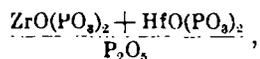


sauerer Lösung zeigt die Gegenwart von Zirkonium oder Hafnium an, da allein diese Phosphate unter genannten Bedingungen unlöslich sind<sup>3)</sup>. Eine nicht geringere Rolle spielt das Phosphat des Zirkons in der quantitativen Analyse<sup>4)</sup>, insbesondere in der Analyse von Gesteinen. Lundell und Knowles<sup>5)</sup>, welche den quantitativen Nachweis des Zirkons als Phosphat sehr sorgfältig untersucht haben, empfehlen das Phosphat aus einer 20 Gewichtsprozent Schwefelsäure enthaltenden Lösung zu fällen, wobei 200 ccm Lösung ungefähr 0,1 g ZrO<sub>2</sub> enthalten sollen. Unter der Annahme, daß die Löslichkeit des Phosphats in Schwefelsäure nicht wesentlich verschieden ist von der in einer äquivalenten Salzsäurelösung, geht aus unseren Zahlen hervor, daß 200 ccm 20%ige Schwefelsäure über 6 mg Zirkonphosphat zu lösen vermögen. Um diesen sehr bedeutenden Verlust zu umgehen, muß man das Zirkon mit einem großen Phosphatüberschuß fällen. In der Tat finden Lundell und Knowles bei einer Fällung mit einem 10fachen Überschuß aus einer 2-n-Schwefelsäure einen ZrO<sub>2</sub> Verlust von 0,0003 g und aus einer warmen 4-n-Schwefelsäure, sogar bei der Anwendung eines 100fachen Phosphatüberschusses, einen Verlust von 0,0026 g entsprechend einem Fehler von 14%. Trotz der geringen Löslichkeit des Zirkonphosphats in konzentrierten Säuren ist es demnach erforderlich, mit einem großen Phosphatüberschusse und womöglich in der Kälte zu fällen.

Ganz analog dem Zirkon kann auch das Hafnium als Phosphat bestimmt werden; liegt ein Gemisch der beiden Elemente vor, so ergibt sich aus dem Verhältnis



oder aus dem der Phosphate und der Oxyde, die Zusammensetzung des Gemisches.

Kopenhagen, Juli 1925.

Institut für theoretische Physik der Universität.  
[A. 135.]

## Antike Gläser, ihre Zusammensetzung und Färbung.

Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN.

Nach Analysen von Frä. GERTRUD KOTYGA.

(Institut für chemische Technologie der Techn. Hochschule  
Breslau.)

(Eingeg. 19./5. 1925.)

Bei Studien über die chemische Gewerbstätigkeit im Altertum ist mir aufgefallen, daß die Angaben der antiken und frühmittelalterlichen Schriftsteller über die Glasherstellung nicht nur ungenau, sondern direkt unzutreffend sind. Bei der Glaserzeugung gehen die schriftlichen Aufzeichnungen leider nur bis ungefähr zum Beginn unserer Zeitrechnung zurück, obwohl die Kunst Glas herzustellen, sicher 3000 Jahre älter ist. Über den Beginn der Glasherstellung wissen wir also nichts. Durch die Aus-

grabungen in den letzten Jahrzehnten, namentlich durch Flinders Petrie haben wir aber auch über die Verhältnisse der Glaserzeugung im alten Ägypten soviel Aufschluß erhalten, daß wir über die ägyptische Glastechnik zur Zeit vor 3500 Jahren ziemlich sichere Angaben machen können. Auch die nachstehenden Mitteilungen werden einen Beitrag hierzu bringen.

Nach den Angaben von Kisa<sup>1)</sup> ist das älteste uns bekannte Stück Glas eine grünlich-schwarze Perle aus der ersten Dynastie, um 3300 v. Chr., die sich auf einem Kästchen im Ashmolean-Museum in Oxford befindet. Diese Angabe ist jetzt überholt, denn die Berliner Museen besitzen aus Flinders Petries Ausgrabungen aus einem Hockergrabe bei Neggade (Theben) eine Glasperle, von 9 × 5,5 mm, von schwach grünlicher Farbe aus der Zeit von 3500 v. Chr., an der es Rathgen<sup>2)</sup> gelungen ist, an einem Splitterchen qualitativ die Bestandteile des Glases nachzuweisen. Diese Perle dürfte also zurzeit wohl das älteste Glasstück sein, das wir kennen. Es sind aber aus den letzten zwei Jahrtausenden vor unserer Zeitrechnung auch noch andere sicher datierte ägyptische Glasgegenstände bekannt. So besitzt das Berliner Museum noch ein Stäbchen in Milleforiertechnik mit dem Namenszuge des Königs Amenemhat III. (um 1830 v. Chr.) in blauer Farbe auf weißem Grunde. Sicher datiert ist auch eine Collierperle im Britischen Museum mit dem Namenszuge der Königin Hatusa, Schwester von Thutmes III. in vertiefter Schrift (um 1530 v. Chr.). Von Thutmes III. ist weiter das älteste Hohlgefäß, ein kleines Kännchen, erhalten, welches nicht geblasen, sondern wie alle Glasgefäße fast bis zu Beginn unserer Zeitrechnung über einem Tonkern hergestellt ist. Dann folgen die sicher datierten Glasgegenstände und Bruchstücke aus den Ausgrabungen von Flinders Petrie in Tell el Amarna<sup>3)</sup>, die aus der Zeit des Königs Akenaten um 1400 v. Chr. stammen, wovon ein großer Teil in dem Berliner Museum aufbewahrt wird und von denen wir, dank dem gütigen Entgegenkommen der Direktion der ägyptischen Abteilung, eine Anzahl Stücke verschiedener Färbung haben untersuchen können.

Diese ältesten Gläser sind, wie fast alle bis zu Beginn unserer Zeitrechnung in der Hauptsache undurchsichtig opak und gefärbt. In diesen älteren Gläsern tritt mit Vorliebe an Farben hell- oder dunkelblau auf, daneben aber auch schon gelb, rot, weiß, schwarz, grün, violett. Unter den uns zur Verfügung stehenden Bruchstücken der Tell el Amarna-Gläser fanden sich aber nicht nur einfarbige Stücke, sondern auch Gefäßteile, bei welchen in blauer Grundmasse weiße, gelbe und graue äußerst zarte Fäden eingelagert waren. Besonders soll hervorgehoben werden, daß auch schon in diesem Funde durchsichtige farblose, auch gelb und rosa gefärbte Glasstückchen auftreten. Unter den Bruchstücken waren durchbohrte Perlen, Gefäßfragmente, geschliffene Stäbchen, Henkelchen, gewalzte Plättchen usw. Diese ägyptischen Glasstücke haben in den verflossenen 3400 Jahren außerordentlich wenig durch Verwitterung gelitten (im Gegensatz zu den später auch noch untersuchten römischen und rheinischen Gläsern aus dem Anfang unserer Zeitrechnung).

Dieser hohe Stand der ägyptischen Glastechnik in so frühen Zeiten beweist, daß die Kunst, Glas herzustellen, jedenfalls eine ägyptische Erfindung ist, und daß die Phönizier diese Kunst von den Ägyptern übernommen haben, und nicht umgekehrt, auch sind es in den ältesten Zeiten zweifellos ägyptische Glaserzeugnisse, welche die Phönizier bis nach dem Norden Europas und in das Innere

<sup>3)</sup> G. H. Bailey, J. Chem. Soc. Trans. 49, 481 [1886]; A. A. Noyes, W. C. Bray und E. B. Spear, J. Amer. Chem. Soc. 30, 516 [1908]; W. Biltz und Mecklenburg, Z. ang. Ch. 25, 2110 [1908]. Man findet in der Literatur die Angabe, daß das Wismutphosphat in konzentrierten Säuren schwerlöslich ist, wir fanden jedoch, daß in 6-n-HCl, die Wismutoxychlorid aufgelöst enthält, kein Niederschlag beim Zusatz von Natriumphosphat entsteht; am ehesten kann der erwähnte Nachweis durch die Gegenwart von Niob gestört werden.

<sup>4)</sup> G. H. Bailey, J. Chem. Soc. Trans. 49, 481 [1886]; W. F. Hillebrandt, U. S. Geol. Survey Bul. 176, 75 [1900].

<sup>5)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 41, 1801 [1919]. Vgl. auch Nicardot und Reglade (C. R. 16, 348 [1919]).

<sup>1)</sup> Glas im Altertum, 1908, Bd. I.

<sup>2)</sup> Sprechsaal, 1913, 98.

<sup>3)</sup> F. Petrie, Tell el Amarna, London 1894.

von Afrika gebracht haben. Im Anschluß an die Angabe, daß die ägyptischen Gläser fast alle undurchsichtig und kräftig gefärbt sind, ist noch zu bemerken, daß es an sich jedenfalls leichter ist, wenn nur unreines Rohmaterial zur Verfügung steht, trübe und gefärbte Massen zu erhalten, als farblose Stücke herzustellen. Vor allen Dingen muß man aber bedenken, daß im Anfange der Glasherstellung das Glas nicht wie heute in der Hauptsache als Hohlglas und Tafelglas Verwendung finden sollte, sondern daß sich nur kleine Glasgegenstände herstellen ließen, welche zu Zier- und Schmuckzwecken wie Edelsteine dienen sollten. Dabei braucht zunächst gar nicht an eine Nachbildung oder Fälschung gedacht zu werden, denn der Wert dieser Glasschmuckstücke war sicher kein geringerer wie der von Schmucksteinen. Auf eine direkte Nachbildung von Edelsteinen verlegte sich erst die alexandrinische Glasindustrie kurz vor Beginn unserer Zeitrechnung, und zwar stellte sie täuschende Nachbildungen von Saphir, Opal, Smaragd, Jaspis, Topas, Türkis, Beryll, Amethyst usw. her. Aus großen Glasflüssen wurden bisweilen auf mühsame Weise herrliche Schalen und Becher geschnitten. Im Schatze zu Monza findet sich z. B. eine Tasse aus blauem Glase, die lange von den Italienern für einen Saphir gehalten worden ist (Frisoni<sup>4</sup>). Berühmter ist noch die *Sacro Cantino* im Dome zu Genua, eine Schale, die unter dem Namen des „Heiligen Gral“ in den Legenden des Mittelalters eine große Rolle spielte. Diese Schale, die nach der Sage Christus beim letzten Abendmahl benutzt haben soll, wurde 1102 von Kreuzfahrern in der Moschee von Cäsarea aufgefunden und nach Genua gebracht. Sie galt 700 Jahre lang für ein aus einem Smaragd geschnittenes Gefäß. Erst als sie 1806 unter der französischen Herrschaft im Cabinet des Medailles ausgestellt war, erkannte man, daß es sich um einen antiken grünen Glasfluß handelt (Froehner<sup>5</sup>).

Eine andere glastechnische Kunstleistung waren Überfanggläser, bei denen durch An- und Wegschleifen der obersten andersfarbigen Schicht prachtvolle künstlerische Effekte erzielt wurden. Das berühmteste Beispiel ist die sogenannte *Portland-Vase* (jetzt im Britischen Museum), die im 16. Jahrhundert im sog. Sarkophag des Kaisers Alexander Severus gefunden wurde, und die 1786 in Besitz des Herzogs von Portland kam. Die Vermutung Froehners, daß alle Überfanggläser in Alexandria hergestellt seien, kann nur bedingt richtig sein, man kann nur sagen, daß Überfanggläser zuerst in Ägypten hergestellt wurden, denn auch unter den Resten der ägyptischen Glasfabrik auf der Insel Elephantine (2.—1. Jahrhundert v. Chr.), welche die Berliner Museen besitzen, und von denen uns ebenfalls entgegenkommenderweise von der Direktion einige Proben zur Untersuchung überlassen wurden, befanden sich auch schon zweifarbige Überfanggläser (Plättchen, hellblau auf milchweiß).

In Ägypten war aber auch farbloses Glas nicht unbekannt; im Louvre findet sich ein Fläschchen aus Theben, im Britischen Museum ein solches aus Memphis, der 26. Dynastie angehörig.

Geblasenes Glas läßt sich nicht vor dem Jahre 20 v. Chr. nachweisen. Die Erfindung der Glasmacherpfeife soll in Sydon gemacht worden sein. Die vielfach wiedergegebene, angeblich älteste Abbildung von zwei Glasbläsern in den Gräbern von Benni Hassan (12. Dynastie) bezieht sich, wie jetzt feststeht, gar nicht auf die Verarbeitung von Glas, sondern es handelt sich um zwei Metallbearbeiter, die das Feuer durch Rohre anfachen. Mit der Erfindung der Glasmacherpfeife trat ein völliger Um-

schwung in der Glasindustrie ein, denn von jetzt ab setzt die Hohlglasfabrikation ein und die Herstellung farbloser durchsichtiger Gläser überwiegt ganz wesentlich. Unter Augustus kam durch alexandrinische Werkleute die Glasfabrikation nach Rom. Glas war aber noch sehr kostbar; zur Zeit Neros waren dagegen Gläser schon sehr wohlfeil. Von Rom aus ging die Glasindustrie nach Spanien und Gallien. Gallische Glasmacher kamen im 1. Jahrhundert an den Rhein, und es entwickelte sich in Köln, Trier und Worms eine eigene Glasindustrie.

Auch auf Gläser alexandrinischer, römischer und rheinischer Herkunft erstrecken sich unsere nachher mitgeteilten Untersuchungen.

Sehr reizvoll ist nun die Frage, wie wohl die Menschen eigentlich darauf gekommen sind, Glas herzustellen? Hierüber kann man nur Vermutungen anstellen. Stellt man dieselbe Frage bei der Gewinnung der Metalle, so liegen dort die Verhältnisse einfacher, denn Metalle kommen gediegen vor, und zwar in alten Zeiten sicher häufiger als jetzt, weiter fallen die Erze durch ihre Schwere auf und die Reduktion mancher Erze geht mit Kohle so leicht vor sich, daß der Zufall hier sicher häufig mitgeholfen hat. Nun erzählt Plinius<sup>6</sup>) zwar auch, wie bei der Herstellung von Glas der Zufall mitgewirkt habe, dieses Märchen hält einer technologischen Prüfung aber nicht stand. Hiernach wären phönizische Sodahändler in Syrien (bei Ptolemais) an der Mündung des Flusses Belus (der einen sehr reinen Sand führt, welcher, wie schon Strabo ein Jahrhundert vor Plinius angibt, nach Sydon zur Glasbereitung geschafft wurde) gelandet, und sie „hätten sich am Ufer ihr Essen bereitet, und da sie keine Steine zur Unterlage der Kessel hätten finden können, hätten sie Nitrumstücke (Nitrum nach Plinius ist nicht Salpeter, sondern unser Natron, d. h. Soda) zu diesem Zwecke aus dem Schiffe geholt; als nun diese glühend mit dem Küstensande in Berührung gekommen, wären sie damit zusammengeschmolzen, und es wären wasserklare Bäche (!) der neuen Flüssigkeit (!) dahingeronnen. Das sei der Ursprung des Glases gewesen“ („glaebas nitrie . . . quibus accensis, permixta harena litoris, tralucentes novi liquoris fluxisse rivos et hanc fuisse originem vitri“). Technisch ist die Erzählung des Plinius natürlich vollkommener Unsinn; es wäre doch höchstens Natronwasserglas entstanden, aber auch dieses rinnt bei einem Holzfeuerchen noch keineswegs wie Wasser davon. Dieses Märchen haben aber die mittelalterlichen Abschreiber alle gewissenhaft übernommen.

Da die ältesten Glasgegenstände nur undurchsichtige gefärbte Glasflüsse sind, so waren für diese Dinge höchstwahrscheinlich die Glasuren auf keramischen Massen die Vorbilder, möglicherweise auch gefärbte Metallschlacken. Beide können die Anregung gegeben haben. Die Herstellung von gefärbten Glasurüberzügen auf Ziegeln und anderen Tonwaren war in Ägypten schon in der 4. Dynastie (4400—4200 v. Chr.) eine vielgeübte Kunst. In der alten Dynastie überwiegen lichtgrüne Farben, aber auch gelb, braun, rot, blau, violett finden sich; um 3000 v. Chr. herrscht blau vor, und zwar Lapis-Lazuli-Blau und Türkisblau. Die letzteren sind auch die Farben, die vornehmlich bei den ältesten ägyptischen Glasflüssen anzutreffen sind. Die Rohstoffe waren also von den Glasuren her bekannt, die Technik brauchte nur so geändert zu werden, daß man die Glasuren für sich als Glasmasse herstellte. Sicher haben aber auch Kupferschlacken Vorbilder für bestimmte Glasmassen geliefert. Auf der Sinaihalbinsel sind Kupferbergwerke im Tale Wadi Meghara von 5000—1200 v. Chr.

<sup>4</sup>) *Memorie storiche di Monza* I, I S. 94 pl.

<sup>5</sup>) *La Verrerie antique*, 1879, 48.

<sup>6</sup>) *Hist. nat.* 36, Kap. 65.

betrieben worden<sup>7)</sup>, die Kupfergewinnung war in Ägypten also ebenfalls eine uralte Technik. Wie man heute noch z. B. an alten Mansfelder Schlackenhalde beobachten kann, finden sich unter den Schlacken öfter ziegelrot gefärbte Stücke, in denen das Kupferoxydul nicht völlig ausreduziert ist. Diese roten Kupferoxydulschlacken sind meiner Ansicht nach sicher das Vorbild für das im ganzen Altertum so beliebte siegellackrote undurchsichtige Glas, das „Hämatinon“-Glas des Plinius, gewesen; und dieses Hämatinonglas ist nicht etwa, wie man nach Plinius meinen könnte, eine römische Spezialität, sondern Hämatinongläser fanden sich sowohl in den Glasresten aus Tell el Amarna, wie aus Elephantine, die wir untersuchen konnten. Es sind Kupferoxydulgläser.

Über die ägyptische Glasherstellung, die verwendeten Rohmaterialien, die Schmelzweise sind bis jetzt schriftliche Überlieferungen nicht bekannt. Durch die Ausgrabungen von Flinders Petrie<sup>8)</sup> in Tell el Amarna, Medum, Gurob, Kahun (12.—19. Dynastie) sind wir durch Auffindung nicht nur von fertigen Erzeugnissen, sondern auch von Handwerkszeug, Schmelzgefäßen usw. ziemlich genau über die ägyptische Glasmacherkunst unterrichtet. Dabei bleiben allerdings manche Fragen, welche die chemische Seite betreffen, wie die Natur der Rohmaterialien, die Zusammensetzung des Gemenges usw. noch unbeantwortet.

Schriftliche Nachrichten über die Glasfabrikation liegen erst von römischen Schriftstellern vor, und gehen nur etwa bis zu Beginn unserer Zeitrechnung zurück. Diese Angaben sind aber sehr wenig exakt.

Vitruvius<sup>9)</sup> gibt an, daß man zur Herstellung von Glas zermahlene Kiessand im Verhältnis von 9 : 3 mit Flußmittel (Nitrum = Soda) mischt und in irdenen Gefäßen zum Schmelzen in den Ofen stellt.

Genauer beschreibt Plinius<sup>10)</sup> die Arbeitsweise, und zwar die „neuere“ in Süditalien übliche: *Harena . . . pila molare teritur, dein miscetur tribus partibus niri pondere vel mensura ac liquatis in alias fornaces transfunditur, ibi fit massa, que vocatur hammonitrum atque haec recoquitur et fit vitrum purum ac massa vitri candidi*. Weicher weißer Sand vom Voltornus wird zerstoßen und zermahlen, mit drei Gewichts- oder Raunteilen Nitrum (= Soda) vermischt, geschmolzen, dann in andere Öfen überführt, wo eine Schmelze, Hammonitrum (= Sandsoda) daraus entsteht, die nochmals durchgeschmolzen, reines weißes Glas liefert. Diese Beschreibung ist ungenau. Das angegebene Mischungsverhältnis von Alkali zu Sand könnte nur dann einigermaßen zutreffend sein, wenn die verwendete nubische Natursoda ein ganz miserables Produkt war, was allerdings nicht ganz ausgeschlossen erscheint. Nach der „älteren“ Arbeitsweise schmolz man nach Plinius (in Indien) zerstoßenen Bergkristall (ist durchsichtiger Kiesel) mit dürrer Holz, setzt Kupfer und besonders ophirisches Nitrum hinzu; bei dauerndem Ofen-gange nimmt die Masse eine schwärzliche fettglänzende Farbe an; . . . sie wird dann nochmals geschmolzen und gefärbt (und auf verschiedene Art ausgearbeitet). Der erste Schmelzgang lieferte also nur ein kalziniertes Produkt oder höchstens eine Art Fritte, der zweite Schmelzgang ein ebenfalls noch unfertiges Schmelzprodukt von fettigem Glanz und dunkler Farbe, das Hammonitrum, also eine stark mit Glasgalle durchsetzte Schmelze, und erst bei der dritten Schmelzoperation (wahrscheinlich nach dem Abschöpfen der Galle) entstand ein verarbeitbares geläutertes Glas.

<sup>7)</sup> B. Neumann, *Geschichte d. Metalle*, Halle 1904, S. 71.

<sup>8)</sup> *The arts and crafts of ancient Egypt*. London 1909.

<sup>9)</sup> *De architectura* VII, 11.

<sup>10)</sup> *Hist. nat.* 36. 194.

Hier muß allerdings zur Erklärung gleich ein Wort über die Rohmaterialien eingeschaltet werden. Das betrifft in erster Linie die Soda. Im ganzen Altertum stand nur Natursoda aus Nubien (aus den Sodaseen von Wadi Atrun) zur Verfügung. Auch Thrazien und Mazedonien lieferte etwas Natursoda. In Memphis und Naukratis bestanden zu Plinius Zeiten<sup>11)</sup> Sodafabriken, die sich wahrscheinlich mit einer Reinigung des stark verunreinigten Naturproduktes beschäftigten; das Produkt war aber jedenfalls immer noch sehr schlecht. Klaproth analysierte Anfang vorigen Jahrhunderts eine ägyptische Rohsoda, wie sie in Ziegelform in den Handel kam, und fand nur 22,4 % Soda, daneben aber 18,3 % Natriumsulfat und 38,6% Kochsalz; in einer gereinigten Sorte ermittelte Laugier 32,6 % Soda neben 20,3 % Natriumsulfat und 15,0 % Natriumchlorid. Bei dieser Menge an unverglasbaren Beimengungen (— das Sulfat war bei der niedrigen Ofentemperatur und ohne Zuhilfenahme von Kohle nicht zu zerlegen —) bildeten die großen Mengen Glasgalle eine starke Erschwerung des Betriebes, und man muß eigentlich staunen, daß in den fertigen Gläsern fast nie Chlor und verhältnismäßig wenig Schwefelsäure nachzuweisen ist.

Durch die verwendete Kieselsäure kamen wohl kaum größere Verunreinigungen in den Glassatz, da man Sand aus ausgesuchten zermahlene Kiesel oder Sand von berühmten Glassandorten verwendete, z. B. die Phönizier vom Belus, die Römer vom Voltornus, die Alexandriner ägyptischen Wüstensand.

Mit der Beschreibung des Plinius über die Art des Glasschmelzens stimmen die Befunde von Flinders Petrie<sup>12)</sup> bei seinen Ausgrabungen in Tell el Amarna ziemlich weitgehend überein. Er deckte dort einige Glas-erzeugungswerkstätten auf, fand einige Öfen und Schmelzgerätee. Die bestehende Figur 1 zeigt diese 3500 Jahre alte

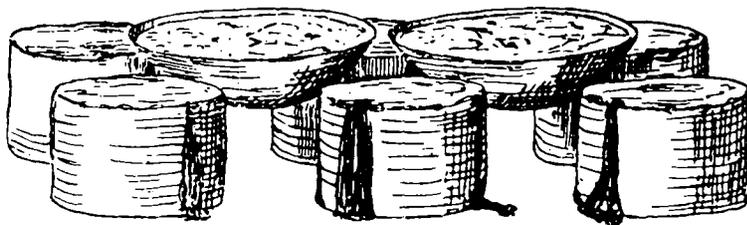


Fig. 1. Altägyptische Glasschmelzeinrichtung.

Glasschmelzeinrichtung. Auf umgestürzten zylindrischen Tiegeln von 17,5 cm Durchmesser und 12,5 cm Höhe ruhen Frittepfannen, die 25 cm Durchmesser haben und 7,5 cm hoch sind. Die Fritte bestand aus Soda, Kalk und Kieselsäure. Als Kieselsäure dienten Nilkiesel, die als Unterlage im Ofen erst gegläht wurden und die dann durch Zerstampfen den Glassand lieferten. Zum Einschmelzen dienten wahrscheinlich die genannten Tiegel; fertiggeschmolzen wurde aber das Glas in kleinen Tiegeln von 5—7,5 cm Höhe und Durchmesser. In letzteren ließ man zur Raffination des Glases die Gallenbestandteile aufsteigen, andere ungeschmolzene Substanzen zu Boden setzen (ähnlich wie heute bei optischen Gläsern) und zer-schlug nach dem Erkalten den Tiegel; gute Glasstücke wurden ausgesucht, wieder weichgemacht, ausgewalzt oder zu Fäden gezogen und weiter verarbeitet. — Zu Plinius Zeiten war dagegen schon die Glasmacherpfeife in Gebrauch, und das Glas wurde in anderer Weise ausgearbeitet als im alten Ägypten.

Die nächsten Schriftquellen über die Glasfabrikation sind die Werke von: Heraclius und Theophilus.

<sup>11)</sup> *Hist. nat.* 31, 111.

<sup>12)</sup> *Tell el Amarna*. London 1894.

Letzterer, ein deutscher Mönch Roger, der Ende des 11. und Anfang des 12. Jahrhunderts bei Paderborn lebte, lieferte eine Beschreibung der Technik der Glasmacherei und der Glasmalerei in Deutschland. Heraclius war ein Römer, der im 10. Jahrhundert lebte und Leben und Künste in Rom in Versen schildert; das dritte Buch jedoch, welches in Prosa verfaßt ist, und welches Angaben über die Glasmacherei enthält, ist erst im 12. oder 13. Jahrhundert entstanden, und zwar in Nordfrankreich. Älter als diese beiden Angaben ist zwar noch die Mönchshandschrift von Lucca (8. Jahrhundert), sie gibt aber in bezug auf Glas außer Anweisungen für Färbung nur einen ungenauen Hinweis für die „Coctio vetri“. Hier wird nur eine Substanz, nämlich: „Arena (= Sand) que nascitur in diversis locis“ in Tiegeln eingeschmolzen und die Schmelzung mehrmals wiederholt.

Bei Heraclius<sup>13)</sup> Band III, Kap. 5 sind zunächst die Angaben von Plinius abgeschrieben, dann folgt im 7. Kapitel unter der Vorschrift: Quomodo efficitur vitrum album et etiam de diversis coloribus die merkwürdige Angabe: „Vitrum efficitur de cineribus, id est de filicis cinere et de faina, id est, de parvulis arboribus, quae sunt vel crescunt in sylvis“. Also: „Glas wird aus Asche gemacht, nämlich aus solcher von Farrenkraut und von Faina (ist eine Buchenart), d. h. von Sträuchern, die im Walde wachsen“. Hier ist also nicht nur wie bei den früheren Schriftstellern der Kalk, sondern auch noch der Sand als Rohmaterial zu nennen vergessen worden. An anderer Stelle sagt er von dem Gemenge „Die Asche oder den Sand, wie es geheißten wird“, er macht also keinerlei Unterschied zwischen Alkali und Sand. Weiter beschreibt er die Einrichtung eines Ofens. Genauer sowohl hinsichtlich der Zusammensetzung des Gemenges wie der Einrichtung des Ofens ist die Beschreibung des Theophilus<sup>14)</sup>. In Buch 2, Kapitel 4 nennt er als Gemengbestandteile: 2 Teile Asche und 1 Teil Sand, der fleißig von Erde und Steinchen gereinigt ist. „Deinde tollens duas partes cinerum de quibus supra diximus (nämlich Buchholzasche) et tertium sabuli diligenter de terra et lapidibus purgati“. Dann finden sich in der Literatur keine Angaben über Glas bis ins 16. Jahrhundert mehr.

Biringuccio<sup>15)</sup> führt 1540 im zweiten Buche, 13. Kapitel, S. 41 seiner „Pirotechnia“ folgendes aus: „Si piglia primamente della cennere fatta d'herba chali“; aus dieser Asche des Krautes Kali wird durch Auskochen mit Wasser eine starke Lauge hergestellt und diese eingedampft, wodurch ein scharfes Salz entsteht, „che si chiama sal vetro ouero sal alcali“, welches sich Glas-Salz oder Alkali-Salz nennt. Weiter nimmt man helle weiße Flußsteinchen (Kiesel), die wie Glas aussehen, oder wenn man solche nicht haben kann, Sand aus einer Grube, und zwar „di queste prese due parti e una di detto sale“, also 2 Teile Sand und 1 Teil Alkali (Pflanzensoda).

Agricola<sup>16)</sup> kommt in seinem Buche „De re metallica“ 1556 (deutsch 1557) auch auf die Glasfabrikation zu sprechen, die er in Venedig und Deutschland gesehen hat, seine Angaben lehnen sich zunächst aber auch in der Hauptsache an Plinius an. Nach ihm wird Glas aus: „flüssigen steinen und auss harten säfften / oder auss anderen dünnen säfften / welche sich mit diesen natürlicherweise

vereinbaren“, gemacht. Zu den flüssigen Steinen zählen die verschiedenen Sorten von Quarz, die gebrannt, gemahlen und gesiebt verwendet werden, und der Flußsand; dazu wird „nitart“ (Nitrum des Plinius = Soda) gesetzt, oder „soltz / welchs auss laugen / oder auss sal alcali gemacht wirt“, auch „bergsoltz“. Auf 2 Teile Sand nimmt man also 1 Teil nitart oder „bergsoltz / oder (Salz) auss einem / gesoltzenen kraut“ (also: Natursoda oder Pflanzensoda).

Mathesius<sup>17)</sup> sagt in der 15. Predigt S. 265 seiner „Sarepta“ von deutschen Glashütten: „etliche haben iren eignen sandt / die anderen pochen ir weiss quertz und kissing / und brauchen eichene / anhorn / büchene und tennene asch . . . . man setzt auch unseres saltzes dem sande und asche zu“. Ein Mischungsverhältnis gibt er nicht an, einen Kalkzusatz erwähnt er auch nicht.

Neri<sup>18)</sup> beschreibt im ersten Kapitel seines Glasbuches „De arte vetraria“ 1602 umständlich die Herstellung von Pflanzensoda aus der Rochetta oder Pülverlein (Asche) einer Pflanze aus Syrien (eventuell unter Zusatz von gebranntem Weinstein). Sein Gemenge besteht aus 200 Pfund Tarsus (= Quarz, feinst zerstoßen) und 130 Pfund des genannten „gereinigten Salzes“. Im Kapitel 7 wird hier zum ersten Male bewußt ein Kalkzusatz erwähnt: „Aus dem Mauer-Kalch extrahiert man das Saltz, solches, so es gereinigt, wird es mit dem Saltz des gebräuchlichen Levantischen Pülverlein vermengt, nemlich 2 Pfund zu 100 Pfund des gedachten Pülverlein Saltzes gethan: Aus diesem Saltz also vermischet wir nach bekannter Art die Fritta (= Gemenge) bereitet“ . . . . „Und auff solche Weise wirst Du einen sehr schönen Crystall überkommen“. Der Kalkzusatz ist verhältnismäßig gering.

Merret<sup>19)</sup> 1662 bemerkt zu Neri's Feststellungen über das „Saltz auss dem Mauer-Kalk“: „Ist bei uns (in England) nicht in Gebrauch.“ „Imperatus lobet dasjenige Saltz, welches man aus denen Muscheln, Austern und Krebschalen bereitet, als aus welchen das beste Saltz zum Gebrauch des Glases bereitet wird.“ Nach Merrets Ansicht macht der Kalk das Glas weiß und weniger durchsichtig.

Kunkel<sup>20)</sup> bestätigt in seiner bekannten Ars Vittraria von 1679 die Beobachtung Merrets, „daß das Glas, zu welchem das Kochsaltz kömmt, allezeit auf Milchfarb falle“. „Das Glas, das Kalch zum Saltz gekommen, bringt auch vor andern Risse, und tauret nicht so lange.“ Danach scheint es fast so, als ob man in den genannten Fällen beim absichtlichen Kalkzusatz gleich zuviel Kalk zugesetzt habe.

Es bleibt also immer noch ein Rätsel, woher bei der Glasfabrikation im Altertum und im Mittelalter der notwendige Kalk gekommen ist, wenn man nach allen den genannten Vorschriften nur Sand und Soda zusammenschmolz. Unsere Analysen antiker Gläser, welche Glasstücke von 1400 v. Chr. bis 600 n. Chr. umfassen, weisen sämtlich einen Kalkgehalt von etwa 6—10 % auf.

In denjenigen Fällen, wo Holzasche, wie Theophilus angibt, als Alkalimaterial benutzt wurde, ist die Lösung des Rätsels vielleicht weniger schwer. Nach Analysen von Hartwig (Nr. 1) und Henneberg (Nr. 2 bis 4) an Buchenaschen, weisen diese ganz erhebliche Gehalte an kohlenurem Kalk auf.

<sup>17)</sup> J. Mathesius, Sarepta oder Bergpostill. Nürnberg 1562.

<sup>18)</sup> A. Neri, De arte vetraria. Florenza 1602.

<sup>19)</sup> Ch. Merret, Latein. Ausgabe von Neri's De Arte vetraria, mit Anmerkungen. London 1662.

<sup>20)</sup> Kunkel, Ars Vittraria experimentalis. Frankfurt u. Leipzig 1679.

<sup>13)</sup> Heraclius, Über die Farben und Künste der Römer. Ilg, Quellenschriften IV. Wien 1873.

<sup>14)</sup> Theophilus, Presbyter, Diversarum artium schedula. Ilg, Quellenschriften VII. Wien 1874.

<sup>15)</sup> V. Biringuccio, de la Pirotechnia. Libri X. Venezia 1540.

<sup>16)</sup> G. Agricola, De re metallica 1556. Vom Bergkwerck XII Bücher. Basel 1557.

	1.	2.	3.	4.
	%	%	%	%
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11,7	6,7	14,6	4,7
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	12,4	11,0		3,2
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,5	4,4	3,4	23,3
NaCl	—	0,7	Spur	5,0
CaCO <sub>3</sub>	49,5	27,4	30,9	25,1
MgO	7,7	17,7	12,2	12,6
Phosphate	10,1	15,6	9,7	10,9
SiO <sub>2</sub>	2,5	16,9	28,7	12,4

Bei Verwendung von Natursoda oder (im Mittelalter) Pflanzensoda, kommt mit dem Alkali kein Kalk in das Glas. Die Zusammensetzung ägyptischer Natursoda war schon angegeben. Die benutzte Pflanzensoda war teilweise noch schlechter wie die ägyptische Rohsoda. Nachstehend einige Analysen von älterer Pflanzensoda:

Soda	von Alicante		von Cherbourg	
	%	%	%	%
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,0	9,5	3,7	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30,0	Spur	Spur	
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	22,2	42,5	
NaCl	65,0	45,8	25,5	
KCl	—	16,0	19,6	
Unlöslich	3,0	1,5	0,7	
H <sub>2</sub> O	—	5,0	8,0	

Von der hier angegebenen Handelssorte von Alicante scheint ein besonders schlimmes Muster zur Untersuchung vorgelegen zu haben, denn die spanische Alicante-Soda („Barilla“) galt als die beste und hielt bis zu 30 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, der französische „Salicor“ von Narbonne hatte nur 14–15 %, die nordfranzösischen und schottischen Sorten, wie auch obige Analysen zeigen, nur 4–10 % Soda. Danach war es allerdings eine „Kunst“ mit solchem unzuverlässigen Alkali gutes Glas zu machen.

Man könnte nun vielleicht daran denken, daß bei Benutzung von Seesand der Sand vielleicht durch beigemengte Muschelreste eine gewisse Kalkmenge mitgebracht habe. Ich habe daraufhin Seesand von Rügen, der gewiß allen Grund hätte, kalkig zu sein, untersucht und darin nur 0,3 % CaO gefunden, in stark muschelhaltigem Sande 0,8 %. Seesand kann also auch nicht die Kalkquelle gewesen sein.

Nun gibt allerdings Plinius schon unter den Zusätzen, die man später zum Glase machte, neben mißverständenen oder nicht bestimmbareren Dingen, wie den magnes lapis (= Magneteisenstein), lapis Alabandicus (= Alabaster?) und die calculi splendentes (= Kiesel?), auch ganz richtig conchae ac fossiles harenae, also Muschelschalen und Schnecken an. Der magnes lapis ist eine Verwechslung, gemeint ist offenbar Braunstein, der fast allen römischen und auch den älteren Gläsern nachweisbar zugesetzt wurde. Der von Plinius und auch von Theophilus genannte Zusatz von Kupfer ist natürlich Färbemittel.

Da über die Tiegelsubstanz auch nichts Näheres bekannt ist, — Theophilus nennt „weißen Lehm“ —, so bliebe noch die Möglichkeit, daß vielleicht aus stark kalkhaltigen Tiegeln Kalk in das Glas gekommen sein könne.

Es bleibt jedenfalls die Tatsache höchst merkwürdig, daß ein für die Glasherstellung absolut notwendiger Bestandteil, der auch, wie die vielen nachstehenden Analysen antiker Gläser zeigen, im Glase wirklich vorhanden ist, bei sämtlichen alten Schriftstellern unerwähnt bleibt, und daß dessen Bedeutung eigentlich erst im 17. oder 18. Jahrhundert erkannt wurde. Deslandes (1758 bis 1789) soll der erste gewesen sein, der Sodasche durch gereinigte Soda ersetzte (— wovon jedoch schon bei

Kunckel die Rede ist —) und der den hierdurch bewirkten Ausfall an „erdigen Bestandteilen“ direkt durch Kalkzusatz gedeckt habe. Noch 1833 ist angegeben<sup>21)</sup>: „man darf aber nicht mehr als höchstens 6 % Kalk benutzen“. (Schluß folgt.)

## Die Polymerisation fatter Öle.

### Vierte Mitteilung.

(Aus dem Staatlichen Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem.)

Von Prof. Dr. J. Marcusson.

(Eingeg. 15./8. 1925.)

In der dritten Mitteilung<sup>1)</sup> war nachgewiesen, daß beim Erhitzen fatter Öle wahre Polymere, nicht Pseudopolymere im Sinne Salva's gebildet werden. Gleichzeitig wurde festgestellt, daß die Wolff'sche Auffassung des Erhitzungsvorganges, nach welcher Polymerisation nicht oder nur in ganz untergeordnetem Maße erfolgt, der Stütze entbehrt. Die aus polymerisierten Ölen (nach Abtrennung der unveränderten Bestandteile) von mir erhaltenen Fettsäuren zeigten ein Molekulargewicht von etwa 500, waren also bimolekular.

Demgegenüber rechnet Wolff<sup>2)</sup> neuerdings mit der Möglichkeit, daß bei den hier ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen zu große Konzentrationen angewandt und daher zu hohe Molekulargewichte gefunden seien. In nachfolgender Tabelle 1 sind die zahlenmäßigen Unterlagen der Bestimmungen im einzelnen angeführt. Wie ersichtlich, sind die angewandten Konzentrationen normal, sie sind auch nicht größer als die von Wolff verwendeten, wie ein Vergleich mit Tabelle 2 ergibt. Für die Richtigkeit der hier gefundenen Werte spricht auch der Umstand, daß die Säuren nach zwei verschiedenen Verfahren, dem kryoskopischen und dem Rastchen, übereinstimmend als bimolekular befunden wurden.

Tabelle 1.

Molekulargewicht der Fettsäuren aus Holzöl- und Leinölgel.

Fettsäuren aus	Verfahren mit	Ang. Substanz	Angew. Lösungsmittel	Depression °C	Mol.-Gewicht	Konzentration %
Holzölgel	Campher	8,6 mg	123 mg	5,0	560	6,5
	Eisessig	3 g	45,3 g	0,59	438	6,2
Leinölgel	Campher	9,5 mg	49 mg	13,5	574	16,2
	Eisessig	3 g	45,3 g	0,561	460	6,2

Während beim Erhitzen fatter Öle die Polymerisation bi- oder polymolekular verläuft, schließen sich bei niederen Temperaturen ungesättigte Fettsäureradikale ein und desselben Glycerides zusammen. Diese intramolekulare Polymerisation spielt eine bislang ungenügend beachtete, aber wesentliche Rolle beim Eintrocknen fatter Öle. Gegen diese Auffassung scheinen allerdings mit Holzölfilmern ausgeführte Versuche von Eibner<sup>3)</sup> und seinen Mitarbeitern zu sprechen. Die ein halbes Jahr alten Filme wurden nach Verreiben mit Quarzsand erschöpfend mit Chloroform und Äther extrahiert. In Lösung ging ein dickes gelbes Öl, das im Aufstrich nach vier Wochen noch nicht trocken war. Der ungelöste kleinere Teil war goldgelb und lieferte nach dem Verseifen Fettsäuren von der Neutralisationszahl 257,9. Aus dieser wurde unter der Annahme des Vorliegens einbasischer Säuren das mittlere Molekulargewicht 217,6 berechnet. In Eisessig

<sup>21)</sup> Geschichte und Stand der Fabrikation von Porzellan u. Glas. Erdm. Journ. 17, 353.

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 38, 148 [1925].

<sup>2)</sup> Farbentz. 30, 1263 [1925].

<sup>3)</sup> Chem. Umschau 31, 81 [1924].