

SMOLNI KIT IN PREMAZ ZA ŽARE

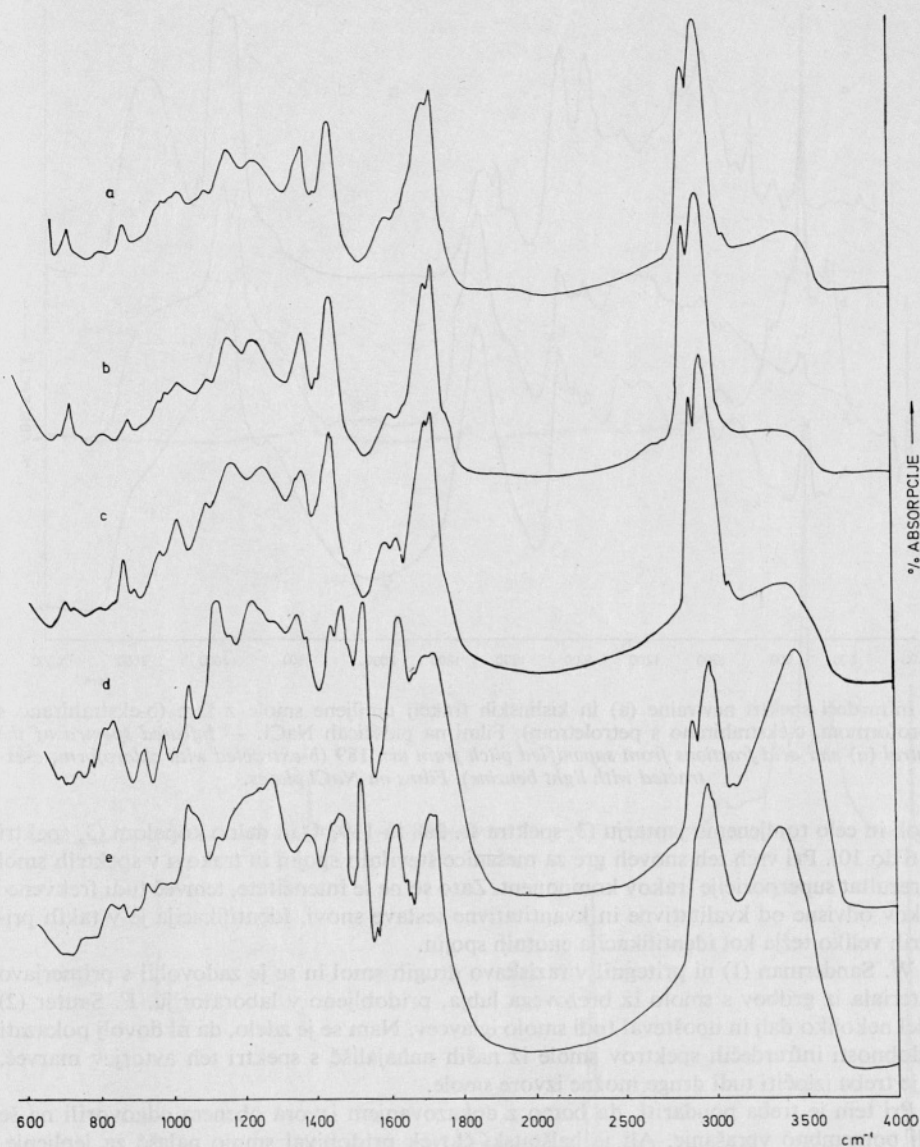
D. HADŽI in F. CVEK

*Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo
in Kemijski inštitut Borisa Kidriča, Univerza v Ljubljani*

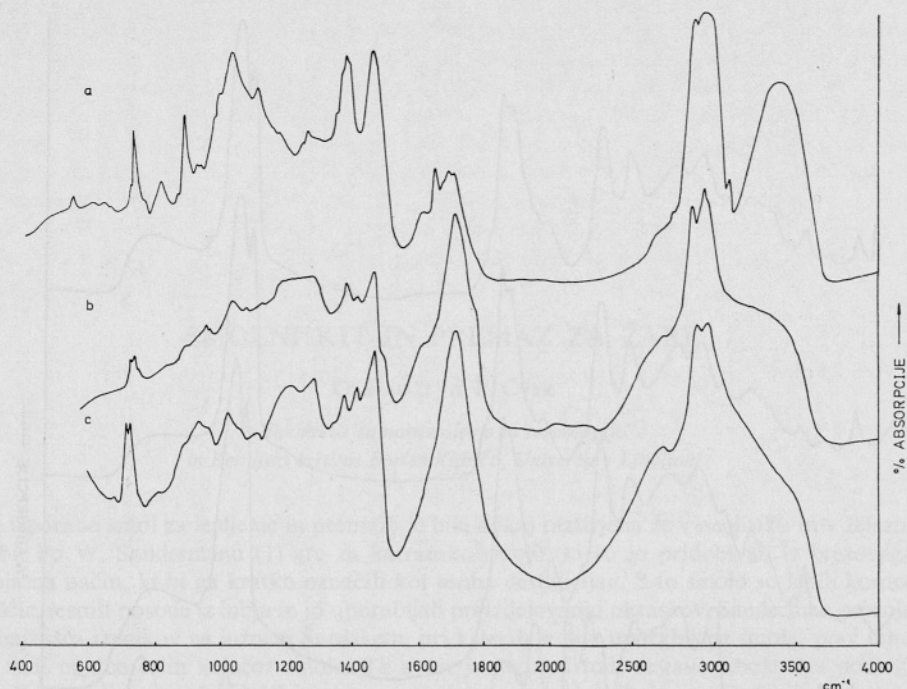
Uporaba smol za lepljenje in premaze je bila dokaj razširjena že v neolitiku in v železni dobi. Po W. Sandermanu (1) gre za katransko smolo, ki so jo pridobivali iz brezovega lubja na način, ki bi ga kratko označili kot »suha destilacija«. S to smolo so lepili konice pušic, tesnili posode iz lubja in jo uporabljali pri izdelovanju okraskov. Sanderman omenja nahajališča izdelkov na južnem Švedskem, pri katerih je bila uporabljena smola, prav tako pa tudi najdbe celih kolačev smole. Ta avtor je raziskal tudi sestavo smole. Na podlagi klasične analize in infrardečih spektrov zlasti pa zgodovinskih in etnografskih podatkov iz bližnje preteklosti je sklepal, da izvira smola iz brezovega lubja in je postopek za pridobivanje smole tudi laboratorijsko rekonstruiral. Podobnost svojega proizvoda s prazgodovinskimi smolami utemeljuje z infrardečimi spektri.

Med predmeti, ki jih je raziskal W. Sanderman (1), je tudi smolna skorja na keramičnem fragmentu iz neolitika, ki je bil najden pri Ehrensteinu blizu Ulma na Donavi. F. Sauter (2) je razširil Sandermanove izsledke na premaze halštatske posode iz Soprona na Madžarskem. Infrardeči spektri ekstraktov s petroletrom ustrezajo spektrumu Sandermanovih vzorcev. Sauter je tudi primerjal spektre prazgodovinske smole s spektri smol nekaterih sodobnih iglavcev (po odstranitvi hlapnih komponent), vendar so slednji bistveno drugačni, zato sklepa, čeprav s pridržkom, da gre tudi pri njegovih vzorcih za brezov katran.

Preiskali smo smolo, s katero je bila zlepljena žara iz groba 189 in premaz žare iz groba 209 z dvorišča SAZU v Ljubljani. Infrardeča spektra (sl. 1) sta v vseh pomembnih trakovih enaka, zato sodimo, da sta obe snovi istega izvora in ju v nadaljnjem lahko obravnavamo skupaj. V glavnih potezah (šibki hidroksilni trak na 3400 cm^{-1} , trakovi metilnih in metilenskih skupin pri 2900 , 1460 in 1380 cm^{-1} , dvojni karbonilni trakovi na 1730 in 1708 cm^{-1} , esterski trakovi na 1240 in 1172 cm^{-1}) so naši spektri podobni tako spektrumu smol iz švedskih kot iz obdonavskih najdišč. Točnejša primerjava je težka, ker so bili Sandermanovi in Sauterjevi spektri posneti z instrumenti slabše ločljivosti, kar se pozna zlasti na karbonilnih trakovih. Ti bi bili pa za točnejšo primerjavo prav pomembni. Kljub temu ni dvoma, da gre za zelo sorodne snovi. Čeprav so spektri smol iz grobov dokaj podobni spektrumu brezove smole, ki jo je pripravil Sanderman v laboratoriju, pokaže natančnejša primerjava nekatere razlike. Predvsem gre za razliko v intenzitetah obeh karbonilnih in esterskih trakov v območju 1700 in 1240 do 1170 cm^{-1} . Problem postane še težji, če vključimo v primerjavo še druge snovi. Spektri smol iz grobov so namreč zelo podobni talovi



1 Infrardeči spektri smole z žare 189 (a), smolnega premaza z žare 209 (b), smole iz brezovega lubja (c), iz bukovega lesa (d), in smolne prevleke s kuhinjske posode (e). Filmi na ploščicah NaCl.
 — Infrared spectra of the pitch from urn 189 (a), pitch coating from jar 209 (b), birch tar pitch (c), beech wood pitch (d), and of pitch coating from aluminium vessel (e). Films on NaCl plates.



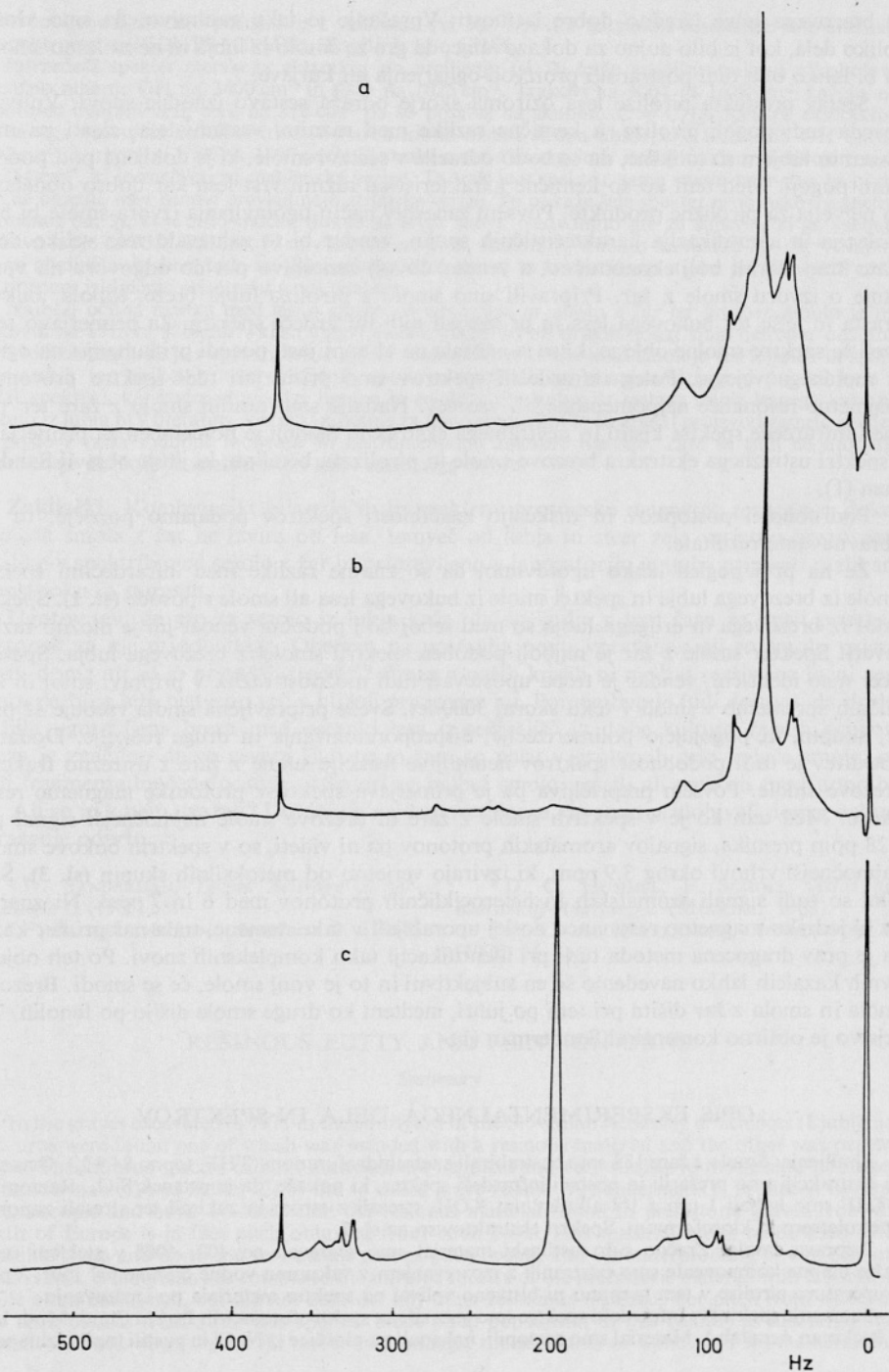
2 Infrardeči spektri nevtralne (a) in kislinskih frakcij umiljene smole z žare (b-ekstrahirano s kloroformom, c-ekstrahirano s petroletrom). Filmi na ploščicah NaCl. — *Infrared spectra of the neutral (a) and acid fractions from saponified pitch from urn 189 (b-extracted with chloroform, c-extracted with light benzene). Films on NaCl plates.*

smoli in celo topljenemu jantarju (3, spektra št. 268 in 119, 4) in delno kopalom (3, spektri št. 6 do 10). Pri vseh teh snoveh gre za mešanice številnih spojin in trakovi v spektrih smol so rezultat superpozicije trakov komponent. Zato so ne le intenzitete, temveč tudi frekvence trakov odvisne od kvalitativne in kvantitativne sestave snovi. Identifikacija je v takih primerih veliko težja kot identifikacija enotnih spojin.

W. Sanderman (1) ni pritegnil v raziskavo drugih smol in se je zadovoljil s primerjavo materiala iz grobov s smolo iz brezovega lubja, pridobljeno v laboratoriju. F. Sauter (2) je šel nekoliko dalj in upošteval tudi smolo iglavcev. Nam se je zdelo, da ni dovolj pokazati podobnosti infrardečih spektrov smole iz naših nahajališč s spektri teh avtorjev marveč, da je treba izločiti tudi druge možne izvore smole.

Pri tem je treba poudariti, da bomo z dokazovanjem izvora obenem odgovorili na še bolj pomembno vprašanje. Ali je halštatski človek pridobival smolo nalašč za lepljenje, premaze in podobne namene, ali pa je uporabljal smolo, ki se je nabrala morda ob ognjišču ali pri kuhanju oglja? Če drži prvo, potem je halštatski človek (in najbrž že ljudje v starejših dobah tja do neolitika) že obvladal nek kemijsko-tehnološki postopek in celo znal izbrati najboljše surovine za pridobivanje proizvoda za določeno uporabo, saj ima smola

3 Spektri jedrske magnetne resonance (100 MHz) smole z žare 189 (a), smole iz brezovega lubja (b), in iz bukovega lesa (c). Topilo: CDCl₃. — *Nuclear magnetic resonance spectra (100 MHz) of the pitch from urn 189 (a), birch tar pitch (b), and of pitch from beech wood (c). Solvent: CDCl₃.*



iz brezovega lubja izredno dobre lastnosti. Vprašanje je tako zanimivo, da smo vložili toliko dela, kot je bilo nujno za dokazovanje, da gre za smolo iz lubja in ne za lesno smolo, ki bi lahko bila tudi postranski proizvod ogljarjenja ali kurjave.

Sestav produkta pirolize lesa oziroma skorje odraža sestavo izhodne snovi. Vplivajo seveda tudi pogoji pirolize, a kemične razlike med različnimi vrstami lesa, zlasti pa med lesom in lubjem so tolikšne, da se bodo odrazile v sestavi smole, ki je dobljena pod podobnimi pogoji. Med tem ko so kemične karakteristike različnih vrst lesa kar dobro obdelane, to ne velja za pirolizne produkte. Povsem zanesljiv način ugotavljanja izvora smole bi bila izolacija in identifikacija karakterističnih spojin, vendar bi to zahtevalo zelo veliko dela. Zato smo izbrali bolj ekonomično, a vendar dovolj zanesljivo pot do odgovora na vprašanje o izvoru smole z žar. Pripravili smo smolo s pirolizo lubja breze, topola, bukve, hrasta in jelše ter bukovega lesa in primerjali njih infrardeče spektre. Za primerjavo smo vzeli še spektre smolne obloge, ki se je nabrala na aluminijasti posodi pri kuhanju na ognju iz mešanega vejčja. Poleg infrardečih spektrov smo primerjali tudi spektre protonske magnetne resonance najpomembnejših vzorcev. Nadalje smo umilili smolo z žare ter posneli infrardeče spektre kislin in nevtralnega ekstrakta. Slednji je pomemben za primerjavo s spektri ustreznega ekstrakta brezove smole in pirolizata betulina, ki jih je objavil Sanderman (1).

Podrobnosti postopkov in diskusijo značilnosti spektrov podajamo pozneje, tu pa obravnavamo rezultate.

Že na prvi pogled lahko ugotovimo, da so znatne razlike med infrardečimi spektri smole iz brezovega lubja in spektri smole iz bukovega lesa ali smole s posode (sl. 1). Spektri smol iz brezovega in drugega lubja so med seboj bolj podobni vendar jih je možno razločevati. Spekter smole z žar je najbolj podoben spektru smole iz brezovega lubja. Spektri sicer niso identični, vendar je treba upoštevati tudi možnost razlik v pripravi smol in kemičnih sprememb v smoli v teku skoraj 3000 let. Sveže pripravljena smola vsebuje še precej skupin, ki pogojujejo polimerizacije, disproporcioniranja in druge reakcije. Dodatna potrditev je tudi podobnost spektrov neumljive frakcije smole z žare z ustrežno frakcijo brezove smole. Povsem prepričljiva pa je primerjava spektrov protonske magnetne resonance. Med tem ko je v spektrih smole z žare in brezove smole najmočnejši signal pri 1.28 ppm premika, signalov aromatskih protonov pa ni videti, so v spektrih bukove smole najmočnejši vrhovi okrog 3.9 ppm, ki izvirajo verjetno od metoksilnih skupin (sl. 3). Številni so tudi signali aromatskih in heterocikličnih protonov med 6 in 7 ppm. Ni znano, da bi jedrsko magnetno resonanco doslej uporabljali v take namene, toda naš primer kaže, da je prav dragocena metoda tudi pri identifikaciji tako kompleksnih snovi. Po teh objektivnih kazalcih lahko navedemo še en subjektivni in to je vonj smole, če se smodi. Brezova smola in smola z žar dišita pri tem po juhti, medtem ko druge smole dišijo po fenolih. To dejstvo je obširno komentiral Sanderman (1).

OPIS EKSPERIMENTALNEGA DELA IN SPEKTROV

Umiljenje: Smolo z žare 189 smo ekstrahirali s tetrahidrofuranom (THF, topno 84,4%). Ostanek po ekstrakciji smo prežarili in posneli infrardeči spekter, ki pokaže, da je ostanek SiO_2 . Raztopino v THF smo kuhali 1 uro z 1N alkoholnim KOH, stresali z etrom in zakisali ter stresali zapored s petroletrom in kloroformom. Spektri ekstraktov so na sl. 2.

Priprava smole: Zračno suh rastlinski material smo segrevali na 400–500° v stekleni cevi. Lažje hlapne komponente smo odstranili z izparevanjem v vakuumu vodne črpalke pri 150°. Vpliv temperature pirolize v tem razponu ni bistveno vplival na spektre materiala po izparevanju.

Snemanje spektrov: Infrardeče spektre smo snemali na spektrofotometrih Perkin Elmer Mod. 180 in Beckman Acculab 1. Material smo raztopili, nakapali na ploščice iz NaCl in pustili topilo izhlapeti.

Tako dobljene filme smo posušili še v vakuumu pri 50°. Spektre magnetne resonance smo snemali na spektrometru JEOL PS 100 MHz. Topilo je bilo CDCl_3 .

Infrardeči spekter eterskega ekstrakta po umiljenju (sl. 2) kaže značilne trakove alkoholov: valenčno nihanje OH na 3400 cm^{-1} in C-O na 1025 cm^{-1} . Trakovi na 3064 in 1638 cm^{-1} kažejo na prisotnost dvojnih vezi, trak na 878 cm^{-1} pa še posebej na skupino $\text{C} = \text{CH}_2$. Spektra ekstraktov zakisanega vsebujeta značilne trakove karboksilnih kislin: široka absorpcija kislinjskih OH okrog 3000 cm^{-1} , karbonilni trak na 1700 cm^{-1} . Ekstrakt s petroletrrom ima dokaj močan, podvojen trak na 714 cm^{-1} , ki je značilen za metilenske verige. Ta trak je v spektru same smole neznatni in bi po tem ne opazili, da v osnovi prevladujejo alifatske verige. To pokaže šele spekter protonske magnetne resonance (sl. 3), ki je zato močan dokaz za izvor snovi. Nedvomno gre za suberin, ki ga vsebuje brezovo lubje do 35%. Kisline, ki so v kloroformskem ekstraktu, nimajo traku nad 714 cm^{-1} . Najbrž gre za aliciklične kisline, toda ne abietinskega tipa, ker ni za te značilnega traku pri $870\text{--}890\text{ cm}^{-1}$. To obenem izključuje prisotnost smol iglavcev.

Najbolj očitna razlika med lesno smolo na eni strani in smolo z žar ter brezovo smolo je pri trakovih na 1515 in 1610 cm^{-1} , ki so v prvi močni, dočim so pri drugih dokaj šibki oziroma odsotni. Tudi hidroksilni trak je v spektru lesne smole veliko močnejši. Pri lesni smoli je več fenolov in sploh aromatskih ter kisikovih heterocikličnih spojin z metoksilnimi skupinami (signal pri 3.9 ppm v PMR spektru), kar izvira iz pirolize lignina in celuloze. Podrobnejše sestave smole lesnega katrana ali celo iz lubja ni v literaturi, ker je zanimanje za lesno smolo kot industrijski proizvod zamrlo preden so prišle v rabo sodobne ločitvene in instrumentalne analize metode. Zato se tudi ne moremo podrobneje ukvarjati z značilnostmi smol različnega izvora.

Zaključki: Kombinacija infrardečih in spektrov protonske magnetne resonance dokazuje, da smola z žar ne izvira od lesa, temveč od lubja in sicer zelo verjetno brezovega. Razlike v spektrih med smolo z žar in pripravljeno v laboratoriju je treba pripisati razlikam v postopku in staranju.

Ugotovitev, da gre za smolo iz lubja kaže, da so ljudje v tem času že imeli poseben postopek za nje pridobivanje. Obenem pa postavlja novo vprašanje: ali so smolo pridobivali doma ali so jo prinašali trgovci? Breza v naših krajih ni močno razširjena in ni verjetno, da bi je bilo bistveno več v bližnji prazgodovini. Pomembno je tudi dejstvo, da doslej ni bila ugotovljena breza med ostanki lesa iz sežigališč iz dobe kulture žarnih grobov. Breza je značilno drevo severa Evrope in tam so našli v grobovih celo kolače smole, pa tudi fragmente lončene posode, v kateri so najbrž smolo gostili ali mehčali pred uporabo (1). Ali so jo k nam uvažali? Dokler ne najdemo evidence, da so jo pridobivali doma, ostane vprašanje odprto.

¹ W. SANDERMAN, *Techn. Beiträge z. Archéologie II* (1965) 58.

² F. SAUTER, *Archeol. Austriaca* 41 (1967) 25.

³ D. O. HUMMEL, F. SCHOLL, *Atlas der Kunststoff-Analyse*, 2 (München 1968).

⁴ R. C. A. ROTTLÄNDER, *Archeometry* 12 (1970) 35.

RESINOUS PUTTY AND PEINT ON URNS

Summary

In the graves excavated in 1971 in the courtyard of the Slovenian Academy of Sciences (Ljubljana) two urns were found one of which was mended with a resinous material and the other was painted black. The infrared spectra of both materials are identical and very similar to the spectra published by Sanderman (1) and Sauter (2) of the so called grave resins. W. Sanderman (1) produced infrared spectroscopic and other evidence that the resinous material found in prehistoric graves from the north of Europe is in fact pitch obtained from birch bark. This material seems to be used since neolithic times and up to the very recent past as putty, paint, and for waterproofing of wooden and bark vessels. Sanderman has compared the infrared spectra of the prehistoric material with laboratory made birch bark pitch, but did not consider any other resinuous materials nor pitch from wood tar nor bark pitches from other tree species. Since birch population in this country is not large and, moreover, birch wood was so far not found amongst the remnants of wood used for incinerations,

we were wondering whether the pitch from the urns found in Ljubljana originates from birch bark or from any sort of wood. The question appeared interesting because if pitch was indeed made of bark then it was made on purpose and not obtained as a byproduct of burning wood for heating purposes or in making charcoal. Therefore we have prepared pitch from bark of several tree species (birch, beech, poplar, oak, elm) as well as from beech wood, and recorded the infrared spectra. The spectra of a pitch coating formed on an aluminium vessel used for cooking on an open fire was also recorded. In general, the spectra of the bark pitches differ significantly from the wood tar pitch. The differences between the bark pitches are not so well pronounced, but still sufficient to show that the spectrum of birch bark pitch is definitely most similar to the pitch from the urns. Minor differences are possibly due to differences in the conditions of the distillation and, particularly, to ageing. NMR spectra of the pitch from urns, birch bark pitch, and beech wood pitch were also investigated. The spectra of the first two materials are very similar between them, but differ strikingly from the latter. Thus it has been proved that the pitch from the urns has been made of tree bark, most probably birch bark, and not from wood.

The implication of these results are discussed. Some details of the chemical procedures are given and the spectral characteristics are discussed.