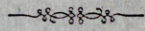


Cens. 7/17



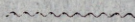
Ueber

die Zusammensetzung einiger Glasperlen
alter Gräber Livlands.

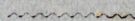


Von

Alexander Paulsen.



*Separatabzug aus dem Archiv für die Naturkunde Liv-, Ehst- und Kurlands.
Erste Serie. Band 9.*



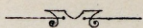
DORPAT.

VERLAG DER NATURFORSCHER-GESELLSCHAFT.

1882.

In Commission bei K. F. Köhler in Leipzig, E. J. Karow u. Th. Hoppe in Dorpat.

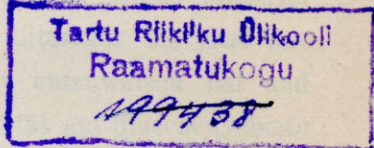
Ueber
die Zusammensetzung einiger Glasperlen
alter Gräber Livlands



Von

Alexander Paulsen,

Cand. chem.



Separatabzug aus dem Archiv f. d. Naturkunde Liv-, Est- u. Kurlands.
Erste Serie. Band IX.



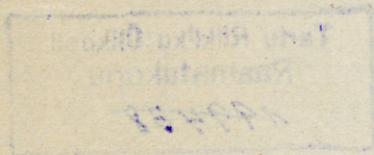
Dorpat.

Verlag der Dorpater Naturforscher Gesellschaft.

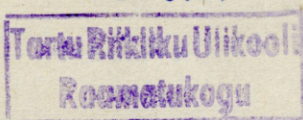
1882.

In Commission bei K. F. Köhler in Leipzig, E. J. Karow und Th. Hoppe in Dorpat.

Von der Censur gestattet. — Dorpat, den 8. October 1882.



Est. A



22492

Druck von H. Laakmann in Dorpat 1882.

Der Güte Prof. Dr. Grewingk's verdanke ich das Material zu nachstehender Arbeit. Auf meine Bitte hatte er die Freundlichkeit, mir eine Anzahl Glasperlen, die zum Theil von ihm selbst in Livland gefunden, aus den Sammlungen des vaterländischen Museums in Dorpat zu überlassen. Eine chemische Studie über dieses Material erschien mir von Interesse, da die Literatur bis jetzt nur wenig Arbeiten über antike Gläser aufzuweisen hat und Dr. Benrath fast als einzige Autorität auf diesem Gebiete dasteht. — Da die Fundorte und das annähernde Alter der Perlen bekannt sind, habe ich mir bei dieser Arbeit die Aufgabe gestellt, die Rohmaterialien und insbesondere solche, die als Färbemittel der Glassmasse zugesetzt wurden, zu bestimmen; in zweiter Linie liessen sich dann hieraus im archäologischen Interesse einige Schlüsse über die Herkunft oder das Fabrikationsgebiet der Perle finden.

Methode der Analyse.

Die bei nachstehenden Analysen angewandte Methode war folgende:

Von der im Stahl- und Achatmörser möglichst fein gepulverten Substanz wurden 1,1 bis 2,1 gm. mit reiner

wässriger Flusssäure in einer Platinschale aufgeschlossen; zur Trockne verdampft, mit conc. reiner Schwefelsäure zersetzt und nach dem Verjagen der überflüssigen Säure schwach gegläht. Das Gemenge der Sulfate wurde in schwach mit Salzsäure angesäuertem Wasser aufgenommen und in die Lösung Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, um die Elemente der sechsten und fünften Gruppe zu fällen. Hatte der Niederschlag sich abgesetzt, so wurde filtrirt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen; der Rückstand wurde vom Filter gespritzt und mit Schwefelnatrium behandelt, um die Schwefelverbindungen der sechsten Gruppe in Lösung zu bringen, wieder filtrirt und ausgewaschen. Das so erhaltene Filtrat wurde zu späterer Prüfung aufgehoben; der Rückstand auf dem Filter (die Schwefelverbindungen der Metalle der fünften Gruppe) wurde in einer Porzellanschale auf dem Dampfbade mit rauchender Salpetersäure behandelt bis das Gemenge weiss geworden war, dann vollständig zur Trockne eingedampft, mit wenig Wasser aufgenommen und Schwefelsäure zugesetzt. Das gefallene schwefelsaure Blei wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, mit Alcohol die freie Säure verdrängt, getrocknet und als schwefelsaures Blei (PbSO_4) gewogen. Aus dem Filtrat des schwefelsauren Bleis wurde, wenn Kupfer vorhanden war, dieses durch frischbereitete Natronlauge in der Wärme gefällt und auf dem Dampfbade stehen gelassen bis der Niederschlag schwarz geworden war, filtrirt, in einem gewogenen Porzellantiegel getrocknet, gegläht und als Kupferoxyd (CuO) gewogen.

Um Thonerde und Eisen zu bestimmen, wurde das Filtrat des Schwefelwasserstoffniederschlags zunächst auf dem Dampfbade mit Chlorwasser behandelt und dann voll-

ständig eingedampft. Der Rückstand, in schwach mit Salzsäure angesäuertem Wasser wieder aufgenommen, wurde mit Ammoniak neutral gemacht und mit essigsaurem Ammon versetzt; in der Kälte entstand nie ein Niederschlag, was die Abwesenheit von Phosphorsäure bei allen Perlen anzeigte. Zum Sieden erhitzt, heiss filtrirt und mit heissem essigsaurem Ammon haltigem Wasser ausgewaschen, wurden Eisenoxyd + Thonerde erhalten, durch Titriren mittelst übermangansauren Kaliums der Eisengehalt bestimmt und aus der Differenz die Thonerde berechnet. — In das durch Essigsäure angesäuerte Filtrat von Thonerde + Eisenoxyd wurde Schwefelwasserstoffgas eingeleitet; nie entstand zuerst ein weisser Niederschlag, sondern immer ein schwarzer, mithin war bei allen Perlen Zink ausgeschlossen. Der schwarze Niederschlag, der Nickel und Cobalt enthalten konnte, wurde, nachdem er abfiltrirt worden, mit Salpetersäure auf dem Dampfbade behandelt, Cobalt durch Zusatz von essigsaurem Kalium und salpetrigsaurem Kalium gefällt und 24 Stunden am warmen Ort stehen gelassen; filtrirt, auf einem gewogenen Filter mit Wasser, dem etwas essigsaures Kalium zugesetzt worden, ausgewaschen, mit Alcohol das überschüssige essigsaure Kalium verdrängt, getrocknet und als salpetrigsaures Cobaltoxydkali gewogen. Das Filtrat des salpetrigsauren Cobaltoxydkalis wurde auf Nickel geprüft, doch habe ich bei keiner Perle Nickel constatiren können.

Aus dem Filtrate des Schwefelcobalts, wurde, nachdem Ammoniak zugesetzt worden, durch Schwefelammonium Mangan in der Wärme gefällt, filtrirt und mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen, der Rückstand in Salzsäure gelöst und mit kohlenensaurem Natrium das Mangancarbonat wiederum gefällt, filtrirt getrocknet, im

Platintiegel geglüht und als Manganoxyduloxyd gewogen. Bei mehreren Perlen habe ich das Mangan, da es nur in sehr geringen Mengen vorhanden war, nur qualitativ constatiren können.

In dem Filtrat des Schwefelmangans wurde der Schwefel durch Chlorwasser oxydirt, dann überschüssiges oxalsaures Ammon zugesetzt, 12 Stunden in der Wärme stehen gelassen und alsdann der oxalsaure Kalk abfiltrirt, nach dem Trocknen circa acht Minuten über der Deville'schen Lampe geglüht und als Kalk (CaO) gewogen. — In dem Filtrat wurde, nachdem die Ammoniaksalze durch Eindampfen und Abrauchen über der Gaslampe entfernt waren, die Magnesia durch Barythydrat von den Alkalien getrennt. Gewogen wurde die Magnesia als pyrophosphorsaures Magnesium. Die Alkalien wurden zunächst in Summa als Chloralkalien gewogen, durch Platinchlorid dann das Kalium getrennt und als Doppelsalz des Platins gewogen; aus der Differenz liess sich hierauf der Natrongehalt berechnen.

Die Schwefelnatriumlösung der Schwefelverbindungen der sechsten Gruppe, (Arsen, Antimon und Zinn?) wurde mit Salzsäure versetzt, der entstandene Niederschlag auf einem Filter gesammelt und mit kohlensaurem Ammon behandelt, um Schwefelarsen in Lösung zu bringen; prüfte man in dieser Lösung wiederum mit einer Säure auf Arsen, so entstand nie ein Niederschlag. In Extraversuchen war weder mit dem Marsh'schen Apparate noch auf dem galvanischen Wege, wie ihn Fresenius (Zeitsch. f. analyt. Chem. Jahrg. I. pag. 443—447) vorschlägt, Arsen nachweisbar. — Der Rückstand auf dem Filter wurde mit Schwefelkohlenstoff behandelt, um den überschüssigen Schwefel zu entfernen, blieb jetzt noch ein Rückstand,

so wurde derselbe auf dem Dampfbade in einer Porzellanschale mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium behandelt, bis er sich gelöst hatte, die Lösung mit dem Marsh'schen Apparate auf Antimon und nach der schon angeführten Fresenius'schen Methode auf Antimon und Zinn geprüft. Antimon habe ich nur bei einigen Perlen und auch nur qualitativ nachweisen können, Zinn fand ich bei keiner Perle.

Eine zweite Partie von ca. 2 Gm. der möglichst fein gepulverten Perle wurde mit reinem kohlen-sauren Natron über der Deville'schen Gebläselampe im Platin-tiegel aufgeschlossen, mit verdünnter Salzsäure zersetzt, eingedampft, erhitzt, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, filtrirt, der Rückstand ausgewaschen; getrocknet, geglüht, gewogen und als Kieselsäure (SiO_2) in Rechnung gebracht. Aus dem Filtrate wurden zur Controlle die übrigen Elemente auf dem beschriebenen Wege bis auf Magnesium und die Alkalien bestimmt. —

Die Fundorte, sowie das etwaige Alter der Perlen, hatte Prof. Dr. Grewingk die Güte mir freundlichst mitzutheilen.

Im Folgenden führe ich die Resultate zweier Analysen von jeder Perle an, unter *a*) die aus der mit Soda aufgeschlossenen Partie gefundenen Werthe und unter *b*) die aus der mit Flusssäure behandelten Partie erhaltenen.

Analysen der Perlen Nr. I—VIII.

Nr. I. Eine blaue runde durchscheinende Perle, die einen Durchmesser von ca. 10 - 14 mm hat; aus dem Wellakrawand (d. i. Teufelssteinhaufen), einem Opferplatz

1 1/2 bis 2 Werst westlich vom Strautusee, im nördlichen Theile Lettisch-Livlands, an der Grenze der Kreise Walk und Wenden, im Kirchspiel Ronneburg (Graf Sievers, gel. est. Ges. zu Dorpat VIII. 3. Dorpat 1876 S. 4. Tb. III.) stammend. Derselbe ist nach Prof. Grewingk. (Archiv f. Anthropologie etc. X. 1877. S. 77 ff.) in das III. bis VI. Jahrh. n. Ch. zu setzen.

Zusammensetzung:

	a)	b)	Mittel
Kieselsäure	69,07%	—	69,07
Bleioxyd	0,45 „	0,45 %	0,45 %
Thonerde	1,73 „	1,54 „	1,63 „
Eisenoxyd	1,35 „	1,38 „	1,37 „
Cobaltoxyd	0,05 „	0,06 „	0,06 „
Manganoxydul . . .	0,16 „	0,20 „	0,18 „
Antimonoxyd . . .	Spur.	Spur.	Spur.
Kalk	6,47 „	6,19 „	6,33 „
Magnesia	—	0,78 „	0,78 „
Natron	—	18,73 „	18,73 „
Kali	—	0,79 „	0,79 „
Summa	—	—	99,39%

Bei dieser Perle habe ich ausser den angeführten Bestandtheilen noch auf Arsen, Zinn, Kupfer, Zink und Nickel geprüft, diese Elemente aber nicht gefunden.

Nr. II. Eine tief dunkelblaue Perle, an der oberen und unteren Grundfläche flach gedrückt, der Höhendurchmesser beträgt ca. 3 mm, der Querdurchmesser dagegen 7 bis 8 mm. Ebendaher stammend, von wo Nr. I und auch das Alter ist zwischen das III. und VI. Jahrhundert zu setzen.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

	a)	b)	Mittel.
Kieselsäure	68,54 %	—	<u>68,54 %</u>
Bleioxyd	0,18 „	0,19 %	0,18 „
Thonerde	2,48 „	2,45 „	2,47 „
Eisenoxyd	1,68 „	1,73 „	1,70 „
Cobaltoxyd	0,19 „	0,24 „	0,21 „
Kalk	7,09 „	7,07 „	7,08 „
Magnesia	—	0,92 „	0,92 „
Natron	—	17,39 „	17,39 „
Kali	—	0,86 „	0,86 „
Kupferoxyd	Spur.	Spur.	Spur.
Manganoxydul	Spur.	Spur.	Spur.
Summa	—	—	99,35 %

Arsen, Antimon, Zinn, Zink und Nickel habe ich nicht gefunden.

Nr. III. Eine runde, blaue Perle, deren Grundmasse von schwach-bläulichen Adern durchzogen ist, wodurch sie das Aussehen einer Schlacke erhält; der Durchmesser beträgt 7 bis 10 mm. — Fundort und Alter sind dieselben, wie bei den beiden angeführten Perlen.

Die Zusammensetzung ist folgende:

	a)	b)	Mittel.
Kieselsäure	68,22 %	—	<u>68,22 %</u>
Thonerde	2,39 „	2,44 %	2,42 „
Eisenoxyd	1,64 „	1,63 „	1,63 „
Cobaltoxyd	0,06 „	0,06 „	0,06 „
Kupferoxyd	Spur.	Spur.	Spur.
Bleioxyd	Spur.	Spur.	Spur.
Manganoxydul	Spur.	Spur.	Spur.
Antimonoxyd	Spur.	Spur.	Spur.

	a)	b)	Mittel.
Kalk	7,54 %	7,59 %	7,57 %
Magnesia	—	1,22 „	1,22 „
Natron	—	18,16 „	18,16 „
Kali	—	0,95 „	0,95 „
Summa	—	—	100,23 %

Arsen, Zinn, Zink und Nickel waren nicht vorhanden.

Nr. IV. Eine runde, rothe Perle. Durchmesser 11 bis 14 mm. Nach Hartmann „Vaterländisches Museum zu Dorpat“ pag. 47 in Assik, Kirchspiel Petri in Estland in einem Morast mit Zierblechen und einer Kette gefunden, aus der Mitte des 16. Jahrh. n. Ch. stammend.

Zusammensetzung:

	a)	b)	Mittel.
Kieselsäure	51,12 %	—	51,12 %
Kupferoxydul	2,10 „	2,43 %	2,26 „
Bleioxyd	Spur.	Spur.	Spur.
Eisenoxyd	4,22 „	4,23 „	4,23 „
Thonerde	2,19 „	2,04 „	2,12 „
Cobaltoxyd	0,06 „	0,07 „	0,07 „
Manganoxydul	1,15 „	1,09 „	1,12 „
Kalk	14,73 „	14,04 „	14,38 „
Magnesia	—	2,64 „	2,64 „
Natron	—	1,12 „	1,12 „
Kali	—	22,04 „	22,04 „
Summa	—	—	101,10 %

Arsen, Antimon, Zinn, Zink und Nickel habe ich nicht gefunden.

Nr. V. Eine gelbe klare, durchscheinende, runde Perle mit einem Durchmesser von 7 bis 10 mm. Aus einem dem Wellakrawand ähnlichen Steinhaufen beim

Wihkschna-Gesinde des Gutes Launekaln, im nördlichen Theile Lettisch-Livlands, zugleich mit Fibeln, die nach Professor Grewingk auf das schwedische Wester-Götaland hinweisen, gefunden. Gehört dem III. bis VI. Jahrh. n. Ch. an. —

Zusammensetzung:

	a)	b)	Mittel.
Kieselsäure	54,71 %	—	54,71 %
Bleioxyd	25,12 „	25,48 %	25,30 „
Thonerde	0,89 „	0,69 „	0,79 „
Eisenoxyd	0,35 „	0,44 „	0,39 „
Manganoxydul . . .	Spur.	Spur.	Spur.
Kalk	1,75 „	1,46 „	1,60 „
Magnesia	—	0,32 „	0,32 „
Natron	—	0,67 „	0,67 „
Kali	—	15,72 „	15,72 „
Summa	—	—	99,50 %

Kupfer, Nickel, Cobalt, Zink, Arsen, Zinn und Antimon waren nicht nachweisbar.

Nr. VI. Eine tiefdunkelblaue Perle von der Form zweier mit den Grundflächen auf einander ruhender Kegelstumpfe. Höhendurchmesser 9 bis 11 mm; Querdurchmesser 8 bis 9 mm. Gefunden von Prof. Grewingk (Sitzungsb. d. gel. estn. Ges. zu Dorpat 1874, Novb. und 1875, März); etwa aus dem X. Jahrh. stammend.

Zusammensetzung:

	a)	b)	Mittel.
Kieselsäure	64,47 %	—	64,47 %
Kupferoxyd	1,61 „	1,69 %	1,65 „
Bleioxyd	4,84 „	5,04 „	4,94 „
Eisenoxyd	0,71 „	0,73 „	0,72 „
Thonerde	2,23 „	1,88 „	2,06 „

	a)	b)	Mittel.
Cobaltoxyd	Spur.	Spur.	Spur.
Antimonoxyd	Spur.	Spur.	Spur.
Manganoxydul	0,78 %	0,72 %	0,75 %
Kalk	5,24 „	5,08 „	5,16 „
Magnesia	—	1,23 „	1,23 „
Natron	—	12,66 „	12,66 „
Kali	—	6,15 „	6,15 „
Summa	—	—	99,79 %

Arsen, Zinn, Zink und Nickel waren nicht vorhanden.

Nr. VII. Eine flache rothe Perle, mit einem Höhendurchmesser von 8 bis 9 mm. Aus demselben Fundorte und vom selben Alter, wie Perle Nr. VI.

Die Analyse ergab das Resultat:

	a)	b)	Mittel.
Kieselsäure	35,33 %	—	35,33 %
Bleioxyd	58,91 „	59,06 %	58,98 „
Kupferoxydul	0,60 „	0,63 „	0,61 „
Eisenoxyd	1,60 „	1,55 „	1,57 „
Thonerde	1,58 „	1,37 „	1,48 „
Manganoxydul	Spur.	Spur.	Spur.
Kalk	0,23 „	0,26 „	0,25 „
Magnesia	—	0,20 „	0,20 „
Natron	—	0,51 „	0,51 „
Kali	—	0,43 „	0,43 „
Summa	—	—	99,36 %

Nickel, Cobalt, Zink, Arsen, Antimon und Zinn waren nicht nachweisbar.

Nr. VIII. Eine kleine, weisse, flache, an der Aussenfläche schon entglaste Perle; Höhendurchmesser 2 bis 3 mm; Querdurchmesser 7 bis 8 mm. Stammt aus den

Skelettgräbern eines Sandhügels im Ogersille (Ogerwald), nahe dem Sirgsde-See, an der rechten Seite der neuen Oger im Gebiete des Gutes Gulbern, im Kirchspiel Lösern des Kreises Wenden, (Verhdlg. d. Berl. Ges. f. Anthropol. 1879, März, S. 27). Nach Prof. Grewingk dem XI. bis XII. Jahrh. n. Ch. angehörig.

In Folge der ein wenig entglasten Aussenfläche dieser Perle, konnte ein Theil der Substanz schon in Salpetersäure gelöst werden. Ich habe daher eine Portion von 3,522 gm mit ganz verdünnter Salpetersäure behandelt, bis das leichte Brausen, das sich hierbei vernehmen liess, aufhörte, und filtrirt; in dieser Lösung liess sich nun auf dem oben beschriebenen Wege Blei und Calcium nachweisen. Ich fand:

0,424 gm PbSO_4 = 8,84 % PbO . und

0,0015 gm CaO = 0,04 % CaO .

Eine zweite Probe von 2,424 gm wurde über der Deville'schen Lampe geglüht, um den Glühverlust zu bestimmen; er ergab sich zu: 0,57 % = Glühverlust.

Eine dritte Probe wurde mit Flusssäure aufgeschlossen und die Zusammensetzung, wie oben ermittelt; dieselbe lautet, den obigen Glühverlust noch hinzugezogen:

b)

Kiesels.	. 30,23 %	
Bleioxyd	. 62,37 „	hiervon 8,84 % durch HNO_3 ausziehbar
Eisenoxyd	0,61 „	
Thonerde	. 0,45 „	
Kalk . . .	0,12 „	hiervon 0,04 % „ „ „
Magnesia	. 4,63 „	
Natron . .	0,38 „	
Kali	0,64 „	
Glühverl.	. 0,57 „	
	<hr/>	
	100,00 %	

Bem. Die SiO_2 habe ich hier aus der Differenz bestimmt, da ich beim Aufschliessen mit Soda des grossen Bleigehalts wegen den Platin-tiegel zu legiren befürchtete.

Nicht habe ich gefunden: Kupfer, Nickel, Cobalt, Arsen, Antimon und Zinn.

F o l g e r u n g e n .

Nr. I, II und III. Die drei ersten Perlen zeigen keine wesentlichen Differenzen. Das färbende Element in diesen drei Gläsern ist neben Kupferoxyd Cobaltoxyd; es muss also den Alten ein Cobaltmineral mit der Eigenschaft Glasmassen blau zu färben bekannt gewesen sein. Aus den geringen Mengen des Cobaltoxydes, die sich in vorliegenden Gläsern finden, lässt sich der Schluss ziehen, dass dieses Mineral als theurerer Stoff nur als Surrogat den Kupfermineralien zugesetzt wurde, um ein tieferes Blau im Glase zu erzielen. Klaproth¹⁾ schreibt die blaufärbende Eigenschaft dem Eisenoxyde zu. Ich habe aber Cobalt ohne Zweifel constatiren können. — Das Vorkommen des Cobaltoxydes im Glase, weist auf den Fabricationsort der Perlen hin; es liegt nahe, dass es eine Gegend gewesen sein muss, in der sich Cobalterze fanden, etwa Schweden, Norwegen oder Sachsen (Schneeberg-Annaberg). Für die nordische Heimath der drei blauen Perlen Nr. I, II, und III spricht auch der Kaligehalt, der offenbar durch Zusatz von Pflanzenasche in die Glas-

1) Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper. Berlin 1815 Band VI. p. 144—150.

masse gekommen ist. Benrath macht schon in seiner Skizze „zur Archäologie weissen Glases“ darauf aufmerksam, dass alle antiken Gläser südlichen Ursprunges, die von ihm analysirt wurden, nur Natron enthielten und erklärt dieses durch Zusetzen von aegyptischer Soda zur Glassmasse. Den nordischen Völkern stand dieses Material nicht zur Verfügung, daher nahmen sie ihre Zuflucht zur Pflanzenasche und mit dieser kam das Kali ins Glas. Es ist daher meiner Ansicht nach der Kaligehalt ein wichtiger Factor, um Aufschluss über die Herkunft eines alten Glases zu erhalten. Es liesse sich allerdings das Vorkommen des Kaliums im Glase auch dadurch erklären, dass ein feldspathhaltiger Sand in Anwendung gekommen ist. Im Kalifeldspath, Orthoklas, kommt auf ein Molekül Kali ein Molekül Thonerde, d. h. auf 94 Kali 103 Thonerde, es verhält sich mithin Kali zu Thonerde, wie 1 zu 1,096. Um obige Annahme zur rechtfertigen, muss im Glase auf 1 Kali wenigstens 1,096 Thonerde kommen; ein Blick auf die Analyse genügt, um zu zeigen, dass Thonerde im Ueberschuss vorhanden ist. Es liegt aber nahe, dass Feldspäthe ihrer Schwerschmelzbarkeit halber, von den Alten vermieden wurden. — Antimon, das sich in Perle I. und III. findet, ist ein ganz unwesentlicher Bestandtheil des Glases und wahrscheinlich durch ein Kupfer- oder Bleierz, etwa einen Bournonit ($2 \text{PbS} + \text{Cu}_2\text{S} + \text{Sb}_2\text{S}_3$) in die Glassmasse gekommen, das dem Glase zugesetzt wurde, um es zu färben oder leichter schmelzbar zu machen.

Die Perle Nr. IV. ist ein Kali-Calciumglas; sie stammt aus neuerer Zeit, etwa der Mitte des 16. Jahrh. n. Ch. und hat daher nicht das Interesse wie die Gläser I, II und III. Als Kali muss hier eine sehr kalireiche Asche

in Anwendung gekommen sein. Es ist mir gelungen, sowohl qualitativ, als quantitativ festzustellen, dass das Färbemittel hier Kupferoxydul ist. Es wurde eine Probe der feingepulverten Substanz von 0,733 gm in einem Platinschiffchen im Sauerstoffstrome geglüht, bis das Gewicht constant wurde; das Gewicht nach dem Glühen betrug:

0,7349 gm	
0,733	,, vor dem Glühen
<hr style="width: 10%; margin: 0 auto;"/>	
	0,0019 gm Gewichtszunahme.

Nach dem Glühen war die Substanz tief blaugrün geworden und die Gewichtszunahme entspricht gerade der Oxydation des Kupferoxyduls zum Oxyde, wie aus folgender Rechnung ersichtlich:

Aus den beiden Analysen folgt: a) = 2,10 % Cu_2O
 b) = 2,43 „ „

Im Mittel enthält die Perle 2,265 % Cu_2O . also enthalten 0,733 gm Substanz = 0,0166 gm Cu_2O . Da nun $71,5 \text{ Cu}_2\text{O} = 79,5 \text{ Cu O}$ geben, müssen 0,0166 gm $\text{Cu}_2\text{O} = 0,0185 \text{ gm Cu O}$ liefern, es muss also eine Gewichtszunahme von 0,0019 gm stattfinden; diese Zahl entspricht genau der gefundenen Gewichtszunahme. —

Um noch auf metallisches Kupfer zu prüfen, bereitete ich mir aus einer Perle einen Dünnschliff und beobachtete ihn bei auffallendem Lichte unter dem Mikroskop, doch konnte ich durchaus keine krystallinischen Partikelchen, wie Aventuringlas dieselben zeigt, wahrnehmen.

Nr. V. Die Perle Nr. V repräsentirt ein Bleiglas, bei welchem Bleiglätte, Cerussit oder gerösteter Bleiglanz Anwendung gefunden haben; auch hier ist eine sehr kalireiche Asche genommen worden. Von besonderem Interesse ist bei diesem Glase die gelbe Färbung. In der

Literatur findet man vielfach die Ansicht, dass Antimon die gelbe Farbe im Glase hervorrufe; Benrath hat sich hiermit speciell beschäftigt und spricht sich in seiner „Glasfabrikation, pag. 60“ wie folgt aus: „Eine gelbe Färbung, die dem Antimon zugeschrieben werden kann, findet nur in sehr basischen Bleigläsern statt, in denen sich möglicher Weise antimonsaures Bleioxyd (Neapelgelb) bilden könnte. In Alkaligläsern habe ich, bei Versuchen mit reinem Antimonoxyd, selbst bei einem Zusatz von 5 % des Gemengegewichtes, absolut keine Färbung erhalten.“ Vorliegendes Glas, ist nun allerdings ein Bleiglas, doch habe ich Antimon durchaus nicht nachweisen können. Es könnte hier nur ein sehr minimaler Schwefelgehalt die Färbung bewirkt haben, da ein kaum nachweisbares Quantum Schwefelnatrium schon genügt, um eine intensive gelbe Färbung hervorzurufen. Mir ist es nicht gelungen, Schwefel in vorliegender Perle nachzuweisen, obgleich ich mit aller Vorsicht und Aufmerksamkeit gearbeitet habe. Die Methode, nach welcher ich arbeitete war folgende: Es wurden ca. 2 gm der fein gepulverten Substanz in Silbertiegel mit reinem Aetzkali und salpetersaurem Kali über der Gaslampe aufgeschlossen, die geschmolzene Masse mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen und in der Wärme 24 Stunden stehen gelassen, dann filtrirt und im Filtrat durch salpetersauren Baryt Schwefelsäure in der Wärme zu fällen gesucht; selbst nach 24 Stunden war noch durchaus kein Niederschlag zu bemerken. Leider stand mir kein reichliches Material zu Gebote, so dass ich den Versuch in grösserem Masstabe hätte anstellen können. Dem gefundenen Eisenoxyde möchte ich die färbende Wirkung nicht zuschreiben, da Benrath (Glasfabrikation, pag. 286) ausdrücklich bemerkt, dass

Eisenoxyd ein Gelb, das stark ins Rothe hinüberzieht veranlasse.

Nr. VI. Die Perle Nr. VI. ist bedeutend jünger als die drei zuerst beschriebenen, sie stammt aus dem 10. Jahrh. n. Chr., im Uebrigen gilt von ihr, was Färbemittel, Herkunft und Zusammensetzung anbetrifft, dasselbe, was von den drei ersten gesagt wurde. Die Hypothese, dass feldspathhaltiger Sand in Anwendung gekommen, ist hier nicht zulässig, da Kali im Verhältniss zu Thonerde in grossem Ueberschuss vorhanden ist.

Nr. VII. Eine überaus interessante Perle, ist die rothe, in Gräbern Cremons gefundene, Nr. VII., da in Betreff der Rohmaterialien dieses Glases, kein Zweifel obwalten kann. Mir lag im Cabinet des chemischen Laboratoriums zu Dorpat eine Analyse bleireicher Mansfelder Kupferschlacke von Hrn. Magister Lehmann im Manuscript vor, enthaltend:

Kiesels. . . .	24,66 %
Bleioxyd	52,80 „
Kupferoxydul	4,66 „
Thonerde	3,91 „
Eisenoxydul	2,93 „
Kalk	6,93 „
Kali	3,38 „
Summa	99,27 %

Ein Vergleich dieser Analyse mit den von mir gefundenen Resultaten ergibt, dass, abgesehen vom Fehlen des Natrons, Manganoxyduls, der Magnesia und dem grösseren Gehalt an Kupferoxydul in der Schlacke, Glas und Schlacke in den wesentlichen Bestandtheilen grosse Uebereinstimmung zeigen. Das Rohmaterial der in Rede stehenden Perle, dürfte eine ähnliche Kupferschlacke gewesen

sein, die einfach umgeschmolzen und zur Perle verarbeitet wurde. Dass die rothe Farbe vom Kupferoxydul herrührte, ergab ein Glühversuch der gepulverten Probe im Sauerstoffgasstrom, wodurch sie eine tief dunkel grünblaue Farbe annahm. Als Gegenversuch wurde die so oxydirte grünblaue Probe im Wasserstoffgasstrom geblüht, worauf der ursprüngliche rothe Ton wieder erschien. Dasselbe gilt von Nr. IV.

Nr. VIII. Perle Nr. VIII. ist nächst IV. die jüngste. Es ist ein sehr basisches Bleiglas, das an der Oberfläche zum Theil entglast ist. Der Kaligehalt deutet an, dass auch bei diesem Glase Asche als Alkali der Glascomposition zugesetzt wurde.

Analytische Belege

- a) durch Schmelzen mit Soda
b) durch Aufschliessen mittelst Fluorwasserstoffsäure.

Nr. I.

a) 2,063 gm. Perlen.

1,425 gm. SiO_2	= 69,07 % SiO_2
0,0125 „ PbSO_4	= 0,45 „ PbO .
0,0635 „ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	= 3,08 „ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
0,006 „ $\text{K}_6\text{CO}_2\text{N}_{12}\text{O}_{24} + 3 \text{H}_2\text{O}$	= 0,05 „ CoO .
0,0035 „ Mn_3O_4	= 0,16 „ MnO .
0,1335 „ CaO	= 6,47 „ CaO .

Spur. Antimonoxyd.

b) 2,142 gm. Perlen.

0,013 gm. PbSO_4	= 0,45 % PbO .
0,0625 „ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	= 2,92 „ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
0,008 „ $\text{K}_6\text{CO}_2\text{N}_{12}\text{O}_{24} + 3 \text{H}_2\text{O}$	= 0,06 „ CoO .
0,0045 „ Mn_3O_4	= 0,20 „ MnO .
0,1325 „ CaO	= 6,19 „ CaO .

0,0465 gm	$Mg_2P_2O_7$	= 0,78 %	MgO .
0,756	„ $NaCl$	= 18,73	„ Na_2O .
0,087	„ $(KCl)_2PtCl_4$	= 0,79	„ K_2O .

Spur. Antimonoxyd.

Nr. II.

a) 2,079 gm.

1,425 gm.	SiO_2	= 68,54 %	SiO_2
0,005	„ $PbSO_4$	= 0,18	„ PbO .
0,0865	„ $Al_2O_3 + Fe_2O_3$	= 4,16	„ $Al_2O_3 + Fe_2O_3$
0,024	„ $K_6Co_2N_{12}O_{24} + 3 H_2O$	= 0,19	„ CoO .
0,1475	„ CaO	= 7,09	„ CaO .
	CuO } Spur.		
	MnO }		

b) 1,111 gm.

0,003 gm.	$PbSO_4$	= 0,20 %	PbO .
0,0465	„ $Al_2O_3 + Fe_2O_3$	= 4,18	„ $Al_2O_3 + Fe_2O_3$
0,016	„ $K_6Co_2N_{12}O_{24} + 3 H_2O$	= 0,24	„ CoO .
0,0785	„ CaO	= 7,07	„ CaO .
0,0285	„ $Mg_2P_2O_7$	= 0,92	„ MgO .
0,3641	„ $NaCl$	= 17,39	„ Na_2O .
0,049	„ $(KCl)_2PtCl_4$	= 0,86	„ K_2O .
	CuO } Spur.		
	MnO }		

Nr. III.

a) 2,022 gm.

1,3795 gm.	SiO_2	= 68,22 %	SiO_2
0,0815	„ $Al_2O_3 + Fe_2O_3$	= 4,03	„ $Al_2O_3 + Fe_2O_3$
0,008	„ $K_6Co_2N_{12}O_{24} + 3 H_2O$	= 0,06	„ CoO .
0,1525	„ CaO	= 7,54	„ CaO .
	CuO } Spur.		
	PbO }		
	MnO }		
	Sb_2O_3 }		

b) 1,495 gm.

0,0608 gm.	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	= 4,07 %	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$
0,0055	„ $K_6Co_2N_{12}O_{24} + 3H_2O$	= 0,06	„ CoO

0,1135 gm	CaO	= 7,59 %	CaO.
0,0505 "	Mg ₂ P ₂ O ₇	= 1,22 "	MgO.
0,5117 "	NaCl	= 18,16 "	Na ₂ O.
0,073 "	(KCl) ₂ PtCl ₄	= 0,95 "	K ₂ O.
	CuO	}	Spur.
	PbO		
	MnO		
	Sb ₂ O ₃		

Nr. IV.

a) 2,067 gm.

1,0568 gm.	SiO ₂	= 51,13 %	SiO ₂
0,0485 "	CuO	= 2,11 "	Cu ₂ O.
0,1325 "	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	= 6,41 "	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃
0,0075 "	K ₆ Co ₂ N ₁₂ O ₂₄ + 3 H ₂ O	= 0,06 "	CoO.
0,0255 "	Mn ₃ O ₄	= 1,15 "	MnO.
0,3045 "	CaO	= 14,73 "	CaO.
	PbO	— Spur.	

b) 1,236 gm.

0,0335 gm.	CuO	= 2,44 %	Cu ₂ O.
0,0775 "	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	= 6,27 "	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃
0,005 "	K ₆ Co ₂ N ₁₂ O ₂₄ + 3 H ₂ O	= 0,07 "	CoO.
0,0145 "	Mn ₃ O ₄	= 1,09 "	MnO.
0,1735 "	CaO	= 14,04 "	CaO.
0,0905 "	Mg ₂ P ₂ O ₇	= 2,64 "	MgO.
0,026 "	NaCl	= 1,12 "	Na ₂ O.
1,404 "	(KCl) ₂ PtCl ₄	= 22,04 "	K ₂ O.

PbO — Spur.

Nr. V.

a) 1,975 gm.

1,0805 gm.	SiO ₂	= 54,71 %	SiO ₂
0,674 "	PbSO ₄	= 25,12 "	PbO.
0,0245 "	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	= 1,24 "	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃
0,0345 "	CaO	= 1,75 "	CaO.

MnO — Spur.

b) 1,196 gm.

0,414 gm.	PbSO ₄	= 25,48 %	PbO.
0,0135 "	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	= 1,13 "	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃
0,0175 "	CaO	= 1,46 "	CaO.
0,0105 "	Mg ₂ P ₂ O ₇	= 0,32 "	MgO.
0,015 "	NaCl	= 0,67 "	Na ₂ O.
0,969 "	(KCl) ₂ PtCl ₄	= 15,72 "	K ₂ O.

Nr. VI.

a) 1,955 gm.

1,2605 gm.	SiO ₂	= 64,47 %	SiO ₂
0,0315 "	CuO	= 1,61 "	CuO.
0,1285 "	PbSO ₄	= 4,84 "	PbO.
0,0575 "	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	= 2,94 "	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃
0,0165 "	Mn ₃ O ₄	= 0,78 "	MnO.
0,1025 "	CaO	= 5,24 "	CaO.
	CoO	} Spur.	
	Sb ₂ O ₃		

b) 1,211 gm.

0,0205 gm.	CuO	= 1,69 %	CuO.
0,083 "	PbSO ₄	= 5,04 "	PbO.
0,0315 "	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	= 2,60 "	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃
0,0095 "	Mn ₃ O ₄	= 0,73 "	MnO.
0,0615 "	CaO	= 5,08 "	CaO.
0,0415 "	Mg ₂ P ₂ O ₇	= 1,23 "	MgO.
0,289 "	NaCl	= 12,66 "	Na ₂ O.
0,384 "	(KCl)PtCl ₄	= 6,15 "	K ₂ O.
	CoO	} Spur.	
	Sb ₂ O ₃		

Nr. VII.

a) 1,964 gm.

0,694 gm.	SiO ₂	= 35,33 %	SiO ₂
1,572 "	PbSO ₄	= 58,91 "	PbO.
0,013 "	CuO	= 0,60 "	Cu ₂ O
0,0625 "	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	= 3,18 "	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃
0,0045 "	CaO	= 0,23 "	CaO
	MnO	— Spur.	

b) 1,352 gm.

1,085 gm.	PbSO ₄	= 59,06 %	PbO.
0,0095 "	CuO	= 0,63 "	Cu ₂ O.
0,0395 "	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	= 2,92 "	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃
0,0035 "	CaO	= 0,26 "	CaO.
0,0075 "	Mg ₂ P ₂ O ₇	= 0,20 "	MgO.
0,013 "	NaCl	= 0,51 "	Na ₂ O.
0,030 "	(KCl) ₂ PtCl ₄	= 0,43 "	K ₂ O.
	MnO. — Spur.		

Nr. VIII.

b) 1,273 gm.

1,079 gm.	PbSO ₄	= 62,37 %	PbO.
0,0135 "	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	= 1,06 "	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃
0,0015 "	CaO	= 0,12 "	CaO.
0,1635 "	Mg ₂ P ₂ O ₇	= 4,63 "	MgO.
0,0092 "	NaCl	= 0,38 "	Na ₂ O.
0,042 "	(KCl) ₂ PtCl ₄	= 0,64 "	K ₂ O.

2,424 gm. wurden geglüht und gaben hierbei einen Verlust von: 0,014 gm. = 0,58 % Glühverlust.

Die Resultate der Eisenbestimmung durch Titriren mit übermangansaurem Kali waren folgende:

Titer: 1 Cc Cham. = 0,00349 Fe₂O₃

die Eisenoxydösungen wurden durch Zink reducirt und auf 100 Cc. verdünnt. Diese Lösungen würden durch Zusatz von folgenden Quanten Chamäleon oxydirt:

I.	a)	8	Cc Cham.	= 1,35 %	Fe ₂ O ₃
	"	b)	8,5	" "	= 1,38 " "
II.	a)	10	" "	= 1,68	" "
	"	b)	5,5	" "	= 1,73 " "
III.	a)	9,5	" "	= 1,64	" "
	"	b)	7	" "	= 1,63 " "
IV.	a)	25	" "	= 4,22	" "
	"	b)	15	" "	= 4,23 " "

V.	a)	2	Cc Cham.	=	0,35 %	Fe ₂ O ₃
	b)	1,5	" "	=	0,44	" "
VI.	a)	4	" "	=	0,71	" "
	b)	2,5	" "	=	0,72	" "
VII.	a)	9	" "	=	1,60	" "
	b)	6	" "	=	1,55	" "
Für die Perle VIII. war das Titer:						
				1 Cc Cham	=	0,002594 Fe ₂ O ₃
VIII.	b)	3	Cc Cham.	=	0,61 %	Fl ₂ O ₃ .