Pech für den Toten: Die Untersuchung von "Urnenharzen" aus Ichstedt, Ldkr. Kyffhäuserkreis

von Christian-Heinrich Wunderlich, Halle (Saale)

Eisenzeitliche und vor allem römisch-kaiserzeitliche Urnenharze sind bisher nur spärlich untersucht worden. Die bisherigen Untersuchungsergebnisse sind ziemlich unterschiedlich ausgefallen, und, was ältere Untersuchungen betrifft, nicht unbedingt eindeutig.

Die wohl ältesten Untersuchungen wurden 1880 und 1881 von Heintzel durchgeführt. Heintzel identifiziert eisenzeitliches Urnenharz als Birkenpech, ein Jahr später meinte er, im Birkenpech größere Mengen von Bienenwachs als Beimengung nachweisen zu können.

Bei einer Untersuchung 1927 wird Birkenpech gefunden, außerdem sollen Beimengungen von Fettsäuren und Cholesterin enthalten sein.² Der untersuchende Chemiker, Prof. Keller, deutet das Material als ein Verschwelungsprodukt von Holz und Leiche auf dem Scheiterhaufen.

1935 untersuchte W. Stokar ein latènezeitliches Urnenharz und meinte, es als "Styrax" (ein mediterranes Harz-Balsam) identifizieren zu können.³ 1965 untersuchte W. Sandermann einige Urnenharze mit Hilfe der Infrarotspektroskopie und identifizierte sie als Birkenpech.⁴

Vor dem Hintergrund der wenigen und verschiedenartigen bzw. widersprüchlichen Ergebnisse erschien es interessant, einige stichprobenartig ausgewählte Urnenharze aus Ichstedt auf ihre Zusammensetzung zu untersuchen. Ausgewählt wurden Stücke aus drei verschiedenen Bestattungen unterschiedlicher Zeitstufen (Abb. 1). Es handelt sich um:

HK-Nr. 90:112 be Grab 51, römische Kaiserzeit, Stufe C2

HK-Nr. 90:89 f Grab 30, Latènezeit

HK-Nr. 90:2022 k Grab 102, vermutlich Latènezeit

Untersuchung durch FT-IR-Spektroskopie

Zur Charakterisierung archäologischer Pech- und Harzreste eignet sich die FT-IR-Spektroskopie, insbesondere auch zur Unterscheidung und Identifizierung der beiden archäologisch belegten Pechsorten, dem Kien- und dem Birkenpech.⁵

Die FT-IR (Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie) ist eine Analysetechnik zur Identifikation organischer Substanzen. Sie basiert darauf, daß organische Moleküle und Atomgruppen durch Infrarotlicht zu Schwingungen angeregt werden können. Jede Atomgruppierung hat dabei ihre spezifische Schwingungsfrequenz, die nur Strahlung einer bestimmten Wellenlänge absorbiert. Wird eine organische Substanz mit einem breiten Spektrum von infrarotem Licht durchstrahlt, so absorbiert sie je nach Atomgruppierung nur bestimmte Wellenlängen. Das Absorptionsverhalten der Verbindungen kann im Spektrometer gemessen und im Rechner (PC) zu einem Absorptionsspektrum verarbeitet werden. Dieses Infrarotspektrum ist für die jeweilige Substanz charakteristisch, vergleichbar mit



Abb. 1: Ichstedt, Ldkr. Kyffhäuserkreis. Urnenharzstück (HK-Nr. 90:89f)

einem Fingerabdruck. Vergleicht man das Spektrum der unbekannten Substanz mit Referenzspektren bekannter Verbindungen, so kann man (mit etwas Glück) die unbekannte Substanz identifizieren.

Herstellung von Vergleichsmaterialien: Kien- und Birkenpech

Birkenpech: Die Herstellung von Birkenpech im Labor ist einfach. Birkenbast wird fest in ein Reagenzglas gestopft, das Reagenzglas mit etwas Alufolie locker verschlossen. Die untere Zone des Reagenzglases wird rasch mit der Bunsenflamme erhitzt. Der Bast schmilzt dabei zu einer schwarzen Masse zusammen, die nach dem Erkalten zu kleinen Kugeln geknetet werden kann (Birkenpech).

Kienpech: Ein Stück stark harzhaltiger Kiefernborke wird in ein Reagenzglas gegeben und unter Luftabschluß mit der Bunsenflamme so lange erhitzt, bis eine braune Flüssigkeit ausschwitzt, die sich am Boden des Reagenzglases ansammelt. Die zu harter Masse erkaltende Flüssigkeit ist Kienpech.

Durchführung der Untersuchung an den Urnenharzen aus Ichstedt

Die Erfahrung zeigt, daß die Identifikation archäologischer Peche sicherer wird, wenn man von den Proben sowohl Spektren der gesamten, pulverisierten Substanz als auch eines eingetrockneten Chloroformextraktes mißt.

a) Messung des Gesamtspektrums:

Von den Urnenharzstücken wurden ca. 4 mg Substanz mit dem Skalpell entnommen. Die Substanz wurde mit Kaliumbromid verrieben, zu einem Preling verarbeitet und in Transmission gemessen.⁷ Beim Verreiben fiel die dunkle, fast schwarze Farbe des Materials auf. Dies weist darauf hin, daß es sich hier nicht um ein Harz, sondern um ein pechartiges Produkt handelt.

Mit den Referenzsubstanzen (Kien- und Birkenpech) wurde ebenso verfahren.

b) Messung des Chloroformextraktes:

Den Urnenharzen wurden ca. 10 mg des Materials entnommen und in ca. 0,5 ml Chloroform verrieben. Die erhaltene Flüssigkeit wurde durch einen 20μ -Spritzenfilter gepreßt. Das Filtrat wurde etwas eingedampft und auf einem KBr-Preßling zu einem Film eingetrocknet.

Der Vergleich der resultierenden Spektren im Wellenzahlbereich von 4000-400/cm (vgl. Abb. 2) zeigt, daß sich die Spektren von Birkenpech mit "Urnenharz" (in Abb. 2 als Beispiel die Probe HK-Nr. 90:112) ziemlich ähneln. Das wichtigste Entscheidungskriterium ist der Vergleich der Spektren im sogenannten "Fingerprintbereich" zwischen 1 000 und 700/cm.

Eine Übereinstimmung der Absorptionsbanden in diesem Bereich kann als sicheres Identitätskriterium angesehen werden.

In der Tabelle 1 sind die Lagen der "charakteristischen" Absorptionsbanden für Kienpech und Birkenpech im Fingerprintbereich angeführt:

Tab. 1: Kriterien zur Unterscheidung von Kien- und Birkenpech per FT-IR im Fingerprintbereich (s = stark, m = mittel, w = schwach)

Absorption (1/cm)	Birkenpech "gesamt"	Birkenpech Chloroformextrakt	Kienpech
723 (Schulter)	W	fehlt meist	fehlt
730	m	W	fehlt
758	fehlt meist	S	S
796	fehlt	fehlt	W
803	fehlt meist	m	fehlt
812	w	fehlt meist	fehlt
821	fehlt	fehlt	S
856	fehlt	fehlt	m
883	S	m	m
904	fehlt	fehlt	m

Wichtige Bestimmungsmerkmale sind somit:

für Birkenpech: Im rohen Birkenpech die Absorption bei 730/cm, die im Chloroformextrakt schwächer wird; diese Absorption ist in Kienpech nicht vorhanden.

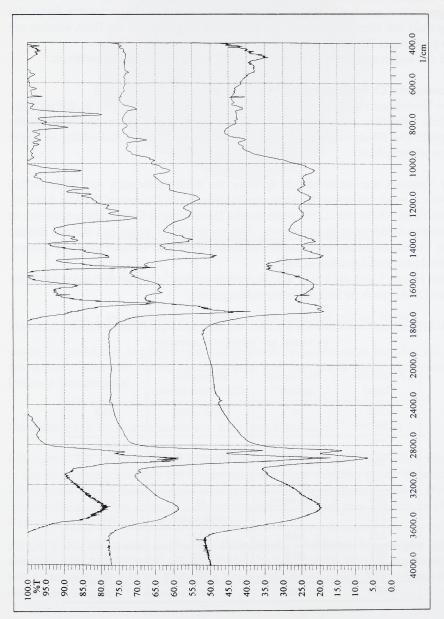


Abb. 2: FT-IR-Spektren, von oben nach unten: Birkenpech, Kienpech und dem Urnen, harz'' (HK-Nr. 90:112be) im Wellenzahlbereich 4000-400/cm

Die Absorption bei 803/cm im Chloroformextrakt ist in Kienpech nicht vorhanden (bzw. liegt bei 821/cm).

Grundsätzlich sollten immer zwei Spektren gemessen werden: eines vom Material in toto sowie eines nur vom Chloroformextrakt.

für Kienpech: Hauptmerkmal ist die recht starke Absorption bei 821/cm. Außerdem können die schwachen Absorptionen bei 856, 904 und 796/cm als zusätzliches Merkmal angesehen werden.

Die Spektren von Chloroformextrakt und rohem Material unterscheiden sich praktisch nicht.

In Abb. 3 und 4 sind die Fingerprintabsorptionen der Referenzssubstanzen sowie der drei gemessenen Proben ineinandergeplottet. Sowohl die Spektren der Gesamtsubstanz als auch die der Chloroformextrakte zeigen:

- Die drei gemessenen Urnenharzproben unterscheiden sich praktisch nicht, es handelt sich immer um das "gleiche" Material.
- Bei den drei gemessenen Proben handelt es sich mit großer Sicherheit um Birkenpech, während Kienpech auszuschließen ist. Größere Beimengungen anderer organischer Materialien wie z. B. Bienenwachs sind nicht enthalten.⁸

Diskussion des Ergebnisses

Es konnte in der vorliegenden Untersuchung gezeigt werden, daß es sich bei den drei Stücken um Birkenpech handelt. Die gängige Bezeichnung "Urnenharz" ist irreführend. Keinesfalls handelt es sich damit also um irgendein exotisches oder teures Material (Styrax, Weihrauch etc.), sondern um ein einheimisches, leicht verfügbares Produkt des täglichen Bedarfs.

Birkenpech

Birkenpech kann als eines der ältesten künstlich hergestellten Materialien der Menschheitsgeschichte gelten ("ältester Kunststoff"). Es entsteht, wenn Birkenbast unter weitgehendem Luftabschluß geschwelt wird. Es ließ sich jederzeit einfach und in beliebiger Menge herstellen, z. B. durch Verschwelen von Birkenbast in Erdlöchern oder Gruben. Keinesfalls sind zur Herstellung von Birkenpech besondere "Teersiedekeramiken" oder Doppeltöpfe, wie sie später in slawischer Zeit zur Herstellung von Kienpech verwendet wurden, nötig. ¹⁰

Birkenpech muß als ein nordeuropäisches Material angesehen werden. Plinius erwähnt, daß die Gallier ein "Bitumen" aus der Birke kochten¹¹, während die Römer fast ausschließlich Kienpech herstellten¹².

Birkenpech ist eine thermoplastische Masse. Es setzt sich aus einem inhomogenen Gemisch zweier Grundkomponenten zusammen. Die eine Komponente ist eine unlösliche, unschmelzbare kohleähnliche Masse, entstanden durch Verkohlung der Cellulose- und Ligninanteile des Birkenbastes. Die zweite Komponente, die dem Pech die Klebrigkeit und Plastizität verleiht, ist eine Mischung phenolischer und terpenoider Substanzen, z. B. Betulin.

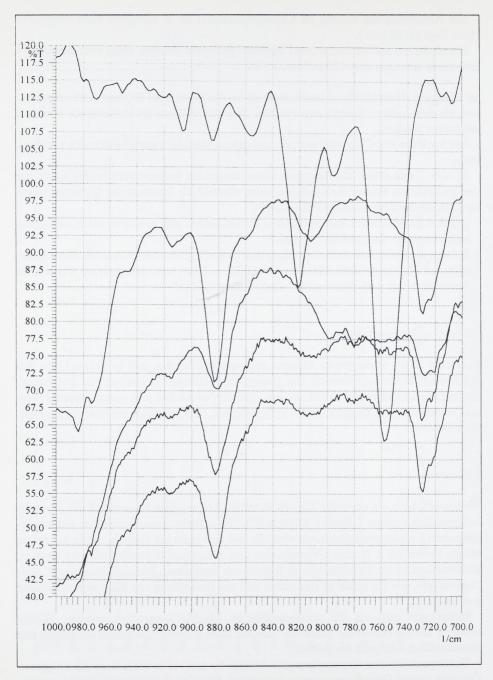


Abb. 3: FT-IR-Spektren im Fingerprintbereich (1 000-700/cm) des Materials in toto: Kurven von oben nach unten: Kiefernpech, Birkenpech, Urnenharze (HK-Nr. 90:112be, 90:89f, 90:2022k)

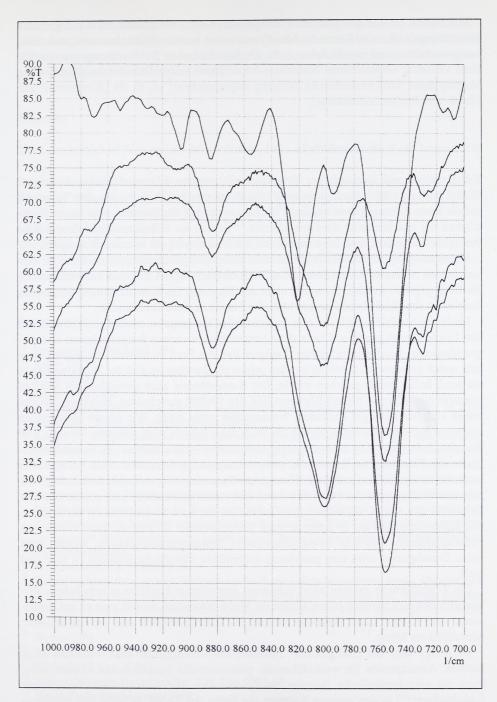


Abb. 4: Fingerprintbereich (1000-700/cm) der Spektren vom Chloroformextrakt: Kurven von oben nach unten: Kiefernpech, Birkenpech, Urnenharze (HK-Nr. 90:112 be, 90:2022k, 90:89f)

Birkenpech ist bei gewöhnlichen Temperaturen relativ fest und wird bei gelinder Erwärmung (z. B. beim Kauen im Mund) weich und knetbar. Es hat hervorragende Klebeeigenschaften und wurde daher z. B. als Schäftungskitt für Werkzeuge verwendet. Dem vielseitig verwendbaren Material wird aufgrund seines Gehaltes an phenolischen Verbindungen auch medizinische Wirkung zugesprochen¹³ (z. B. als "Kaugummi" zur Mund- und Rachendesinfektion).

Wie kommt das Pech in die Urne?

Zur Funktion und Herkunft der Urnen, harze" bestehen widersprüchliche Ansichten: G. Behm-Blanke hielt die Urnen, harze" für Reste von Pechfackeln, die dem Toten mit auf die letzte Reise gegeben wurden. ¹⁴ R. Laser wies auf die Zahnabdrücke in den Pechstücken hin und bestreitet die Fackeltheorie. ¹⁵ Er hält die Bißspuren für Zahnabdrücke des Toten und glaubt, man habe dem Toten mit Pech den Mund verschließen wollen.

Vergegenwärtigt man sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Birkenpechen, so kann man schließen: Das Pech ist nachträglich mit dem Leichenbrand in die Urne gegeben worden. Es wurde nicht den Flammen des Scheiterhaufens ausgesetzt, denn es ist sehr leicht brennbar und hätte die Flammen nicht überstanden.

Eindeutig handelt es sich um eine intentionelle Grabbeigabe, nachträglich in oder auf den Leichenbrand gegeben. Die in der Literatur beschriebenen festgebackenen und eingeschlossenen Leichenbrandsplitter¹⁶ zeigen, daß das Pech zumindest in einigen Fällen sehr weich gewesen, d. h. erhitzt worden sein muß. Denkbar ist, daß der Harzklumpen in die noch heiße Asche gegeben wurde. Die Kerzentheorie muß zumindest bei Stücken wie dem gleichförmig runden Klumpen (HK-Nr. 90:89f) ausscheiden. Birkenpechstücke lassen sich durchaus gut anzünden, brennen aber nicht lange. Wie eigene Versuche an rezentem Birkenpech zeigen, brennt das Pech zunächst mit stark rußender Flamme. Die Brandstelle beginnt sich dann schaumig aufzublähen, schon nach ca. 30 Sekunden verlöscht die Flamme. Die Brandstelle glimmt noch einige Sekunden etwas nach, wobei weihrauchartig riechender Rauch aufsteigt, um dann endgültig zu verlöschen. Infolge der Hitzeeinwirkung wird das Pechstück dabei sehr weich und sackt in sich zusammen. Der Grund für das rasche Verlöschen der Flamme ist der hohe Kohleanteil im Birkenpech. Die Kohle versiegelt die Brandstelle nach Verbrennen der flüchtigen, leicht brennbaren Pechbestandteile. Das sehr wohlgeformt-runde Urnenharzstück (HK-Nr. 90:89f) zeigt keine Brandspuren, etwa eine pustelartig aufgeblähte Oberfläche, sondern ist rund und glatt.

Die Zahnabdrücke müssen nicht unbedingt eine rituelle Funktion gehabt haben. Birkenpech läßt sich nämlich durch Kauen im Mund erweichen, so daß man es gut portionieren und kneten kann. Birkenpechstücke mit Zahnabdrücken sind bereits aus dem Mesolithikum belegt.¹⁷

Die Frage nach der "liturgischen" Funktion der Urnen"harze" muß weiterhin offen bleiben. Ansatzpunkte für weiterführende, phantasievolle Spekulationen könnten sein: Pech als eine symbolische Beigabe als Zeichen des Todes, schließlich ist schwarz ("pechschwarz") in den meisten Kulturen die Farbe des Todes, Beigabe von medizinischem Charakter (dem Toten eine Arznei mitgeben...) etc.

Im vorliegenden Fall wurden nur drei Stichproben untersucht. Der Autor beabsichtigt, in Zukunft weiteres Material zu untersuchen, um festzustellen, ob es sich bei den

Urnen, harzen" immer um Birkenpech handelt oder ob gelegentlich auch andere Pechsorten oder Harze vorliegen. Dabei sollen auch noch andere Analysetechniken (GC-MS, HPLC) angewandt werden, um evtl. auch geringfügige Beimengungen und Schwankungen in der Zusammensetzung der Peche zu erfassen.

Summary

The examination of "urn resins" from Ichstedt, Ldkr. Kyffhäuserkreis

Fourier Transform Infrared Spectroscopy was used to analyse some pieces of so called "urn resin" (Urnenharz) found in burials dating to the Roman and La Tène periods. All the pieces of urn resin were shown to be composed of birch pitch, and no other constituents, such as beeswax, were found.

The liturgical function of the pitch is unclear. The tooth impressions in some of the pieces may be the result of chewing the pitch merely to make it soft and have no liturgical purpose. The pitch could not have had served as a candle or incense as it burns for only a few seconds.

Anmerkungen

- ¹ Heintzel 1880 Heintzel 1881
- ² Keller 1927
- ³ Stokar 1935
- ⁴ Sandermann 1965
- ⁵ Ruthenberg/Kurzweil 1994: Die dort angegebenen Unterscheidungskriterien wurden im Rahmen dieser Arbeit noch erweitert und präzisiert.
- Bei der FT-IR-Spektroskopie funktioniert das folgendermaßen: Der die Probe durchlaufende Infrarotstrahl wird mit einem halbdurchlässigen Spiegel geteilt und in einem variablen Spiegelsystem auf unterschiedlich lange Wegstrecken geschickt. Werden die geteilten Strahlen dann wieder ineinanderprojiziert, entstehen, abhängig von Wellenlänge und Wegstreckendifferenz, Interferenzen. Die Weglängendifferenz und die von der Photodiode gemessene Strahlung ergeben ein Interferogramm, das im Rechner mittels Fourier-Transformation (ein mathematischer Algorithmus) in ein Spektrum umgerechnet werden kann. Der Vorteil des Verfahrens gegenüber der normalen Infrarotspektrometrie besteht in der höheren Lichtausbeute und der besseren Wellenlängenauflösung.
- verwendetes Gerät: Midac FT-IR
- Bienenwachs zeichnet sich im IR-Spektrum durch zwei dicht benachbarte, starke Absorptionen bei 1464 und 1473/cm aus, die in den Ichstedter Proben nicht vorhanden sind. Geringe Beimengungen (< 5 %) von Fremdstoffen im Birkenpech sind mit der FT-IR allerdings nicht auszuschließen.
- ⁹ Weiner 1991
- im Gegensatz zu Kurzweil/Todtenhaupt 1991
- ¹¹ Plinius XVI, Cap. XXX
- ¹² Plinius, Naturalis Historiae Liber XVI, Cap. XXI, 52
- ¹³ Hayek/Jordis/Moche/Sauter 1989
- ¹⁴ Behm-Blanke 1948
- ¹⁵ Laser 1962
- ¹⁶ Behm-Blanke 1948
- ¹⁷ Aveling 1997

Literaturverzeichnis

Aveling, E. 1997

Chew, chew, that ancient chewing gum - British Archaeology 21, London, S. 6

Behm-Blanke, G. 1948

Neue Erkenntnisse über westgermanische Bestattungsriten - Forschungen und Fortschritte 24, Berlin, S. 275-280

Hayek, H./Jordis, U./Moche, W./Sauter, F. 1989

A bicentennial of Betulin - Phytochemistry 28, No. 9, Oxford, S. 2229-2242

Heintzel, C.1880

Urnenharz, Fettgehalt der Urnen, eine Goldmünze und Gletscherspuren - Verhandlungen der Berliner Gesellschaft für Anthropologie, Ethnolog^{1,1} und Urgeschichte, Berlin, S. 375-378

Heintzel, C. 1881

Urnenharz aus dem Urnenfelde von Borstel bei Stendal - Verhandlungen der Berliner Gesellschaft für Anthropologie, Ethnologie und Urgeschichte, Berlin, S. 241-242

Keller, F. 1927

Untersuchung von Urnenharz - Eichorn, G. (Hrsg.), Der Urnenfriedhof auf der Schanze bei Großbromstedt. Mannus-Bibliothek 41, Leipzig, S. 235-237

Kurzweil, A./Todtenhaupt, A. 1991

Technologie der Holzteergewinnung - Acta Prähistorica et Archäologica 23, Berlin, S. 63-79 Laser, R. 1962

Zu den Zahnabdrücken im Urnenharz der spätrömischen Kaiserzeit - Jahresschrift für mitteldeutsche Vorgeschichte 46, Halle (Saale), S. 319-324

Plinius Secundus C.

C. Plinii Secundi Naturalis Historiae Libri XXXVII, hrsg. und übersetzt von König, R./Hopp, J. - München 1991

Ruthenberg, K./Kurzweil, A. 1994

Infrarotspektren zur Charakterisierung von Teer und Pech - Chemie in Labor und Biotechnik 45, Weinheim, S. 4-7

Sandermann, W. 1965

Untersuchungen vorgeschichtlicher "Gräberharze" und Kitte - Technische Beiträge zur Archäologie 2, Mainz, S. 58-73

Stokar, W. 1935

Untersuchung eines Harzrestes aus einer latènezeitlichen Urne von Bad Nauheim - Nachrichtenblatt für Deutsche Vorzeit 11, Leipzig, S.41-43

Weiner, J. 1991

Wo sind die Retorten? Überlegungen zur Herstellung von Birkenpech im Neolithikum - Acta Praehistorica et Archaeologica 23, Berlin, S. 15-19

Anschrift: Dr. C.-H. Wunderlich, Landesamt für Archäologie - Landesmuseum für Vorgeschichte - Sachsen-Anhalt, Richard-Wagner-Straße 9-10, D - 06114 Halle (Saale)

Abbildungsnachweis: Abb. 1 A. Hörentrup, Halle (Saale); 2-4 Verfasser

Manuskriptabgabe: 23.04.1998

Archäologische Fundchronik des Landes Sachsen-Anhalt

1998