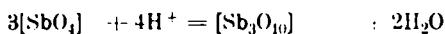


jedoch — etwa nach folgendem Schema — das Anion einer aggregierten Antimonsäure, der Triantimonsäure.



Das folgt einmal aus dem Fallen des Wertes vom Diffusionskoeffizienten für das Anion, den man experimentell in mehr saurer Lösung niedriger findet als in mehr alkalischer; ferner auch aus der Zusammensetzung einiger Alkaliantimonate, welche man aus Lösungen ähnlicher Wasserstoffionenkonzentration leicht präparativ darstellen kann, in welchen man den niedrigeren Wert für den Diffusionskoeffizienten feststellte. Diese deutlich kristallinischen Alkaliantimonate haben nämlich die Zusammensetzung $2\text{Me}_2\text{O} \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ bzw. $\text{Me}_2\text{H}_3 \cdot [\text{Sb}_3\text{O}_{10}] \cdot \text{aq}$. In Fortsetzung früherer²⁰), gemeinsam begonnener Arbeiten ist die Triantimonsäure ($\text{H}_3\text{Sb}_3\text{O}_{10}$) selbst inzwischen auch von A. Simon²¹) präparativ dargestellt und bezüglich ihrer Zusammensetzung sichergestellt worden. Bei den weißen, voluminösen Abscheidungen, welche man unter bestimmten Bedingungen beim Ansäuern wässriger Alkaliantimonatlösungen erhalten kann und die das charakteristische Verhalten von Stoffen mit Gelstruktur besitzen, dürfte demnach wohl die „Triantimonsäure“ die gelaufbauende Grundsubstanz sein.

In Auflösungen von Natriumwolframat²²) (Na_2WoO_4) in Wasser, welches durch Zugabe von mehr oder weniger Kaliumhydroxyd noch überschüssige Hydroxylionen enthält, ist der Wert des Diffusionskoeffizienten für den Anion $D_{10} \cdot \eta = 0,56$. Es kann daraus geschlossen werden, daß in solchen Lösungen überwiegend Anionen einer einfachen, nicht aggregierten Wolframsäure, z. B. H_3WoO_4 , vorliegen. Auflösungen von Natriumwolframat in neutralen Natriumnitratlösungen, welchen noch so viel verdünnte Salpetersäure hinzugesetzt wurde, daß eben gerade die Wolframsäure aus dem Natriumwolframat gewissermaßen in Freiheit gesetzt wurde, zeigen einen niedrigeren Wert des Diffusionskoeffizienten für das Anion, nämlich $D_{10} \cdot \eta = 0,23$. Unter Benutzung der Beziehung $D_1 / M_1 = D_2 / M_2$ kann man auf ein Anion schließen, welches fünf bis sieben einfache Wolframsäurereste zu einem komplexen Isopolysäureanion vereinigt enthält. Voraussetzung für diese Annahme ist allerdings, daß der Wert des Diffusionskoeffizienten nicht etwa die Folge ist eines Gleichgewichtszustandes zwischen einem weniger aggregierten und einem noch höher als fünfmal aggregierten Säureanion. Es sei aber darauf hingewiesen, daß in der diesbezüglichen Litera-

²⁰) G. Jander u. A. Simon, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **127**, 68 [1923].

²¹) Simon u. Thaler, ebenda **161**, 113 [1927].

²²) H. Schulz u. G. Jander, ebenda **162**, 111 [1927].

tur²³) kristallisierende Alkalipolywolframate beschrieben sind, welche aus Lösungen ähnlicher Wasserstoffionenkonzentration dargestellt wurden, die auch bei unseren Versuchen vorliegt. Diese Alkalipolywolframate sind folgendermaßen formuliert worden $3\text{Me}_2\text{O} \cdot 7\text{WoO}_4 \cdot \text{aq}$ ²⁴). Säuert man unter Weglassung des Natriumnitrats Alkaliwolframatlösungen noch etwas stärker an, so ändert sich der Wert des Diffusionskoeffizienten für das Anion noch weiter. Er sinkt bis auf den Wert $D_{10} \cdot \eta = 0,18$. Das könnte auf eine Wolframsäure mit einem neun- bis zwölfach aggregierten Säureanion hinweisen. Steigert man die Wasserstoffionenkonzentration über den Wert $[\text{H}^+] = 10^{-4}$, so fällt praktisch alle Wolframsäure aus der Lösung aus. Parallel mit den fortschreitenden Aggregationen der Säureanionen geht das optische Verhalten solcher Lösungen. Lösungen von Alkaliwolframat in $1\text{n} - 0,01\text{n}$ Kalilauge zeigen erst weit im Ultraviolet in der Gegend von $\lambda = 2400$ eine steil ansteigende Endabsorption. Bei Alkaliwolframatlösungen, welche mit verdünnter Salzsäure bis zu einer Wasserstoffionenkonzentration $[\text{H}^+] = 10^{-4}$ angesäuert wurden, beginnt die Lichtabsorption bereits bei $\lambda = 4000$, die Lichtabsorption steigt an und hat bei $\lambda = \sim 2200$ das Maximum erreicht²⁵).

Alkaliwolframatlösungen mit einer Wasserstoffionenkonzentration zwischen $[\text{H}^+] = 10^{-12}$ und $[\text{H}^+] = 10^{-4}$ zeigen auch eine zwischen den erwähnten Lichtabsorptionen liegende Extinktion²⁶).

Weitere Untersuchungen über Lösungen der Zinksäure und Alkalistannate sowie der Vanadinsäure und Alkalivanadinate stehen mit den hier mitgeteilten Befunden durchaus im Einklang. Die Ergebnisse der noch nicht ganz abgeschlossenen Untersuchungen jedoch seien später an anderer Stelle mitgeteilt.

Aber nicht nur für die eingangs erwähnte Fragestellung scheinen mir Untersuchungen in der von uns eingeschlagenen Richtung von Bedeutung zu sein. Die von uns untersuchten Lösungen enthalten den gelösten Stoff in einem Verteilungszustand, der zwischen dem molekularen und kolloiden liegt. Wegen der Erscheinungen, welche bei den fortschreitenden Aggregationen und gegebenenfalls reversiblen Desaggregationen zu beobachten sind, erwecken sie unser Interesse.

[A. 7.]

²³) Man vergleiche hierzu den Inhalt des zusammenfassenden Artikels von J. Koppell im Handbuch der anorg. Chemie von Abegg-Auerbach, Band IV, Abt. I, Hälfte 2, Seite 791-834 (Leipzig 1921).

²⁴) Mit einer eingehenderen Untersuchung hierüber ist zurzeit Herr Mojer beschäftigt.

²⁵) Der für unsere optischen Messungen verwendete Spektrograph war von der Firma C. Leiss in Berlin-Steglitz gebaut. Er war uns von der NFGemeinschaft der deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt. Wir danken ihr bestens dafür.

²⁶) Vgl. Ostwald-Luther-Dreucker, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen (Leipzig 1925), 713 bis 723.

Antike Gläser. III. Assyrisch-babylonische Gläser.

Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN, Breslau.

Institut für chemische Technologie der Technischen Hochschule Breslau.

(Eingeg. 4. Februar 1928.)

Genauere Untersuchungen an assyrisch-babylonischen Gläsern liegen meines Wissens bis jetzt nicht vor. Überhaupt sind die Nachrichten über Glasfunde bei Ausgrabungen im Euphrat-Tigris-Gebiete recht spärlich.

Layard fand im Palast in Nimrud eine Anzahl Glasgefäße und Alabastergegenstände, welche den Namen Sargons (722—705 v. Chr.) trugen. Die assy-

rischen Ausgrabungen in Khorsabād, Nebi Yūnus und Ninirūd ergaben nur wenige Glassachen. Oppert fand in Tell Omrān ibn Ali und in Babil Glasgefäße aus der Zeit Nebukadnezars (605—560 v. Chr.) (= Nebukadnezar der Bibel). Weiter hat Hilprecht über den Ruinen des Bēl-Tempels in Nippur eine ausgedehnte Palast- und Befestigungsanlage der seleucidisch-par-

thischen Zeit (um 250 v. Chr.) aufgedeckt, in welcher reichlich Glasbruchstücke gefunden wurden.

Von den letztgenannten Funden standen mir eine größere Menge Bruchstücke zur Untersuchung zur Verfügung, die ich dem freundlichen Entgegenkommen des Herrn Präsident George W. Morey und des Herrn L. Legrain, Kurators der Babylonian Section des Museum of the University of Pennsylvania verdankte. Die Ausgrabungen in Nippur wurden 1888, 1889, 1890 und 1893 bis 1896 auf Kosten der genannten Universität ausgeführt, worüber Hilprecht berichtet hat.

Diese babylonischen Gläser, deren Untersuchung nachstehend angegeben ist, entstammen der Zeit um 250 v. Chr. Sämtliche Glasfragmente waren durchsichtig; bei den meisten war die Oberfläche matt angeästzt, der Bruch dagegen immer ganz blank. Das Glas war recht gut durchgeschmolzen, und im allgemeinen waren kaum Luftbläschen im Glase vorhanden. Sämtliche Fragmente sind Bruchstücke größerer Gefäße.

Unter der großen Anzahl der einzelnen Bruchstücke ließen sich scharf drei ganz verschiedene Glassorten auseinanderhalten: grüne, fast farblose und blaue.

1. Grüne Gläser. Das Grün ist nicht das Gelbgrün unseres Flaschenglases, sondern ein blau-stichiges Lauchgrün, welches sofort auffällt.

2. Fast farblose Gläser. Diese Gläser haben sämtlich eine, sonst ganz ungewöhnliche, schwache Rosafärbung, einige sind direkt rosa gefärbt. Die Farbe ist also ganz anders wie bei unserm Fensterglas oder auch wie bei den antiken römischen und rheinischen Hohlgläsern, die fast immer einen starken Stich ins Grüne oder Gelbgrüne aufweisen.

3. Blaue Gläser. Meist hellblau, dabei aber auch Stücke mit kräftigerem Blau. Typisches Kupferblau.

Zur Untersuchung wurden ausgewählt: das am stärksten rosa gefärbte Stück (Nr. 89) und ein etwas blasseres (Nr. 90), ferner das dunkelste grüne Glas (Nr. 91) und ein etwas weniger intensiv grün gefärbtes (Nr. 92), ebenso von den blauen Gläsern das dunkelste blaue (Nr. 93) und ein etwas helleres (Nr. 94).

Die mehrfach durchgeführten Analysen ergaben folgende Zusammensetzung:

Nr.	Rosa		Dunkelgrün		Blau	
	89	90	91	92	93	94
	Starkes Rosa	Schwäch. Rosa	Dunkelgrün	Heller. Grün	Dunkelblau	Heller. Blau
SiO ₂	71,14	69,82	63,10	61,18	64,41	65,38
CaO	5,26	5,79	7,66	7,10	7,53	6,10
MgO	5,40	4,9	3,42	4,92	4,59	5,50
Al ₂ O ₃	2,48	1,40	2,75	2,06	2,58	1,50
Fe ₂ O ₃	0,72	1,80	1,76	2,15	1,44	1,54
Mn ₂ O ₃	1,04	0,41	5,92	4,37	2,75	0,99
CuO	0,55	0,36	1,02	0,52	1,20	1,48
K ₂ O	1,30	2,18	3,18	2,88	2,08	2,48
Na ₂ O	10,81	13,51	9,35	12,90	12,75	13,55
SO ₃	0,87	0,96	1,52	1,67	1,00	1,19
	99,57	100,02	99,68	99,73	100,33	99,71

Die Betrachtung der Gesamtzusammensetzung dieser sechs untersuchten Gläser läßt im Vergleich mit der Zusammensetzung anderer antiker Gläser folgendes erkennen. Der Alkaligehalt der Nippurgläser ist auffällig niedrig; einen so niedrigen Gehalt weisen nicht

einmal die 1000 Jahre jüngeren, aus der Kalifenresidenz Samarra, nördlich von Bagdad, stammenden Gläser, und die als besonders hervorragend geltenden alexandrinischen Gläser auf. Das muß als eine beachtenswerte glastechnische Leistung angesprochen werden. Die Gläser gleicher Färbung zeigen unter sich eine weitgehende Übereinstimmung in der Zusammensetzung, dagegen wechselt die Zusammensetzung der drei verschiedenen gefärbten Glassorten untereinander ziemlich stark. Alle Gläser weisen den den antiken Gläsern eigenen Gehalt an Sulfat auf, ferner die ziemlich hohen Gehalte an Eisenoxyd und Tonerde. Auffällig ist, daß alle sechs Gläser, sogar die farblosen, schwachrosa gefärbten, Kupferoxyd (neben Manganoxyden) enthalten. Die Rosafärbung der Gläser Nr. 89/90 ist auf das Mangan zurückzuführen. Ganz ungewöhnlich hoch ist der Mangangehalt in den grünen Gläsern, deren Grünfärbung offenbar durch Kupfer- oder Manganoxyde (blau) unter Mitwirkung von Schwefelalkali (gelb) zustande gekommen ist, worauf der hohe, als SO₃ berechnete Schwefelgehalt zweifellos hinweist. Die Färbung der blauen Gläser ist durch Kupfer- und Manganoxyde hervorgerufen. Kobalt ist in diesen Gläsern nicht vorhanden. (Das einzige bis jetzt bekannte blaue Glas, in welchem mit Sicherheit Kobalt festgestellt wurde, ist der auf derselben Fundstätte ausgegrabene, über 1000 Jahre ältere sogenannte „künstliche Lasurstein“, worüber ich an anderer Stelle¹ berichtet habe.) In keinem dieser Nippurgläser wurde Blei gefunden (zum Unterschiede von den jüngeren mesopotamischen Sammargläsern).

Während die Sammargläser durch ihre auffällig gleichmäßige Zusammensetzung erkennen lassen, daß sie ein und derselben lokalen Glaserzeugungsstätte entstammen, muß man bei den Nippurgläsern annehmen, daß wohl alle drei Glassorten verschiedenen Ursprungs sind.

Die Bruchstücke der mir zur Verfügung stehenden babylonischen Gläser sind merkwürdigerweise lauter Fragmente größerer Gefäße. Die Scherbenstärke schwankt zwischen 0,8 und 12 mm. Unter den Scherben sind Gefäßböden von 9 cm Durchm., Hälse von 4 cm Durchm. und Randstücke von Schalen, deren Gesamtdurchmesser mindestens 20 cm betragen haben muß. Das ist eine sehr bemerkenswerte Tatsache. Alle älteren sonst bekannten Glasgefäße sind über einen Tonkern hergestellt und von sehr bescheidenen Abmessungen, die vorliegenden Gefäße sind aber ihrer Glasbeschaffenheit sowie ihrer Form nach „Hohlgläser“, die nur durch „Blasen“ hergestellt worden sein können. Die Einführung der Glasmacherpfeife bedeutete für die Glasindustrie eine völlige Umwälzung, weil hierdurch der Verwendung des Glases eine ganz neue Richtung gegeben wurde, nämlich zur Herstellung von Hohlglas, d. h. zu Gegenständen des täglichen Gebrauches, während anfangs Glasflüsse, meist bunt, nur zu Schmuckzwecken, so wie Edelsteine verwendet wurden. Bisher wurde angenommen, daß das Blasen des Glases nicht vor dem Jahre 20 v. Chr. aufgekommen sei. Das kann nun nicht mehr als richtig angesehen werden oder trifft höchstens für die Mittelmeerländer zu. Die Nippurgläser beweisen, daß in Babylon schon zur partischen Zeit (ca. 250 v. Chr.) große Gefäße für Gebrauchs Zwecke durch Blasen hergestellt wurden.

[A. 20.]

¹ Chem. Ztg. 1927, S. 1013.