

Die fossilen Harze und Wachse.

Vorwort.

Als die Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der diesjährigen Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Königsberg als Hauptverhandlungsthema das Gebiet der fossilen Harze und Wachse wählte, war der erste Anlaß hierzu durch den Tagungsort selbst gegeben. In Königsberg, dem Sitz der Staatlichen Bernsteinwerke, unweit des Bernsteintagebaues Palmnicken, bestand in einzigartiger Weise die Gelegenheit, die Gewinnung und Verarbeitung eines fossilen Harzes, des Bernsteins, aus eigener Anschauung kennenzulernen und aus der Praxis heraus durch Vorträge von geologischer, bergmännischer und technologischer Seite über die Bernsteinindustrie unterrichtet zu werden. Zu diesem äußeren Anlaß kamen dann weiterhin ausschlaggebende Gesichtspunkte aus dem Forschungsgebiet selbst. Wer das brennstoffchemische Schrifttum der letzten Jahre verfolgt, wird erkennen, wie von verschiedenen Seiten und unter vielfach verschiedenen Gesichtspunkten ein umfangreiches Material auf dem Gebiet der fossilen Harze und Wachse gesammelt worden ist, welches unsere Kenntnisse wesentlich vermehrt hat. Neben chemischen oder chemisch-technologischen Arbeiten über tertiäre Liptobiolithen, wie den Bernstein, die Kopale usw., erschienen, vorwiegend in chemischer Richtung liegend, Untersuchungen über die Braunkohlenwachse und -harze, und in erster Linie von petrographischer Seite wurden die Harze der Steinkohlen „entdeckt“ und der Bearbeitung unterzogen. Wenn *H. Potonié* in seiner „Entstehung der Steinkohle“ (1910, S. 199), dem damaligen Stand der Kenntnis entsprechend, noch die Ansicht äußert, „daß viele Pflanzen der Tertiärformation harzausscheidende Organe besaßen, die den Pflanzen der Steinkohlenformation noch gänzlich fehlten oder die dort jedenfalls ganz wesentlich zurücktraten“, so zeigt der im folgenden abgedruckte Vortrag Dr. *Winters* über die Harze der Steinkohlen am deutlichsten, welche Fortschritte auf dem Gebiete seit dieser Zeit erreicht wurden.

Es erschien der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie eine nutzbringende Aufgabe, das gesamte, in vielen Einzelveröffentlichungen zerstreute Gebiet in zusammenfassenden Vorträgen zur Darstellung zu bringen, um zugleich neue Anregungen für die Fortsetzung dieser Arbeiten zu geben. Denn so viel auch bisher in petrographischer, chemisch-physikalischer und chemi-

scher Hinsicht über die fossilen Harze und Wachse, die hauptsächlich Bitumenbildner der Kohlen, bekanntgeworden ist, so unvollständig bleibt doch heute noch das Gesamtbild. Wenig ist z. B. bisher über die chemische Konstitution der Harze oder der Wachse bekannt. Was weiß man bis heute Näheres über die Alterungsvorgänge, die sich an den Harzen und Wachsen der kohlenbildenden Pflanzen im Laufe der Inkohlung abgespielt haben, und welche Schlüsse lassen sich hieraus auf die Bedingungen des Inkohlungsvorganges selbst ziehen? Orientierende Untersuchungen in dieser Richtung liegen vor, doch ist der Inkohlungsvorgang bis heute vorwiegend an dem Humusanteil der Kohlen studiert worden. Besteht weiterhin ein genetischer Zusammenhang zwischen den Harzen der tertiären Kohlen und denen solcher Kohlen, welche von verschiedenen Seiten als Übergangsstufen zu den Steinkohlen aufgefaßt werden?

Es sind jedoch nicht nur wissenschaftliche Interessen, die es wünschenswert erscheinen lassen, das Gebiet noch weiter zu durchdringen, sondern in mittelbarem oder unmittelbarem Zusammenhang hiermit steht eine Reihe praktischer Fragen. So würde z. B. eine genauere Kenntnis über die chemische Konstitution des Bernsteins, wie dem Vortrag Dr. *Plonait's* zu entnehmen ist, für seine technologische Verarbeitung und Verwertung auf neuen Anwendungsgebieten von großem Vorteil sein. Dem Bernstein wiederum stehen, wie die Untersuchungen Dr. *Steinbrechers* ergeben haben, gewisse fossile Harze der Braunkohlen, die Retinite, in Herkunft und Eigenschaften außerordentlich nahe, so daß irgendwelche Fortschritte auf dem einen Gebiet dem anderen sicherlich zugute kommen würden. Außerordentlich wenig weiß man, wie Dr. *Winter* in seinem Vortrag ausführt, jedenfalls in chemischer Beziehung noch über die Steinkohlenharze. Man darf annehmen, daß eine Erweiterung unserer Kenntnisse hier noch manche Aufklärung bringen wird, vor allem über die Vorgänge, bei denen das Bitumen der Kohle eine maßgebliche Rolle spielt, bei der Erhitzung, der Verschwelung, der Verkokung und den hiermit zusammenhängenden Fragen der Teerbildung und der Kokserzeugung. [A. 104.]

I. A. des Vorsitzenden der Fachgruppe:

Dr. *Th. Bahr*,

Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/R.

Entstehung, Bau und chemische Verarbeitung des Bernsteins¹⁾.

Von Dr. C. PLONAIT.

(Eingeg. 29. Juni 1935.)

Wissenschaftliches Laboratorium der Staatlichen Bernsteinwerke Königsberg.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 48. Hauptversammlung des V. d. Ch. in Königsberg am 4. Juli 1935.

Abgesehen von den verhältnismäßig hohen Förderkosten des Rohbernsteins sind die Schwierigkeiten, den Bernstein neben der Schmuckverwertung zum industriellen Rohstoff zu entwickeln, wesentlich dadurch mitbedingt, daß der in Palmnicken gewonnene Bernstein kein einheitliches Mineral ist, sondern wie „Kohle“ ein Sammelname für eine Gruppe organischer Körper, die durch langes Lagern in der Erde einander mehr oder weniger ähnlich geworden sind.

Man unterscheidet nach den Eigenschaften 5 Bernsteinarten, nämlich: Succinit (Hauptmenge), Gedanit, Stantienit, Beckerit, Krantzit. Die Eigenschaften dieser fossilen Harze schwanken aber von Stück zu Stück und oft auch innerhalb der einzelnen Stücke so stark, daß die unterschiedenen Arten nur als Grenzfälle der Ausbildung

¹⁾ Vgl. hierzu *Plonait*, „Probleme der Bernsteinforschung“, diese Ztschr. 48, 184 [1935] und *Loebner*, „Technik und Wirtschaft des Bernsteins“, ebenda S. 480.

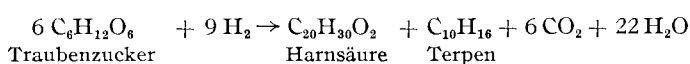
und Umbildung von Harzen bezeichnet werden können, deren Abstammung und Werdegang noch wenig erforscht ist.

Am besten bekannt ist der „Succinit“, der die Hauptmenge des geförderten Bernsteins und vor allem der Handelsware ausmacht. Die andern Bernsteinarten sind mehr in den kleinstückigen, schmutzdurchsetzten Bernsteinsorten der sogenannten „Schmelzware“ enthalten.

Dem allgemeinen Sprachgebrauch entsprechend soll im folgenden „Bernstein“ und „Succinit“ als gleichbedeutend verwendet werden.

Als Stammpflanze des Succinit hat *Conwentz* durch eingehende Untersuchung harzdurchsetzter Holzreste aus der blauen Erde mehrere Kiefernarten bezeichnet, die er unter dem Gattungsnamen „*Pinus succinifera*“ zusammenfaßte. Die gleichzeitig untersuchten Kiefernadeln, welche als Einschlüsse in einzelnen Bernsteinstücken gefunden werden, gehören zu den größten Seltenheiten. Sie wurden mit besonderen Namen belegt (*Pinus baltica*, *P. bancsinoides*, *P. cembraefolia* usw.), um dadurch anzudeuten, daß es nicht möglich ist, die Bernsteinbildung auf eine bestimmte fossile Baumart zurückzuführen.

Die physiologischen Bedingungen und Organe der Harzbildung fand *Conwentz* ganz analog den Verhältnissen bei den rezenten Kiefern. Es ließen sich sowohl normaler klarer Harzfluß aus Harzkanälen und Vorratsbehältern des Holzes und der Rinde nachweisen, wie auch krankhafter trüber Harzfluß, der dann entstand, wenn gleichzeitig saftführendes Gewebe mitverletzt wurde. Solche Verletzungen durch Windbruch und Parasitenschädigungen waren im Bernsteinurwald nach *Conwentz* die Regel. Die Hauptmenge des Bernsteinbalsams muß aus den Reservestoffen der Pflanze in den harzbildenden Zellen entstanden sein. An manchen Holzdünnschliffen läßt sich jedoch erkennen, daß in der Nähe verletzter Gewebeteile auch Zellmembranen und Zellwände direkt in Harz umgewandelt worden sind. Dadurch wird auch für die Bernsteinbildung der genetische Zusammenhang zwischen Cellulose bzw. Traubenzucker und Bernsteinbalsam nahegelegt, für die bei der rezenten Harzbildung von manchen Forschern gemäß einer *Cannizzaro*-Reaktion die Bruttoformel angenommen wird:



deren Ablauf unter dem Einfluß von Enzymen wohl möglich erscheint.

Natürlich kann man auch die Bildung mehrbasischer Säuren nach diesem Schema ableiten.

Über welche Zwischenprodukte diese Synthese verlaufen mag, soll hier nicht näher erörtert werden. Für die Bernsteinbildung interessiert dies Formelbild nur insofern, als dadurch eine gemeinsame Beziehung der Harzsäuren und Terpene zum Traubenzucker hergestellt wird, aus dem bei vielen biologischen Prozessen Bernsteinsäure als Neben-

produkt entsteht, die ein wichtiger Baustein des Bernsteins ist.

Der durch solche oder ähnlich verlaufende Reaktionen gebildete Succinitbalsam muß zunächst dünnflüssig gewesen sein. Das beweisen die vielen tierischen und pflanzlichen Einschlüsse im Bernstein, die bis in die fernsten Einzelheiten von Harz umflossen sind. Da aber die natürlichen Harzsäuren feste Körper mit hohem Schmelzpunkt sind, so folgt auch daraus, daß ein flüchtiges Öl als Lösungsmittel vorhanden gewesen sein muß.

Klare Harzflüsse verloren an der Luft einen Teil ihres Öles und erhärteten, so daß daraus klare Bernsteintropfen und Schrauben usw. entstehen konnten.

Trübe Harzflüsse klärten sich teilweise an der Luft durch Verdampfen von Öl und Zellsaftwasser und ergaben die heute wegen ihrer schönen Zeichnung so geschätzten Bastard- und flohigen Bernsteinstücke. In beiden Fällen wurde die Bernsteinsäure vom Harz gelöst.

Nur bei solchen Harzflüssen, die unter der Rinde oder in Hohlräumen der verletzten Bäume entstanden, konnten weder Öl noch Zellsaftwasser verdampfen, weil das schützende Holz die Harzmasse erst nach ihrer Erhärtung freigab, als es nach Jahrhunderten vermoderte. Daraus entstanden die knochig weißen Bernsteinstücke.

Ihre Umwandlung zu hartem Bernstein machten alle diese verschiedenartigen Harzflüsse beim Lagern zunächst im tropisch feuchten Urwaldboden, dann im faulenden Meeresschlamm der späteren blauen Erde und schließlich unter der Last der diluvialen Eismassen gemeinsam durch.

Gleichzeitig mit diesen aufbauenden Vorgängen fand überall dort, wo die Luft Zutritt hatte, ein Abbau statt, der mit Sauerstoffaufnahme der Harzmasse begann und unter Bräunung bis zum vollständigen Zerfall des Bernsteins zu einem dunkelbraunen Pulver führen kann.

Dieser Vielgestaltigkeit der Bildungsmöglichkeiten entspricht auch der chemische Bau des heute geförderten Bernsteins. Fast alle Bernsteinstücke sind von einer mehr oder minder dicken Verwitterungskruste umgeben, die sich von der Kernmasse durch größere Sprödigkeit und höheren Sauerstoffgehalt unterscheidet.

Unverwitterte klare Bernsteinstücke enthalten in ihrer Kernmasse in der Regel

| | |
|----------------|-------------|
| etwa 79 —81 % | Kohlenstoff |
| etwa 10 —11 % | Wasserstoff |
| etwa 8 —11 % | Sauerstoff |
| etwa 0,2—0,4 % | Schwefel. |

Demgegenüber zeigt die Verwitterungsrinde folgende Zusammensetzung:

| | |
|----------------|-------------|
| etwa 64 —75 % | Kohlenstoff |
| etwa 9 —10 % | Wasserstoff |
| etwa 15 —23 % | Sauerstoff |
| etwa 0,1—0,3 % | Schwefel. |

Eigenschaften der Bernsteinarten des Baltischen Bernsteins.

| | Aussehen | Spez. Gew. | Härte | Schmelzpunkt °C | Alkohol- löslich % | Bernstein- säuregehalt % | Elementaranalyse | | |
|----------------|---------------------------|-------------|--------------------|-------------------------------|--------------------------|--------------------------------|----------------------|-----------|---------|
| | | | | | | | C % | H % | S % |
| Succinit | gelb klar bis trüb | 1,05—1,09 | 2—3 ^o | 365—385 | etwa 20—30 | 2—5 | 78—81 | 9—11 | 0,1—0,4 |
| Gedanit | gelb klar bis trüb | 1,06—1,07 | 1,5—2 ^o | 340—360 | etwa 40 | Spur | 80—81 | 10,3—11,4 | — |
| Beckerit | braun | 1,126 | zäh | verkohlt ohne zu schmelzen | unlöslich | Spur | 63 | 8,0 | + |
| Stantienit ... | undurchsichtig schwarz | — | spröde | — | — | Spur | 69 | 8 | + |
| Krantzit | v. Schmutz gelb braun | 0,968—0,984 | elastisch weich | — | 4 | — | Asche 1,7 78—79,2 | 10,1—10,4 | — |

Daraus ergibt sich, daß der Sauerstoffgehalt der Verwitterungsrinde erheblich größer werden kann als derjenige der unverwitterten Harzmasse.

Die Luftempfindlichkeit mancher Bestandteile des Bernsteins ist so groß, daß man sie nicht längere Zeit an der Luft liegen lassen kann, ohne daß sich Oxydation und Änderung der Löslichkeit bemerkbar machen.

Durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln lassen sich aus der klaren Kernmasse des Bernsteins 20 bis 30% freie Harzsäuren und Oxysäuren herauslösen, deren Bau noch unbekannt ist. Daß es sich dabei um ein kompliziertes Körpergemisch handelt, scheinen alle bisher darüber veröffentlichten Arbeiten zu beweisen. Ihr Molekulargewicht beträgt (in Dioxan bestimmt) etwa 300—400.

Durch Verseifung kann man Bernsteinsäure und Borneol aus Bernstein in geringer Menge gewinnen. Über den chemischen Bau der unlöslichen und schwer verseifbaren Bestandteile des Bernsteins konnte man sich bis vor kurzem noch keine näheren Vorstellungen machen. Seitdem Schmid und Erdös daraus durch Verseifung und Dehydrierung mit Selen Pimanthren und Methylnaphthalin gewinnen konnten²⁾, ist der erste Schritt zur Aufklärung ihrer Konstitution getan.

Der Schwefelgehalt des Bernsteins soll nach älteren Autoren auf die Wirkung vulkanischer Schwefeldämpfe zurückzuführen sein. Neuere Beobachtungen zwingen aber zu der Annahme, daß der Schwefel vom Bernsteinharzbalsam erst aus dem faulenden schwefelwasserstoffhaltigen Meeresschlamm aufgenommen worden ist, der später die blaue Erde ergeben hat. Daß dort tatsächlich derartige Umsetzungen vor sich gegangen sein müssen, geht u. a. auch daraus hervor, daß in manchen schlaubigen und schaumigen Bernsteinstücken Schwefelkiesneubildung stattgefunden hat.

Der Bernstein ist wegen seines hohen Alters nur mit hochpolymerisierten Körpern wie Kohle oder gehärtetem Kunstharz vergleichbar. Es bestehen daher nach den dort gesammelten Erfahrungen nur wenig Möglichkeiten, vom jetzigen Zustand auf die Zusammensetzung des ursprünglich dünnflüssigen Harzbalsams aus chemischen Experimenten allein zurückzuschließen. Man muß froh sein, wenn es gelingt, durch vorsichtigen Abbau solche Bruchstücke zu erfassen, die als wesentliche Bausteine des Bernsteins gedeutet werden können. Dazu gehört z. B. die Bernsteinsäure, welche bei der Verseifung oder trockenen Destillation in wechselnder Menge frei wird (2—7%).

Tschirch hat vermutet, daß die Bernsteinsäure durch oxydative Sprengung eines hypothetischen Abietinsäuremoleküls entstanden und dann im Laufe der Zeit mit den ebenfalls oxydierten Terpenanteilen des Bernsteins verestert worden ist.

Dem entgegen steht die Beobachtung, daß knochiger Bernstein in seinen mikroskopisch kleinen Bläschen, welche die Trübung verursachen, immer freie Bernsteinsäure enthält, die viel wahrscheinlicher als Nebenprodukt der Harzsäurebildung oder, durch Gärung von Zellsaftresten entstanden sein kann. Im knochigen Bernstein lassen sich auch immer geringe Mengen eines flüssigen Terpens nachweisen, die im klaren Bernstein ebensowenig zu finden sind wie freie Bernsteinsäure. Das Öl ist im klaren Bernstein infolge der Wärme verdampft oder polymerisiert. Die Bernsteinsäure wurde mit den durch Oxydation gebildeten Oxygruppen der Harzsäuren bzw. Terpenreste verestert, nachdem Zellsaftwasser verdampft war, das im

knochigen Bernstein diese Reaktion verhinderte. Die große Härte und Widerstandsfähigkeit des klaren Bernsteins ist m. E. im wesentlichen auf kolloidchemische Vorgänge und auf solche alkydharzähnlichen Verbindungen zurückzuführen, die sich aus den oxydierten Harzsäuren untereinander und mit der Bernsteinsäure gebildet haben. Die geringe Härte des knochigen Succinit, die wechselnde Zähigkeit und schwankende Löslichkeit der klaren Succinitstücke läßt sich durch den verschiedenen Grad der Durchhärtung dieser Harze erklären.

Neuere Arbeiten haben uns gezeigt, daß gequollener Bernstein durch Hydrolyse oder Druck zu schmelzbaren und löslichen Harzen abgebaut werden kann, die größtenteils Oxysäuren vom mittleren Mol.-Gew. 320—350 sind. Durch vorsichtige Erwärmung und Wasserabspaltung lassen sie sich in unschmelzbare Harze (Zersetzungspunkt etwa 360°) überführen, die in organischen Lösungsmitteln quellbar, aber nicht löslich sind. Dadurch ist ein genetischer Zusammenhang zwischen den löslichen und unlöslichen Bestandteilen des Bernsteins wahrscheinlich geworden, der noch näher untersucht wird.

Im Großbetrieb ist bisher leider immer noch das Schmelzen des Bernsteins üblich, durch das die kleinstückigen und schmutzdurchsetzten Bernsteinsorten sowie die Abfälle der Schmucksteinherstellung zu Lackrohstoff verarbeitet werden. Da aus Gründen der eben geschilderten mutmaßlichen Entstehungsgeschichte des Bernsteins die einzelnen Stücke sehr weit auseinanderliegende Schmelzpunkte (etwa 300—420°) haben und eine Sortierung auf enge Schmelzintervalle bisher technisch undurchführbar ist, sind Überhitzungen unvermeidlich, welche die störende dunkle Farbe des geschmolzenen Bernsteins erklären. Das Schmelzen des Bernsteins ist ein thermischer Abbau der Riesenmoleküle dieses hochpolymeren Harzes, der analog dem Kopalschmelzen und der Verkokung der Kohle unter Abspaltung von Ölen und Kohlensäure verläuft. Durch die dabei gleichzeitig stattfindende Abspaltung von Bernsteinsäure und Schwefelwasserstoff unterscheidet sich das Bernsteinschmelzen aber wesentlich vom Kopal-schmelzen. Die nähere Untersuchung der Temperaturbeständigkeit der Bernsteinbestandteile, welche sich durch Extraktion und Verseifung des Bernsteins herstellen lassen, hat ergeben, daß die Öl-, Bernsteinsäure- und Kohlensäureabspaltung aus allen Bestandteilen stattfindet. Unterschiede bestehen nur insofern, als die löslichen Bestandteile des Bernsteins schon von 250° an Kohlensäure, Bernsteinsäure und Bernsteinöl abspalten, während die schwer verseifbaren und unlöslichen Bestandteile erst von 380° an zerfallen. Die Ausbeute an Lackrohstoff, dem sogenannten geschmolzenen Bernstein, war bisher im Betrieb höchst unbefriedigend. Dies vor allem auch deshalb, weil die Nebenprodukte Bernsteinöl und Bernsteinsäure nur zu geringen Preisen absetzbar sind. Durch bessere Ausgestaltung der Wärmeübertragung, Vorquellung und Wegführung der Reaktionsprodukte ist es in letzter Zeit gelungen, die Ausbeute erheblich zu steigern.

Da aber die Verwertung des Bernsteins als Lackrohstoff immer unter der Konkurrenz anderer Lackrohstoffe zu leiden hat, welche unter günstigeren Wirtschaftsbedingungen gewonnen werden, wird das Fernziel der technischen Bernsteinverwendung immer die Verarbeitung der vom Schmutz befreiten Bernsteinharzmasse zu anderen Zwecken, z. B. zu einem Kunststoff, sein müssen, bei dem die hochwertigen Eigenschaften des Bernsteins, wie hohes Isolationsvermögen, gute Warmfestigkeit, Härte usw., mit den guten Eigenschaften anderer Kunststoffe aus chemischen Rohstoffen vereinigt sind.

[A. 85.]

²⁾ Liebigs Ann. Chem. **503**, 269 [1933].