

Plaffeit, das fossile Harz des Flysch von Plaffeien

Autor(en): **Tschirch, A. / Kato**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft Bern**

Band (Jahr): - **(1925)**

PDF erstellt am: **29.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-319324>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

A. Tschirch und Kato.

Plaffeit, das fossile Harz des Flysch von Plaffeien.

Durch Herrn Dr. Gerber erhielt der eine von uns 89,5 g eines fossilen Harzes, das sich meist in Nestern oder Streifen, eingebettet in den Flysch von Plaffeien, findet. Das meiste Material hatte Herr Dr. Mühlethaler gesammelt. Das Harz bildet in den reinen Stücken hellbernsteingelbe Fragmente verschiedener Grösse, die sich im Mörser leicht zerreiben lassen und deren Schmelzpunkt bei 211° liegt.

Das Harz verhält sich ganz anders wie alle bisher untersuchten fossilen und rezentfossilen Harze: Es gibt an Alkohol nur eine geringe Menge eines farblosen Körpers ab, enthält nur eine sehr geringe Menge einer in Natronlauge löslichen Substanz; gibt bei der Verseifung kein Borneol ab und auch nur Spuren an verdünnte Natronlauge beim Kochen mit Laugen verschiedener Konzentration. Es besteht fast nur aus einem Gemisch verschiedener Resene, das sich aber leicht durch Behandeln mit geeigneten Lösungsmitteln zerlegen lässt. Unter Resenen versteht Tschirch sauerstoffhaltige Harzbestandteile, die sich weder in Alkalien lösen, noch verseifen lassen, die also weder den Charakter von Harzsäuren, noch von Harzalkoholen, noch von Harzestern besitzen und die man wahrscheinlich als Sesqui- oder Polyterpenoxyde betrachten muss. Körper dieser Art entstehen bei der durch Autoxydation erfolgenden Verharzung von ätherischen Oelen, die Terpene enthalten, sind also z. B. in altem Terpentinöl enthalten; sie entstehen aber auch bei der abbauenden Umbildung von Harzsäuren, wie ihr reichliches Vorkommen im Bernstein zeigt, der über 60% Resene enthält. Sie sind ausnahmslos amorph.

Zur Untersuchung wurden nicht nur die ausgelesenen durchsichtigen Harzstücke, sondern ein Gesamtdurchschnittsmuster verwendet, dasselbe feingepulvert und gut durchgemischt.

Es wurde zunächst mit kaltem Alkohol von 96% extrahiert und die in Lösung gehende Substanz durch Eingiessen der Lösung in mit Salzsäure angesäuertes Wasser ausgefällt. Die gut getrock-

nete Substanz, Resen A, schmolz bei 117° , war löslich in Alkohol, Chloroform, Aether und Azeton, unlöslich in 1%iger Natronlauge und 80%igem Chloralhydrat. Die Analyse ergab folgende Werte:

C = 80,84	80,61 %
H = 7,49	7,60 %
O = 11,69	11,79 %

Resen A ist nur in geringer Menge im Plaffeit enthalten. Wird der Plaffeit, nachdem er vollständig mit Alkohol erschöpft worden ist, mit Aether extrahiert, so gehen sehr beträchtliche Mengen in Lösung. Fügt man zu der filtrierten Aetherlösung verdünnte Natronlauge, so scheidet sich sofort ein dicker farbloser Niederschlag ab, der zunächst mit Aether, dann mit verdünnter Salzsäure gewaschen und endlich in Chloroform gelöst und mit Alkohol ausgefällt wird. Dies Resen C_I wird so als lockeres weisses Pulver erhalten vom Schmelzpunkt 276° . Es ist sehr leicht löslich in Chloroform, etwas löslich in Azeton und unlöslich in Alkohol, Petroläther, Aether, 1%iger Natronlauge und 80%igem Chloralhydrat. Die Analyse der aschefreien Substanz ergab folgende Werte:

C = 80,17	79,90 %
H = 10,50	10,34 %
O = 9,33	9,76 %

Die Substanz ist, da in Alkalien unlöslich, keine Harzsäure, sondern ebenfalls ein Resen, aber sauerstoffärmer als das Resen A.

Beim Ausfällen des Resen C_I aus der Chloroformlösung mittelst Alkohol bleiben noch kleine Mengen von Harzsubstanzen in Lösung. Destilliert man den Alkohol ab, so fällt ein sauerstoffreicher Körper aus, der bei 284° schmilzt, sich in Aether, Chloroform und Azeton löst, aber unlöslich in Petroläther, Alkohol, 1%iger Natronlauge und 80%igem Chloralhydrat ist.

Die Analyse ergab für dies Resen C_{II}:

C = 74,83	74,76 %
H = 9,33	9,45 %
O = 15,84	15,79 %

In dem Filtrate von dem ausfallenden Resen C_{II} finden sich noch geringe Mengen von Resenen, die aber in so kleinen Mengen erhalten wurden, dass sie nicht zur Analyse gebracht werden konnten.

Das mit Salzsäure ausfallende Resen C_{III} schmilzt bei 148° , ist in Petroläther, Alkohol, 80%igem Chloralhydrat und 1%iger Natron-

lauge unlöslich, sehr leicht löslich in Chloroform und Aether, löslich auch in Azeton.

Das Resen C_{IV} schmilzt bei 105°, ist in Petroläther und 1%iger Natronlauge unlöslich, sehr schwer löslich in 80%igem Chloralhydrat, leicht löslich in Azeton und sehr leicht löslich in Aether, absolutem Alkohol und Chloroform.

Das Resen C_V schmilzt unscharf zwischen 150 und 160° und ist wohl nur ein unreines Resen C_{III}, dessen Löslichkeit es teilt; nur in 80%igem Chloralhydrat war es schwach löslich. Sehr beträchtlich ist die Menge des beim Behandeln des ätherischen Harzauszuges mit verdünnter Natronlauge in Aether zurückbleibenden Resens; dies Resen B bildet die Hauptmasse des Plaffeits. Es ist jedoch keine einheitliche Substanz. Hauptsächlich ist in ihr das Resen B_I enthalten, das man durch Einfließenlassen der ätherischen Lösung in Alkohol zur Abscheidung bringen kann. Es bildet ein bei 178° schmelzendes, lockeres weisses Pulver, das unlöslich in Petroläther, Alkohol und 80%igem Chloralhydrat, kaum löslich in 1%iger Natronlauge, löslich in Aether und Azeton und sehr leicht löslich in Chloroform ist. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

C = 81,76	81,54%
H = 11,02	10,80%
O = 7,22	7,66%

Es bleiben aber nach Ausfällen von Resen B_I noch nicht unbeträchtliche Mengen eines zweiten Resens in Lösung, das beim Abziehen des Lösungsmittels ausfällt. Dies Resen B_{II} schmilzt bei 132°, ist unlöslich in Alkohol, 80%igem Chloralhydrat, 1%iger Natronlauge, löslich in Azeton und sehr leicht löslich in Aether, Petroläther und Chloroform. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

C = 82,09	82,30%
H = 9,44	9,63%
O = 8,47	8,07%

Bei der Reinigung von Resen B_{II} wird dann noch ein drittes Resen, Resen B_{III}, erhalten, das aber gelblich von Farbe ist und sehr niedrig, bei 66°, schmilzt. Es zeigt die gleichen Lösungsverhältnisse wie B_{II}.

Der mit Alkohol und Aether erschöpfte Plaffeit enthält aber immer noch beträchtliche Mengen Harz, das sich mit Chloroform

ausziehen lässt. Wird die Chloroformlösung mit Alkohol gefällt, so erhält man einen reichlichen Niederschlag. Dies Resen D_I ist ausser in Chloroform, in allen anderen obigen Lösungsmitteln unlöslich. Es schmilzt bei 270° und zeigt folgende Analysenzahlen:

$$\begin{aligned} \text{C} &= 82,85 & 82,74\% \\ \text{H} &= 9,77 & 9,55\% \\ \text{O} &= 7,38 & 7,71\% \end{aligned}$$

Es ist in beträchtlicher Menge im Plaffeit enthalten.

Wird die Fällungsflüssigkeit abdestilliert, so fällt ein noch kohlenstoffreicherer und sauerstoffärmerer Körper aus. Von diesem Resen D_{II}, das bei 272° schmolz und im Gegensatz zu D_I in Aether und Azeton schwach löslich war, konnte, da es nur in geringer Menge vorhanden war, nur eine Analyse gemacht werden:

$$\begin{aligned} \text{C} &= 84,27\% \\ \text{H} &= 12,48\% \\ \text{O} &= 4,25\% \end{aligned}$$

Aus dem Filtrate von D_{II} fällt Salzsäure die Substanz D_{III}, und in Lösung bleibt D_{IV}, die beide nur in sehr geringer Menge vorhanden sind. Sie sind ausser in Petroläther in den organischen Lösungsmitteln löslich und sind die einzigen Substanzen des Plaffeits, die sich auch in 1%iger Natronlauge lösen. Substanz D_{III} schmilzt bei 142°, Substanz D_{IV} bei 137°.

Der mit Alkohol, Aether und Chloroform erschöpfte Plaffeit besteht nur noch aus Kohle und anorganischen Substanzen. Die Asche beträgt 66,2%.

Wie können wir nun die Ergebnisse deuten? Uebereinstimmung mit einem Koniferenharze, sei dasselbe nun fossil oder rezentfossil, besteht nicht. Von fossilen Koniferenharzen kennen wir jetzt die Chemie des Bernsteins ziemlich gut. Untersuchungen, die Tschirch mit Aweng, de Jong und Hermann unternommen hatte, hatten gezeigt, dass Succinit und Gedanit die gleiche Zusammensetzung besitzen, dass beide neben Oxyharzsäuren Ester, einerseits der Bernsteinsäure, andererseits des Borneols enthalten und mehr als die Hälfte aus einem ausserordentlich widerstandsfähigen Resen besteht.

Von rezentfossilen Koniferenharzen wurde von Tschirch und Niederstadt der Kauriekopal Neuseelands, von Tschirch und M. Koch der Manilakopal untersucht. Beide enthielten reichliche Mengen sauerstoffreicher Harzsäuren.

Dann kennen wir eine Anzahl von in Torf- oder Braunkohlenlagern oder in Fichtenstämmen, die in Sümpfen gefunden wurden, vorkommenden fossilen oder rezentfossilen Harzen, deren meist aus früherer Zeit stammende Analysen nicht mehr recht verwertbar sind, da man Trennungen mit ihnen nicht vorgenommen hatte und der Charakter der Verbindungen nicht festgestellt wurde. Ordnet man sie nach dem Kohlenstoffgehalt, so erhält man folgende Reihe — beginnend mit der Abietinsäure der rezenten Koniferenharze:

	%	%	%
Abietinsäure	C = 79,47	H = 9,94	O = 10,59
Xyloretin	C = 79,09	H = 10,93	O = 9,98
Retinit	C = 80,29	H = 10,68	O = 9,02
Fichtelit A	C = 87,09	H = 12,91	
Tekoretin	C = 87,19	H = 12,81	
Fichtelit B	C = 89,3	H = 10,7	
Phylloretin	C = 90,7	H = 9,3	
Reten	C = 92,3	H = 7,6	

Diese Reihe zeigt also einen allmählichen Abbau durch Auto-reduktion, während wir bei den Kaurie- und Manilakopalen die ersten Phasen, beim Bernstein die letzten einer Autoxydation vor uns haben. Mit anderen Worten die inneren Veränderungen, die die Koniferenharze im Laufe der Jahrmillionen erleiden, sind verschieden, je nachdem sie der Luft ausgesetzt oder in Gestein eingebettet sind.

Vergleicht man die Analysenzahlen, so beobachtet man bei den aus dem Plaffeit isolierten Substanzen etwas ähnliches wie bei der oben mitgeteilten Autoreduktionsreihe, d. h. wir sehen den Sauerstoffgehalt von 15,81 auf 4,25 herabgehen, und da auch das Resen C_I fast die gleichen Analysenzahlen gibt wie der Retinit, so könnte man daran denken, dass auch hier eine Autoreduktionsreihe eines Koniferenharzes vorliegt. Und nur das fast gänzliche Fehlen von Harzsäuren und Harzalkoholen lässt auch eine andere Möglichkeit zu, nämlich die Autoxydation von Terpene enthaltenden ätherischen Oelen. Wie Tschirch mit Brüning und Bolin gezeigt hatten, entstehen bei der Autoxydation des Terpentins neben sehr geringen Mengen alkalilöslicher Substanzen, hauptsächlich Resene. Aus französischem Terpentinsöl z. B. ein ätherlösliches und ein ätherunlösliches, von denen das erstere im Mittel:

C = 76,42 %		C = 76,84 %
H = 8,22 %	das zweite	H = 8,88 %
O = 15,36 %	im Mittel:	O = 14,24 %

zeigt. Das sind also sehr sauerstoffreiche Substanzen. Ich neige daher eher zu der Auffassung, dass wir es beim Plaffeit mit einem Autoreduktionsprodukte zu tun haben, das entstehen konnte, da das Harz, eingebettet in Gestein, ganz von der Luft abgeschlossen war.

Nicht entscheiden lässt sich zunächst die Frage, ob das ursprüngliche Harz von einer Konifere oder von einer Angiosperme gebildet wurde. Die zur Zeit, als der Flysch sich bildete, d. h. im Ober- oder Mitteleozän herrschende Temperatur muss als eine hohe angenommen werden. Dementsprechend wird die Flora einen tropischen Charakter besessen haben. In der geologisch jüngern subalpinen Molasse sind denn auch Abdrücke von Blättern tropischer Pflanzen z. B. von Cinnamomumarten gefunden worden. Und nur um tropische Angiospermen kann es sich gehandelt haben, denn in der Flora unserer Breiten sind nur die Koniferen harzbildende Bäume. Es könnten also, wenn man nicht an Koniferen denken will, für die Bildung des Plaffeites nur harzbildende tropische Angiospermen in Betracht kommen, z. B. Burseraceen, Styraceen, Dipterocarpeen, Anacardiaceen, Caesalpiniaceen. Aber diese enthalten meist noch andere charakteristische Bestandteile, von denen man doch wohl noch Spuren in dem fossilen Harze finden würde. Zudem sind Reste von Pflanzen dieser Familien bisher in den Ablagerungen des Flysch nicht gefunden worden. Mit dem Allingit ist der Plaffeit nicht identisch.

Uebersicht über die aus dem Plaffeit isolierten Substanzen.

Name	Schmelzpunkt	Mittlere Zusammensetzung			L ö s l i c h k e i t i n						Menge	
		C	H	O	Aether	Petrol- äther	95%iger Alkohol	Azeton	Chloro- form	80%iges Chloralhydrat		1%ige Natronlauge
Resen A	117°	80,72	7,54	11,74	löslich	unlöslich	löslich	löslich	löslich	unlöslich	unlöslich	wenig
Resen C _I	276°	80,03	10,42	9,54	unlöslich	unlöslich	unlöslich	etwas löslich	sehr leicht löslich	unlöslich	unlöslich	reichlich vorhanden
» C _{II}	284°	74,79	9,39	15,81	löslich	unlöslich	unlöslich	löslich	löslich	unlöslich	unlöslich	weniger als C _I
» C _{III}	148°	—	—	—	sehr leicht löslich	unlöslich	unlöslich	löslich	sehr leicht löslich	unlöslich	unlöslich	sehr wenig
» C _{IV}	105°	—	—	—	sehr leicht löslich	unlöslich	unlöslich	leicht löslich	sehr leicht löslich	unlöslich	unlöslich	dito
» C _V	150-160°	—	—	—	sehr leicht löslich	unlöslich	unlöslich	leicht löslich	sehr leicht löslich	unlöslich	unlöslich	dito
Resen B _I	178°	81,65	10,91	7,44	löslich	unlöslich	unlöslich	löslich	sehr leicht löslich	unlöslich	sehr schwach löslich	sehr viel vorhanden
» B _{II}	132°	82,19	9,53	8,27	sehr leicht löslich	sehr leicht löslich	unlöslich	löslich	sehr leicht löslich	unlöslich	unlöslich	weniger als B _I
» B _{III}	66°	—	—	—	sehr leicht löslich	leicht löslich	unlöslich	löslich	sehr leicht löslich	unlöslich	unlöslich	wenig
Resen D _I	270°	82,79	9,66	7,54	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	sehr leicht löslich	unlöslich	unlöslich	reichlich vorhanden
» D _{II}	272°	84,27	12,48	4,25	schwach löslich	unlöslich	unlöslich	schwach löslich	leicht löslich	unlöslich	unlöslich	wenig
Substanz D _{III}	142°	—	—	—	sehr leicht löslich	unlöslich	unlöslich	löslich	sehr leicht löslich	löslich	löslich	sehr wenig
» D _{IV}	137°	—	—	—	sehr leicht löslich	unlöslich	unlöslich	sehr leicht, löslich	sehr leicht, löslich	löslich	löslich	sehr wenig