klebrigen Harz blieben vielfach Waldbodenreste, Pflanzenteile und auch Insekten usw. leicht hängen. Die überragende Härte und Unlöslichkeit des Bernsteins ist durch seine lange Lagerungsdauer unter dem Gebirgsdruck der darüberliegenden Erdmassen entstanden<sup>2)</sup>.

Die Blaue Erde streicht an der Küste unter dem Meeresniveau aus. An solchen Stellen reißt die See bei

Nordwest-Sturm den Bernstein aus dem Boden und wirft ihn an den Strand. Früher war Sammeln am Strand die einzige Gewinnungsmöglichkeit für Bernstein. Der Ertrag war naturgemäß sehr schwankend und verhältnismäßig gering.

Der dadurch bedingte Seltenheitswert des Bernsteins brachte es mit sich, daß gute Stücke Bernstein früher buchstäblich mit Gold aufgewogen wurden. Der Deutsche Ritterorden sah daher im Handel mit Bernstein eine gute Einnahmequelle und erließ ein Gesetz (Bernstein-Regal), durch das aller Bernstein zum Staatseigentum erklärt wurde. Dieses Bernstein-Regal besteht noch heute und wird von den Bernsteinwerken ausgeübt, die eine Zweigniederlassung der Preuß. Bergwerks- und Hütten-Aktiengesellschaft sind.

### Gewinnung.

Die Hauptmenge des Bernsteins wird heute im Tagebau von Palmnicken gewonnen, der auf eine Bernsteinförderung von 500–600000 kg Rohbernstein und einen dementsprechenden Abraum von 2,5 Millionen m<sup>3</sup> jährlich eingerichtet ist. Einer Erhöhung dieser Erzeugung nach Ergänzung der Betriebseinrichtungen stehen Hindernisse von technischer Seite nicht entgegen. Die Grenze, bis zu der die Erzeugung nötigenfalls gesteigert werden kann, wird daher nur von rohstoffpolitischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten aus bestimmt<sup>3)</sup>.

Aus dem Tagebau kommt die Blaue Erde zur Aufbereitung in die Blauerdewäsche, wo sie mit starken Wasserstrahlen zu einer Trübe aufgelöst wird, die durch Siebroste mit Schlitzbreite bis zu 3 mm läuft und dabei den Rohbernstein zurückläßt. Die bernsteinfreie Blaue Erde fließt ins Meer ab.

Im Anschluß an diese Wäsche findet eine mechanische Vorsortierung nach der Größe statt, bei der etwa 60 % der gesamten Förderung als Unterkorn (unter 9 mm  $\varnothing$ ), als sogenannte „Schmelzware“ abgetrennt werden.

### Verarbeitung.

Der so gewonnene Rohbernstein ist direkt nicht zu verwerten, weil er von einer Oxydations- und Verwitterungsschicht umgeben und vielfach mit Schmutz durchsetzt ist. Die über 9 mm großen Stücke werden daher durch eine mühsame Handsortierung und Bearbeitung in etwa 120 Bernsteinhandelssorten nach Größe, Form und Farbe aufgeteilt. Diese weitgehende Unterteilung des Bernsteins nach Sorten ist für den Handel notwendig, weil sonst eine Bestellung ohne Inaugenscheinnahme unmöglich ist. Sie hat naturgemäß als Nachteil das bekannte Sortenproblem zur Folge, das auch im Kohlenhandel oft Schwierigkeiten macht.

Der Mangel an großen Stücken führte in den 70iger und 80iger Jahren des vorigen Jahrhunderts zu einer Veredlung des Naturbernsteins durch Ausbildung des Verfahrens zur Herstellung des Preßbernsteins. Es besteht darin, daß man die nach Lage des Marktes schwer absetzbaren Rohbernsteinsorten in stählernen Formen durch Erwärmen unter Druck (bis 3000 atü) ohne Zusatz irgendwelcher Bindemittel zusammensintert und in die gewünschte Form bringt, nachdem man sie vorher sorgfältig von Schmutz und Verwitterungsrinde befreit hat. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Bernsteins<sup>4)</sup> werden bei

<sup>1)</sup> Loebner, Die gegenwärtige Lage der Bernsteinindustrie, Z. Ver. dtsh. Ing. 78, 1129 [1934].

<sup>2)</sup> Conwentz, Monographie der balt. Bernsteinbäume, Danzig 1890.

<sup>3)</sup> Loebner, Bernstein als Lackrohstoff, Farbe u. Lack 1934, Heft 49.

<sup>4)</sup> Siehe „Der Bernstein und seine Wirtschaft“, Verlag: Preuß. Bergwerks- und Hütten-A.-G., 1933.

dieser Verarbeitung nicht wesentlich verändert. Sie lassen leider ein Pressen fertiger Formteile, wie dies bei anderen Preßstoffen üblich ist, nicht zu. Man beschränkt sich daher beim Preßbernstein im wesentlichen auf die Herstellung von Platten, Blöcken und Stangen, aus denen dann ebenso wie aus den Naturbernsteinstücken Schmuck und Raucherbedarfsartikel sowie hochwertige elektrische Isolierteile und Bluttransfusionsbecher hergestellt werden. Infolge der größeren Einheitlichkeit und zweckmäßigen Form des Preßbernsteins bietet dieser bei der Verarbeitung gegenüber Naturbernstein große Vorteile.

Auf dem Gebiet der Raucherbedarfsartikel war der Bernstein vor dem Kriege so gut wie wettbewerbslos. Er hatte daher bei dem damaligen Wohlstand der Welt einen sicheren Absatz bei lohnenden Preisen. Der Schwerpunkt des Handels lag bei der Ausfuhr, die beim Rohbernstein bis zu 75% und beim Preßbernstein sogar bis zu 90% ausmachte. Außerdem wurde noch der größte Teil der in Deutschland hergestellten Fertigwaren ausgeführt. Unter diesen Umständen spielte es gar keine Rolle, daß die Hauptmenge der Förderung, nämlich etwa 60% kleinstückiger Bernstein (unter 9 mm  $\varnothing$ ) und 20% Abfälle der Hand-sortierung im Hinblick auf den darauf entfallenden Förderkostenanteil nur höchst unterwertig verarbeitet und verkauft werden mußte. Dies hat sich inzwischen grundlegend geändert. Die Verarmung der Welt, Autarkiebestrebungen, Einfuhrverbote, Währungsentwertung in den Hauptabsatzländern u. a. m. haben den Auslandsabsatz stark schrumpfen lassen. Dazu kommt die zunehmende Konkurrenz der viel billigeren Kunststoffe aus chemischen Rohstoffen, deren Eigenschaften dem Bernstein ähnlich<sup>5)</sup> und in mancher Hinsicht dem Gebrauchszwecke besser angepaßt sind.

Dadurch ist der Bernstein jetzt fast ganz auf den Absatz in der deutschen Nationalwirtschaft angewiesen. Die Bernsteinindustrie, auf die allein in Palmnicken 3500 Menschen angewiesen sind, befindet sich seit Jahren in schwerer Notlage, die erst in allerletzter Zeit durch die Bemühungen der Reichsregierung und des Herrn Oberpräsidenten und Gauleiters *Erich Koch* etwas hoffnungsvoller geworden ist. Sie bleibt aber bedrohlich, solange es nicht gelingt, die Auslandsmärkte wieder zu öffnen und die sogenannte Schmelzware einer solchen Verwertung zuzuführen, daß sie ihren Förderkostenanteil selbst tragen kann, der etwa 3 bis 4 RM. je kg Rohbernstein beträgt.

Die bisher übliche, schon seit dem Mittelalter bekannte Verarbeitung des kleinstückigen Bernsteins zu geschmolzenem Bernstein, dem Rohstoff der bekannten Bernsteinlacke, und seinen Nebenprodukten Bernsteinöl und Bernsteinsäure, besteht in einer Trockendestillation bei 300 bis 400°. Dabei zerfallen die fast unlöslichen Harzmolekeln in kleinere Bruchstücke, die als dunkle schmelzbare Harze in Leinöl löslich sind und sich leicht von den unlöslichen Verunreinigungen trennen lassen. Die technisch übliche Arbeitsweise liefert etwa 60% „geschmolzenen Bernstein“, dessen Farbe leider wesentlich dunkler ist als die Farbe der verschmolzenen Bernsteinstückchen, der sich aber infolge seiner chemischen Indifferenz (Säurezahl 8—30) und Geschmackslosigkeit besonders für hochwertige Lacke eignet<sup>6)</sup>.

<sup>5)</sup> C. Plonait, Preuß. geol. Landesanst. 1926, Heft 2, S. 30—74.

<sup>6)</sup> Eigenschaften des geschmolzenen Bernsteins.  
Farbe: gelbbraun bis braunschwarz (1 mm dicke Schicht).  
Durchschlagsspannung: 190 — 210 kV/cm.  
Säurezahl: 8—30.  
Dielektrizitätskonstante: 2,58 bis 2,60.  
Dielektrischer Verlustfaktor:  $1,6—2,1 \times 10^{-3}$  bei 45 kV Spannung.  
Härte: 2—3 H der Kohinoor-Skala.  
Schmelzpunkt: 180° (dünnflüssig).

Das mit 20% Ausbeute als Nebenprodukt anfallende Bernsteinöl ist ein dem Kopalöl ähnliches Terpenöl, das im wesentlichen aus Polyterpenen besteht<sup>7)</sup>. Wegen seines üblen Geruches und seiner schwer zu beseitigenden dunklen Farbe hat es nur geringen Handelswert. Es wird in der Hauptsache als Flotationsöl bei der Erzauflösung verwendet.

Der geringe Anfall von 2% Bernsteinsäure hat für die Bernsteinverarbeitung nur geringe Bedeutung, vor allem, seitdem die Verwendung der natürlichen Bernsteinsäure zum Aufbau der Rhodaminfarbstoffe zurückgegangen ist.

Diese Verarbeitung des kleinstückigen Bernsteins ist technisch und wirtschaftlich unbefriedigend, weil der Verkaufspreis des Haupterzeugnisses, des geschmolzenen Bernsteins, sich nicht aus den Selbstkosten errechnet, sondern von der Marktlage für andere Lackrohstoffe, wie Kopale und Kunstharze, bestimmt wird, die unter wesentlich günstigeren Wirtschaftsbedingungen gewonnen werden. Da der so erzielte Erlös kaum die Hälfte der Förderkosten des dafür verwendeten Rohbernsteins deckt, kann man nicht beliebig viel davon erzeugen, sondern vernünftigerweise nur soviel, wie die „Schmelzware“ ergibt, welche bei der Schmucksteingewinnung zwangsläufig abfällt.

Eine Besserung dieser Sachlage ist nur von einer Steigerung der Erträge aus der „Schmelzware“ zu erwarten.

Grundsätzlich sind dafür 2 Wege denkbar:

1. Vermehrung der Ausbeute an geschmolzenem Bernstein und Verbesserung seiner Qualität durch Beseitigung der dunklen Farbe ohne wesentliche Änderung des bisherigen Verarbeitungsganges.
2. Aufsuchen eines ganz neuartigen Verwertungsverfahrens, bei dem der „Schmelzverlust“ möglichst vermieden und ein Selbstkostenpreis von 3 bis 4 RM. je kg Rohbernstein tragbar wird.

Zu 1. Die Qualitätsverbesserung des geschmolzenen Bernsteins durch Aufhellung seiner Farbe mittels chemischer Bleichmittel ist mehrfach erfolglos versucht worden. Aufhellung durch aktive Bleicherden und A-Kohle ist zuerst von *H. Quandt*<sup>8)</sup> vorgeschlagen worden. Die anfangs erfolgversprechenden Laboratoriumsversuche, die bei den schmutzarmen Sorten des geschmolzenen Bernsteins bis zum Gelb des Reinharzes geführt hatten, ließen sich leider aus wirtschaftlichen Gründen nicht in die Praxis überführen. Die Aufhellung wurde besonders dadurch schwierig, daß die gebleichten Lösungen beim Eindampfen größerer Mengen im Vacuum immer wieder nachdunkelten. Der gewünschte helle Farbton ließ sich nur durch oft wiederholte Bleichung erreichen. Dadurch wurde die erforderliche Bleichmittelmenge verhältnismäßig zu groß und die Ausbeute an Hellharz zu klein, als daß dieses Verfahren bei einem so billigen Material wie geschmolzenem Bernstein lohnend sein konnte.

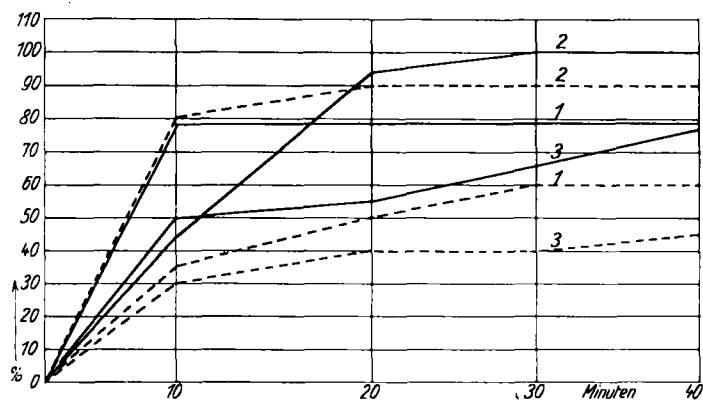
Andere Versuche hatten die Beseitigung des angeklebten und eingewachsenen Schmutzes der Schmelzware vor der Trockendestillation zum Ziel, weil angenommen wurde, daß der Schmutz die wesentlichste Ursache der dunklen Farbe des geschmolzenen Bernsteins sei. Durch Versuche konnte aber gezeigt werden, daß diese Annahme irrig ist. Auch schlierklarer, d. h. fast farbloser Bernstein ohne Verwitterungsrinde und Schmutz, liefert bei vorsichtigster Schmelzung unter Kohlensäure im Al-Schweltiegel immer ein dunkles Schmelzprodukt. Mit fortschreitender Verwitterung und mit steigendem Schmutzgehalt des verschmolzenen Bernsteins nimmt die Farbtiefe des daraus erzeugten geschmolzenen Bernsteins zu. Die geringe Ausbeute an geschmolzenem Bernstein ist nicht allein auf den Schmutzgehalt zurück-

<sup>7)</sup> A. Karoly, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 1016—1023 [1914]; Chem. Ztrbl. 1914, I, 1575.

<sup>8)</sup> Preisausschreiben der Preussag, Berlin 1924.

zuführen. Bei der Trockendestillation auch des reinsten Bernsteins bilden sich außer geschmolzenem Bernstein, Bernsteinöl und Bernsteinsäure immer Crackgase, wie Kohlensäure, Kohlenoxyd, gasförmige Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff, welche den Ausbeuteverlust bedingen.

Die Beseitigung der Verwitterungsrinde und des eingewachsenen Schmutzes gelingt bei größeren Bernsteinstücken durch ein Entrindungsverfahren<sup>9)</sup>, das aus Beobachtungen über die Quellung des Bernsteins in gewissen organischen Lösungsmitteln entwickelt worden ist. Solche



Quellung von Bernstein  
(gemahlen, Korngröße 0,3–0,7 mm) in verschiedenen Flüssigkeiten.  
Zeitlicher Verlauf der Volumenzunahme durch Quellung  
(ausgedrückt in Prozent des Trockenvolumens).

Kernmasse = ——— Verwitterungsrinde = ---  
1 = Äthyläther 2 = Trichloräthylen 3 = Benzol

Quellungen gehen verhältnismäßig rasch vor sich (s. Abb.). Dabei zeigen sich deutlich Unterschiede im Verhalten des Kerns und der Verwitterungsrinde. Der Kern bringt die Rinde dabei zum Platzen, so daß er nach dem Waschen und Abreiben fast schmutzfrei bloßliegt.

Auf die kleinstückige Schmelzware läßt sich dies einfache Verfahren aus wirtschaftlichen Gründen bisher leider nicht anwenden. Aus solchen Versuchsarbeiten wurde aber ein Verfahren entwickelt, mit dem die Ausbeute an geschmolzenem Bernstein um 10–15% gesteigert werden konnte. Es besteht im Zusatz von Bernsteinöl zum Schmelzgut. Durch das Öl wird dabei infolge der eintretenden Quellung eine Auflockerung der Bernsteinstückchen und dadurch eine Beschleunigung des Ausschmelzens erreicht.

Alle Versuche, das Bernsteinöl auf wirtschaftliche Weise zu raffinieren und einer höherwertigen Verwendung zuzuführen, sind letzten Endes daran gescheitert, daß die erzeugten Mengen für die Einrichtung einer komplizierten Raffinationsanlage zu gering sind und die auf einfache Weise gereinigten Öle immer nach kurzer Zeit den üblen Geruch und die dunkle Farbe des Rohöls wieder erlangen. Hydrierung mit Wasserstoff und Katalysatoren führt zwar zu licht- und luftbeständigen farblosen Ölen, aber das Verfahren ist unlohnend, weil für die benzinartigen Hydrierungsprodukte bisher kein hochwertiger Verwendungszweck gefunden werden konnte.

Zu 2. Eine grundsätzlich andere und besser lohnende Verwertung für den kleinstückigen Bernstein zu finden als die bisher übliche Verarbeitung zu geschmolzenem Bernstein, ist trotz vielfacher Bemühungen bisher nicht gelungen<sup>10)</sup>. Ursachen dafür sind außer den unvermeidlich hohen Gewinnungskosten die Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit des Bernsteins sowie die mißfarbene Verwitterungsrinde und der Schmutzgehalt der Bernsteinschmelzware.

<sup>9)</sup> D. R. P. 434 793.

<sup>10)</sup> Im Lauf der dahin zielenden Arbeiten sind auch einige Patente erteilt worden, wie D. R. P. 392 705 der *Siemens & Halske A.-G.* vom 24. 3. 1924, D. R. P. 482 456 des Herrn *Krause* in Berlin vom 9. 9. 1926 und D. R. P. 561 641 von *E. H. de Stubner*, New York (U.S.A.) vom 17. 10. 1932.

Die Überwindung dieser Schwierigkeiten kann nur von einer systematischen Erforschung der Eigenschaften und Zusammensetzung des Bernsteins erwartet werden, die im nationalwirtschaftlichen Interesse mit größeren Mitteln gefördert werden sollte, als es bisher geschehen ist. In größerem Rahmen gesehen, erscheint die Zusammenfassung dieser Arbeiten mit den an andern Stellen im Gange befindlichen Forschungen über die Reinigung und Gewinnung des rezenten Fichtenharzes in einem Harzforschungsinstitut zweckmäßig. Das Wirken des bewährten französischen „Institut du Pin“, in dem die französische Harzforschung zentralisiert ist, und dasjenige der deutschen Kohleforschungsinstitute erweist die Vorteile solcher Gemeinschaftsarbeit.

### Eigenschaften.

Der in Palmnicken gewonnene Bernstein wird wissenschaftlich nach seinen Eigenschaften in folgende Arten unterschieden, deren genaue Charakterisierung aber noch viel zu wünschen übrigläßt:

1. Succinit (Hauptmenge des Bernsteins),
2. Gedanit,
3. Glessit (Seltenheit),
4. Beckerit (Seltenheit),
5. Stantienit (Seltenheit),
6. Kranzit (Seltenheit).

Hier soll nur der eigentliche Bernstein des Handels, d. h. der Succinit, näher besprochen werden, weil nur ihm wirtschaftliche und technische Bedeutung zukommt. Seine Eigenschaften sind die eines Harzes und schwanken daher in weiten Grenzen sowie auch innerhalb eines Stückes. Hauptkennzeichen dieser Bernsteinart sind: große Härte (2–3<sup>0</sup> nach der Skala von *Mohs*), Lichtbrechung 1,537 bis 1,548, Schwefel- und Bernsteinsäuregehalt, Unschmelzbarkeit und hoher Zersetzungspunkt (370–380<sup>0</sup>). Technisch wichtig ist ferner die gute Warmfestigkeit, das große Wasserabweisungsvermögen (geringe Benetzbarkeit auch für Blut) und das damit zusammenhängende vorzügliche elektrische Isoliervermögen<sup>11)</sup>.

Dielektrizitätskonstante: 2,7–3.

Durchschlagfestigkeit: kV/mm, im Mittel 59, max. 70.

Dielektrischer Verlustfaktor: 0,8–1,2 tg 10<sup>-3</sup>.

Oberflächenwiderstand: praktisch unendlich groß.

Schlagbiegefestigkeit:

1,4–6,3 cm kg/cm<sup>2</sup> bei normaler Temperatur,

0,9–1,05 cm kg/cm<sup>2</sup> bei 100<sup>0</sup>

Kugeldruckhärte:

26–27 kg/mm<sup>2</sup> bei normaler Temperatur,

etwa 20 kg/mm<sup>2</sup> bei 50<sup>0</sup>.

Die Chemie des Bernsteins (Succinit) ist leider auch heute noch arg im Dunkeln, trotzdem der Bernstein schon früh das Interesse der Chemiker gefunden hat.

Anfangs war die Trockendestillation die einzige Methode zu seiner Untersuchung. Auf diesem Wege wurde die Bernsteinsäure gefunden und 1546 von *Agricola* als „Bernsteinsalz“ beschrieben. An ihr wurde 1793 von *Lowitz* zum erstenmal die Reinigung organischer Körper durch Holzkohle erprobt. Erst *Berzelius*<sup>12)</sup> wagte sich 1828 mit der damals neu aufgekommenen Methode der Extraktion an die Untersuchung des Succinitharzes heran. Er fand, daß dieses Harz aus zwei Anteilen zusammengesetzt ist, einem löslichen und einem unlöslichen Anteil. Den in Alkohol löslichen Anteil nannte *Berzelius* Succinin, ohne ihn weiter zu charakterisieren. Von dem in Alkohol und Äther löslichen Harz erwähnt er, daß es eine Verbindung mit Alkali eingeht. Er hat also den sauren Charakter des löslichen Anteils schon richtig erkannt. Auch die Wasserdampfdestillation hat er auf diesen Harzanteil angewandt und

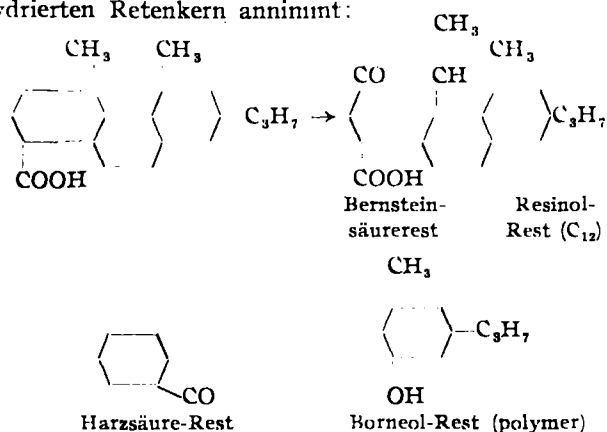
<sup>11)</sup> Die Konstanten sind an Preßbernstein gemessen.

<sup>12)</sup> Pogg. Ann. 12, 419 [1828].

dabei gefunden, daß von dem ätherlöslichen Teil „ein blaß-gelber, stark nach Pfefferminz und Rosmarin riechender Körper wasserdampfflüchtig ist“, der später (1860) von *Berthelot* und *Buignet*<sup>13)</sup> als d-Borneol identifiziert wurde. *Baudrimont*<sup>14)</sup> gelang 1865 die Auffindung und Bestimmung des organisch im Bernstein gebundenen Schwefels, der heute ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal gegenüber anderen Harzen, insbesondere Kopalen, ist. *Helm*<sup>15)</sup> fand, daß der Schwefelgehalt mit zunehmender Verwitterung des Bernsteins abnimmt und gibt darüber folgende Zahlen:

Es enthielten:	C	H	O	S
	%	%	%	%
Der klare Kern .....	78,63	10,48	10,47	0,42
Die innere rote Verwitterungs- schicht .....	74,36	9,94	15,34	0,36
Die äußere braune Verwitterungs- schicht .....	66,91	9,16	23,67	0,26

Darüber hinaus ist durch die Arbeiten *Tschirchs* und seiner Schüler<sup>16)</sup> festgestellt, daß man es bei dem löslichen Anteil des Succinites (30%) mit einem komplizierten Gemisch oxydierter und polymerisierter Harzsäuren und Harzalkohole zu tun hat, für die als Formel ohne zwingende Beweise der Abietinsäuretypus angenommen wird. Den unlöslichen Anteil sprechen sie als das Gemenge eines Resens (65%) mit einem Bernsteinsäureharzester (5%) an. Die Entstehung des Borneols und der Bernsteinsäure, die *Tschirch* bei der Kalischmelze aller Koniferenharze erhalten hat, will *Tschirch* durch oxydative Ringspaltung nach folgendem Schema erklären; wobei er für diese einen hydrierten Retenkerne annimmt:



Im Gegensatz zu diesen formelfreudigen Pionierarbeiten ist man heute wesentlich zurückhaltender geworden. *L. Schmid* und *A. Erdös*<sup>17)</sup> berichteten inzwischen über ihre Versuche, das im Succinit vorliegende Harzgemisch zu entwirren. Durch Extraktion mit Alkohol und wochenlanges Verseifen des unlöslichen Harzanteils mit alkoholischer Lauge (10%ig) konnten sie den Succinit ganz zu löslichen Harzen abbauen, die durch fraktioniertes Lösen und Umfällen aus anderen Lösungsmitteln weiter gereinigt wurden. Die so gewonnenen einzelnen Fraktionen wurden im wesentlichen als hochschmelzende Harzsäuren, Oxy-säuren und Harzalkohole charakterisiert. Dabei wurde von der Aufstellung bestimmter Formelbilder abgesehen. Die Befunde *Tschirchs* konnten nur zum Teil bestätigt werden<sup>18)</sup>. Wissenschaftlich besonders wertvoll ist an dieser Arbeit, daß es gelang, aus den Abbauprodukten des unlöslichen Succinit-anteils durch Dehydrierung Pimanthren (1.7-Dimethylphenanthren) zu gewinnen, das erstmalig aus den Dehydrierungsprodukten der Dextropimarsäure und der Agathendisäure von *Ruzicka* isoliert worden ist<sup>19)</sup>.

Die durch solchen Abbau gewinnbaren Harze sind kein Bernstein mehr. Da aber gerade der Bernstein und vor allem seine unlöslichen und schwer verseifbaren Anteile besonders wertvolle Eigenschaften haben, die im Preßbernstein nur ungenügend ausgenutzt werden wegen seiner schwierigen Herstellung und Verarbeitung, scheint es aussichtsreich, zu versuchen, aus dem Bernstein als Rohstoff einen leicht verarbeitbaren Kunststoff herzustellen, der die guten Eigenschaften des Bernsteins, wie hohe Warmfestigkeit, vorzügliche Isolierfähigkeit usw. mit den guten Eigenschaften vereinigt, die von anderen Kunststoffen her bekannt sind. [A. 24.]

<sup>13)</sup> Liebigs Ann. Chem. 1860, S. 244.

<sup>14)</sup> Compt. R. 58, 78.

<sup>15)</sup> Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. (3) 13, 496--503.

<sup>16)</sup> Ebenda 232, 660--668 [1894]; 253, 290; Helv. chim. Acta 6, 214 [1929].

<sup>17)</sup> Liebigs Ann. Chem. 503, 269 [1933].

<sup>18)</sup> Eigene Arbeiten in dieser Richtung haben es wahrscheinlich gemacht, daß das vorliegende „Gemisch“ viel einheitlicher ist, als es bisher scheint. Kolloidchemische Aggregationen und Desaggregationen beeinflussen Löslichkeit, Schmelzpunkt usw. und führen zu Täuschungen.

<sup>19)</sup> Liebigs Ann. Chem. 469, 147, 168 [1929]; Helv. chim. Acta 14, 203 [1931].

## Mitteilung über die Aktivierung der rohen Bleicherde.

Von Priv.-Doz. Dr. ULRICH HOFMANN und Prof. Dr. K. ENDELL.

(Eingeg. 12. Februar 1935.)

In einem vor kurzem in dieser Zeitschrift erschienenen Aufsatz<sup>1)</sup> nimmt *O. Eckart* Stellung zu der von uns gemeinsam mit *D. Wilm* in unserem Vortrag auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Köln<sup>2)</sup> geäußerten Ansicht, daß die Aktivierung der rohen Bleicherde durch die Entfernung der austauschfähig gebundenen Basen, hauptsächlich Ca- und Mg-Ionen neben wenig K- und Na-Ionen (die im folgenden nicht weiter genannt werden sollen), bewirkt werde, und daß die Bleichwirkung durch die Menge der an ihrer Stelle austauschfähig gebundenen H- und Al-Ionen eindeutig bedingt sei. *Eckart* weist demgegenüber besonders auf folgende Beobachtungen hin:

1. Bei der Aktivierung durch Kochen mit Salzsäure wird mengenmäßig wesentlich mehr Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus der Bleicherde herausgelöst als CaO und MgO. Die Oberfläche des Tones wird dabei wesentlich vergrößert.

2. äußert *Eckart* Bedenken dahingehend, daß die Menge der austauschfähig gebundenen H- und Al-Ionen bei tech-

nischen Bleicherden infolge des Gehaltes an nicht auswaschbarer Säure nicht bestimmbar sei. Bei einem von ihm ausgeführten Vergleich verschiedener Bleicherden ergab dementsprechend die bei der Behandlung mit Natriumacetatlösung frei gemachte Menge Essigsäure (aus der die Menge austauschfähig gebundener H- und Al-Ionen bestimmt wird) eine etwas andere Reihenfolge als die Bleichwirkung gegenüber mehreren Ölen. Auch war die Reihenfolge der Bleichwirkung bei verschiedenen Ölen etwas verschieden.

3. Bei dem Versuch, mit einer durch Elektrodialyse aktivierten Bleicherde ein saures Mineralöl zu bleichen, wurde nur die Wirkung einer Roherde erreicht, nicht aber die einer mit HCl aktivierten Bleicherde.

Zu diesen Bedenken möchten wir folgendes mitteilen:

Unserer Veröffentlichung in dieser Zeitschrift lag das Manuskript des Vortrages auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. zugrunde, der eine Übersicht über unsere röntgenographischen und kolloidchemischen Untersuchungen über Ton gab, in deren Rahmen wir nur eine kurze Mitteilung über *Vagelers*

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 47, 821 [1934].

<sup>2)</sup> Diese Ztschr. 47, 539 [1934].