©Verein zur Förderung der Paläontologie am Institut für Paläontologie, Geozentrum Wien

Beitr. Paläont. Österr. 1 121 - 135, Wien 1976

Chemische Untersuchungen an fossilen und subfossilen Harzen

von
Norbert Vavra & Walter Vycudilik, Wien

Herrn Prof. Dr. K. Kratzl, Vorstand des Organisch-Chemischen Institutes der Universität Wien, zum 60. Geburtstag gewidmet.

VAVRA, N. & VYCUDILIK, W. 1976. Chemische Untersuchungen an fossilen und subfossilen Harzen. – Beitr. Paläont. Österr. 1: 121 135. Wien.

Z u s a m m e n f a s s u n g : Einige fossile und subfossile Harze (z. B.: Bernstein, Kopalharze, Flyschharze u. a. m.) werden durch verschiedene chemische und physikochemische Methoden (Infrarot- und Kernresonanzspektren, Dünnschichtchromatographie, Thermolyse in Verbindung mit Dünnschichtchromatographie etc.) charakterisiert und miteinander verglichen.

A b s t r a c t : Some fossil and subfossil resins (e. g. baltic amber, copal resins, „flysch resins" etc.) are charakterized by different chemical and physicochemical methods (infrared and nuclearmagnetic resonance spectra, thin layer chromatography, thermolysis combined with thin layer chromatography etc.) and compared among each other.

Für die Möglichkeit, Teile der vorliegenden Arbeit in den Labors des Institutes für gerichtliche Medizin durchzuführen, sind die Verfasser Prof. Dr. G. Machata zu großem Dank verpflichtet. Dank schulden sie ferner Frau Dr. L. Lonsky, Frau Dr. U. Herzig und Herrn Dr. W. Silhan, alle Organisch-Chemisches Institut, für die Aufnahme verschiedener Spektren; ferner Herrn Dr. J. Zak, Institut für Physikalische Chemie, für eine Elementaranalyse eines Harzes, ferner Herrn Dr. H. Felber, Institut für Radiumforschung und Kernphysik, für ein Radiokohlenstoffdatum, sowie Herrn Prof. Dr. K. Ehrenberg, Herrn Prof. Dr. W. Klaus, Herrn Univ. Doz. Dr. F. Steininger, Paläontologisches Institut, Herrn Dr. F. Wurst, Institut für Botanik der Technischen Hochschule Wien, Frau I. Schimatzek und Herrn F. Hausmann, beide Wien, für das Überlassen verschiedener Harzproben. Nicht unerwähnt soll ferner bleiben, daß Prof. Dr. K. Ehrenberg eigentlich den Anstoß zur vorliegenden Arbeit gegeben hat.

1. E i n l e i t u n g

Zu den Naturstoffen, die bisher von der Organischen Chemie weitgehend vernachlässigt wurden, zählen zweifellos die fossilen Harze. Obwohl immer wieder Versuche gemacht wurden, diese Substanzen chemisch näher zu charakterisieren, mußten alle diese Bemühungen notgedrungen an der unzureichenden chemischen Methodik vergangener Jahrzehnte scheitern. Erst die Entwicklung spezieller physiko-chemischer Untersuchungsmethoden hat es ermöglicht, auch solche, relativ komplexe, hochmolekulare Gemische zu bearbeiten.

Das Verfahren, das sich bisher als besonders informativ erwiesen hat, ist die IR-(Infrarot-) spektroskopie. Sie wurde in großem Umfang von LANGENHEIM (z. B. 1969) sowie von LANGENHEIM & BECK (1965, 1968) in ihren Arbeiten über fossile Harze verwendet. Vorher war diese Methode schon von BECK, WILBUR & MERET (1964) bei der Untersuchung des Bernsteins verwendet worden. Von diesen Autoren konnte vor allem gezeigt werden, daß das IR-Spektrum des baltischen Bernsteins eine typische Absorption zeigt, die bisher bei keinem anderen fossilen Harz gefunden wurde und damit eine Möglichkeit bietet, Bernstein sofort als solchen zu erkennen. Da der Materialverbrauch für solche Untersuchungen sehr gering ist (mg-Bereich), ist es damit selbst z. B. bei prähistorischem Material möglich, Analysen durchzuführen ohne allzuviel von einem Gegenstand opfern zu müssen.

Was die Vorgänge, die sich bei der Bildung des Bernsteins aus den freien Harzsäuren abspielen, betrifft, sei insbesondere auf die Untersuchung von ROTTLÄNDER (1969, 1970) verwiesen.

Im folgenden sollen nun einige fossile und subfossile Harze unter Anwendung verschiedener moderner Methoden chemisch charakterisiert werden.

Anschrift der Verfasser: Dr. Norbert Vavra, Paläontologisches Institut der Universität Wien, Universitätsstraße 7/II, 1010 Wien; Dr. Walter Vycudilik, Institut für gerichtliche Medizin, Sensengasse 2, 1090 Wien.

©Verein zur Förderung der Paläontologie am Institut für Paläontologie, Geozentrum Wien

2. Verwendete Harzproben

2.1. Bernstein

Es wurde eine Probe verwendet, welche die Bezeichnung: „Firnis, Samland, Alttertiär" aufwies.
„Firnis" ist nach TSCHIRCH & STOCK (bzw. L. SCHMID) eine der Handelssorten von Bernstein: nach Qualität werden hier noch sieben Unterarten unterschieden: Gelbblank, Rotblank, Spitzblank, Knochenfirnis, Korallenbruch, Rasura und Schwarzfirnis. Verwendet wurden diese Arten meist für die Lackherstellung bzw. zur Gewinnung von Preßbernstein.
Für eines der IR-Spektren (Abb. 1, Nr. 2) wurde ferner Bernstein einer Holzprobe von *Pinus succinifera* CONWENTZ verwendet.

2.2. Flyschharze

Aus dem Flysch des Wienerwaldes wurden schon zahlreiche Harzfunde angegeben. So berichtet bereits STARKL (1883) über ein Harz aus der Umgebung von Hütteldorf, Fundort: Rosenthal, SO-Abhang des Satzberges, das er als „Copalin" bezeichnet. Das selbe Harz wird dann auch von TSCHIRCH & STOCK (1936, II. Bd., 2. Hälfte, 2. Teil, p. 1195-96) kurz beschrieben: Farbe hellgelb über rötlichgelb bis granatrot, dunkle Verwitterungsschicht, gibt ein orangerotes Pulver, sehr zerbrechlich, Härte über 2,5, Schmelzpunkt: 300°, löslich in Schwefelkohlenstoff, keine Bernsteinsäure nachweisbar; C: 76,80 %, H: 10,00 % usft.
GÖTZINGER (1949-51) gibt folgende Fundorte fossiler Harze im Wienerwald an: Steinbruch Hollitzer, Greifenstein (Greifensteiner Sandstein, Eozän), Steinbruch S Liechtenstein, S Altlengbach (O-Kreide, Altlengbacher Schichten), Steinbruch N Pallerstein (W Gablitz), (Greifensteiner Sandstein (innere Zone), Eozän), Steinbruch N Hütteldorf i. Rosental, rechte Talseite (O-Kreide).
Ein Harz mit Fundortangabe „zwischen Höflein und Kritzendorf" wird bei SCHRÖCKINGER (1873) sowie in TSCHIRCH & STOCK (1936, II. Bd., 2. Hälfte, 2. Teil, p. 1198) erwähnt.
BACHMAYER nennt an weiteren Fundorten: Purkersdorf, Kritzendorf sowie Höflein an der Donau.
Für die vorliegende Arbeit wurde „Copalin" aus Gablitz sowie ein weiteres Flyschharz aus Höflein verwendet.
Das Gablitzer „Copalin" (auch „Kopalin") findet sich nach BACHMAYER (1968) im sogenannten Greifensteiner Sandstein (Paleozän – Mitteleozän) an Schichtflächen in der Umgebung geringmächtiger Kohlenschmitzen. Der Aufschluß liegt N des Pallersteins, W von Gablitz im sogenannten Höbersbachtal („Hebelsbachtal") und ist vor allem dadurch von Interesse, weil aus diesem Harz Pflanzeneinschlüsse beschrieben wurden: Pilzhyphen (Dematiaceae) sowie Früchte von *Myrica* (BACHMAYER, 1962, 1968).
Die andere in unserer Arbeit verwendete Probe von Flyschharz trägt die Bezeichnung: „Kohle und Harz aus dem Flysch, Greifensteiner Sandstein, Höflein, Steinbruch zwischen Greifenstein u. Höflein."

2.3. Harz aus der Gosau Oberösterreichs

Bei diesem Harz handelt es sich um rotbraune, leicht zerbrechliche Einschlüsse in Steinkohle führendem „Schiefer der Gosau" (O-Kreide). Als Fundort wird der alte Steinkohlenschurf „Franzosenklüfte" bei St. Gilgen, Oberösterreich angegeben. Auf einer der Etiketten wird es als „Koniferenharz" bezeichnet.

2.4. Kopalharze

Unter dieser Bezeichnung werden Harze afrikanischer Herkunft verstanden, denen seinerzeit große wirtschaftliche Bedeutung zukam. Das Alter dieser Harze läßt sich gewöhnlich nicht exakt angeben. Es dürften hier wohl ähnliche Verhälnisse vorliegen wie beim Kaurikopal, dessen Alter als „einige tausend Jahre bis rezent" angegeben wird (THOMAS, 1969).

©Verein zur Förderung der Paläontologie am Institut für Paläontologie, Geozentrum Wien

Für die vorliegende Arbeit wurde afrikanisches Kopalharz (ohne nähere Herkunftsangabe) sowie Kongokopal und Madagaskarkopal verwendet.
Zum „Kongokopal" finden sich Angaben über seine Herkunft bei TSCHIRCH & STOCK (1936, II. Bd., 2. Hälfte, 2. Teil, p. 1306 ff.). Als hauptsächliche Stammpflanze wird *Copaifera Demensii* HARMS („Waka") angegeben. Eine andere Pflanze, die noch in Betracht käme, wäre z. B. *Tessmannia Moesiekei* HARMS.
Das Harz ist von goldgelber Grundfarbe und enthält nach TSCHIRCH & STOCK (l. c.) keinen Stickstoff oder Schwefel und zeigt einen Schmelzbereich von 105 - 175°
Für den Madagaskarkopal geben TSCHIRCH & STOCK (ebenda, p. 1275 ff.) als Stammpflanze *Trachylobium verrucosum* an. Das Harz kann nach diesen Autoren hell- oder rotgelb bzw. gelbweiß sein, enthält viele Pflanzenteile und wird laut Angabe teils gegraben, teils direkt von den Bäumen geerntet. Diese Angabe zeigt wohl, daß die eingangs erwähnten Einschränkungen bezüglich des Alters mit Recht gemacht werden müssen; man kann also für die afrikanischen Kopale des Handels als Alter nur „Pleistozän – Holozän" angeben.

2. 5. Mexikanisches Räucherharz

Bei dieser Probe handelt es sich um ein Räucherharz wie es bei Opferhandlungen im mexikanischen Kulturbereich Verwendung fand. Die Probe wurde aus der „Laguna de la Luna" bei Nevado de Toluca, Mexiko aus etwa 5 10 Meter Tiefe im Sommer 1966 geborgen.

2. 6. Harzfund aus dem Tennengebirge, Salzburg

Bei diesem Harz handelt es sich um einen Oberflächenfund vom Tennengebirge, westlicher Plateaurand, ca. 2200 m Seehöhe. Da das Alter dieser Harzprobe zunächst völlig ungewiß war, wurde eine C–14-Datierung vorgenommen: C–14-Alter auf 1950 bezogen: 570±80 Jahre (zugrundegelegte Halbwertszeit des Radiokohlenstoffs 5568±30 a).
Als Fundumstände wurden angegeben: Oberflächenfund auf torferdigem Bodenbelag über Kalkstein, ges. Juli 1955, Ob. insp. G. Abel. Die Reste dieser Harzprobe werden in der Abteilung für Höhlenkunde im „Haus der Natur" in Salzburg unter der Inv. Nr. 42091 verwahrt.
Diesem Harzfund kommt klimageschichtliche Bedeutung insoferne zu, als er beweist, daß um 1400 die Waldgrenze wesentlich höher lag als heute; es ergaben sich allerdings bei der Interpretation der Spektren dieser Harzprobe gewisse Schwierigkeiten, weil Einflüsse von Luftsauerstoff und Licht über einen längeren Zeitraum zu erkennen sind.
Die Gesamtmenge dieses Harzes betrug 11,1 g. Elementaranalyse: C: 80,33 %, H: 9,76 %. Das Harz ist in Aceton löslich.

Aufbewahrung der Harzproben:
Mit Ausnahme des Harzes aus dem Tennengebirge (siehe dort!) befinden sich sämtliche Belegstücke in der Sammlung des Paläontologischen Institutes der Universität Wien.

3. Angewandte Methoden

3.1. Infrarot-Spektren

Prinzip der Methode: Beim Durchstrahlen einer Probe mit infrarotem Licht werden in den Molekülen Schwingungen angeregt, deren Auftreten sich im Spektrum durch Absorption der betreffenden Wellenlänge dokumentiert, die eben jene Energie liefert, die für die betreffende Schwingung erforderlich ist. Der normale Bereich eines solchen IR-Spektrums erstreckt sich – ausgedrückt durch die reziproke Wellenlänge – von 4000 bis etwa 670 cm^{-1} Wichtige Banden in den Harzspektren bringt die folgende Tabelle. Zusätzlich zu den angegebenen Banden können noch weitere auftreten, die für bestimmte Harze kennzeichnend sind.

©Verein zur Förderung der Paläontologie am Institut für Paläontologie, Geozentrum Wien

Tabelle 1: IR-Absorptionsbanden fossiler Harze
(nach LANGENHEIM & BECK (1968), ROTTLÄNDER (1969) und anderen)

Reziproke Wellenlänge	Schwingungstyp, funktionelle Gruppe	Vorkommen, Bemerkungen
2950 cm^{-1}	C–H-Streckschwingung	in allen fossilen Harzen
1470 und 1380 cm^{-1}	C–H-Beugeschwingung	in allen fossilen Harzen
ca. 1700 cm^{-1}	C=O	in allen fossilen Harzen, Intensität und genaue Lage schwankt in typischer Weise.
1000 – 1250 cm^{-1}	C–O-Einfachbindung	praktisch in allen fossilen Harzen
3080, 1640 und 888 cm^{-1}	$=CH_2$: exocyclische Doppelbindung „out-of-plane-bending"	Fehlen dieser Bande zeigt an: entweder das Harz hat diese Gruppierung nicht oder es war lange der Luft ausgesetzt und ist oxydiert. Absorptionen meist sehr schwach.
1160 cm^{-1} und „Schulter" zwischen 1160 u. 1260 cm^{-1}	tw. durch Polyesterbildung bedingte Absorption.	in dieser Art nur aus baltischem Bernstein bekannt!

Experimentelles: Die Spektren der Harze wurden in KBr-Preßlingen auf einem Perkin-Elmer-Gittergerät, Typ 257 aufgenommen. (Die bei allen Spektren bei etwa 3500 cm^{-1} auftretende deutliche Absorption wird durch Feuchtigkeit hervorgerufen und hat mit der Probe nichts zu tun!)

3.2. Kernmagnetische Resonanzspektren („NMR-Spektren")

Prinzip der Methode: Die Kerne bestimmter Atome (wie z. B. der des Wasserstoffatoms) können in einem homogenen Magnetfeld zwei verschiedene Orientierungen einnehmen: eine energiearme Orientierung in der die Feldrichtung mit der des Kernmagneten zusammenfällt (die Atomkerne verhalten sich wie Stabmagnete) sowie eine energiereiche, antiparallele Stellung. Der Übergang zwischen diesen beiden Zuständen kann durch Zufuhr von passenden Energiequanten erreicht werden. Die Lage der Signale gibt Auskunft über die Art, wie die einzelnen H-Atome gebunden sind (z. B. in einer Methylgruppe, in einem aromatischen Ring etc.), die Flächen unter den Signalen hingegen sind der Anzahl der jeweils vorhandenen Wasserstoffkerne proportional. Interpretationen der durch Kopplungseffekte verursachten Aufspaltung der einzelnen Signale ermöglicht genaueste Aussagen über die Struktur der vorliegenden Moleküle.

Auf die Nützlichkeit der NMR-Spektren bei der Untersuchung fossiler Harze hat bereits THOMAS (1969) verwiesen; er konnte durch seine Untersuchungen auch chemische Strukturen einzelner Harzkomponenten aufklären. In der vorliegenden Arbeit wurden die NMR-Spektren nur zum Nachweis olefinischer und aromatischer H-Atome verwendet. Sie ergänzen dadurch in wertvoller Weise die IR-Spektren.

Experimentelles: Die Aufnahmen wurden auf einem Gerät der Type VARIAN-100 gemacht. Als Lösungsmittel dienten: Schwefelkohlenstoff + Deuteroacaton (1 1), deuteriertes Dimethylsulfoxid oder Deuteroaceton. Copalin und Bernstein konnten nur teilweise gelöst werden.

©Verein zur Förderung der Paläontologie am Institut für Paläontologie, Geozentrum Wien

3.3. Dünnschichtchromatographie

Die Möglichkeit, Harze durch die Dünnschichtchromatographie zu charakterisieren und zu vergleichen wird bereits von STAHL (1967, p. 243 ff.) aufgezeigt. Auch bei der Untersuchung fossiler Harze wurde dieses Verfahren schon erfolgreich angewandt (vgl. z. B. FRONDEL (1969) bzw. THOMAS (1969).

Als Trägermaterial wurde Kieselgel G (300 µ) der Fa. Merk verwendet; entwickelt wurden die Chromatogramme mit 5%igem Methanol in Benzol; die Relevation erfolgte durch 35%ige Lösung von Sb(III)-chlorid in Aceton und ca. 10 min. Erhitzen auf 100 - 120°.

3.4. TAS-Dünnschichtchromatographie

Da es sich bei den Harzen – insbesondere bei den fossilen – durchwegs um höhermolekulare Stoffe handelt, schien es von Interesse, diese Substanzen nach dem TAS-Verfahren (Thermolyse) dünnschichtchromatographisch zu charakterisieren.

Es wurde ein TAS-Ofen nach STAHL der Fa. Desaga verwendet. Als optimale Bedingungen für die Pyrolyse ergaben sich: Temperatur: 300°, 2 min. Thermolysedauer und Zusatz eines Treibmittels ($CuSO_4.5H_2O$). Als erforderliche Mindesttemperatur für eine erfolgreiche thermische Applikation wurde 250° festgestellt. Die Detektion der Substanzen erfolgte mit UV-Licht.

4. Ergebnisse der Untersuchungen

Die beiden Flyschharze (Gablitz, Höflein) sowie das Harz aus der Gosau von St. Gilgen zeigten praktisch identische IR-Spektren (vgl. Abb. 1, Nr. 3, 4, 5). Dies rechtfertigt wohl die Annahme, daß alle diese drei Harze von sehr ähnlichen Pflanzen stammen; nichts in den Spektren dieser Harze macht es notwendig, andere Pflanzen als Coniferen als Erzeuger dieser Harze anzunehmen. Die IR-Spektren gestatten eindeutig, diese Harze von baltischem Bernstein zu unterscheiden.

Folgende Unterscheidungsmöglichkeiten lassen sich feststellen:

1) Es fehlen die für Bernstein typischen IR-Absorptionen der exocyclischen Doppelbindung (Abb. 1, Nr. 1, 2, Pfeile!).
2) Die für Bernstein typische Absorption zwischen 1160 und 1260 cm^{-1}, mit der flachen Schulter zwischen 1200 und 1260 cm^{-1} sowie der auffallenden Absorption bei 1160 cm^{-1} fehlt.

In Anbetracht der Tatsache, daß für viele fossile Harze die Herkunft von verschiedenen Angiospermen erwiesen ist (z. B. LANGENHEIM & BECK (1968) sowie LANGENHEIM (1969) und da für einzelne Bernsteinvarietäten auch schon ein Zusammenhang mit Angiospermen erwogen wurde (und zwar für Glessit, vgl. LANGENHEIM (1969) schien es nicht ganz uninteressant, ein IR-Spektrum einer Bernsteinprobe, die direkt von einem Holzrest von *Pinus succinifera* stammt, zu untersuchen. Es ergab sich vollständige Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum der anderen Bernsteinprobe (Abb. 1, Nr. 1 und 2). Vergleiche dieser Art auch noch mit anderen Bernsteinvarietäten anzustellen, wäre zweifellos von gewissem Interesse.

Das IR-Spektrum des Bernsteins zeigt die zwar recht schwachen, aber typischen Absorptionen bei 3080, 1460 und 888 cm^{-1}, welche auf eine exocyclische Doppelbindung hinweisen. Auch das NMR-Signal (Abb. 3, Nr. 1) bei 4,2 ppm kann dieser Doppelbildung zugeordnet werden. Keines der beiden Flyschharze und auch nicht das Gosauharz zeigen im IR-Spektrum diese drei Absorptionen. Im Copalin aus Gablitz konnte mittels NMR-Spektrum kein olefinischer und auch kein aromatischer Wasserstoff nachgewiesen werden.

Von Interesse ist in diesem Zusammenhang das NMR-Spektrum (vgl. Abb. 4, Nr. 2) des etwa 500 Jahre alten Harzes aus dem Tennengebirge. Da dieses Harz freilag, war es der Einwirkung des Luftsauerstoffes und des Sonnenlichtes ausgesetzt und zeigt nur mehr undeutliche Spuren von olefinischen Wasserstoffen. Das größenordnungsmäßig wohl gleich alte mexikanische Räucherharz

©Verein zur Förderung der Paläontologie am Institut für Paläontologie, Geozentrum Wien

hingegen zeigt deutliche und scharfe Signale im Bereich der olefinischen Wasserstoffe (Abb. 4, Nr. 1). Dieses mexikanische Harz war allerdings auch die ganze Zeit von Wasser bedeckt und damit der Einwirkung von Luftsauerstoff und Sonnenlicht entzogen. Der Grad der Oxydation und der Polykondensation ist also keinerlei Maß für das Alter eines Harzes, wenn die Bedingungen der Fossilation so verschieden sind.

Auch das afrikanische Kopalharz zeigt im NMR-Spektrum (Abb. 3, Nr. 2) deutliche olefinische Signale, was auf eine rasche Bedeckung hinweist. Auch im Falle des Bernsteins hat es den Anschein als ob er schnell von Wasser oder Sediment bedeckt worden wäre. Beschreibungen von Einschlüssen mariner Organismen in Bernstein (Korallen in BACHOFEN-ECHT (1949), ferner z. B. KIRCHNER (1950) scheinen gleichfalls diese Annahme zu rechtfertigen. Eine Erscheinung die doch wohl nur so zu erklären ist, daß der Bernstein noch als weiches Harz ins Meer verlagert wurde.

Im Gegensatz dazu stehen nunmehr die Befunde an den Flyschharzen, die offenbar länger dem Einfluß von Sonnenlicht und Luftsauerstoff ausgesetzt waren. Der Vergleich mit den Spektren des ca. 500 Jahre alten Harzes vom Tennengebirge scheint dies zu bestätigen.

Zur Entstehung des Bernsteins aus den Harzsäuren existiert zur Zeit eine brauchbare Modellvorstellung (ROTTLÄNDER, 1969); durch eine photochemische Reaktion bildet sich zunächst aus Abietinsäure (der stabilsten Harzsäure, in die sich protonenkatalysiert fast alle anderen Harzsäuren umlagern können) die Diabietinsäure; diese wiederum kann an ihrer Doppelbindung Wasser addieren und liefert so den entsprechenden Alkohol. Aus diesem bifunktionellen Molekül können nun hochmolekulare Stoffe – Polykondensate – vom Typ der Polyester entstehen.

„Succinit" ist nach ROTTLÄNDER ein Gemisch solcher Ester mit den durch teilweise Oxydation der Diabietinsäure entstandenen Produkten. Nach ROTTLÄNDER (1970) kann die für diese Vorgänge wichtige exocyclische Doppelbildung auch durch Luftsauerstoff angegriffen werden.

Nimmt man dieses Modell als Grundlage an, so bedeutet dies: Jeder Schritt in der Bildung der Polyesterkette, d. h. jedes Anfügen einer weiteren Diabietinsäureeinheit an den Polyester, d. h. die Erhöhung des Polykondensationsgrades, bringt ein weiteres Absinken des Gehaltes an olefinischem Wasserstoff. So bedeutet z. B. die Veresterung von einem Molekül Diabietinsäure mit einem Molekül des dazugehörigen Alkohols, daß von den in der ursprünglichen Abietinsäure vorhandenen 8 olefinischen Wasserstoffen nur mehr zwei übrig sind. Bei steigendem Molekulargewicht bilden die olefinischen H-Atome dann schließlich nur mehr die Endgruppe des Polymeren, die weit unter jeder Nachweisgrenze liegen kann.

Der höhere Polykondensationsgrad scheint nach den vorliegenden Befunden einer der wichtigsten Unterschiede zwischen baltischem Bernstein einerseits und dem Gosauharz bzw. den untersuchten Flyschharzen andererseits zu sein.

Wesentlich scheint noch der Hinweis, daß die exocyclische Doppelbindung auch primär fehlen kann (vgl. auch LANGENHEIM & BECK, 1968); in diesen Fällen muß wohl auch ein anderer Mechanismus der Harzbildung vorliegen. Olefinische Wasserstoffe anderer Art lassen sich aber gleichfalls durch NMR-Spektren nachweisen; ihre Abnahme ist nur durch Polymerisation oder Oxydation zu erklären, sodaß auch hier ähnliche Erscheinungen zu erwarten sind. In diesem Falle wird dann dem NMR-Spektrum besondere Bedeutung zukommen.

Zunehmendes Altern des Harzes sollte also ganz allgemein zu immer einheitlicheren Strukturen führen, da niedermolekulare Substanzen entweder verbraucht oder durch Vorgänge bei der Fossilisation aus dem System entfernt werden.

Im Gegensatz zum mexikanischen Räucherharz kann mittels Dünnschichtchromatographie sowohl im Falle des Bernsteins als auch für das Copalin das Vorhandensein von jeweils nur einer niedermolekularen Substanz nachgewiesen werden. Auch das Harz aus dem Tennengebirge zeigte nur sehr wenig niedermolekulares Material.

Es schien in diesem Zusammenhang interessant, das Verhalten der einzelnen Harze bei der thermischen Applikation nach STAHL zu untersuchen.

©Verein zur Förderung der Paläontologie am Institut für Paläontologie, Geozentrum Wien

Unter den bereits erwähnten Reaktionsbedingungen (Abschnitt 3. 4.) wurden die einzelnen Harze thermolysiert und die entstandenen Produkte dünnschichtchromatographisch aufgetrennt. Die folgende Tabelle (Tabelle 2) bringt die Rf-Werte der erhaltenen Produkte.

Tabelle 2: Rf-Werte der Thermolyseprodukte verschiedener Harze sowie (als Vergleichssubstanz) der Abietinsäure
(§) Dieses Produkt ist bei allen untersuchten Harzen die Hauptmenge
+ Produkte identisch, unterschiedliche Rf-Werte durch tailing infolge zu großer Substanzmenge bedingt.

Bernstein	Copalin	Gosau-harz	Flyschhz. Höflein	afrikan. Kopal	Abietin-säure	Mexikan. Räucherhz.	Hz. aus d. Tennengbg.
0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,94	0,96	0,96 (§)
	0,88	0,88	0,87				0,87
0,84		0,82			0,82	0,83	0,83
0,80	0,80	0,78	0,79	0,78	0,77	0,77	0,78
							0,75
				0,73			
0,71						0,70	0,70
					0,67	0,65	0,66
							0,63
							0,60
							0,55
						0,48	0,49
				0,39+	0,47+		0,47
						0,42	
	0,36	0,35	0,34				0,36
0,33				0,33		0,33	
					0,31		0,30
							0,27
					0,16		0,17
0,08						0,08	0,07
6	4	5	4	5	7	9	17

(Anzahl der Thermolyseprodukte pro Harz)

Die Anzahl der erhaltenen Produkte zeigt, daß die beiden jüngsten Proben die größte Vielfalt an Thermolyseprodukten aufweisen. Bernstein, die Flyschharze, das Harz aus der Gosau von St. Gilgen, sowie die afrikanischen Kopale zeigen jeweils nur 4 bis 6 Thermolyseprodukte. Es scheint als ob hier eine Art Grenzwert erreicht ist; dieser ist einerseits durch den Reaktionsverlauf bei der Thermolyse bedingt, andererseits aber durch eine gewisse Heterogenität der Polykondensate – wenn wir die Harze ganz allgemein so bezeichnen wollen.
Interessant ist auch die Feststellung, daß Abietinsäure bei der Thermolyse keine Produkte lieferte, die nicht auch in der Harzprobe aus dem Tenengebirge enthalten wären.
Zu den afrikanischen Kopalharzen wäre zu bemerken, daß die IR-Spektren (Abb. 2), ebenso wie die Dünnschichtchromatogramme eine auffallende Identität der drei Proben zeigen. Die Anzahl von nur 5 Thermolyseprodukten im Falle des afrikanischen Kopals scheint zu beweisen, daß es sich bei den von uns untersuchten Proben nicht um rezentes, sondern wohl um pleistozänes Material handelt. Für die Kopalharze wurde spektralphotometrisch der Gehalt an „freien Harzsäuren" (die in der Kälte in alkoholischer Kalilauge löslichen Anteile, die sich wie Abietinsäure verhalten) nach AYERS

©Verein zur Förderung der Paläontologie am Institut für Paläontologie, Geozentrum Wien

(1956) bestimmet. Es wurden folgende Werte erhalten:

Kongokopal	17 %
Madagaskarkopal .	14 %
afrikanischer Kopal	13 %

Die größenordnungsmäßig gut übereinstimmenden Werte beweisen ebenso wie die praktisch identischen Dünnschichtchromatogramme der drei Harze die chemische Identität der drei Proben.

Zum Vorkommen aromatischer Verbindungen in den Harzen – vgl. das NMR-Spektrum (Abb. 3, Abb. 4) – und zwar die Signale bei etwa 7,0 ppm, läßt sich sagen, daß solche Substanzen bereits primär in Harzen vorhanden sein können (vgl. LANGENHEIM, 1969) oder aber – was wohl bei den vorliegenden Proben der Fall sein dürfte – als Produkte von Dehydrierungen oder oxydativen Abbaureaktionen auftreten können (vgl. hiezu SCHMID & TADROS (1933) sowie SCHMID & KÖRPERTH (1935).

Vergleicht man das IR-Spektrum des Harzes aus dem Tennengebirge mit Spektren rezenter Harze von *Pinus nigra, Larix decidua, Picea excelsa* und *Pinus cembra,* so fällt ein hohes Maß an Übereinstimmung im Falle des Fichtenharzes auf (Abb. 5). Es scheint daher gerechtfertigt, dieses Harz als – allerdings gealtertes Fichtenharz anzusprechen.
Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß dieses Fichtenharz in ca. 2200 m Seehöhe gefunden wurde und ein Radiokohlenstoffalter von 570±80 Jahren aufweist (vgl. Abschnitt 2. 6.). Die Tatsache, daß die Waldbedeckung im Tennengebirge damals bis in diese Höhe gereicht hat, ist in guter Übereinstimmung mit Berichten, die für diese Zeit aus verschiedenen Teilen der Alpen auffallende Tiefstände der Gletscher melden, sowie mit der Feststellung, daß das Klima in den Alpen vor der Mitte des 16. Jahrhunderts milder und trockener war als in den folgenden Jahrhunderten (WAGNER, 1940).

Eine auffallende Ähnlichkeit der IR-Spektren (Abb. 5) des rezenten Fichtenharzes und des Copalins aus Gablitz einerseits, sowie andererseits die bereits erwähnte Identität der IR-Spektren der beiden Flyschharze und des Gosauharzes (vgl. Abb. 1, Nr. 3, 4, 5) gestatten es, die beiden Flyschharze ebenso wie das Gosauharz als fossile Coniferenharze anzusprechen, die chemisch eine enge Beziehung zu Fichtenharz erkennen lassen.

5. Zusammenfassung der Ergebnisse

Mittels IR-Spektren konnte die chemische Ähnlichkeit der Flyschharze von Gablitz und Höflein sowie des Harzes aus der Gosau von St. Gilgen bewiesen werden. Die Annahme, daß alle diese Harze einen sehr ähnlichen Ursprung haben, scheint damit gerechtfertigt. Ein Vergleich mit den IR-Spektren rezenter Harze läßt vielleicht die Herkunft von Fichtenharz vermuten.
Deutliche Unterscheidungsmerkmale im IR-Spektrum zum baltischen Bernstein werden angegeben. Erwartungsgemäß zeigen die IR-Spektren von Bernstein einerseits und von Harz aus dem Holz der „Bernsteinkiefer" andererseits völlige Identität. Ausgehend von ROTTLÄNDERs Vorstellungen über die Harzbildung werden die Befunde an den eigenen IR- und NMR-Spektren gedeutet. Die chemischen Veränderungen der Harze werden durch fortschreitende Alterung d. h. durch den Fossiliationsprozeß hervorgerufen.
Die Thermolyse mit anschließender Dünnschichtchromatographie wird zusammen mit der IR-Spektroskopie als brauchbare Methode zur Kennzeichnung von fossilen Harzen an Hand der vorliegenden Beispiele dokumentiert.

©Verein zur Förderung der Paläontologie am Institut für Paläontologie, Geozentrum Wien

6. Verwendete Literatur

AYERS, C. W. 1956. Estimation of the Higher Fatty Acids C_7–C_{18}. – Anal. Chim. Acta. **15**: 77-83. Amsterdam.

BACHMAYER, F. 1962. Fossile Pilzhyphen im Flyschharz des Steinbruchs im Höbersbachtal bei Gablitz in Niederösterreich. – Ann. Naturhist. Mus. **65**: 47-49. Wien.

BACHMAYER, F. 1968. Ein bemerkenswerter Fund: *Myrica*-Früchte im Flyschharz. – Ann. Naturhist. Mus. **72**: 639-643. Wien.

BACHOFEN-ECHT, A. 1949. Der Bernstein und seine Einschlüsse. – 204 S. Springer-Verlag. Wien.

BECK, C. W., WILBUR, E. & MERET, S. 1964. Infrared Spectra and the Origin of Amber. – Nature. **201**: 256-57. London.

FRONDEL, J. W. 1969. Fossil Elemi Species Identified by Thin-layer Chromatography. – Naturwissenschaften 5: 280. Berlin.

GÖTZINGER, G. 1949 - 1951. Neue Funde von Fossilien und Lebensspuren und die zonare Gliederung des Wienerwaldflysches. – Jb. Geol. Bundesanst. (Festband 94): 223-272. Wien.

KIRCHNER, G. 1950. Submarine Bernsteineinschlüsse. – Endeavour. 9. 34: 70-75. London.

LANGENHEIM, J. H. & BECK, C. W. 1965. Infrared Spectra as a Means of Determining Botanical Sources of Amber. – Science. **149**. 3679: 52-55. New York.

LANGENHEIM, J. H. & BECK, C. W. 1968. Catalogue of Infrared Spectra of Fossil Resins (Ambers) I North and South America. – Bot. Mus. Leaflets, Harvard Univ. **22**. 3: 65-120. Harvard.

LANGENHEIM, J. H. 1969. Amber: A Botanical Inquiry. – Science. **163**: 1157-1169. New York.

ROTTLÄNDER, R. C. A. 1969. Bernstein durch Dimerisierung von Abietinsäure. – Tetrahedron Letters. 47: 4129-4130. London.

ROTTLÄNDER, R. C. A. 1970. Identifizierung von IR-Banden des Succinits und einiger Derivate. – Tetrahedron Letters. 24: 2127–2128. London.

SCHMID, L. & TADROS, F. 1933. Chemische Untersuchung des Bernsteins (II. Mitteilung). – Mh. Chem. **63**: 210-212. Wien.

SCHMID, L. & KÖRPERTH, H. 1935. Über Bernstein (III. Mitteilung). – Mh. Chem. **65**: 348-350. Wien.

SCHRÖCKINGER, J. 1875. Ein fossiles Harz aus der Bukowina. – Verh. k. k. geol. Reichsanst. 1875: 134-139. Wien.

STAHL, E. 1967. Dünnschichtchromatographie – Ein Laboratoriumshandbuch. – 2. Aufl. XX+979 S. Springer-Verlag. Berlin.

STARKL, G. 1883. Ueber neue Mineralvorkommnisse in Oesterreich. – Jb. k. k. Geol. Bundesanst. 33: 635-658. Wien.

THOMAS, B. R. 1969. Kauri Resins – Modern and Fossil. – In: EGLINTON, G. & MURPHY, M. T. J. 1969. Organic Geochemistry – Methods and Results. – XXIV+828 S. Springer-Verlag. Berlin.

TSCHIRCH, A. & STOCK, E. 1935 - 1936. Die Harze. Die botanischen und chemischen Grundlagen unserer Kenntnisse über die Bildung, Entwicklung und Zusammensetzung der pflanzlichen Sekrete. – **1**. 418 S. und **2**. 1858 S. Verlag v. Gebrüder Bornträger. Berlin.

WAGNER, A. 1940. Klimaänderungen und Klimaschwankungen. – In: WESTPHAL, W. Die Wissenschaft. **92**. VI+221 S. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

Bei der Schriftleitung eingegangen am 24. 6. 1975.

©Verein zur Förderung der Paläontologie am Institut für Paläontologie, Geozentrum Wien

Erläuterungen zu den Abbildungen:

Abb. 1: Infrarot-Spektren einiger fossiler und subfossiler Harze (Abszisse: Reziproke Wellenlänge in cm^{-1})
1) Bernstein („Firnis"), Samland
2) Bernstein von einer Holzprobe von *Pinus succinifera*
2) Copalin aus Gablitz
4) Flyschharz aus Höflein
5) Harz aus der Gosau von St. Gilgen
6) Räucherharz, Mexiko
7) Harz vom Plateau des Tennengebirges

Abb. 2: Infrarot-Spektren von Kopalharzen (Abszisse: Reziproke Wellenlänge, cm^{-1})
1) Afrikanisches Kopalharz
2) Kongokopal
3) Madagaskarkopal

Abb. 3: Kernresonanzspektren (Abszisse: Chemische Verschiebung in ppm bezogen auf Tetramethylsilan)
1) Bernstein („Firnis"), Samland
2) Afrikanisches Kopalharz

Abb. 4: Kernresonanzspektren (Abszisse: Chemische Verschiebung in ppm bezogen auf Tetramethylsilan)
1) Räucherharz, Mexiko
2) Harz vom Plateau des Tennengebirges

Abb. 5: Vergleich der Infrarot-Spektren folgender drei Harze:
1) Copalin, Gablitz
2) rezentes Fichtenharz
3) Harz vom Plateau des Tennengebirges

Anmerkung: In Abb. 1, Spektrum Nr. 1 und 2 bezeichnen die Pfeile die Absorptionen, welche der exocyclischen Doppelbindung zuzuordnen sind. In Abb. 3 und 4 sind jene Signale, welche durch Lösungsmittel bzw. Lösungsmitteleffekte hervorgerufen sind, durch ein Sternchen gekennzeichnet.

©Verein zur Förderung der Paläontologie am Institut für Paläontologie, Geozentrum Wien

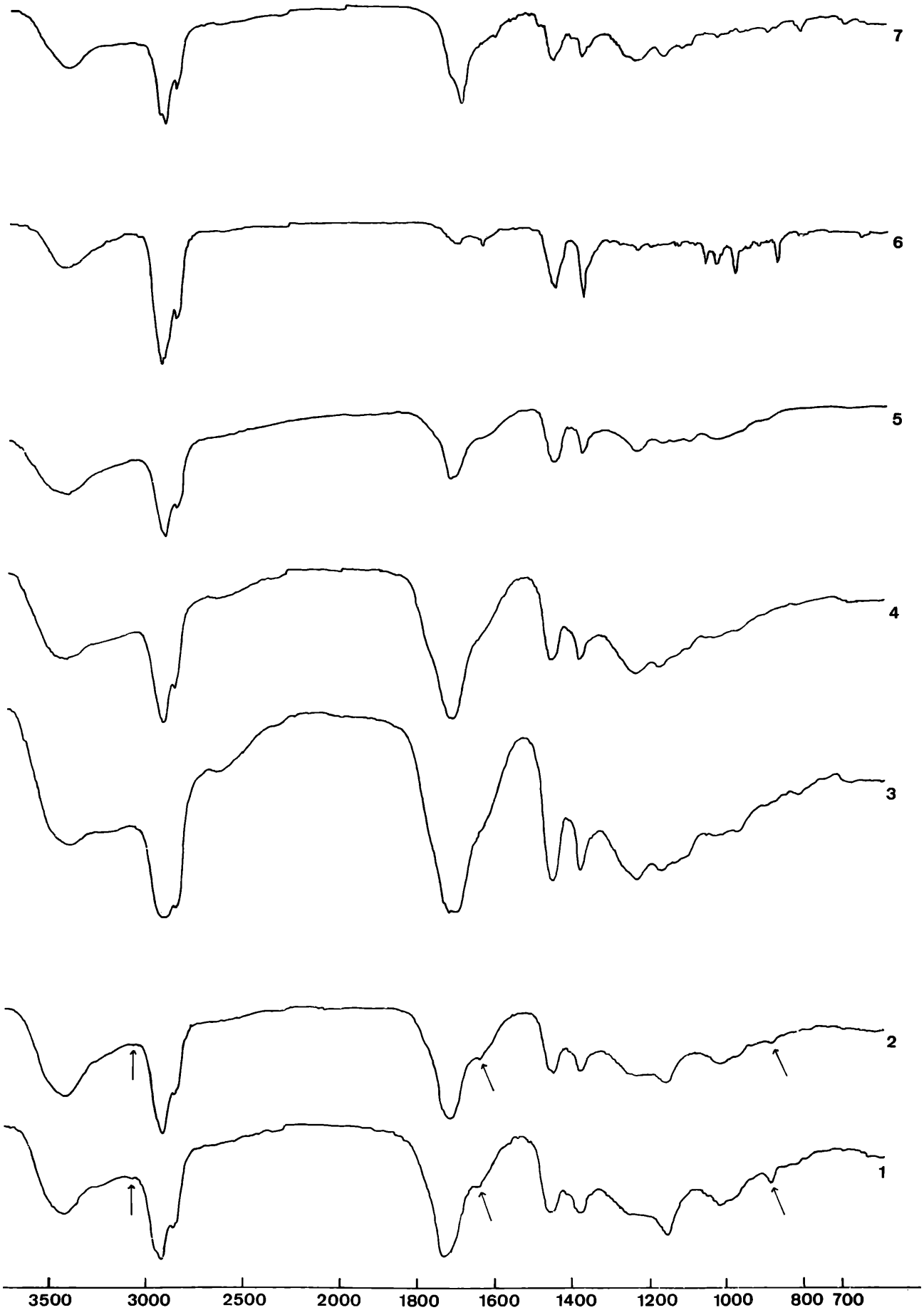

Abb. 1

©Verein zur Förderung der Paläontologie am Institut für Paläontologie, Geozentrum Wien

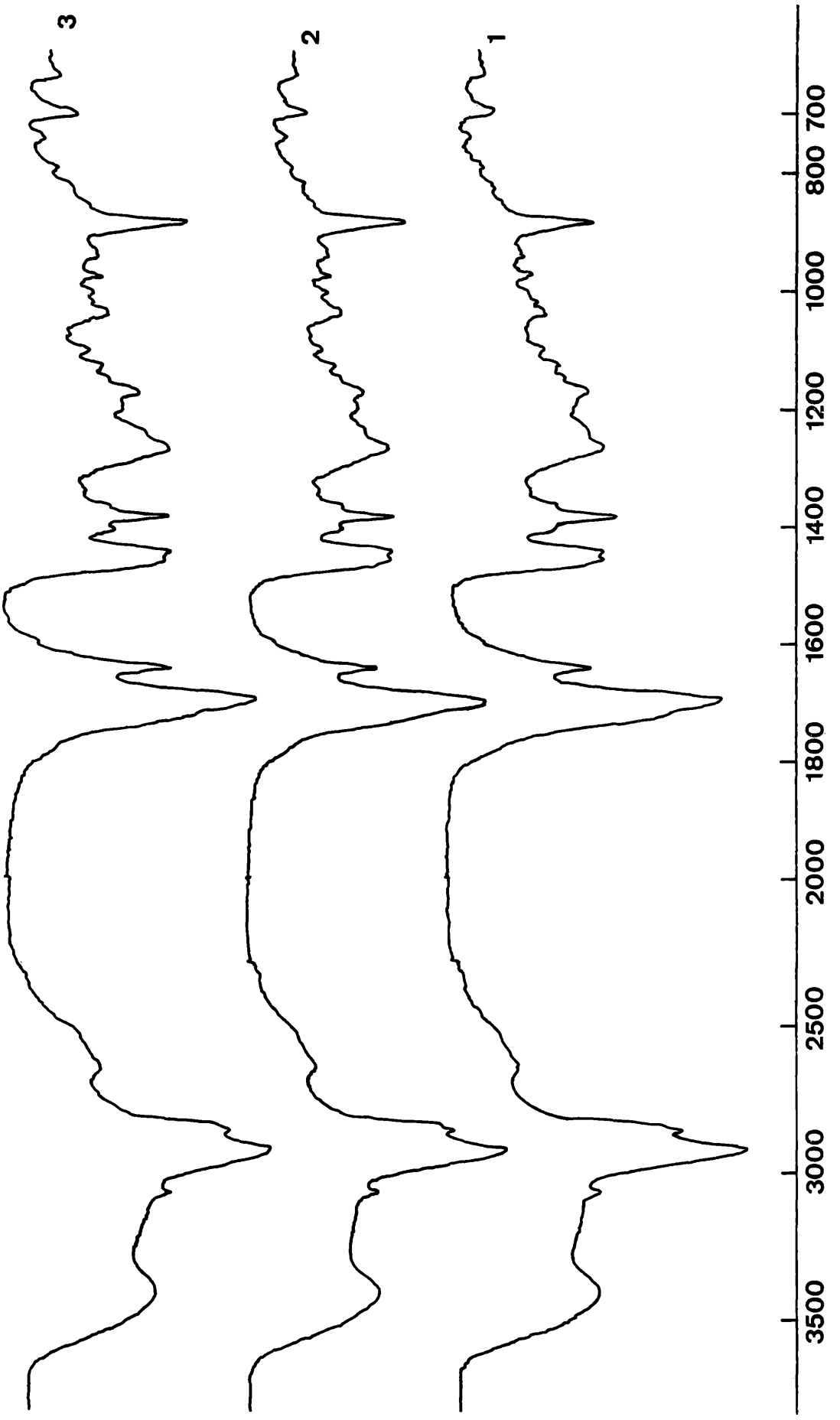

Abb. 2

©Verein zur Förderung der Paläontologie am Institut für Paläontologie, Geozentrum Wien

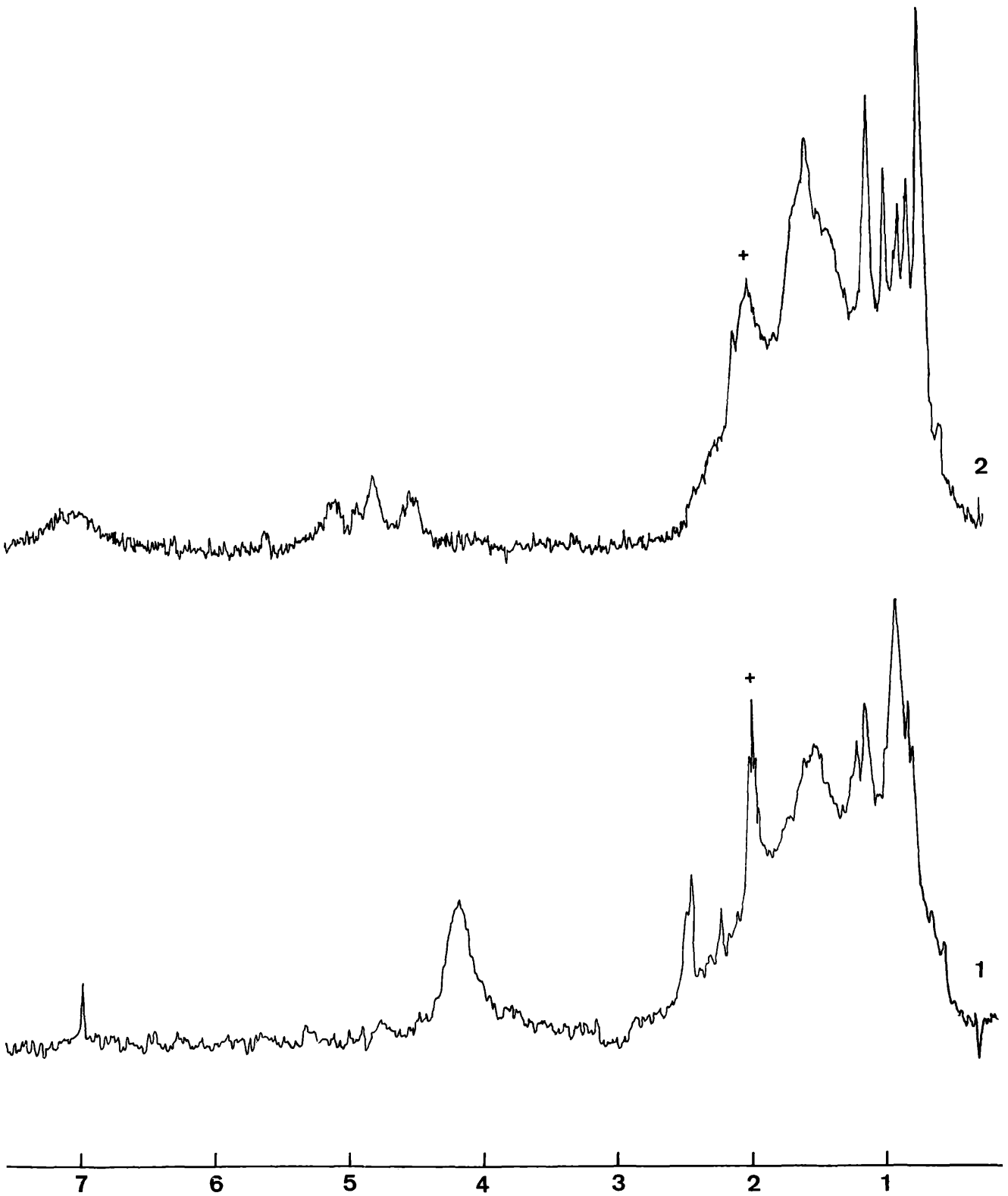

Abb. 3

©Verein zur Förderung der Paläontologie am Institut für Paläontologie, Geozentrum Wien

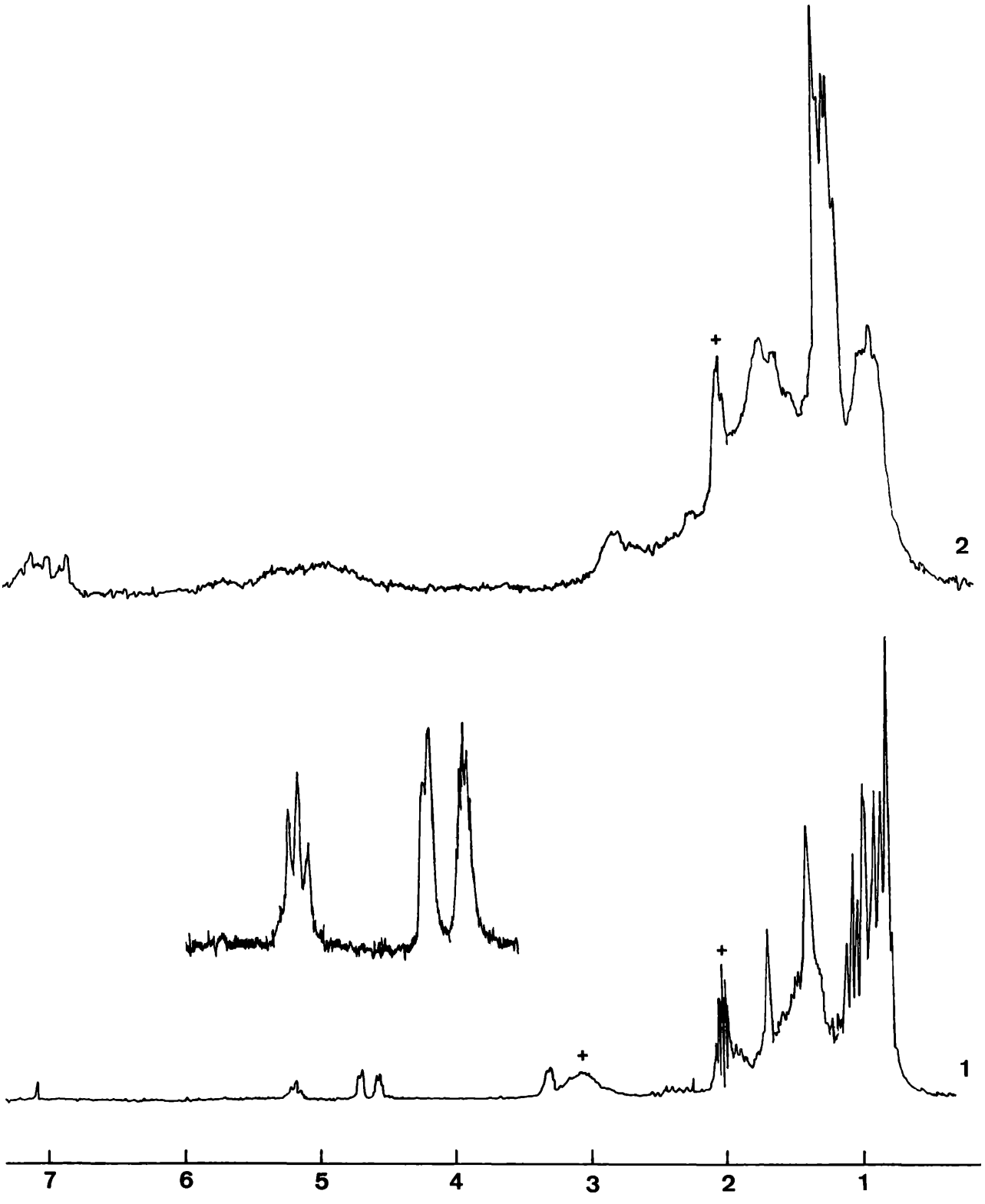

Abb. 4

©Verein zur Förderung der Paläontologie am Institut für Paläontologie, Geozentrum Wien

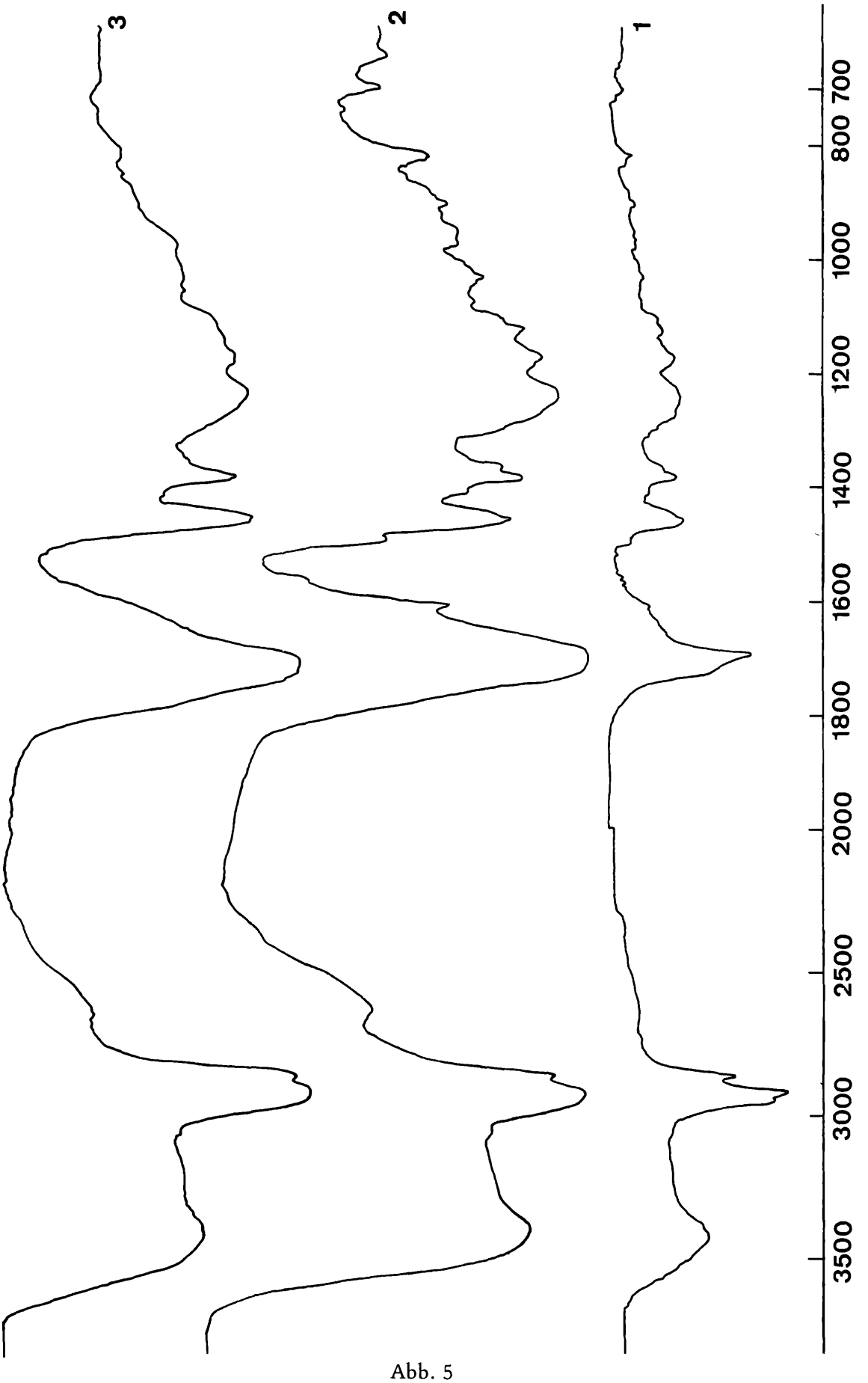

Abb. 5

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Beiträge zur Paläontologie

Jahr/Year: 1976

Band/Volume: 1

Autor(en)/Author(s): Vávra Norbert, Vycudilik Walter

Artikel/Article: Chemische Untersuchungen an fossilen und subfossilen Harzen 121-135