

## Technologie-Geschichtliches aus dem Lande Subartu.

Von Prof. Dr. EDMUND O. VON LIPPMANN, Halle a. d. S.

(Eingeg. 16. September 1933.)

Die seit 1899 unermüdlich und mit vorbildlicher Umsicht fortgesetzten Ausgrabungen des ehemaligen deutschen Diplomaten *Max Freiherrn von Oppenheim* und seiner Arbeitsgenossen erwiesen die überraschende Tatsache, daß im vorderen Orient, neben der ägyptischen und babylonischen Kultur, noch eine dritte, selbst- und bodenständige, einheitliche, bisher ganz unbekannte vorhanden war, jene des ausgedehnten Landstriches Subartu am Oberlaufe und im Quellgebiete des Euphrats, südöstlich des Antitaurus und südlich der Kurdischen Berge<sup>1)</sup>. Sie reicht bis in die Anfänge des 4. Jahrtausends zurück<sup>2)</sup>, dem u. a. die in Tell Halaf und Djebelet el-Beda aufgedeckten, riesenhaften, alles bisher aus der Vorzeit Bekannte weit übertreffenden Götterstatuen aus Basalt entstammen<sup>3)</sup>, ist also viel älter als jene der Hettiter; dieses indogermanische Volk drang erst um 2000 v. Chr. auch in Subartu ein und zerstörte die Altstadt des Hauptortes am Tell Halaf<sup>4)</sup>, die erst gegen 1200 v. Chr. nochmals in alter Größe und Pracht wiedererstand<sup>5)</sup>. Betreffs der hohen Bedeutung der *Oppenheimschen* Entdeckungen für die gesamte politische, Kunst- und Kulturgeschichte ist auf sein ausführliches Werk selbst zu verweisen; hier soll nur in aller Kürze auf einige Punkte eingegangen werden, denen historische Bedeutung für die Technologie zukommt.

Der Beginn der subaräischen Kultur ist um 4000 v. Chr. anzusetzen, umfaßt also noch die jüngere Steinzeit in ihren letzten, als „Stein-Kupfer-Zeit“ bekannten Ausläufern<sup>6)</sup>. Demgemäß führt die älteste und unterste Fundschicht des Tell Halaf (Tell, arabisch = Hügel), die übrigens schon im grauen Altertum durchwühlt und durchsucht wurde, teils keine, teils nur spärliche Gegenstände aus Kupfer<sup>7)</sup>, so z. B. Pfeile, Lanzen spitzen und Beile, noch begleitet von aus Feuerstein angefertigten<sup>8)</sup>. Um etwa 3000 werden Waffen, Werkzeuge und auch Grabbeigaben aus Kupfer weit häufiger<sup>9)</sup>, anscheinend, weil die noch heute unerschöpflichen Gruben nächst Diarbekir (den Kurdischen Bergen zu) das Metall in immer reichlicherem Maße lieferten<sup>10)</sup>; auch die ältesten der Steinfiguren und der in ihrer Art bewunderungswürdigen Reliefbilder auf Platten von Kalkstein und dgl. dürften noch ausschließlich mittels sehr ursprünglicher kupferner Werkzeuge ausgeführt worden sein<sup>11)</sup>. — Bronze, die in den allerältesten Schichten noch fehlt, tritt allmählich in den jüngeren auf<sup>12)</sup>, in größeren Mengen seit etwa 3000<sup>13)</sup>, und ermöglichte es u. a. erst, die meisterhaften kleineren Reliefs in Hartgesteinen wie in Basalt herzustellen<sup>14)</sup>; gegen die Mitte des 3. Jahrtausends, zur Zeit des Königs *Gudea von Lagasch* (jetzt Teloh im südlichen Mesopotamien), bestand bereits ein lebhafter Handel dahin, der sich auch auf die Aus- und Durchfuhr von Kupfer und Blei erstreckte, angeblich auch auf die einer zinn- und arsenhaltigen Kupferlegierung<sup>15)</sup>.

Als sehr reich an Metallen erwies sich die sog. „Palastschicht“ des Tell Halaf aus dem 12. Jahrhundert

v. Chr. und der Folgezeit<sup>16)</sup>; sie lieferte kupferne Waffen und Werkzeuge aller Art, auch Geräte, Gefäße und Kappen für Türpfosten<sup>17)</sup>, vielerlei Schmucksachen, Figuren, Becher und Schalen<sup>18)</sup>, verschiedene Idole, z. B. eine große kupferne Mondsichel<sup>19)</sup>, endlich auch eine kupferne Matrize mit Göttergestalten zur Anfertigung von Plaketten aus Ton und Metall<sup>20)</sup>. Fast alle diese Gegenstände sind auch in Bronze vorhanden und zeigen oft ganz vortreffliche Arbeit.

Blei war schon seit alters her wohl bekannt, und die mächtigen steinernen Götterbilder setzte man in ihre Sockel mittels starker Zapfen ein, die mit Blei vergossen wurden<sup>21)</sup>; daß um 2500 Blei eine Ausfuhrware nach Lagasch bildete, wurde schon weiter oben erwähnt. Die Frage, ob nicht unter „Blei“ in jüngerer Zeit zuweilen auch Zinn zu verstehen sei (das „weiße Blei“), und von wann an, muß vorerst unentschieden bleiben. [An der vorderasiatischen Herkunft des Zinns ist nicht zu zweifeln.]

Eiserne Geräte und Waffen finden sich in der „Palastschicht“ ebenfalls schon<sup>22)</sup>; eines der merkwürdigsten Stücke ist das aus starken Eisenstäben gebildete Gestell eines größeren, mit vier sechsspeichigen Bronzerädern versehenen flachen Wagens, 140 cm lang, 120 cm breit, 20 cm hoch, der wohl als fahrbarer Herd zwecks Zubereitung der geschlachteten Opfertiere zum Mahle diente<sup>23)</sup>.

Spärlicher als die Funde an Kupfer und Bronze, aber immer noch überraschend an Menge, Schönheit und Wert, sind die an Gold und Silber, so die mannigfaltig und prächtig (z. T. auch mit Email in Grubenschmelz) ausgeführten Schmucksachen, Ringe, Ohringe, Halsbänder, Plaketten, Schalen usw.; auch von Blattgold wurde vielerlei Gebrauch gemacht<sup>24)</sup>.

Die Keramik ist, von den ursprünglichsten, jenen der alten süd-mesopotamischen Sumerer verwandten Sorten an, die die tiefsten Schichten erfüllen, durch alle Stufen hindurch vertreten; den einfarbigen (schwarzen, roten ...) und den einfacheren farbigen Gefäßen folgen die „Buntscherben“ mit geometrischen Mustern in Zweifarben- und Dreifarbentechnik und schließlich die schön geformten, gefärbten, bemalten Krüge, Schalen, Kannen, Becher, Lampen und dgl.<sup>25)</sup>. Außer mit rohen oder am Rand abgeschliffenen Steinperlen aus Serpentin, Porphy, Carneol, Achat und Onyx, schmückte man sich mit solchen aus einer blauen Fritte, die um 1200 sowohl zu kleineren Gegenständen als auch schon zu großen Schalen verarbeitet wurde<sup>26)</sup>; ein jüngerer Schachtgrab ergab ferner eine Anzahl Glasperlen<sup>27)</sup>. Schmuckzwecken dienten auch die Schmucksteine, -platten und -büchsen, u. a. elfenbeinerne mit mehreren, für die verschiedenen Farbstoffe bestimmten Abteilungen<sup>28)</sup>.

Die Ziegel der ältesten Zeit sind sog. Luftziegel vom Format 40×40×11 bis 15 cm, aus gelbem, zuweilen auch aus weißlichem Lehm, die der jüngeren, solche vom Format 36×36×10 bis 11 cm aus rotem<sup>29)</sup>. In letzteren treten alsbald, durch Hart-, nicht mehr durch

<sup>1)</sup> „Der Tell Halaf“ (Leipzig 1931), 276 Seiten mit 131 z. T. buntfarbigen Abbildungen; 53.

<sup>2)</sup> 221 ff.

<sup>3)</sup> 224.

<sup>4)</sup> 259.

<sup>5)</sup> 177.

<sup>6)</sup> 59, 188.

<sup>7)</sup> 259; 57, 59.

<sup>8)</sup> 227.

<sup>9)</sup> Vgl. u. a. das Titelbild.

<sup>10)</sup> 64, 260, 266.

<sup>11)</sup> 38, 40, 259.

<sup>12)</sup> 226, 227, 232; 75.

<sup>13)</sup> 226.

<sup>14)</sup> 226, 227, 232; 59, 188.

<sup>15)</sup> 52.

<sup>16)</sup> 260, 262.

<sup>17)</sup> 111, 179.

<sup>18)</sup> 191, 194, 196; 172.

<sup>19)</sup> 83.

<sup>20)</sup> 112, 189.

<sup>21)</sup> 108.

<sup>22)</sup> 190.

<sup>23)</sup> 75, 190, 263.

<sup>24)</sup> Gold 193–196; Silber 194, 196.

<sup>25)</sup> 179 ff., 250 ff.

<sup>26)</sup> 191.

<sup>27)</sup> 195.

<sup>28)</sup> 181, 194.

<sup>29)</sup> 242, 246 ff., 260.

Lehmmörtel verbunden, gebrannte Ziegel auf, später auch glasierte und emaillierte, weiße, gelbe, grünlich-blaue, zweifarbige, sowie mit geometrischen Mustern nach Art von Mosaik verzierte, zuweilen auch dekorative Einsätze, Ziernägel und dgl. aus gebranntem Ton<sup>30)</sup>. Die Häuser der sog. Altstadt weisen nicht selten gut verputzte und getünchte Wände auf, auch zweifarbige

(gelb, rot)<sup>31)</sup>; die fast nie fehlenden Badestuben enthalten tönernerne Wannen und Wasserkrüge, besitzen treffliche Fußböden aus gebrannten Ziegeln oder Gipsbeton, der mit Asphalt überzogen ist, und werden durch Tonrohre entwässert, und zwar in die Ableitungen der oft kaum über 1 m breiten, aber wohlgepflegten und kanalisierten Straßen<sup>32)</sup>. [A. 102.]

<sup>30)</sup> 116, 117, 190, 219; 117, 120, 186.

<sup>31)</sup> 249.

<sup>32)</sup> 247 ff.

## Analytische Untersuchungen

### Kolorimetrische Magnesiumbestimmung.

Von Dr. F. ALTEN, Dr. H. WEILAND und B. KURMIES.

(Eingeg. 27. September 1933.)

Arbeiten der landwirtschaftlichen Versuchsstation Lichterfelde.

Wir veröffentlichten in dieser Zeitschrift eine Methode zur kolorimetrischen Al-Bestimmung (1) über das Aluminiumoxychinolat. Genau wie das Al-Oxychinolat lassen sich natürlich alle Oxychinolinniederschläge mit Diazobenzolsulfosäure zu einem leicht löslichen und gut kolorimetrierbaren Farbstoff kuppeln.

Die gravimetrische und titrimetrische Mg-Bestimmung über das Oxychinolin (2, 3, 4) erlaubt die Bestimmung bis etwa 0,1 mg. Durch Anwendung der kolorimetrischen Methode gelingt es, 10–500  $\gamma$  Mg in kleinem Volumen kolorimetrisch mit einer Genauigkeit von  $\pm 6\%$  zu bestimmen. Bei der Trennung des Mg von andern mit Oxychinolin in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung Niederschläge bildenden Ionen mußte ein Verfahren angewandt werden, das unter Vermeidung zu großen Reagenzienzusatzes, der Mg mitbringen konnte, die Isolierung des Mg möglichst schnell vorzunehmen erlaubte.

Die Mg-haltige Lösung wurde auf etwa 1 cm<sup>3</sup> eingedampft, schwach essigsauer gemacht, mit Natriumacetat versetzt und darin Fe, Al, Mn, Cu, Zn und Ti mit Oxychinolin gefällt. Die alkalischen Erden wurden anschließend ohne Filtration durch Zugabe von Ammonoxalat gefällt. Im Filtrat wurde dann nach Zugabe von NaOH und Na-tartrat, um etwa noch nicht gefälltes Al in Lösung zu halten, das Magnesium als Oxychinolat gefällt. Die gewaschenen Mg-Oxychinolat-Niederschläge wurden angefärbt und mit Farblösungen, die mit reinem Oxychinolin erhalten wurden, verglichen. Dabei wurden, wie Tabelle 1 zeigt, immer zu hohe Werte erhalten, im Gegensatz zu Fällungen aus reinen Mg-Lösungen, die sehr gute Werte ergaben.

Tabelle 1.

Mit Zusatz von Fe, Al, Ca, PO <sub>4</sub>				Ohne Zusatz von Fe, Al, Ca, PO <sub>4</sub>			
An-gew. Mg	Zusatz: Al <sup>+++</sup> , Fe <sup>+++</sup> , Ca <sup>++</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>+++</sup>	Gefunden Mg	Differenz Mg	Gefunden Mg	Differenz Mg		
$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$   0/0	$\gamma$	$\gamma$   0/0		
2,5	—	—	—   —	1,52	—0,98	—39,2	
5	—	—	—   —	4,68	—0,37	—7,4	
10	100	12,1	+ 2,1   + 21,0	10,35	+ 0,35	+ 3,5	
25	250	29,6	+ 4,6   + 18,4	26,45	+ 1,45	+ 5,8	
50	250	62,3	+ 12,3   + 24,6	51,0	+ 1,0	+ 2,0	
100	500	111,3	+ 11,3   + 11,3	101,3	+ 1,3	+ 1,3	
200	500	266	+ 16   + 6,4	250	0	0	
500	—	—	—   —	495	—5	—1,0	

Da auch reine Mg-Lösungen ohne Zusatz von Al, Fe, Ca und PO<sub>4</sub> beim Vergleich gegen Farblösungen aus reinem Oxychinolin zu hohe Werte ergaben, wenn sie wie bei der Trennung behandelt wurden (s. Tabelle 2),

war zu vermuten, daß bei der angewandten Behandlungsweise das Oxychinolin etwas zersetzt bzw. in der Art verändert wurde, daß es bei der Kupplung eine etwas tiefere Farbe ergab.

Tabelle 2.

Angewandt $\gamma$ Mg	Gefunden $\gamma$ Mg	Differenz	
$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	%
10	12,1	+ 2,1	+ 21,0
25	30,8	+ 5,8	+ 23,2
50	58,3	+ 8,3	+ 16,6
100	111	+ 11	+ 11
250	271	+ 21	+ 8,4

Durch Vergleich der angefärbten Versuchsfällungen mit Fällungen aus reinen Mg-Lösungen bekannten Gehaltes ohne Zusätze nach gleicher Behandlung wie beim Trennungsgang konnten dann gute Resultate erhalten werden, wie aus Tabelle 3 hervorgeht.

Tabelle 3.

Angewandt $\gamma$ Mg	Gefunden $\gamma$ Mg	Differenz	
$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	%
10	9,4	—0,6	—6
25	25,9	+ 0,9	+ 3,6
50	53,4	+ 3,4	+ 6,8
100	100,5	+ 0,5	+ 0,5
250	250	0	0

Die Arbeitsweise nach dieser Methode gestaltet sich wie folgt:

#### Reagenzien.

1. Essigsäure Oxychinolinlösung (Fällungsreagens): 4 g Oxychinolin pro Analyse werden mit 8 cm<sup>3</sup> Eisessig verrührt, in 200 cm<sup>3</sup> kochendes Wasser gebracht und unter dauerndem Rühren bei Siedehitze gelöst. — 2. Natriumacetatlösung, gesättigt. — 3. Natriumtartratlösung, gesättigt. — 4. n-Salzsäure. — 5. 2 n-Natronlauge. — 6. Sulfanilsäurelösung. 8,6 g Sulfanilsäure werden in 1000 cm<sup>3</sup> 30%iger Essigsäure unter Erwärmen gelöst. — 7. Natriumnitritlösung: 2,85 g NaNO<sub>2</sub>/1000 H<sub>2</sub>O.

#### Ausführung der Bestimmung.

Zu 1 cm<sup>3</sup> der ganz schwach essigsäuren, NH<sub>4</sub>-freien Mg-Lösung gibt man 0,5 cm<sup>3</sup> gesättigte Natriumacetatlösung und fällt das Fe<sup>+++</sup> und Al<sup>+++</sup> mit einer 2%igen essigsäuren Oxychinolinlösung im Überschuß. Die Fällung läßt man etwa 3 h bei Zimmertemperatur stehen. Dann gibt man zur Fällung des Ca<sup>++</sup> einige Tropfen gesättigte Ammonoxalatlösung hinzu und erwärmt etwa 30 min auf dem Wasserbade. Der Niederschlag wird mittels Filterstäbchen von der Lösung getrennt, und zwar so, daß man das Filtrat gleich in ein zweites Probiergläschen saugt. Der Niederschlag wird zweimal mit je 0,5 cm<sup>3</sup> kaltem Wasser gewaschen. Zum