

## Antike Gläser II. V

Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN.

Nach Analysen von Frl. M. Rupprecht.

Institut für chem. Technologie der Techn. Hochschule Breslau.

(Eingeg. 25. März 1927.)

Vor einiger Zeit habe ich in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> eine Untersuchung über „Antike Gläser, ihre Zusammensetzung und Färbung“ veröffentlicht, in welcher eine große Anzahl Analysen antiker Gläser ägyptischer, römischer und rheinischer Herkunft mitgeteilt waren. Bei der Auswahl der untersuchten Gläser war besonderer Wert darauf gelegt worden, nur Gläser genau bestimmter Herkunft und sicherer Datierung in den Kreis der Betrachtung zu ziehen, da aus der Zusammensetzung ein Schluß auf die Technik der Glasfabrikation in den verschiedenen Zeitabschnitten gezogen werden sollte. Die 38 untersuchten Gläser stammten aus dem Zeitraum von 1400 v. Chr. bis zum 5. Jahrhundert n. Chr.

Es ist mir in der Zwischenzeit möglich geworden, noch einige weitere antike Gläser, und zwar ältere ägyptische der 18. Dynastie, römische des 2. Jahrhunderts und mesopotamische aus dem 9. Jahrhundert zu untersuchen, die das gewonnene Bild weiter vervollständigen werden.

In dem Bericht war gezeigt, daß die Kunst, Glas herzustellen, höchst wahrscheinlich von Ägypten ausgeht<sup>1a)</sup>, und daß die phönizische Glasindustrie sich von dieser ägyptischen ableitet und nicht umgekehrt. Hierzu ist noch zu bemerken, daß zu Homers Zeiten (um 900 v. Chr.) die Phönizier die Kunst, Glas herzustellen, anscheinend noch nicht kannten, denn Homer kennt und rühmt sidonische Gewänder, von dem kostbaren Stoffe Glas weiß er aber noch nichts. Bald nachher scheinen die Phönizier aber hinter das ägyptische Geheimnis gekommen zu sein. Im 1. Jahrhundert n. Chr. war nach Plinius' Angabe die Blütezeit Sidons als berühmte Glaserzeugungssätze schon wieder vorbei.

Zur Geschichte des Glases ist dann noch folgendes nachzutragen: In China geht die Bekanntschaft mit dem Glase lange nicht so weit zurück, wie man meist vermutet. Dort finden sich Glasuren erst zur Zeit der Han-Dynastie (206 v. Chr. bis 220 n. Chr.), und zwar sind solche an Särgen bekannt, die aus Pathien stammten. Nach Hirth<sup>2)</sup> erhielt China von dieser Zeit ab bis ins 4. Jahrhundert Gläser und Glasuren aus Ta-ts'in, das sind die östlichen Provinzen des römischen Weltreiches, namentlich Syrien. Nach den von Hirth angeführten Quellen ist die Herstellung von Glas in China nicht vor dem 5. Jahrhundert n. Chr. gelungen, und die Kunst, Glas herzustellen und zu färben, ist von auswärts nach China gekommen. Nesbitt führt aus den Berichten der ersten Missionare eine Stelle an, nach welcher im 3. Jahrhundert der Kaiser Tai-tsou vom Könige von Ta-ts'in Gläser in allen Farben erhalten habe; letzterer habe dann einige Jahre später einen Glasmacher geschickt, der mit Hilfe des Feuers Kiesel in Kristall zu verwandeln vermochte. Bei den älteren chinesischen Angaben über das Glas wird die genaue Zeitfestsetzung dadurch erschwert, daß das Wort liu-li für Glas nicht eindeutig ist. Ursprünglich bedeutete es eine Art Edelstein,

später auch Glas und Glasurmasse; vom 5. Jahrhundert ab bedeutete liu-li aber sicher Glas. Rückert-Emden<sup>3)</sup> setzt die Erfindung der Glasherstellung in China in die Zeit der Regierung von T'ai Wu, 424 bis 451 n. Chr., was mit den Angaben von Hirth stimmt. Das Glas soll aber sehr zerbrechlich gewesen sein, und so soll es einem gewissen Ho Ch'ou gelungen sein, zur Zeit der Sui-Dynastie, 581—617 n. Chr., ein neues, widerstandsfähigeres Glas herzustellen. Die selbständige Erzeugung von Glas in China ist also auf alle Fälle viel jünger als selbst die europäische.

## Ägyptische Gläser der 18. Dynastie um 1500 v. Chr.

Die im ersten Bericht mitgeteilten Untersuchungen ägyptischer Gläser bezogen sich auf Ausgrabungen von Fl. Petrie in Tell el Amarna (um 1400 v. Chr.), Ausgrabungen auf der Insel Elephantine (2. und 1. Jahrhundert v. Chr.) und alexandrinische Glaserzeugnisse (Anfang unserer Zeitrechnung). Die nachfolgend angegebenen Analysen betreffen zwei dunkelblaue, undurchsichtige Gefäßbruchstücke, mit feinen aufgelegten grauen und gelben Linien, aus Gräbern um Theben, der 18. Dynastie angehörig, die ich der Freundlichkeit des Herrn Prof. W. Biltz, Hannover, verdanke (gesammelt von dem ehem. kaiserl. Konsularagenten Mohareb Todrus, Luksor), sie dürften der Zeit 1500 v. Chr. entstammen. Die Analysen dieser beiden Stücke sind wohl die ersten vollständigen Analysen so alter Gläser. Kisa<sup>4)</sup> führt zwar (ohne Quellenangabe) eine Untersuchung Russells an Gläsern der 12. Dynastie (3050—2840 v. Chr.) an, die offenbar nur qualitativ durchgeführt ist (die Originalangabe kann ich nicht finden), wobei als Bestandteile „Kieselerde, Kalk, Alkali, Kohle und Kupfercarbonat, von letzterem 3% in hellem Blaugrün (Türkisblau) und 20% in reichem Purpurblau (Azurblau)“ gefunden wurden. Diese Angabe ist so gut wie wertlos, denn die Auffindung von Kohle und Kupfercarbonat in Gläsern ist ein Unding; auch die Richtigkeit der Angabe eines so hohen Kupferoxydgehaltes in dem dunkelblauen Glase stimmt gar nicht mit den von uns untersuchten ägyptischen azurblauen Gläsern der verschiedenen Perioden und ist stark zu bezweifeln.

## Ägyptische Gläser, Theben um 1500 v. Chr.

	Nr. 72 dunkelblau undurchsichtig %	Nr. 73 dunkelblau undurchsichtig %
SiO <sub>2</sub> . . . . .	67,82	62,48
CaO . . . . .	4,03	5,57
MgO . . . . .	2,30	4,16
FeO . . . . .	1,08	1,73
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	4,38	1,56
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,12	0,76
K <sub>2</sub> O . . . . .	2,34	2,24
Na <sub>2</sub> O . . . . .	13,71	17,80
CuO . . . . .	1,96	2,72
SO <sub>3</sub> . . . . .	0,98	1,39
	99,72	100,41

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 38, 776 u. 857 [1925].

<sup>1a)</sup> Flinders Petrie hat kürzlich eine andere Theorie entwickelt, wonach auch die Ägypter die Kunst der Glaserzeugung von auswärts übernommen hätten.

<sup>2)</sup> Chines. Studien 1890, S. 63, 67.

<sup>3)</sup> Chines. Frühkeramik 1923, S. 32, 49.

<sup>4)</sup> Glas im Altertum 1, 17 [1908].

Diese beiden dunkelblauen, opaken Gläser ähneln vollkommen den früheren untersuchten Amarnagläsern Nr. 1, 2, 5, den Elephantinegläsern Nr. 13, 14 und den alexandrinischen Gläsern Nr. 23, 24. Während in dem vorliegenden Falle der Kalkgehalt weniger hoch ist als bei den Amarna- und den alexandrinischen Gläsern, ist der Magnesiegehalt ähnlich hoch wie bei den ersteren, auch der Tonerdegehalt ist wieder sehr hoch, und zwar bei Glas Nr. 72 ebenso auffällig hoch wie bei den alexandrinischen Gläsern. Das Glas Nr. 72 ähnelt auch mit seinem hohen Kieselsäuregehalt und dem relativ geringen Gehalt an Alkalien den guten alexandrinischen Gläsern.

Demnach erscheint es fast, als ob man diese „Dolomit-Gläser“ mit hohem Tonerdegehalt als typisch für die ältesten ägyptischen Glaszeugnisse ansehen muß. Das Erschmelzen solcher Gläser müßte für die alten Ägypter außerordentlich schwierig gewesen sein, wenn sie nicht mehrfach gefrittet und meist nur undurchsichtige Gläser hergestellt hätten.

Kobalt wurde auch in diesen ägyptischen Gläsern nicht gefunden. Die dunkle Blaufärbung ist wieder durch Kupfer- und Manganoxyd hervorgebracht worden.

#### Römische Mosaikwürfel aus Salona, 2. Jahrhundert.

Das alte Salona, unweit von Spalato an der dalmatinischen Küste, ist in letzter Zeit wieder ausgegraben worden; dabei sind vielfach sehr schöne römische Mosaikzutage gekommen, und Einzelwürfel solcher Schmuckteile werden häufig gefunden. Eine Anzahl solcher Würfel habe ich an Ort und Stelle selbst gesammelt, eine weitere Kollektion ist mir freundlichst von Herrn Dr. Fr. Bulić, Direktor des archäologischen Museums in Spalato, überlassen worden, wofür ich ihm auch an dieser Stelle noch meinen besten Dank ausspreche. Unter den Würfeln, deren Oberfläche meist 8—12 mm im Quadrat beträgt, fanden sich undurchsichtige dunkelblaue, hellblaue, getrübte grünblaue, gelbgrüne, undurchsichtige schwarze, opake ziegelrote bis leberfarbige (Hämatinonglas), aber auch durchsichtige gelblichgrüne, aquamarinblaue, ja sogar ein paar etwas irisierende ganz farblose Würfel.

Ich nehme an, daß diese in Salona gefundenen Glaswürfel nicht an Ort und Stelle hergestellt worden sind, denn dazu scheinen mir alle Bedingungen in dieser Gegend zu fehlen, sondern die Würfel sind wahrscheinlich römische Importware.

Was die römischen Mosaik betrifft, so kam nach Plinius<sup>5)</sup> das Mosaik aus Kleinasien (Mysien) nach Rom. Zu Pergamum stellte ein Meister Sophus solche Kompositionen her; dieses opus musivum oder mosaicum bestand anfangs nur aus Steinchen für Fußböden, Wände, Decken usw. Später wurden Glasflüsse dazu benutzt, aber: „Dieses ist eine neue Erfindung“, sagt Plinius<sup>6)</sup>. Die ersten Glaswürfel kamen jedenfalls aus Alexandrien oder Sidon nach Rom, denn im ersten Jahrhundert gab es noch keine Glashütte in Rom. Mosaik mit Goldgrund soll es erst seit dem 4. Jahrhundert geben. Letztere Angabe ist aber nicht zutreffend, denn ich habe unter den Mosaikwürfelchen aus Salona solche festgestellt, bei denen auf gewöhnlichem, grünlichem, durchsichtigem Glase ein Goldblättchen aufgelegt und dieses mit einer Art Deckglas festgehalten und verschmolzen war.

In Byzanz, zu dessen Ruhm später auch die Mosaikwürfelfabrikation beitrug, reichen die Glasmosaik nicht über Justinian. 527—565, zurück. Die ältesten byzantinischen Mosaikwürfel, die wir kennen, sind solche

aus der von 558—563 erbauten Sophienkirche (Hagia Sophia). Analysen solcher Würfel sind im ersten Berichte unter Nr. 67—69 angegeben.

#### Mosaikglaswürfel aus Salona, 2. Jahrhundert.

	Nr. 74 schwarz undurch- sichtig %	Nr. 75 dunkelblau schwer durchsichtig %	Nr. 76 schmutzig- grün, un- durchsichtig %	Nr. 77 siegellack- rot (Häma- tinonglas) %
SiO <sub>2</sub> . . . .	60,95	64,10	63,20	59,28
CaO . . . .	6,94	6,06	7,10	8,45
MgO . . . .	1,29	1,30	2,20	1,36
FeO . . . .	8,26	1,59	1,43	1,89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	1,72	3,59	3,77	5,99
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	0,81	1,38	0,74	1,32
K <sub>2</sub> O . . . .	1,39	0,77	1,34	1,53
Na <sub>2</sub> O . . . .	15,39	18,26	16,57	16,18
CuO . . . .	1,00	1,13	—	—
Cu <sub>2</sub> O . . . .	—	—	—	2,83
PbO . . . .	—	—	—	0,61
SnO <sub>2</sub> . . . .	—	—	1,96	—
SO <sub>3</sub> . . . .	1,35	1,53	1,10	0,37
	<u>99,10</u>	<u>99,76</u>	<u>99,41</u>	<u>99,79</u>
	Nr. 78 gelbgrün durch- sichtig %	Nr. 79 aquamarin- blau, durch- sichtig %	Nr. 80 ganz weiß farblos %	Nr. 81 türkisblau undurch- sichtig %
SiO <sub>2</sub> . . . .	63,76	65,24	68,82	65,50
CaO . . . .	5,50	4,83	5,60	9,14
MgO . . . .	1,94	0,55	1,04	0,59
FeO . . . .	1,67	1,02	Spur	Spur
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	5,51	3,11	0,74	1,70
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	0,93	0,91	—	—
K <sub>2</sub> O . . . .	2,78	3,29	1,17	0,88
Na <sub>2</sub> O . . . .	16,92	18,62	18,24	14,41
CuO . . . .	—	0,56	—	3,47
PbO . . . .	0,61	—	1,86	0,22
SnO <sub>2</sub> . . . .	—	—	—	2,05
SO <sub>3</sub> . . . .	0,86	1,62	2,34	2,06
	<u>100,48</u>	<u>99,75</u>	<u>99,81</u>	<u>100,02</u>

Auch bei diesen Analysen ist zunächst wieder zu bemerken, daß das Eisen als Oxydul berechnet angegeben ist, ebenso das Mangan als Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obwohl das nicht in allen Fällen zutreffend sein mag; wir wissen aber über die Oxydationsstufe von Eisen und Mangan in den Gläsern nicht viel Sicheres. Soviel steht aber wohl fest, daß in den schwarzen Gläsern, wie das vorliegende Glas Nr. 74 und das Elephantineglas Nr. 16, das Eisen neben den anderen Oxyden sicher in Form des Oxydes vorhanden ist. Es hätten also bei Glas Nr. 74 richtiger 9,18% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anstatt 8,26% FeO eingesetzt werden müssen, wodurch die Analyse auch besser stimmt, nämlich mit 100,02 %. Auch das schwarze Elephantineglas Nr. 16 enthielt die gewaltige Menge von 9,98% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Die Glaswürfel aus Salona weisen im allgemeinen etwas niedrigere Gehalte an Kieselsäure auf als die früher untersuchten römischen Gläser aus der Gegend von Mainz; dagegen ist der Gehalt an SO<sub>3</sub> bei fast allen Gläsern ziemlich erheblich, teilweise gehen auch, wie bei Nr. 77 und 78, die Tonerdegehalte recht hoch hinauf. Die blaue Farbe der Gläser Nr. 75, 79 und 81 ist allein durch Kupferoxyd hervorgerufen. Kobalt ist nicht vorhanden. Mit Zinnoxid getrübt sind die Gläser Nr. 76 und 81. Wodurch die schmutziggelbgrüne Farbe bei Nr. 76 hervorgebracht wird, ist, da Kupferoxyd fehlt, nicht klar ersichtlich. Das durchsichtige gelbgrüne Glas Nr. 78 ist das typische stark mit Mangan versetzte eisenhaltige römische Hohlglas; auffällig dabei ist nur der Bleigehalt. Eine geringe Menge Blei findet sich auch in dem türkisblauen Würfel Nr. 81, das vielleicht mit dem Zinn hineingekommen ist. Dagegen ist der Bleigehalt sehr erheblich in dem ganz weißen, farblosen Glase

<sup>5)</sup> Hist. nat. 36, 180. <sup>6)</sup> Ebenda 36, 189.

Nr. 80, welches überhaupt wegen seiner Zusammensetzung interessiert; der Gehalt an  $\text{SO}_3$  ist ziemlich bedeutend, andererseits fehlen Eisen und Mangan ganz; es ist das farbloseste Glas aller untersuchten Gläser aus der Zeit von 1500 v. Chr. bis 850 n. Chr.

Unter den Salonwürfeln finden sich nun auch wieder in ziemlicher Menge die schon früher erwähnten opaken ziegelroten bis braunroten Hämatinongläser (Kupferoxydulgläser). Vergleicht man die vorliegende Analyse Nr. 77 mit den früher untersuchten Hämatinongläsern Nr. 8, 18, 19, 20, 54, 68, so ähnelt die Zusammensetzung am meisten den drei Elephantinegläsern Nr. 18 bis 20 und dem byzantinischen Mosaikwürfel Nr. 68. Auch bei diesen ist ein Bleioxydgehalt vorhanden, und der Kupferoxydulgehalt beträgt ebenfalls nur wenige Prozente. Ganz merkwürdig abweichend hiervon ist die von Pettenkofer 1857 mitgeteilte Analyse eines Hämatinonglases aus Pompeji (Nr. 54).

#### Mesopotamische Gläser aus Samarra, Mitte des 9. Jahrhunderts.

Der Liebenswürdigkeit des Herrn Professors Sarre habe ich es zu verdanken, daß wir auch einige Gläser aus den von Prof. Herzfeld 1911–1913 vorgenommenen Ausgrabungen in Samarra untersuchen konnten. Nördlich von Bagdad, am linken Tigrisufer, liegt die alte Kalifenresidenz Samarra, die 833 vom Kalifen El Mutasim, einem Sohne des berühmten Harun-al-Raschid, gegründet wurde, die ein halbes Jahrhundert lang Hauptstadt des Kalifenreiches blieb, dann verfiel und nicht wieder besiedelt wurde. Das Alter dieser Gläser ist also ziemlich genau festzustellen.

Zur Untersuchung standen uns zur Verfügung:

1. eine 14 mm starke Platte eines schwach gelblichen, durchsichtigen, klar ausgeschmolzenen, oberflächlich schwach angegriffenen Glases mit stark glänzendem muschligen Bruch (Fensterscheibe);
2. ein Bruchstück einer dunkelblauen, durchsichtigen, ca. 30 mm starken, einseitig geschliffenen Platte, schwach irisierend, mit punktförmigen Anfrassungen auf dem stark muschligen Bruche;
3. ein Stück einer etwa 2 mm dicken smaragdgrünen Fensterscheibe;
4. einige in Formen gepreßte, schüsselförmige, als „Mosaik“ bezeichnete, fast ganz farblose Schälchen mit sehr stark glänzender Oberfläche;
5. ein stark mit Iris bedecktes Stück durchsichtigen Hohlglases, Bruchstück eines Gefäßes.

Die Analysen ergaben folgende Zusammensetzung dieser Gläser:

#### Mesopotamische Gläser aus Samarra, 9. Jahrhundert.

	Nr. 82 Fenster- scheibe	Nr. 83 dunkel- blaue Platte	Nr. 84 smaragd- grüne Scheibe	Nr. 85 farbloses Schüssel- chen	Nr. 86 weißes Hohl- glas
	%	%	%	%	%
$\text{SiO}_2$ . . . .	68,48	66,93	65,86	67,22	67,44
$\text{CaO}$ . . . .	5,71	3,62	5,95	5,84	4,80
$\text{MgO}$ . . . .	5,28	5,42	4,55	5,64	5,64
$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . .	0,70	2,08	2,16	1,80	2,98
$\text{FeO}$ . . . .	0,91	1,44	1,19	1,03	0,51
$\text{Mn}_2\text{O}_3$ . . . .	—	0,34	1,09	1,07	0,73
$\text{K}_2\text{O}$ . . . .	2,83	2,62	2,70	2,68	1,93
$\text{Na}_2\text{O}$ . . . .	14,95	15,26	12,84	13,28	13,94
$\text{CuO}$ . . . .	—	1,76	2,66	—	—
$\text{PbO}$ . . . .	0,95	—	—	0,82	1,01
$\text{SO}_3$ . . . .	0,54	0,52	1,72	0,39	0,84
	100,35	99,99	100,72	99,77	99,82

Überblickt man zunächst die Gesamtzusammensetzung dieser fünf Gläser, so sind sie sich im großen und ganzen

in ihrer Zusammensetzung so ähnlich, daß man annehmen muß, daß sie alle ein und derselben Produktionsstätte, und zwar einer örtlichen entstammen. Andererseits ist die Gesamtzusammensetzung ziemlich abweichend von allen von uns früher untersuchten antiken Gläsern, namentlich auch von den nächstjüngeren römischen und rheinischen Gläsern. Der Kieselsäuregehalt entspricht im allgemeinen demjenigen der letztgenannten Gläser, dagegen ist der Alkaligehalt wesentlich geringer, auch viel geringer als bei den verschiedenen ägyptischen Gläsern. Während der Kalkgehalt in den Samarragläsern mäßig hoch ist, fällt sofort der sehr hohe Magnesiagehalt auf. Auch der Tonerdegehalt ist mit Ausnahme von Nr. 82 recht erheblich. Man muß sich wundern, daß die islamischen Künstler solche „Dolomit-Gläser“ so klar ausschmelzen konnten. Der Schwefelsäuregehalt (Natriumsulfat, unzeretzt) ist mit Ausnahme von Nr. 84 geringer als bei den älteren Gläsern im allgemeinen. Die Samarragläser sind also im allgemeinen in Anbetracht

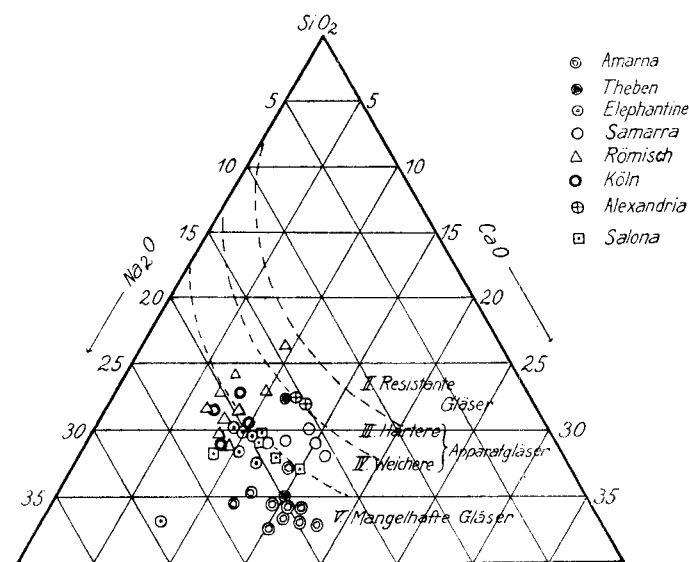


Fig. 1.

des geringeren Gehaltes an Alkali und der großen Menge widerstandsfähig machender Glasoxyde glastechnisch besser als die meisten untersuchten Gläser früherer Zeitperioden. Dank dieser Zusammensetzung ist der Erhaltungszustand ein außerordentlich guter. Bemerkenswert ist, daß bei den Samarragläsern gerade die farblosen Gläser, alle einen Bleioxydgehalt von etwa 1% aufweisen, was bisher von uns nur ein einziges Mal bei den farblosen Mosaikwürfelchen von Salona, Nr. 80, angetroffen worden ist. Die tief dunkelblaue Färbung des Glases Nr. 83 ist allein durch einen relativ großen Kupferoxydgehalt hervorgebracht worden; Kobalt enthielt das Glas nicht. Bei dem smaragdgrünen Glase Nr. 84 fällt vielleicht der hohe  $\text{SO}_3$ -Gehalt auf, gegenüber dem gleichmäßig niedrigen der anderen Gläser; hierzu ist jedoch zu bemerken, daß der als  $\text{SO}_3$  bestimmte Schwefel dieses Glases hier zweifellos zum größten Teil in Form von Schwefelalkali vorhanden sein muß, welches an sich Gelbfärbung und mit dem Kupferoxyd zusammen die Grünfärbung des Glases hervorgebracht hat.

Sicher datierte frühmittelalterliche Gläser westeuropäischer Herkunft habe ich leider bis jetzt noch nicht in die Hand bekommen.

Der besseren Übersicht halber habe ich die Analysen der hier untersuchten antiken Gläser zusammen mit den früher analysierten wieder in dem Dreiecksdiagramm des Systems  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$  eingetragen (Fig. 1). Aufgenommen sind nur Gläser normaler Zusammensetzung;

ausgenommen wurden deshalb die roten Hämatingläser und die beiden Eisengläser Nr. 14 und 74. Da die technischen Gläser niemals aus den drei Komponenten allein bestehen, so sind hier wieder als Säuren die Summen von  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , als Alkalien die Summen von  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$  und als Basen die Summen von  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{FeO}$ , in Prozenten, eingetragen. In das Dreieck sind außerdem noch wieder die Schallerschen Haltbarkeitsgrenzen eingezeichnet. Die Gläser der verschiedenen Fundorte sind durch voneinander abweichende Zeichen kenntlich gemacht. Es fällt nun bei Betrachtung des Diagramms sofort auf, daß die Gläser verschiedener Zeitperioden und Erzeugungsstätten ihrer Zusammensetzung nach gruppenweise zusammengehören; z. B. die altägyptischen, die Samarragläser, die Elephantinegläser, die Salonawürfel, die in Deutschland gefundenen, die römischen und rheinischen Gläser. Wenn man die antiken Gläser hiernach in die betreffenden Resistenzgebiete einordnet, so würden die meisten derselben zu den mangelhaften Gläsern gehören, die Samarragläser und die alexandrinischen zu den weichen Apparategläsern. Wenn

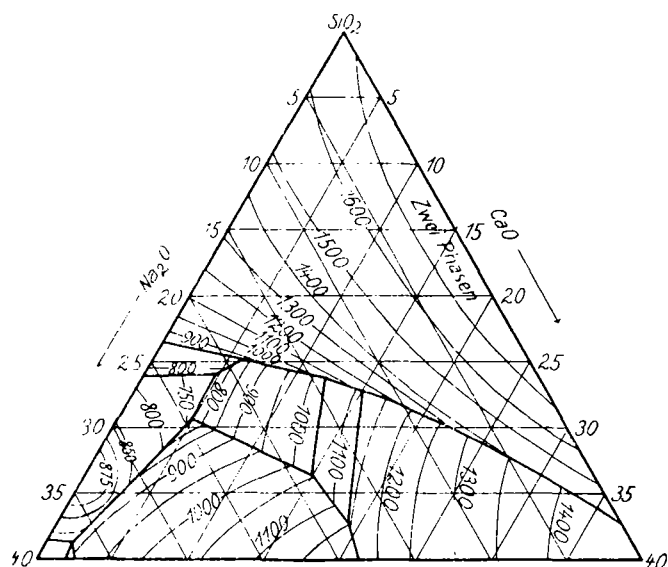


Fig. 2.

man dagegen den Erhaltungszustand betrachtet und z. B. die altägyptischen mit den römischen und rheinischen Gläsern vergleicht, so muß man zu dem Schluß kommen, daß hier etwas nicht in Ordnung ist. Der Grund hierfür liegt darin, daß die Schallerschen Haltbarkeitsgrenzen nur an reinen Mischungen der drei Komponenten Kalk, Natron, Kieselsäure festgestellt sind, die antiken Gläser enthalten aber alle erhebliche Mengen anderer Oxyde. Da nun hier die Tonerde aus bestimmten Gründen mit der Kieselsäure zusammen als saurer Bestandteil gerechnet worden ist, so verschieben sich die Gläser im Diagramm etwas nach oben in bessere Resistenzgebiete. Da weiter vielfach ziemlich hohe Magnesiumgehalte angetroffen wurden, so vergrößert sich auch die Menge des Kalkes, ebenso auch durch die färbenden Metalloxyde. Hierdurch verschiebt sich die Stellung der Gläser nach rechts, nach der Kalkseite. Da aber gerade Tonerde und Magnesia die Haltbarkeit wesentlich erhöhen, so kommt es, daß die rechts eingezeichneten altägyptischen und mesopotamischen Gläser tatsächlich viel besser sind, als es dem Diagramm nach erscheinen muß. Bei solchen unreinen antiken Gläsern können also die eingezeichneten Resistenzgrenzen höchstens unterhalb 10% Kalk als maßgebend angesehen werden. Tatsächlich liegen auch links von dieser Linie alle die schlechten, in der Gegend von Mainz gefundenen

römischen Gläser und die Kölner Gläser des 1. bis 5. Jahrhunderts.

Im letzten Berichte war schon angegeben, daß alle antiken Gläser zu weich eingestellt sind, d. h. daß man durchgängig einen zu hohen Alkaligehalt wählte, weil die Alten in ihren Apparaten mit Holzfeuerung nicht beliebig hohe Temperaturen erreichen konnten. Vor einiger Zeit haben Morey und Bowen<sup>7)</sup> das von ihnen aufgestellte Glasdiagramm des ternären Systems  $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  bekanntgegeben und dabei auch ein solches mitgeteilt, in welchem die Isothermen der Schmelztemperaturen der verschiedenen Gebiete der genannten drei Komponenten aufgezeichnet sind. Es ist nun sehr interessant, einmal nachzusehen, in welche Gebiete die von den Alten hergestellten Gläser fallen. Ich habe zu diesem Zwecke dasselbe Dreiecksgebiet wie in Fig. 1 in demselben Maßstabe mit den Isothermen von Morey und Bowen versehen und in Fig. 2 aufgezeichnet. Man sieht sofort, daß an einer Stelle die Schmelztemperaturen von allen Seiten zu einem Minimum absinken und daß die niedrigst schmelzenden Glaszusammensetzungen sich etwa in den Grenzen von 65–75%  $\text{SiO}_2$ , 3–10%  $\text{CaO}$  und 20–25%  $\text{Na}_2\text{O}$  bewegen. Die tiefste Schmelztemperatur von 725° weist das Eutektikum mit einer Zusammensetzung von 72,5%  $\text{SiO}_2$ , 5,5%  $\text{CaO}$  und 22,0%  $\text{Na}_2\text{O}$  auf. In diese Grenzen fallen nun wirklich auch die im Diagramm Fig. 1 eingezeichneten sehr mangelhaften römischen und rheinischen Gläser, während die altägyptischen und mesopotamischen Gläser in Gebiete höherer Schmelztemperaturen zu liegen kommen. Es darf aber auch hier nicht außer acht gelassen werden, daß das Schmelzdiagramm von Morey und Bowen sich auf reine Gemische des Dreistoffsystems  $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  bezieht, während unseren antiken Gläsern in erheblichen Mengen andere Oxyde beigemischt sind, welche die Schmelzverhältnisse verschieben, und zwar werden  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$  auf alle Fälle die Schmelztemperatur erniedrigen, was z. B. für Natron-Kali-Gläser von Morey und Fennel<sup>8)</sup> zahlenmäßig bewiesen ist; umgekehrt wird  $\text{MgO}$  die Schmelztemperatur sicher erhöhen, was wir aus dem Verhalten des  $\text{MgO}$  in keramischen Massen wissen. Da die Komponenten in den antiken Gläsern sehr zahlreich sind, und da über die gegenseitige Beeinflussung bisher nichts bekannt ist, so läßt sich über die Schmelztemperatur solcher Gläser nicht viel voraussagen.

Ich habe nun nachträglich die Erweichungspunkte einer größeren Anzahl der untersuchten antiken Gläser experimentell bestimmt und die Ergebnisse in nachstehender Tabelle zusammengefaßt:

Nr.	Glasbeschaffenheit	Erweichungspunkt	Durchschnitt
Theben, 1500 v. Chr.			
72	Dunkelblau-opak . . . . .	880°	880°
El Amarna, 1400 v. Chr.			
—	Weiß-getrübbtes Henkelchen . . . . .	805°	
—	Hellblaues durchsicht. Stengelchen . . . . .	760°	785°
—	Schwarz-violettes Bruchstück . . . . .	790°	
Elephantine, 2. Jahrh. v. Chr.			
13	Türkisblaues Stäbchen . . . . .	720°	
15	Schwarz-violettes Bruchstück . . . . .	760°	744°
17	Milchglas . . . . .	725°	
Alexandria, 1. Jahrh. v. Chr.			
23	Dunkelblau, durchsichtig . . . . .	770°	770°

<sup>7)</sup> Trans. Soc. Glass. Technol. 9, 232 [1925].

<sup>8)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 39, 1176 [1917].

Nr.	Glasbeschaffenheit	Erweichungs- punkt	Durch- schnitt
Römische Gläser (Mainz), 1. bis 4. Jahrh. n. Chr.			
28	Gebblasenes Glas, grün-gelb . . .	760°	
31	„ „ fast farblos . . .	670°	
26	„ „ gelb-braun . . .	800°	761°
30	„ „ schwach bläulich . . .	770°	
27	„ „ grünblau . . .	805°	
Römische Glaswürfel (Salona), 2. Jahrh. n. Chr.			
—	Dunkelblau, undurchsichtig . . .	775°	
—	Gelb-grün, durchsichtig . . .	770°	760°
—	Siegellackrot, opak . . .	735°	
Kölner Gläser, 1. bis 5. Jahrh. n. Chr.			
37	Gebblasenes Glas, grünlich-gelb . .	735°	
38	„ „ grünlich-gelb . .	720°	742°
35	„ „ farblos . . .	770°	

Nr.	Glasbeschaffenheit	Erweichungs- punkt	Durch- schnitt
Islamische Gläser (Samarra), 850 n. Chr.			
82	Fensterscheibe . . . . .	820°	
83	Dunkelblau, durchscheinend . . .	800°	830°
85	Farbloses Schüsselchen . . . . .	790°	

Ein Blick auf die Tabelle bestätigt das Vorhergesagte. Die Erweichungstemperaturen verschiedener Gläser gehen tatsächlich bis auf die vorher angegebene eutektische Temperatur von 725° herunter, die des ganz zerfressenen römischen Glases Nr. 31 sogar noch tiefer.

Die Alten haben also ganz empirisch die leichtest schmelzenden Gemenge bei der Glasherstellung herausgefunden. [A. 41.]

## Beiträge zur Theorie der Bindung des Kristallwassers. (Entwässerungsversuche an Metallsalzhydraten. V.)

Von M. A. RAKUSIN, Moskau.

(Eingeg. 16. Nov. 1926.)

### I. Einleitung.

In 4 Mitteilungen<sup>1)</sup>\*) wurden die kalten und heißen Entwässerungsmethoden einer Reihe der wichtigsten Metallsalzhydrate besprochen, und die entsprechenden Versuchsergebnisse lassen sich in nachstehender Tabelle 1 zusammenfassen:

Während die erste Tabelle uns unter anderem lehrt, wie merkwürdig sich Soda und Glaubersalz selbst gegenüber den kalten Entwässerungsmethoden verhalten, führt uns die zweite Tabelle zu dem theoretisch und praktisch nicht minder wichtigen Schluß, daß die Sulfate der Schwermetalle, wie die des Magnesiums und Calciums,

Tabelle 1  
der Kristallwasserverluste bei der Entwässerung von Metallsalzhydraten auf kaltem und heißem Wege.

	$\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
A. Kalte Entwässerungsmethoden:									
I. Kälter Alkohol.									
Verlust . .	Keine	5 H <sub>2</sub> O	10 H <sub>2</sub> O	Keine	0,6 H <sub>2</sub> O	Keine	Keine	Keine	Keine
Zeit . . . .	Wirkung	24 Stunden	24 Stunden	Wirkung	24 Stunden	Wirkung	Wirkung	Wirkung	Wirkung
II. Kälter Luftstrom.									
Verlust . .	Keine	9 H <sub>2</sub> O	10 H <sub>2</sub> O	Keine	6 H <sub>2</sub> O	1 H <sub>2</sub> O	1 H <sub>2</sub> O	Keine	Keine
Zeit . . . .	Wirkung	14 Stunden	8 1/2 Stunden	Wirkung	58 Stunden	8 Stunden	13 Stunden	Wirkung	Wirkung
III. Aufbewahrung an der Luft.									
Verlust . .	Beständig	8 H <sub>2</sub> O	10 H <sub>2</sub> O	1 H <sub>2</sub> O	4 H <sub>2</sub> O	1 HO	1 H <sub>2</sub> O	Unverändert	Unverändert
Zeit . . . .	75 Tage	45 Tage	6 Tage	30 Tage	45 Tage	30 Tage	15 Tage	65 Tage	65 Tage
IV. Aufbewahrung über Schwefelsäure.									
Verlust . .	5 H <sub>2</sub> O	9 H <sub>2</sub> O	10 H <sub>2</sub> O	5 H <sub>2</sub> O	6 H <sub>2</sub> O	1 H <sub>2</sub> O	5 H <sub>2</sub> O	Beständig	16 H <sub>2</sub> O
Zeit . . . .	65 Tage	6 Tage	4 Tage	45 Tage	40 Tage	18 Tage	70 Tage	10 Tage	65 Tage
B. Heiße Entwässerungsmethoden:									
V. Erwärmung im Wasserschrank.									
Verlust . .	5 H <sub>2</sub> O	10 H <sub>2</sub> O	10 H <sub>2</sub> O	4,5 H <sub>2</sub> O	6 H <sub>2</sub> O	4,5 H <sub>2</sub> O	6 H <sub>2</sub> O	4 H <sub>2</sub> O	15 H <sub>2</sub> O
Zeit . . . .	2 Stunden	3 Stunden	2 1/2 Stunden	3 Stunden	8 Stunden	5 1/2 Stunden	3 Stunden	5 Stunden	2 Stunden
VI. Siedender Alkohol.									
Verlust . .	6 H <sub>2</sub> O	8,5 H <sub>2</sub> O	10 H <sub>2</sub> O	2 H <sub>2</sub> O	6 H <sub>2</sub> O	2,5 H <sub>2</sub> O	2 H <sub>2</sub> O	0,04 H <sub>2</sub> O	10 H <sub>2</sub> O
Zeit . . . .	2 Stunden	2 Stunden	4 Stunden	4 Stunden	2 Stunden	2 Stunden	2 Stunden	2 Stunden	4 Stunden
VII. Trockener Luftstrom auf erwärmte (98°) Hydrate.									
Verlust . .	Nicht	10 H <sub>2</sub> O	Nicht	Nicht	Nicht	Nicht	6 H <sub>2</sub> O	Nicht	19 H <sub>2</sub> O
Zeit . . . .	geprüft	2 Stunden	geprüft	geprüft	geprüft	geprüft	3 Stunden	geprüft	56 Stunden

Anmerkung: Alle Werte für die Kristallwasserverluste sind abgerundet.

Die Daten dieser Tabelle lassen sich durch folgende in der Tabelle 2 zusammengefaßten Daten der schönen, mittels eines Luftstroms speziell an Sulfaten ausgeführten Versuche von Hofmann und Wanjukow<sup>2)</sup> ergänzen:

Tabelle 2.

Sulfate	T Grad	H <sub>2</sub> O-Verluste Mol.	Sulfate	T Grad	H <sub>2</sub> O-Verluste Mol.
Ferrosulfat . .	80	6	Magnesiumsul- fat . . . . .	112	6
Kupfersulfat . .	93	4	Cadmiumsulfat .	41	5/3
Mangansulfat . .	60	6	Calciumsulfat .	30	1
Zinksulfat . . .	115	6	Alaun . . . . .	82	14
Nickelsulfat . .	106	6	„ . . . . .	97	17
Kobaltsulfat . .	58	6	„ . . . . .	109	20

durch einen Luftstrom bei Temperaturen in der Umgebung von 100° in Monohydrate verwandelt werden, während Alaun unter diesen Bedingungen der Bildung eines Tetrahydrats anstrebt.

Wir wollen nun versuchen, die Ursache des so verschiedenen Verhaltens der einzelnen Kristallhydrate gegen ein und dieselbe Entwässerungsmethode zu ergründen, und wir wollen ferner sehen, ob nicht manche von den von uns beobachteten Erscheinungen sich voraussagen läßt; mit anderen Worten, wir wollen versuchen, eine Theorie der Bindung des Kristall-

<sup>1)\*)</sup> Anmerkung: Die im Text angegebenen Zahlen beziehen sich auf den am Ende der Arbeit befindlichen Literaturnachweis.