

### Einwirkung von Sauerstoff auf das auf der Faser befindliche küpensaure Alkali.

Man färbte in Stickstoffatmosphäre. Hierauf wurde an Stelle von Stickstoff Sauerstoff in den Kolben eingeleitet und die Küpenlösung abgesaugt. Nach kurzer Einwirkung des Sauerstoffs auf die im Kolben befindliche, mit küpensaurer Alkalilösung getränkthe Baumwolle war vollständige Überführung des küpensauren Natriums in den oxydierten Farbstoff zu erkennen.

Nach vollendeter Oxydation ließ man 200 ccm Seifenlösung (5:1000) zufüßen, mit der die Baumwolle eine halbe Stunde bei 95° im unausgesetzt strömenden Sauerstoff behandelt wurde. Das Ergebnis des Versuchs war ein starker Farbabzug in der gleichen Stärke wie bei Behandlung des küpensauren Alkalins mit alkalischer Flüssigkeit oder Wasser.

Der Versuch wurde auch mit Indanthrenblau RS und Indanthren-gelb G mit demselben Ergebnis ausgeführt.

### Vergleichende Untersuchungen über die Farbstoffmengen auf der Faser bei unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Färbungen.

Die Bestimmungen sind auf indirektem Wege erfolgt. Dazu war es nötig, die nach der Ausführung einer Färbung in der dazu gehörigen Küpe zurückbleibende Menge an Farbstoff zu bestimmen und diese von derjenigen abzuziehen, mit welcher die Färbung ausgeführt worden war.

a) Eine übliche annähernd 4%ige Färbung mit Indanthrenblau wird unter den oben ausgeführten Bedingungen im Becherglas (250 ccm) hergestellt. Hierauf wurde die Küpe von dem mit dem Glasstab festgehaltenen Garn in ein zweites größeres Becherglas (2 l) abgegossen, und der gefärbte Strang nach Oxydation an der Luft im Färbebecher so lange mit heißem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser absolut klar und farblos war. Die Waschwässer fügt man zu der abgegossenen Küpe im 2 l-Becherglas und fällt dort durch Einleiten von Kohlendioxyd die freie Kūpensäure aus. Ihr hoher Dispersitätsgrad, der das Filtrieren sehr erschwert, wird vor dem Filtrieren zweckmäßig durch Neutralisieren der alkalischen Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure und durch Zugabe von Kochsalz erniedrigt. Dann wird die freie Kūpensäure im Goochtiegel gesammelt und mit siedend heißem Wasser ausgewaschen, wobei sie sich zum Farbstoff oxydiert. Nach dem Trocknen bei 110° wird sie zur Wägung gebracht.

Der gefärbte Baumwollstrang wird eine halbe Stunde lang mit einer kochenden Seifenlösung (5:1000) behandelt. Darauf gießt man die Seifenlösung von dem Strang ab und wäscht letzteren so lange mit heißem Wasser aus, bis das Waschwasser keine Spur von Farbstoff mehr enthält. Die Waschwässer vereinigt man mit der Seifenlösung. Letztere wird schließlich angesäuert und die so entstandene Abscheidung, welche den Farbstoff neben gleichzeitig gefällten Fettsäuren enthält, in einem Goochtiegel gesammelt, von den Fettsäuren durch intensives Auswaschen mit Äther befreit, bei 110° getrocknet und zur Wägung gebracht.

Angewandter Farbstoff (bei 110° getrocknet): 0,1984 g.

Angewandte rohe Baumwolle (lufttrocken): 4,9320 g.

Es handelte sich also um eine 4,02 %ige Färbung.

Farbstoff in der Küpe: 0,0856 g

Farbstoff in der Seifenlösung: 0,0007 g

zusammen: 0,0863 g

= 43,5 % vom angewandten Farbstoff.

Auf die Faser sind demnach gegangen: 0,1121 g Farbstoff = 56,5 % vom angewandten Farbstoff.

Die Färbung ist nach den gefundenen Werten: 2,27 % ig.

b) Genau wie in a) geschildert wird eine 4 %ige Färbung mit Indanthren-blau ausgeführt. Nun wird das Becherglas mit Küpe und Garn in einen mit Kohlendioxyd gefüllten Steinzeugtrog<sup>16)</sup> eingestellt und durch Einleiten von Kohlendioxyd in die Küpe die freie Kūpensäure ausgefällt, die sich auf dem Strang niederschlägt. Dann gießt man die freie Kūpensäure enthaltende Flüssigkeit vom Garn ab und wäscht das letztere mit heißem Wasser gründlich aus. Filtrieren der Kūpensäure, Trocknen, Wägen und Gewinnung der beim Seifen abgezogenen geringen Farbstoffmenge geschieht ganz in der unter a) beschriebenen Weise.

Angewandter Farbstoff (bei 110° getrocknet): 0,2038 g  
Angewandte Baumwolle (lufttrocken): 4,9330 g

Es handelte sich also um eine 4,13 %ige Färbung.

|                                |          |
|--------------------------------|----------|
| Farbstoff in der Küpe:         | 0,0636 g |
| Farbstoff in der Seifenlösung: | 0,0003 g |
| zusammen: 0,0639 g             |          |

= 31,35 % vom angewandten Farbstoff.

Demnach sind auf die Faser gegangen: 0,1399 g  
= 68,65 % vom angewandten Farbstoff.

Die Färbung ist nach den gefundenen Werten: 2,84 % ig.

Die Bestimmungen a) und b) sind ferner unter Anwendung von 4 % Farbstoff (Indanthrenblau) auf gebleichtem Baumwollgarn ausgeführt worden und schließlich sind auch 2- und 8 %ige Färbungen auf rohem Baumwollgarn in derselben Weise quantitativ ausgewertet worden. Die Ergebnisse der acht Versuche sind enthalten in der Tabelle 1, in der man sie auf genau 2-8 %ige Färbungen umrechnete.  
[A. 120.]

## Antike Gläser, ihre Zusammensetzung und Färbung.

Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN.

Nach Analysen von Fr. GERTRUD KOTYGA.

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

(Eingeg. 19./5. 1925.)

(Schluß von Seite 780.)

### Die Zusammensetzung der antiken Gläser.

Um genau festzustellen, wie die Entwicklung der Glastechnik in bezug auf die Qualität der erzeugten Gläser von den ältesten Zeiten an vor sich gegangen ist, habe ich zunächst das ganze Analysenmaterial über antike Gläser gesammelt. Es ist aber nicht allzuviel, was da bekannt ist; im ganzen sind 4 Analysen ägyptischer Gläser und 29 Analysen römischer Gläser in der Literatur zu finden. Es sind Analysen gelegentlich gefundener oder in Museen aufbewahrter Stücke, meistens ohne Feststellung der Zeit, aus der sie stammen. Ich bin deshalb anders vorgegangen, und es ist mir gelungen, dank der freundlichen Unterstützung verschiedener Museumsleitungen, 38 Gläser zusammenzubringen, die ziemlich genau datiert sind und die sich auf einen Zeitraum von 1400 v. Chr. bis etwa 600 n. Chr., also über 2000 Jahre verteilen.

Meiner Mitarbeiterin, Fr. Gertrud Kotyga möchte ich auch an dieser Stelle nochmals meinen besten

<sup>16)</sup> Höhe 50 cm, lichte Weite 35 cm.

Dank aussprechen für die geduldige und außerordentlich exakte Arbeit bei der Durchführung dieser Untersuchungen. Ihrer analytischen Geschicklichkeit verdanken wir nach kurzer Zeit schon die Feststellung, daß die geringen Fehlbeträge an 100% nicht auf Analysenfehler zurückzuführen waren, sondern daß, was bei den bisherigen Analysen fast immer übersehen worden ist, alle antiken Gläser kleine, teilweise auch ziemlich erhebliche Beträge (vgl. z. B. Nr. 8) an Sulfat aufweisen, die in modernen Gläsern fehlen.

Die nachstehende Tabelle I gibt die Untersuchungsresultate der verschiedenen ägyptischen, alexandrinischen, römischen und rheinischen Gläser. Ein Anhang zu dieser Tabelle bringt die näheren Erläuterungen zu den einzelnen Gläsern.

Dann folgt die Tabelle II mit den in der Literatur bekannten Analysen undatiertener Gläser mit den entsprechenden Erläuterungen.

### I. Ägyptische Gläser von Tell el Amarna um 1400 v. Chr.

|                                | A) Undurchsichtige gefärbte Gläser. |                       |                       |                     |                      |
|--------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|----------------------|
|                                | 1.<br>Dunkelblau<br>%               | 2.<br>Dunkelblau<br>% | 3.<br>Dunkelgelb<br>% | 4.<br>Hellgelb<br>% | 5.<br>Blattgrün<br>% |
| SiO <sub>2</sub>               | 61,70                               | 59,55                 | 50,90                 | 62,71               | 62,44                |
| CaO                            | 10,05                               | 10,60                 | 10,27                 | 9,16                | 9,23                 |
| MgO                            | 5,14                                | 4,43                  | 4,47                  | 4,52                | 3,05                 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,45                                | 3,00                  | 2,94                  | 1,47                | 1,00                 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,72                                | 0,44                  | 1,08                  | 0,96                | 0,84                 |
| MnO                            | 0,47                                | —                     | —                     | —                   | —                    |
| K <sub>2</sub> O               | 1,58                                | 7,36                  | —                     | —                   | 2,76                 |
| Na <sub>2</sub> O              | 17,63                               | 14,86                 | 18,97                 | 20,26               | 18,08                |
| CuO                            | 0,32                                | 0,45                  | —                     | —                   | 2,00                 |
| Cu <sub>2</sub> O              | —                                   | —                     | —                     | —                   | 0,47                 |
| PbO                            | —                                   | —                     | —                     | —                   | —                    |
| SO <sub>3</sub>                | —                                   | —                     | 2,37                  | 0,92                | 0,72                 |

|                                | 6.<br>Schwarz<br>% | 7.<br>Hellviolett<br>% | 8.<br>Hämatinonrot<br>% | 9.<br>Türkisblau<br>% |
|--------------------------------|--------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------|
|                                | %                  | %                      | %                       | %                     |
| SiO <sub>2</sub>               | 64,06              | 62,27                  | 51,35                   | 62,58                 |
| CaO                            | 7,00               | 10,13                  | 8,40                    | 9,33                  |
| MgO                            | 3,82               | 4,17                   | 2,54                    | 4,37                  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,34               | 0,75                   | 0,90                    | 0,82                  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,50               | 0,57                   | 0,75                    | 0,58                  |
| MnO                            | 0,32               | 0,89                   | —                       | —                     |
| K <sub>2</sub> O               | 2,76               | 19,94                  | 1,86                    | 2,75                  |
| Na <sub>2</sub> O              | 19,29              | —                      | 17,22                   | 18,19                 |
| CuO                            | 0,20               | —                      | —                       | 0,52                  |
| Cu <sub>2</sub> O              | —                  | —                      | 12,02                   | —                     |
| PbO                            | —                  | —                      | —                       | —                     |
| SO <sub>3</sub>                | 0,78               | 1,21                   | 5,46                    | 0,45                  |
|                                |                    |                        |                         | 0,47 SnO <sub>2</sub> |

|                                | B) Durchsichtige Gläser. |                     |                       |
|--------------------------------|--------------------------|---------------------|-----------------------|
|                                | 10.<br>Farblos<br>%      | 11.<br>Farblos<br>% | 12.<br>Honiggelb<br>% |
| SiO <sub>2</sub>               | 63,86                    | 63,22               | 65,93                 |
| CaO                            | 7,86                     | 9,13                | 9,06                  |
| MgO                            | 4,18                     | 5,20                | 3,72                  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,65                     | 1,04                | 1,33                  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,67                     | 0,54                | 0,80                  |
| MnO                            | Spur                     | —                   | —                     |
| K <sub>2</sub> O               | 0,80                     | 0,41                | 0,64                  |
| Na <sub>2</sub> O              | 22,66                    | 20,63               | 17,97                 |
| SO <sub>3</sub>                | —                        | —                   | 0,75                  |

### Ägyptische Gläser von der Insel Elephantine.

#### 2. und 1. Jahrhundert v. Chr.

|                                | A. Undurchsichtige, gefärbte und getrübte Gläser. |                        |                     |                     |                       |
|--------------------------------|---|------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|
|                                | 13.<br>Türkisblau<br>%                            | 14.<br>Schiffgrün<br>% | 15.<br>Schwarz<br>% | 16.<br>Schwarz<br>% | 17.<br>Milchglas<br>% |
| SiO <sub>2</sub>               | 68,12   | 60,83                  | 64,68               | 60,26               | 67,30                 |
| CaO                            | 4,20  | 1,51                   | 7,07                | 6,45                | 6,81                  |
| MgO                            | 1,28  | 1,53                   | 2,07                | 1,23                | 1,88                  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,94  | 2,22                   | 2,83                | 2,55                | 2,59                  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,67  | 0,57                   | 0,81                | 9,98                | 0,51                  |
| MnO                            | —   | —                      | 0,51                | 0,25                | —                     |
| K <sub>2</sub> O               | 1,91  | —                      | —                   | 0,51                | —                     |
| Na <sub>2</sub> O              | 18,90   | 28,98                  | 20,38               | 18,80               | 20,43                 |
| CuO                            | 2,73  | 3,01                   | 0,16                | —                   | —                     |
| Cu <sub>2</sub> O              | —   | —                      | —                   | —                   | —                     |
| PbO                            | —   | 0,93                   | 1,27                | —                   | —                     |
|                                |   |                        |                     |                     | 0,54 SnO <sub>2</sub> |

|                                | A. Undurchsichtige, gefärbte und getrübte Gläser |                          |                          | B. Durchsichtige Gläser |                     |
|--------------------------------|--|--------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------|
|                                | 18.<br>Hämatinonrot<br>%                         | 19.<br>Hämatinonrot<br>% | 20.<br>Hämatinonrot<br>% | 21.<br>Dunkelblau<br>%  | 22.<br>Farblos<br>% |
| SiO <sub>2</sub>               | 58,45  | 59,10                    | 55,63                    | 66,26                   | 65,95               |
| CaO                            | 10,69  | 9,80                     | 8,39                     | 7,09                    | 6,89                |
| MgO                            | 3,42   | 3,10                     | 2,69                     | 1,48                    | 1,37                |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,00   | 3,55                     | 3,50                     | 3,26                    | 2,49                |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,86   | 1,57                     | 1,30                     | 0,78                    | 0,28                |
| MnO                            | 0,53   | 0,74                     | 0,31                     | 0,61                    | 0,97                |
| K <sub>2</sub> O               | 7,55   | 6,44                     | 2,82                     | 0,37                    | 0,96                |
| Na <sub>2</sub> O              | 9,02   | 10,29                    | 12,21                    | 19,33                   | 20,30               |
| CuO                            | —  | —                        | —                        | 0,95                    | —                   |
| Cu <sub>2</sub> O              | 2,09   | 2,52                     | 4,40                     | —                       | —                   |
| PbO                            | 1,28   | 3,02                     | 6,28                     | —                       | —                   |
| SO <sub>3</sub>                | 1,37   | 0,45                     | 1,80                     | —                       | 1,08                |

### Alexandrinische Gläser. Ägyptische Spätzeit.

#### Fast durchsichtig.

|                                | 23.<br>Tief dunkelblau<br>% | 24.<br>Tief dunkelblau<br>% |                   |       |
|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------|-------|
|                                | %                           | %                           |                   |       |
| SiO <sub>2</sub>               | 68,45                       | 67,47                       | MnO               | 0,75  |
| CaO                            | 9,92                        | 10,30                       | K <sub>2</sub> O  | 0,21  |
| MgO                            | 1,18                        | 0,76                        | Na <sub>2</sub> O | 14,79 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,85                        | 4,98                        | CuO               | —     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,89                        | 0,14                        |                   | 0,31  |

### Römische Gläser aus der Mainzer Gegend. 1. bis 4. Jahrhundert n. Chr.

|                                | Durchsichtige Gläser.<br>1. Jahrhundert. |                       |                               |                               |                                 |
|--------------------------------|--|-----------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
|                                | 25.<br>Aqua-<br>marinblau<br>%           | 26.<br>Gelbbraun<br>% | 27.<br>Grünlich-<br>blau<br>% | 28.<br>Grünlich-<br>gelb<br>% | 29.<br>Schwach<br>grünlich<br>% |
| SiO <sub>2</sub>               | 69,22                                    | 69,58                 | 68,69                         | 70,97                         | 70,23                           |
| CaO                            | 7,51                                     | 6,88                  | 7,01                          | 7,31                          | 7,99                            |
| MgO                            | 1,22                                     | 0,79                  | 0,29                          | 0,08                          | 0,70                            |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7,12                                     | 2,89                  | 2,75                          | 3,16                          | 2,70                            |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,49                                     | 0,43                  | 0,61                          | 0,50                          | 0,39                            |
| MnO                            | 0,46                                     | —                     | 0,12                          | —                             | 0,38                            |
| K <sub>2</sub> O               | 2,16                                     | 0,79                  | 1,83                          | 1,25                          | 0,15                            |
| Na <sub>2</sub> O              | 11,99                                    | 19,39                 | 17,73                         | 17,35                         | 17,24                           |
| CuO                            | —  | —                     | 0,91                          | —                             | —                               |

|                                | 2. Jahrhundert              |                    | Zeit unbestimmt | 3.—4. Jahrhundert      |  |
|--------------------------------|-----------------------------|--------------------|-----------------|------------------------|--|
|                                | 30. Schwach aquamarinblau % | 31. Fast farblos % | 32. Bläulich %  | 33. Schwach grünlich % |  |
| SiO <sub>2</sub>               | 67,72                       | 67,74              | 65,54           | 66,46                  |  |
| CaO                            | 7,56                        | 6,15               | 8,19            | 7,09                   |  |
| MgO                            | 0,19                        | 0,51               | 0,29            | 0,27                   |  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,06                        | 3,84               | 3,28            | 3,45                   |  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,33                        | 0,64               | 0,49            | 0,56                   |  |
| MnO                            | 0,51                        | Spur               | 0,18            | 0,39                   |  |
| K <sub>2</sub> O               | 0,88                        | 2,19               | 1,79            | 0,81                   |  |
| Na <sub>2</sub> O              | 20,00                       | 19,51              | 19,78           | 21,11                  |  |

Kölner Gläser.  
1. bis 5. Jahrhundert.

| 1. Jahrh.                      | Durchsichtige Gläser |               |                  |                     |                     |
|--------------------------------|----------------------|---------------|------------------|---------------------|---------------------|
|                                | 2. Jahrhundert       |               | 4. Jahrh.        | 5. Jahrh.           |                     |
|                                | 34. Bläulich %       | 35. Farblos % | 36. Dunkelblau % | 37. Grünlich-gelb % | 38. Grünlich-gelb % |
| SiO <sub>2</sub>               | 68,94                | 68,92         | 65,94            | 68,10               | 66,35               |
| CaO                            | 6,69                 | 5,79          | 7,73             | 6,87                | 6,52                |
| MgO                            | 1,18                 | 0,43          | 0,65             | 0,84                | 1,25                |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,90                 | 2,49          | 3,99             | 2,31                | 2,80                |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,66                 | 0,31          | 0,80             | 0,63                | 0,45                |
| MnO                            | Spur                 | —             | —                | 1,52                | 1,03                |
| K <sub>2</sub> O               | 0,15                 | 0,77          | 0,45             | 0,95                | 0,65                |
| Na <sub>2</sub> O              | 18,80                | 20,67         | 20,60            | 18,61               | 21,47               |
| CuO                            | —                    | —             | 0,41             | —                   | —                   |
| SO <sub>3</sub>                | —                    | —             | —                | 0,60                | —                   |

Nähere Angaben über die Gläser der Tabelle I.

Nr. 1—12: Ägyptische Gläser aus den Ausgrabungen von Tell el Amarna. Zeit: 1400 v. Chr. Die Proben sind mir von den Staatlichen Museen, Ägyptische Abteilung, Berlin, freundlichst überlassen worden. Nr. 1 und 2 dunkelblaue Halsstücke von Gefäßen mit aufgelegten zarten gelben und graublauen Streifen. Nr. 3 und 4 zitronengelbe Stäbchen. Nr. 5 hellgrünes Stäbchen. Nr. 6 schwarze glänzende, geflossene Masse, an den Ecken schwach violett durchscheinend. Nr. 7 gewalztes Blättchen, rosa, amethystfarbig. Nr. 8 opakrotes, rechteckiges Blättchen (Hämatinonglas) von 2 mm Stärke, oben poliert. Nr. 9 Türkisblaue Perlen, gespalten. Nr. 10 Stab, 4,5 cm Durchmesser, farblos, durchsichtig, mit feinen Luftblasen durchsetzt, Stich ins Bläuliche. Nr. 11 Henkelstück, 2 cm lang, 5 cm Durchmesser, farblos mit feinen Luftblasen. Nr. 12 honiggelbe Flaschenbruchstücke, durchsichtig.

Nr. 13—22: Ägyptische Gläser aus den Ausgrabungen auf der Insel Elephantine. Zeit: Die letzten beiden Jahrhunderte v. Chr. Freundlichst überlassen von der Ägyptischen Abteilung der Staatlichen Museen in Berlin. Nr. 13 Türkisblaue Glasmasse. Nr. 14 schmutzig-grüne Stäbchen. Nr. 15 schwarze geflossene Massen, in Splittern violett durchscheinend. Nr. 16 schwarzer Henkel, Splitter tief dunkelgrün. Nr. 17 Milchglas. Nr. 18—20 rotes Hämatinonglas, opak. Nr. 18, 19 geflossene Klumpen. Nr. 20 geschliffenes plattes Stäbchen. Nr. 21 blaues durchsichtiges Überfangglas auf Milchglas. Nr. 22 farbloses durchsichtiges Bruchstück, außen stark angefressen.

Nr. 23 und 24: Alexandrinische Gläser. Ägyptische Spätzeit. Freundlichst überlassen von dem Pelizeumuseum in Hildesheim. Zwei tief dunkelblaue Stücke, durchscheinend, in der Farbe etwas schlierig. Nr. 23 Bruchstück eines großen Glasklumpens. Nr. 24 Bruchstück eines Gefäßes. Beide auf den alten Oberflächen mit wundervollen dicken Schichten eines irisierenden Metallusters bedeckt.

Nr. 25—33: Römische Gläser aus der Mainzer Gegend. 1.—4. Jahrhundert n. Chr. Freundlichst überlassen vom Römisch-Germanischen Zentralmuseum Mainz. Lauter durchsichtige Flaschengläser. Nr. 25—29, 1. Jahrhundert. Reste aus römischen Abfallgruben bei Weisenau. Nr. 25 Aquamarinblaues Schalenstück. Nr. 26 Gelbbraunes Flaschenglas, mit

weißen Schichten bedeckt. Nr. 27—29, Flaschengläser mit gelbgrünem Strich. Nr. 30—31, 2. Jahrhundert. Nr. 30 Aschenurne, aquamarinblau. Nr. 31 Scherbe eines weißen durchsichtigen Glases mit viel Luftblasen. Nr. 32 stark angefressenes Glas aus dem Lager am Linsenberg. Nr. 33 Kugelglas aus Grab 6, Mombacher Straße (Münze des Valens) 3.—4. Jahrhundert. Schwach grünlich, schlierig.

Nr. 34—38: Kölner Gläser. 1.—5. Jahrhundert. Durchsichtige Flaschengläser. Freundlichst überlassen vom Wallraf-Richartz-Museum der Stadt Köln. Aus Gräbern in Köln, denen Münzen beigegeben waren. Nr. 34, 1. Jahrhundert (Münze des Tiberius). Bläuliches Flaschenhälschen. Nr. 35. und 36, 2. Jahrhundert (Münze der Crispina-Augusta). Nr. 35 farbloses Gefäßbruchstück mit Fadenverzierung. Nr. 36 durchsichtiges dunkelblaues Bruchstück. Nr. 37, 4. Jahrhundert (Münze des Constanz) Flaschenhals, hellgrün. Nr. 38, Ende 4. oder Anfang 5. Jahrhunderts. Flaschenbruchstück, schlechtes gelbgrünes Glas.

Ägyptische, römische, rheinische und byzantinische Gläser.

Unbestimmte Datierung. Nach Angaben verschiedener Autoren.

| Ägyptische Gläser.             |               |                |                 |                 |
|--------------------------------|---------------|----------------|-----------------|-----------------|
|                                | 39. Farblos % | 40. Graugrün % | 41. Bräunlich % | 42. Lichtgrün % |
| SiO <sub>2</sub>               | 72,30         | 70,58          | 65,90           | 71,15           |
| CaO                            | 5,17          | 6,54           | 8,42            | 8,56            |
| MgO                            | —             | —              | —               | Spur            |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,19          | 1,19           | 1,44            | 0,84            |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,51          | 0,99           | 0,97            | 0,25            |
| MnO                            | —             | Spur           | 0,94            | 0,44            |
| K <sub>2</sub> O               | —             | —              | —               | —               |
| Na <sub>2</sub> O              | 20,83         | 20,70          | 22,33           | 18,76           |

| 43. Flaschengrün %             | Römische Gläser.   |                    |                 |                |       |
|--------------------------------|--------------------|--------------------|-----------------|----------------|-------|
|                                | 44. Gelblichgrün % | 45. Bläulichgrün % | 46. Bräunlich % | 47. Grünlich % |       |
|                                | %                  | %                  | %               | %              | %     |
| SiO <sub>2</sub>               | 67,10              | 69,25              | 72,11           | 69,55          | 69,43 |
| CaO                            | 8,05               | 8,81               | 7,52            | 8,43           | 7,24  |
| MgO                            | 1,16               | 1,22               | —               | —              | —     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,29               | 3,22               | 2,95            | 2,21           | 3,55  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,73               | 0,84               | 1,02            | 1,48           | 1,15  |
| MnO                            | Spur               | 0,70               | 0,56            | 2,32           | 0,39  |
| K <sub>2</sub> O               | —                  | —                  | —               | —              | —     |
| Na <sub>2</sub> O              | 18,67              | 15,96              | 15,46           | 16,01          | 17,31 |
| CuO                            | —                  | —                  | —               | —              | Spur  |

| 48. Gelbgrün %                 | 49. Bräunlichgrün %         |                             |                             |       |       |
|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------|-------|
|                                | 50. Farbe nicht angegeben % | 51. Farbe nicht angegeben % | 52. Farbe nicht angegeben % |       |       |
|                                | %                           | %                           | %                           | %     | %     |
| SiO <sub>2</sub>               | 72,32                       | 70,56                       | 70,58                       | 71,45 | 64,25 |
| CaO                            | 9,21                        | 8,22                        | 8,00                        | 8,14  | 7,54  |
| MgO                            | 0,21                        | 0,31                        | Spur                        | Spur  | 1,44  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,71                        | 1,47                        | 1,80                        | 2,25  | 3,52  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,22                        | 0,86                        | 0,53                        | 1,02  | —     |
| MnO                            | 0,47                        | 1,05                        | 0,48                        | 0,17  | —     |
| K <sub>2</sub> O               | —                           | —                           | —                           | —     | —     |
| Na <sub>2</sub> O              | 15,27                       | 17,39                       | 18,86                       | 16,62 | 23,22 |

| 53. Farbe nicht angegeben %    | 54. Hämatinonrot %    |            |                    |       |       |
|--------------------------------|-----------------------|------------|--------------------|-------|-------|
|                                | 55. Tief dunkelgrün % | 56. Grün % | 57. Schwach grün % |       |       |
|                                | %                     | %          | %                  | %     | %     |
| SiO <sub>2</sub>               | 59,2                  | 49,90      | 66,54              | 69,44 | 68,54 |
| CaO                            | 7,0                   | 7,20       | 6,07               | 6,53  | 6,45  |
| MgO                            | 1,0                   | 0,87       | 0,38               | 0,63  | 0,65  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,6                   | 1,20       | 1,95               | 3,79  | 1,85  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,5                   | 2,10       | 1,74               | 0,82  | 0,48  |
| MnO                            | Spur                  | —          | —                  | —     | —     |
| K <sub>2</sub> O               | 3,0                   | —          | —                  | —     | —     |
| Na <sub>2</sub> O              | 21,7                  | 11,54      | 23,73              | 18,71 | 21,61 |
| Cu <sub>2</sub> O              | —                     | 11,03      | —                  | —     | —     |
| PbO                            | —                     | 15,51      | —                  | —     | —     |
| SO <sub>3</sub>                | —                     | (0,65)     | —                  | —     | —     |

|                                | 58.<br>Fast farb-<br>los | 59.<br>Schwach<br>hellgrün | 60.<br>Hellgrün | 61.<br>Hellblau | 62.<br>Milchglas |
|--------------------------------|--------------------------|----------------------------|-----------------|-----------------|------------------|
|                                | %                        | %                          | %               | %               | %                |
| SiO <sub>2</sub>               | 67,00                    | 67,78                      | 67,55           | 68,44           | 71,49            |
| CaO                            | 6,75                     | 6,74                       | 6,74            | 6,01            | 7,63             |
| MgO                            | 0,54                     | 0,64                       | 0,54            | 2,02            | Spur             |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4,21                     | 2,12                       | 4,08            | 1,96            | 2,40             |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,49                     | 0,48                       | 0,59            | 0,96            | 1,04             |
| MnO                            | 0,36                     | —                          | —               | Spur            | 0,24             |
| K <sub>2</sub> O               | —                        | —                          | —               | 2,14            | 1,33             |
| Na <sub>2</sub> O              | 20,67                    | 21,72                      | 20,67           | 16,85           | 14,05            |
| CuO                            | —                        | —                          | —               | 1,50            | —                |
| PbO                            | —                        | —                          | —               | 0,39            | 0,08             |
| Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | —                        | —                          | —               | —               | 1,74             |

|                                | Rheinische Gläser               |                           |                   |                 | Byzan-<br>tinische<br>Gläser. |
|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------|-------------------|-----------------|-------------------------------|
|                                | 63.<br>Farbe nicht<br>angegeben | 64.<br>Leicht<br>grünlich | 65.<br>Stark grün | 66.<br>Blaugrün | 67.<br>Blau                   |
|                                | %                               | %                         | %                 | %               | %                             |
| SiO <sub>2</sub>               | 70,66                           | 68,10                     | 67,96             | 70,32           | 67,12                         |
| CaO                            | 8,38                            | 6,51                      | 5,12              | 3,04            | 8,37                          |
| MgO                            | —                               | 0,49                      | Spur              | 0,29            | 0,97                          |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,25                            | 1,30                      | 1,86              | 1,61            | 2,66                          |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,24                            | 1,09                      | 0,68              | 1,92            | 1,39                          |
| MnO                            | —                               | 1,98                      | 1,67              | 0,87            | 0,37                          |
| K <sub>2</sub> O               | —                               | —                         | —                 | —               | 1,26                          |
| Na <sub>2</sub> O              | 17,47                           | 20,53                     | 22,39             | 21,95           | 17,59                         |
| PbO                            | —                               | —                         | —                 | —               | 0,27                          |
| SO <sub>3</sub>                | —                               | —                         | 0,32              | —               | —                             |

|                                | Byzantinische Gläser |                 | Jüdisches Glas            | 10. Jahrh.                |
|--------------------------------|----------------------|-----------------|---------------------------|---------------------------|
|                                | 68.<br>Opak-rot      | 69.<br>Weingelb | 70.<br>Nicht<br>angegeben | 71.<br>Tief<br>dunkelblau |
|                                | %                    | %               | %                         | %                         |
| SiO <sub>2</sub>               | 70,71                | 65,32           | 69,30                     | 64,47                     |
| CaO                            | 7,26                 | 8,18            | 8,50                      | 5,16                      |
| MgO                            | 1,05                 | 1,44            | 0,55                      | 1,23                      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,42                 | 2,58            | 3,30                      | 2,06                      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,26                 | 1,13            | 2,00                      | 0,72                      |
| MnO                            | 0,55                 | 0,79            | —                         | 0,75                      |
| K <sub>2</sub> O               | 0,70                 | 0,71            | 1,49                      | 6,15                      |
| Na <sub>2</sub> O              | 11,55                | 18,96           | 13,79                     | 12,66                     |
| CuO                            | 1,26                 | —               | —                         | 1,65                      |
| PbO                            | 0,24                 | 0,39            | Spur                      | 4,94                      |
| Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | —                    | —               | 0,29                      | Spur                      |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | —                    | —               | 0,80                      | —                         |

#### Angaben über die Gläser der Tabelle II.

Nr. 39—42: Ägyptische Gläser. Aus der Eremitage Petersburg. Nr. 39 Farbloser Glasstaub. Nr. 40 Graugrüne Spielmarke. Nr. 41 Bläuliches Stabfragment. Nr. 42 Lichtgrüne Spielmarke (Benrath, Glasfabrikation 1875, S. 4.)

Nr. 43—62: Römische Gläser. Nr. 43—46 Funde in Kertsch (Krim), dem alten Pantikapäum. Eremitage Petersburg. Nr. 43 Flaschenhals grün. Nr. 44 Gelbgrüner Flaschenhals. Nr. 45 Bläulich grüner blasiger Henkel. Nr. 46 Bräunliche Scherbe einer Tränenflasche (Benrath, Wagners Jahresber. 1869, 340). Nr. 47 Glas aus Pompeji (Claudet, Compt. rend. 54, 980). Nr. 48 und 49 aus Castravetera. Nr. 48 Scheibenfragment. Nr. 49 Bräunlich grüne Tränenflasche (Tscheuscher, Handb. d. Glasfabr. 1885, 18). Nr. 50 und 51 Aus einem Grabe bei Pozzuoli Aschenurne und Tränenflasche (Benrath, Glasfabrikation 1875, 4). Nr. 52 Römisches Grab (Siegwart, Dingl. Polytechn. Journ. 1872, 205, 39). Nr. 53 beim Grabmal der Cecilia Metella (Geuther, Muspratt, Handb. d. techn. Chem. III, 1389). Nr. 54 Hämatinonglas aus Pompeji (Pettendorfer, Bayer. Akad. d. W. 1857, 124). Nr. 55—60 Ausgrabungen auf der Saalburg, farblose bis dunkelgrüne Flaschengläser (Henrich und Roters, Angew. Chem. 1907, 1321). Nr. 61 und 62 Hellblaue Spielmarke und Milchglas aus römischem Lager bei

Mainz. Das Milchglas enthält kein Trübungsmittel, sondern ist ein unvollständig durchgeschmolzenes Glas (Ruthenberg-Benrath, Sprechsaal 1884, 106, 134).

Nr. 63 bis 66: Rheinische Gläser. Nr. 63 Flasche aus Trier. Nr. 64 Lichtgrüne Ampulla aus Steinsberg bei Trier. Nr. 65 Grüne Ampulla von der Heidenmauer bei Kreuznach. Nr. 66 Aschenurne aus Wolfsheim, Hessen. (Benrath, Glasfabr. 1875, 4).

Nr. 67 bis 69: Byzantinische Gläser. Mosaikwürfel aus der Sophienkirche in Konstantinopel (erbaut 558—563). Nr. 67 Durchsichtiger blauer Würfel von 8 mm Seitenlänge. Nr. 68 Opakrotes unvollkommen geschmolzenes Glas. Nr. 69 Blaß weingelber durchsichtiger Würfel, feinblasig (Jakob Benrath, Sprechsaal 1884, 638).

Nr. 70, Jüdisches Glas, gefunden bei Ausgrabungen am Tempel in Jerusalem (Campbell, Chem. News. 1871, 283). Nr. 71 Tief dunkelblaue Perle aus dem 10. Jahrhundert, gefunden in Livland (Paulsen-Benrath, Sprechsaal 1884, 106, 134).

Außer den von uns untersuchten ägyptischen, alexandrinischen, römischen und rheinischen Gläsern sind auch noch einige Analysen aus dem 6. Jahrhundert (Nr. 67—69) bekannt, welche in unsere Reihe sehr gut noch hineinpassen. Es sind byzantinische Glasmosaikwürfel der 558 bis 563 erbauten Hagia-Sophia, die also auch sicher datiert sind.

Nach dieser Zeit beginnt eine äußerst dunkle Periode in Mitteleuropa. Gläser aus merowingischer und fränkischer Zeit sind äußerst spärlich; was sich in merowingischen und fränkischen Gräbern findet, sind wohl alles Gläser römischen oder rheinischen Ursprungs. Außerdem ist öfter bezeugt, daß in fränkischer Zeit massenhaft alte (rheinische und römische) Gläser eingeschmolzen wurden. Die heimische Glasindustrie in den Jahrhunderten nach der Völkerwanderung scheint auf äußerst niederer Stufe gestanden zu haben. Mir ist es nicht gelungen, sichergestellte merowingische oder fränkische Gläser in die Hand zu bekommen.

Überblickt man nun die Analysen der Tabelle I, so zeigt sich, daß die Zusammensetzung der Gläser der einzelnen Erzeugungsgebiete doch ziemlich große Schwankungen aufweist. Die Grenzzusammensetzungen sind nachstehend zusammengestellt:

| Gläser aus           | SiO <sub>2</sub><br>% | CaO<br>%  | Ges. Alkali<br>%           |
|----------------------|-----------------------|-----------|----------------------------|
| Tell el Amarna . . . | 59,55—65,93           | 7,0—10,60 | 18,72—22,66                |
| Elephantine . . .    | 60,26—68,12           | 4,2—7,09  | 19,30—21,26 <sup>22)</sup> |
| Alexandrien . . .    | 67,47—68,45           | 9,9—10,3  | 15,00—15,49                |
| Rom . . . . .        | 65,50—70,97           | 6,2—7,99  | 14,05—21,92                |
| Köln . . . . .       | 65,94—68,94           | 5,8—7,7   | 18,95—22,12                |

In dieser Tabelle sind alle roten opaken Hämatinongläser herausgelassen, die eine Gruppe für sich bilden und in ihrer Zusammensetzung auffällig von den anderen Gläsern abweichen.

Als Durchschnittszusammensetzung ergibt sich für die einzelnen Gruppen:

|                      | Stück | SiO <sub>2</sub><br>% | CaO<br>% | MgO<br>% | Ges. Alkali<br>% |
|----------------------|-------|-----------------------|----------|----------|------------------|
| Tell el Amarna . . . | 11    | 62,56                 | 9,26     | 4,28     | 20,48            |
| Elephantine . . .    | 6     | 65,43                 | 6,42     | 1,55     | 20,25            |
| Alexandrien . . .    | 2     | 67,96                 | 10,11    | 0,97     | 15,25            |
| Rom . . . . .        | 9     | 68,48                 | 7,30     | 0,48     | 19,55            |
| Köln . . . . .       | 5     | 67,65                 | 6,60     | 0,87     | 20,62            |
| Byzanz . . . . .     | 2     | 66,22                 | 8,28     | 1,22     | 19,27            |

Gegenüber der Zusammensetzung guter moderner Gläser fällt bei der Zusammenstellung auf, daß der Kiesel-

<sup>22)</sup> Ausgenommen Nr. 14.

säuregehalt durchweg niedriger, der Alkaligehalt dagegen (mit Ausnahme der beiden alexandrinischen Gläser) unverhältnismäßig hoch ist.

Wenn man die Güte dieser Gläser beurteilen will, so muß man sich erinnern, daß die Güte und Haltbarkeit der Gläser in der Hauptsache gleichbedeutend ist mit Angreifbarkeit durch Wasser.

Die Beurteilung der Güte mit Bezug auf eine bestimmte Konstitutionsformel hat bis jetzt zu keinem rechten Ergebnis geführt, da Gläser erstarrte Lösungen verschiedener Stoffe ineinander sind und demnach nie einer chemischen Formel genau entsprechen können.

Zuerst hat Weber eine Normalformel für die Gläser aufzustellen versucht und für das Natronkalkglas das Molverhältnis

$$1 \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ CaO} : 6 \text{ SiO}_2$$

angegeben ( $= 13,0\% \text{ Na}_2\text{O} : 11,6\% \text{ CaO} : 75,4\% \text{ SiO}_2$ ). Man hat aber bald gefunden, daß diese Normalformel für die Güte der Gläser nicht allein bestimmt ist, denn die Qualität des Glases kann auch eine gute bleiben, wenn man einen höheren Alkaligehalt wählt und gleichzeitig die Kieselsäuremenge vermehrt, oder umgekehrt, wenn man mit dem Alkaligehalt unter die Formel heruntergeht, aber gleichzeitig den Kalkgehalt erhöht. Außerdem wirken nach Eggars und Schaller Tonerde und Magnesiumoxyd sehr günstig auf die Haltbarkeit der Gläser. Scheuschner hat daher die Glasformel den wirklichen Verhältnissen besser anzupassen versucht durch nachstehende Formel:

$$x \text{ R}_2\text{O} \text{ (Natron)} + y \text{ RO} \text{ (Kalk)} + 3 \left( \frac{x^2}{y} + y \right) \text{ SiO}_2$$

die durch Keppler für Kalikalkgläser in

$$x \text{ K}_2\text{O} + y \text{ CaO} + 4 \left( \frac{x^2}{y} + y \right) \text{ SiO}_2$$

umgeformt ist, während Körner für Natron-Kali-Kalk-Kieselsäuregläser, welche wenig Kali enthalten, den Kieselsäuregehalt nach folgender Formel berechnet, wobei  $y(\text{CaO}) = 1$  gesetzt wird.

$$x = \left( 3 + \frac{x_k}{x} \right) (x^2 + 1).$$

Hierbei bezeichnet  $x$  die Summe der Alkalimoleküle,  $x_k$  die Mole Kali. Keppler<sup>23)</sup> ist der Ansicht, daß dieser Formel, auch wenn sie ganz auf empirischem Boden steht, ein praktischer Wert innewohnt, da die Molzahl an Kieselsäure bei den resistenten Gläsern recht gut mit der Formel übereinstimmt.

Weber hat folgende Molverhältnisse für die verschiedenen Haltbarkeiten angegeben:

|                  |       |                           |                           |
|------------------|-------|---------------------------|---------------------------|
| gute Gläser      | 1 CaO | 0,6–0,9 Na <sub>2</sub> O | 3,8–5,3 SiO <sub>2</sub>  |
| mittlere Gläser  | 1 CaO | 0,7–2,0 Na <sub>2</sub> O | 4,3–9,5 SiO <sub>2</sub>  |
| schlechte Gläser | 1 CaO | 1,5–4,7 Na <sub>2</sub> O | 4,3–19,8 SiO <sub>2</sub> |

In ähnlicher Weise hat auch Schott die Eigenschaften von Gläsern nach verschiedenen Molverhältnissen untersucht:

|                   | I         | II           | III   | IV    |
|-------------------|-----------|--------------|-------|-------|
| CaO               | 1         | 1            | 1     | 1     |
| Na <sub>2</sub> O | 1         | 1            | 1     | 1     |
| SiO <sub>2</sub>  | 2         | 3            | 4     | 5     |
|                   | entglasen | entglasen    |       |       |
|                   | völlig    | größtenteils | wenig | nicht |

| V                     | VI            | VII   | VIII   |
|-----------------------|---------------|---|--------|
| 2                     | 1             | 1   | 1 Mol. |
| 1                     | 2             | 2   | 2 Mol. |
| 6                     | 3             | 4   | 5 Mol. |
| schmilzt<br>zu schwer | halb entglast | entglasen nicht, gegen Wasser<br>nicht widerstandsfähig |        |

Auch hiernach ist das beste Glas das Glas IV 1:1:5 (13,3 % CaO, 14,8 % Na<sub>2</sub>O, 71,9 % SiO<sub>2</sub>).

<sup>23)</sup> Sprechsaal 1924, Nr. 48, S. 622.

Schimmer<sup>24)</sup> ist der Ansicht, daß man in der Praxis mit den Molformeln nicht viel anfangen kann. Er ist für die Angabe der Bestandteile in Prozenten. In seinem „Vierdimensional-Diagramm“ hat er die Haltbarkeitsgrenzen für praktische Zwecke wie folgt bestimmt:

|   | Resistente Gläser<br>Klasse II<br>% | Mittelmäßige Gläser <sup>25)</sup><br>Klasse III<br>% |
|---|-------------------------------------|---|
| Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O<br>CaO | bis 13<br>7,5–15                    | 13–19<br>7,5–15                                       |

Die Grenzgläser würden demnach sich zusammensetzen:

|                                      | Klasse II<br>% | Klasse III<br>% |
|--------------------------------------|----------------|-----------------|
| SiO <sub>2</sub>                     | 79,5           | 72,0            |
| Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O | 13,0           | 13,0            |
| CaO                                  | 7,5            | 15,0            |

In noch anderer Weise hat Zulkowski<sup>26)</sup> die Güte der Gläser zu errechnen versucht, indem er sich dieselben als aus einer gewissen Menge „Vollglas“ (Doppelsilikate) und aus „Halbglas“ (einfache Silikate) bestehend vorstellt. Seine Berechnungsweise scheint aber in der Praxis keinen Anklang gefunden zu haben.

Auf alle diese Verhältnisse soll hier nicht näher eingegangen werden, das wird an anderer Stelle noch geschehen. Hier sollen nur die antiken Gläser ihrer Zusammensetzung und Haltbarkeit nach mit modernen haltbaren Gläsern verglichen werden, was am zweckmäßigsten in einem Dreiecksdiagramm CaO–Na<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub> geschehen wird.

Dieser graphischen Kennzeichnung ist aber eine kurze Bemerkung vorauszuschicken. Alle technischen Natron-Kalk-Gläser enthalten nicht nur Na<sub>2</sub>O, CaO und SiO<sub>2</sub>, sondern daneben noch in wechselnden Mengen K<sub>2</sub>O, PbO, MgO, MnO, FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usw. Welchen der drei Komponenten soll man nun diese Oxyde zuzählen? Die Auffassung hierüber ist nicht einheitlich. Körner<sup>27)</sup> rechnet außer MgO auch FeO, MnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zum Kalk, ebenso Schulz<sup>28)</sup>, auch PbO würde hierzu gehören. Schimmer<sup>29)</sup> ebenso Körner<sup>30)</sup> dagegen rechnet CaO und MgO zusammen, ebenso SiO<sub>2</sub> und R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d. h. also Kieselerde und Tonerde. Auch hierauf werde ich an anderer Stelle noch zurückkommen. Für das Diagramm genügt es, mit den Hauptbestandteilen zu rechnen, da die kleinen Mengen der Nebenbestandteile das Bild nur ganz unwesentlich verändern. Im nachstehenden Diagramm (Fig. 2) sind als Alkali Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O, als Erdalkalien CaO + MgO, und als Säuren SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zusammengefaßt worden.

In dem Diagramm sind von der Kieselsäurespitze aus auf der einen Seite die Prozente Alkali, auf der anderen die Prozente Erdalkali aufgetragen. Außerdem sind die Schallerischen Haltbarkeitsgrenzen als ausgezogene Kurven eingezeichnet. Trägt man nun die von uns untersuchten antiken Gläser in der genannten Weise in das Dreiecksdiagramm ein, so beleuchtet die graphische

<sup>24)</sup> Sprechsaal 1923, Nr. 23–25, S. 239, 250, 262.

<sup>25)</sup> Einteilung der Gläser nach Mylius:

I wasserbeständige Gläser

II resistente Gläser

III härtere Apparategläser

IV weichere Apparategläser

V mangelhafte Gläser.

<sup>26)</sup> Chem. Industrie 1900, 346.

<sup>27)</sup> Sprechsaal-Kalender 1923, S. 60.

<sup>28)</sup> Das Glas 1923, S. 17.

<sup>29)</sup> Sprechsaal 1923, Nr. 23, S. 240.

<sup>30)</sup> Sprechsaal 1915, Nr. 48, Tabelle II.

Darstellung mit einem Schlage die Tatsache, daß alle antiken Gläser mit ganz wenigen Ausnahmen, glastechnisch eigentlich recht „mangelhafte“ und schlechte Gläser sind, die im Verhältnis zum Kieselsäuregehalte fast sämtlich einen zu hohen Alkaligehalt aufweisen. Das betrifft besonders die späteren römischen und rheinischen Gläser, die auch schon äußerlich durch ihre angefressene matte Oberfläche sich als wenig haltbare Gläser kennzeichnen. Auffällig ist nun eigentlich, daß die

sich nur zum Vergleich die letzten 40—50 Gläser der Zschirmerschen Tabelle und man erkennt sofort, daß auch heute noch die Thüringer Gläser, Fenstergläser usw. eine ganz ähnliche Zusammensetzung aufweisen und auch nicht besser sind, als die alten römischen und rheinischen Gläser, trotzdem die modernen Öfen leicht höhere Temperaturen zu erreichen gestatten.

Die in Tabelle I und II aufgeführten antiken Gläser sind offenbar nur die besseren Gläser, die sich bis jetzt gehalten haben: es sind zweifellos auch noch schlechtere hergestellt worden, namentlich seit Glas durch Blasen für Gebrauchs Zwecke erzeugt wurde. Unter den Gläsern aus Grabfunden in Südwest-Deutschland habe ich nämlich öfter Bruchstücke gesehen, die schon soweit aufgefressen waren, so daß die Scherben regelmäßig verlaufende durchgehende Risse und Löcher aufwiesen, bei denen also bereits die weichesten Stellen herausgelöst waren, und die bei längeren Lagern in feuchter Erde wahrscheinlich ganz zugrunde gegangen sein würden.

Wie schon vorher kurz angedeutet, weisen die antiken Gläser alle einen Gehalt an Sulfat, teilweise sogar einen recht erheblichen auf, der darauf zurückzuführen ist, daß die geringe Ofentemperatur nicht gestattete, das Sulfat zu zerlegen, und daß nach der Beseitigung der vielen Galle etwas Sulfat im Glase gelöst blieb. Besonders groß ist der Sulfatgehalt in den opaken ziegelroten Hämatinogläsern (Nr. 8, 18—20), die fast sämtlich (Nr. 18 bis 20, 68) auch noch einen Gehalt an Bleioxyd aufweisen.

Bis zur Erfindung der Glasmacherpfeife dienten die Gläser hauptsächlich zu Schmuckzwecken und sind deshalb undurchsichtig; die durchsichtigen ungefärbten Gläser treten erst nach Beginn unserer Zeitrechnung in großen Massen auf. Ich habe aber auch feststellen wollen, ob nicht unter den ältesten Gläsern auch schon durchsichtige und farblose Gläser vorkommen. Die Direktion der Preußischen Museen, ägyptische Abteilung, hat mich dabei in dankenswerter Weise unterstützt und mir einige solche Proben ausgesucht. Es finden sich danach tatsächlich schon unter den ältesten Gläsern einige durchsichtige, teils gefärbte (Nr. 12, 21), teils farblose (Nr. 10, 11, 22, 39), letztere seien allerdings wie getrübte Gläser aus, es sind aber in Wirklichkeit farblose Gläser, die durch und durch mit kleinsten Luftblasen durchsetzt sind, weil die niedere Ofentemperatur ein ordentliches Durchschmelzen offenbar nicht gestattete. Die späteren römischen und rheinischen Gläser sind nach unserem heutigen Begriffe auch nicht „weiß“, sondern ähneln mehr oder weniger unseren Flaschengläsern; etwas weniger gefärbt sind nur die Gläser Nr. 31, 35, 58, die aber bei einem Eisengehalt von 0,3—0,6% natürlich auch nicht „weiß“ sein können. Am schlechtesten in dieser Beziehung sind die Gläser aus dem 4. und 5. Jahrhundert n. Chr., wo man durch sehr hohen Manganzusatz die starke Eisenfärbung offenbar zu beseitigen versucht hat.

#### Färbung und Trübung der antiken Gläser.

Nachstehend soll nun nicht auseinandergesetzt werden, wie die einzelnen Metalloxyde unter den verschiedenen Bedingungen Glasflüsse färben, sondern es sollen nur die in den antiken Gläsern gefundenen Oxyde, die eine bestimmte Färbung hervorgebracht haben, ihrer Menge nach angegeben werden. Daraus ergibt sich, was den Alten an Färbungsmitteln zu Gebote stand.

Dabei soll gleich im voraus festgestellt werden, daß in den von uns untersuchten 38 antiken Gläsern nie mal Kobalt nachgewiesen werden konnte, trotzdem wir besonders darauf gefahndet haben. Die Behauptungen einiger Gelegenheitsanalytiker, daß die Alten schon Ko-

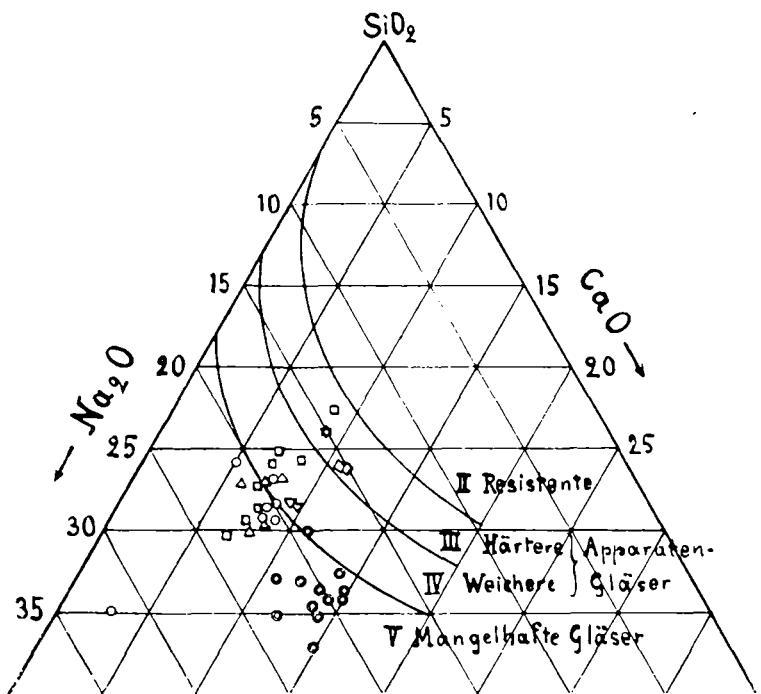


Fig. 2. Glasdiagramm.  
Zeichenerklärung:  
 ● Tell el Amarna-Gläser.  
 ○ Elephantine " "  
 □ Römische " "  
 △ Kölner " "  
 ◇ Alexandriner " "  
 ▽ Byzantinische " "  
 ⚭ Jüdisches Glas.

ägyptischen Gläser, namentlich die ältesten, teilweise noch heute eine blanke spiegelnde Oberfläche besitzen, was sie offenbar, trotz des hohen Alkaligehaltes nur dem hohen Kalk- oder Magnesiagehalt verdanken. Bei den beiden byzantinischen Gläsern dürfte vielleicht der hohe Tonerdegehalt sehr günstig gewirkt haben. Ganz abweichend und besser wie die Gesamtmenge der antiken Gläser sind die beiden alexandrinischen Gläser, die wie moderne Gläser anmuten; auch das jüdische Glas Nr. 70 aus dem Anfang unserer Zeitrechnung weist eine ganz ähnliche Zusammensetzung auf. Ganz heraus fallen die Gläser Nr. 14 und 25, sowohl nach der einen wie nach der anderen Seite. Die Hämatinogläser mit ihrem hohen Kupferoxydul- und Bleigehalte gehören nicht in das Diagramm.

Wie erklärt sich nun diese zu weiche Einstellung der antiken Gläser? Offenbar in erster Linie durch den Mangel an Temperatur in den mit direktem Holzfeuer betriebenen mangelhaften Öfen. Die niedere Temperatur zwang dazu, leichter schmelzende Gemenge einzusetzen. Die nachher noch zu besprechenden durch Luftblasen getrübten weißen Gläser beweisen das ebenfalls, denn es gelang offenbar nicht, das Glas richtig dünnflüssig zu bekommen und ordentlich durchzuschmelzen.

Man braucht nun aber nicht geringsschätzig auf die Leistungen der Alten herunterzusehen, denn man betrachte

balt zur Glasfärbung benutzt haben sollen, bestreiten wir demnach ganz entschieden. Alle blauen, auch die tief dunkelblauen Gläser der Alten, sind mit Kupferoxyd gefärbt, schwach bläuliche auch nur mit Eisen. Kobalt und Chrom treten meines Wissens mit Sicherheit erst in venezianischen Gläsern (von 1443) auf.

Hier soll auch noch bemerkt werden, daß die in den Analysen angegebenen Mengen an Eisen und Mangan zwar als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und MnO berechnet sind, damit soll aber keineswegs ausgedrückt sein, daß sie in dieser Oxydationsstufe in den Gläsern wirklich vorhanden waren; das trifft beim Eisen sicher nur in einigen wenigen Fällen zu (Nr. 3, 4, 12), in den meisten Gläsern dürfte das Eisen als Oxydul vorhanden gewesen sein. Ebenso ist in den violett und schwarz gefärbten Gläsern das Mangan ganz sicher nicht als MnO, sondern in einer höheren Oxydationsstufe vorhanden, denn nur  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  oder  $\text{MnO}_2$  färben violett, während bei reduzierender Flamme die Manganfarbe „ausbrennt“, d. h. in MnO übergeht, was nicht mehr färbt. Auch das Mangan ist nicht, wie man (verleitet durch die Angabe des Plinius von magnes lapis) vielfach annimmt, ein spezifisch römisches Zusatzmittel, sondern schon die ältesten ägyptischen Gläser enthalten (Nr. 1, 6, 7, 15, 16, 18—22) Mangan, und zwar bei dem hellvioletten Glase 7 als bewußtes Färbungsmittel, beim Glase 15 zur Erzielung der Schwarzfärbung, d. h. als Sauerstoffüberträger.

Eine ähnliche Unsicherheit, wie bei der Frage der Verwendung von Kobalt, besteht bei der Frage, ob die Alten schon Zinnoxyd als Trübungsmittel zur Herstellung von Milchglas benutzt haben. In den aufgeföhrten fremden Analysen (Nr. 39—71) findet sich niemals Zinnoxyd angegeben, wohl aber zweimal (bei Milchglas Nr. 62 und jüdisches Glas Nr. 70) Antimonoxyd. Antimonoxyd färbt und trübt aber nicht; das Milchglas 62 verdankt seine Trübung einer Unzahl eingeschlossener feiner Luftbläschen (ungenügende Durchschmelzung), ähnlich wie ja auch manchmal stark lufthaltiges Leitungswasser das Aussehen wie Milch hat. Wir haben aber mit Bestimmtheit die Verwendung von Zinnoxyd als Trübungsmittel schon bei den Tell el Amarna- und Elephantine-Gläsern nachweisen können, im letzteren Falle bei einem wirklichen Milchglase (Nr. 17), ebenso in der Unterlage des Überfangglases Nr. 60; bei den Amarna-Gläsern findet sich Zinnoxyd in einer türkisblauen Perle (Nr. 9) und in einem weißen Farbbeante in dunkelblauem Glase (Nr. 2). Andere milchweiße Stücke aus demselben Funde sind jedoch nur durch Luftbläschen weiß getrübt.

Kupfer tritt in sämtlichen blauen und grünen Gläsern als Oxyd, in den roten Hämatinongläsern als Oxydul auf. Unter den Stücken der Elephantine-Ausgrabung finden sich auch einige Stücke ziegelroten undurchsichtigen Hämatinonglasses, die an der Außenseite an einigen Stellen durch Oxydation türkisblau gefärbt waren; diese missratenen Stücke waren weggeworfen worden. Da das rote Kupferoxydul nur durch Reduktion im Glasflusse selbst erzeugt werden kann, so bleibt es immer noch ein Geheimnis, womit die Alten diese Reduktion bewerkstelligt haben.

Bleioxyd tritt fast immer in den grüngefärbten undurchsichtigen Gläsern auf, es dient also mit Kupferoxyd zusammen als Färbemittel (Nr. 5, 14) für Grün (oder auch für Schwarz). Wesentlich größere Bleioxydgehalte weisen nur die Hämatinongläser auf (Nr. 18—20, 64), kleine Mengen enthalten auch die byzantinischen Gläser (Nr. 67—69) und eine Perle aus dem 10. Jahrhundert (Nr. 71).

Die Farbenskala der Alten umfaßt die Farben: Blau (vom hellen Aquamarinblau bis zum tief dunklen Indigo-blau), Grün (schilfgrün, flaschengrün bis schwarzgrün), Rosa, Violett (bis Schwarz), Gelb (honiggelb, orangegelb bis bräunlich), Rot (siegellackrot), Weiß (durchsichtig und getrübt). Diese Farben treten in den Gläsern mit und ohne Trübung auf.

Die Färbemittel beschränken sich auf die Oxyde von Kupfer, Blei, Zinn, Mangan und Eisen.

Nachstehend sind die zur Färbung der verschiedenen Gläser verwandten Oxyde ihrer Menge nach angegeben.

#### A. Durchsichtige Gläser.

##### Dunkelblau.

|                         | 21.<br>% | 23.<br>% | 24.<br>% | 26.<br>% |
|-------------------------|----------|----------|----------|----------|
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 0,78     | 0,89     | 0,14     | 0,80     |
| MnO                     | 0,61     | 0,75     | 0,51     | —        |
| CuO                     | 0,95     | —        | 0,31     | 0,41     |

##### Aquamarinblau und bläulich.

|                         | 25.<br>% | 30.<br>% | 32.<br>% | 34.<br>% | 69.<br>% |
|-------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 0,49     | 0,33     | 0,49     | 0,66     | 1,39     |
| MnO                     | 0,46     | 0,51     | 0,18     | Spur     | 0,37     |
| CuO                     | —        | —        | —        | —        | —        |
| PbO                     | —        | —        | —        | —        | 0,27     |

Die dunkelblauen Gläser sind also, mit Ausnahme von Nr. 23, Kupfergläser mit gleichzeitigem Mangangehalt. Die aquamarinblauen Gläser enthielten nur Eisen und Mangan, ebenso das dunkelblaue Glas Nr. 23, ohne Kupfer.

##### Gelb.

|                         | 12.<br>honiggelb<br>% | 26.<br>gelbbraun<br>% | 46.<br>bräunlich<br>% | 69.<br>weingelb<br>% |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 0,80                  | 0,43                  | 1,48                  | 1,13                 |
| MnO                     | —                     | —                     | 2,32                  | 0,79                 |
| PbO                     | —                     | —                     | —                     | 0,39                 |

Auch die Gelbfärbung ist hiernach nur durch Eisen (und Mangan) hervorgebracht.

##### Grünlich.

Hierher gehören die römischen und Kölner Gläser (Nr. 28, 29, 33, 37, 38, 43, 44, 45—48, 55—57, 59, 60, 64 bis 66). Die Farbe wechselt zwischen gelblichgrün und bläulichgrün und mehr oder weniger hell und dunkel, sie ist ebenfalls nur durch Eisen und Mangan hervorgerufen; die Gläser Nr. 28, 55—57, 59, 60 enthalten kein Mangan. Bei den anderen schwanken die Eisengehalte von 0,39 bis 1,73 %, die des Mangans von 0,38—1,93 %. Es handelt sich nach unseren Begriffen um grünes „Flaschenglas“.

#### B. Getrübte Gläser.

##### Milchglas.

|                         | 17.<br>% | 62.<br>% |
|-------------------------|----------|----------|
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 0,51     | 1,04     |
| MnO                     | —        | 0,24     |
| $\text{SnO}_2$          | 0,54     | —        |
| $\text{Sb}_2\text{O}_3$ | —        | 1,74     |
| PbO                     | —        | 0,08     |

## Türkisblau.

|                                | 9.<br>% | 13.<br>% | 61.<br>% |
|--------------------------------|---------|----------|----------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,58    | 0,67     | 0,96     |
| MnO                            | —       | —        | Spur     |
| CuO                            | 0,52    | 2,73     | 1,50     |
| SnO <sub>2</sub>               | 0,47    | —        | —        |
| PbO                            | —       | —        | 0,39     |

Bei den Gläsern Nr. 9 und 17 ist die Trübung durch Zinnzusatz bewirkt, bei den anderen wird die Trübung nur durch Luftblasen und unvollständige Durchschmelzung hervorgebracht.

## Dunkelblau.

|                                | 1.<br>% | 2.<br>% |
|--------------------------------|---------|---------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,72    | 0,44    |
| MnO                            | 0,47    | Spur    |
| CuO                            | 0,32    | 0,45    |

Die Färbung ist die typische Kupferoxydfärbung.

## Grün.

|                                | 5.<br>blattgrün<br>% | 14.<br>schilfgrün<br>% | 40.<br>graugrün<br>% | 42.<br>lichtgrün<br>% |
|--------------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|-----------------------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,84                 | 0,57                   | 0,99                 | 0,25                  |
| MnO                            | —                    | —                      | Spur                 | 0,44                  |
| CuO                            | 2,00                 | 3,01                   | —                    | —                     |
| PbO                            | 0,47                 | 0,93                   | —                    | —                     |

Bei den von uns untersuchten ägyptischen Gläsern Nr. 5 und 14 ist die Grünfärbung durch Bleioxyd und Kupferoxyd verursacht, bei den fremden ägyptischen Gläsern Nr. 40 und 42 durch Eisen und Mangan.

## Gelb.

|                                | 4.<br>hellgelb<br>% | 3.<br>dunkelgelb<br>% | 41.<br>bräunlich<br>% |
|--------------------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,96                | 1,08                  | 0,97                  |
| MnO                            | —                   | —                     | 0,94                  |

In diesen Gläsern ist die Gelbfärbung durch ungelöste Eisenoxyd verursacht.

## Hellviolett.

|                                | 7.<br>% |
|--------------------------------|---------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,57    |
| MnO                            | 0,89    |

Reine Manganfärbung.

## Schwarz.

|                                | 6.<br>% | 15.<br>% | 16.<br>% |
|--------------------------------|---------|----------|----------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,50    | 0,81     | 9,98     |
| MnO                            | 0,32    | 0,51     | 0,25     |
| CuO                            | 0,20    | 0,16     | —        |

Die beiden ersten Gläser sind an den Kanten violett-durchscheinend, die Schwarzfärbung ist also durch Kupferoxyd, unter Mitwirkung eines höheren Manganoxydes, zustande gekommen. In ganz anderer Weise ist die Schwarzfärbung bei Glas 16 erreicht worden, die Farbe ist ein tiefes Grün-Schwarz, sie ist durch den riesigen Eisengehalt bewirkt.

## Siegellackrot (Hämatinonglas).

|                                | 8.<br>% | 18.<br>% | 19.<br>% | 20.<br>% | 54.<br>% |
|--------------------------------|---------|----------|----------|----------|----------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,75    | 0,86     | 1,57     | 1,30     | 2,10     |
| MnO                            | —       | 0,53     | 0,74     | 0,31     | —        |
| CuO                            | 12,02   | 2,09     | 2,52     | 4,40     | 11,03    |
| PbO                            | —       | 1,28     | 3,02     | 6,28     | 16,51    |

Die opake Rotfärbung ist bei allen fünf Gläsern durch Kupferoxydul bewirkt worden, aber es ist auffällig, wie sich die Gläser aus den drei verschiedenen Erzeugungsstätten: Amarna (Nr. 8), Elephantine (Nr. 18—20) und Pompeji (Nr. 54) in ihrer Zusammensetzung unterscheiden. Nr. 8 enthält ebenso wie Nr. 54 außerordentlich große Mengen Kupferoxydul (11—12%), ersteres gar kein Bleioxyd, das letztere dagegen 15,5%; bei den Elephantine-Gläsern dagegen ist der Kupferoxydul- und Bleioxydgehalt mäßig, dagegen ist hier noch etwas Mangan zugesetzt. Demnach wechseln auch die Farbtönungen der Hämatinongläser von hellem Siegellackrot bis zum Braunrot.

Das moderne Hämatinonglas (Porporina von Salviati<sup>31)</sup> ist viel bleireicher und kieselsäureärmer (39% Pb, 35,80% SiO<sub>2</sub>, 6,9% Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O, 7,9% Cu<sub>2</sub>O), es ist ein Alkali-Kalk-Bleiglas.

Die Trübung bei allen diesen bunten Glasflüssen ist mit Ausnahme der Türkisperlen nicht durch Zusatz von Zinnoxyd hervorgebracht worden, sondern entweder sind soviel Oxyde vorhanden, daß sie ungelöst geblieben sind, oder die Massen sind nicht genügend durchgeschmolzen worden.

Zum Schluß soll noch zweier Erscheinungen gedacht werden, die sich bei antiken Gläsern öfter vorfinden, nämlich die weißen Verwitterungskrusten und die irisierenden Schichten. Die weißen blättrigen Überzüge sind die Folge der Einwirkung von Wasser und Kohlensäure auf diese zu weich eingestellten und zu alkalireichen Gläser. Das Wasser wird zuerst an der Oberfläche adsorbiert, es diffundiert dann in das Glas hinein und löst die wasserlöslichen alkalischen Bestandteile heraus, wobei ein Skelett von Kieselsäurehydrat oder wasserhaltige Silicate, oder wenigstens ein viel alkaliärmeres Glas zurückbleibt. Je nachdem der Vorgang weit genug fortgeschritten ist, bilden sich nur ganz dünne Schichten, welche dann die Brechung der Strahlen und damit das Irisieren herbeiführen, oder es bilden sich weiße Überzüge, die bei genügender Dicke abblättern. Wir haben solche weiße Blättchen gesammelt und untersucht, sie bestanden aus 11,6% Na<sub>2</sub>O, 12,36 % CaO und 76,0% SiO<sub>2</sub>; hier ist also nur ein weitgehender Rückgang des Alkalihaltes festzustellen gewesen. H a u s m a n n und G e u t h e r<sup>32)</sup> haben an solchen Krusten eines römischen Glases jedoch auch das vollständige Verschwinden des Alkalis festgestellt. Diese weißen Krusten finden sich besonders häufig auf den schlechten römischen und rheinischen Gläsern. Wir haben aber auch gerade auf den beiden besten von uns untersuchten Gläsern, den beiden dunkelblauen alexandrinischen Schmelzflüssen, zwar keine Kruste, aber eine relativ starke ganz wundervoll schillernde Irissschicht gefunden, die wie metallisches Silber und Gold schimmert. Damit ist bewiesen, daß auch gute Gläser im Laufe von zwei Jahrtausenden der Verwitterung nicht widerstehen. Auch ein gepresstes türkisblaues Glasstück aus Elephantine zeigt eine schwache irisierende Irissschicht.

[A. 85.]

<sup>31)</sup> Zulkowsky, Chem. Ind. 1897, S. 134.

<sup>32)</sup> Jahrb. d. Chem. Techn. 1856, S. 166.