

## Chemische Analyse eines Glases mit Rindenbildung.

Von Prof. A. Rzehak in Brünn.

Bekanntlich hat Prof. WEINSCHENK in diesem Centralblatt (1908. p. 737 ff.) zwei bei Kuttenberg in Böhmen aufgefundene Glaskügelchen mit Rücksicht auf ihre eigentümliche Oberflächen-skulptur, insbesondere aber mit Rücksicht auf eine nur mehr zum Teil vorhandene Rindenschichte, die als „Schmelzrinde“ gedeutet wurde, für „Moldavite“<sup>1</sup> erklärt. Ich habe bald darauf (dieses Centralblatt. 1909. p. 452 ff.) gezeigt, daß sich genau dieselbe Rinde an alten Gläsern, die lange Zeit in der Erde gelegen sind, als Folge einer oberflächlichen Zersetzung bildet und habe auch die Entstehung der von WEINSCHENK als primär aufgeführten Skulptur der Kuttenberger Glaskugeln erläutert. Da sich meine Argumente auf unwiderlegliche Tatsachen stützen, so hat es Prof. WEINSCHENK im Interesse seiner einmal aufgestellten Behauptung für zweckmäßig befunden, dieselben ebenso unbeachtet zu lassen wie F. BERWERTH's „Oberflächenstudien an Meteoriten“ (TSCHERMAK's Min. u. petr. Mitt. 1910. p. 165). Er hat sogar neuerdings einer weiteren Anzahl von kleinen Glaskugeln böhmisch-mährischer Provenienz kosmischen Ursprung zugeschrieben und hierbei insbesondere auf die chemische Zusammensetzung Rücksicht genommen (vergl. WEINSCHENK und STEINMETZ: „Weitere Mitt. über d. neuen Typus der Moldavite“; dieses Centralbl. 1911. p. 231 ff.). Die hierbei zutage getretene „überraschende Mannigfaltigkeit“ würde die Tektitfrage in sehr unangenehmer Weise komplizieren, wenn es sich nicht nachweisen ließe, daß die abnormale chemische Zusammensetzung der erwähnten Glaskugeln ebensowenig wie die Rindenbildung oder Skulptur derselben zugunsten ihrer meteorischen Natur geltend gemacht werden darf.

Ich will hier nur auf die Analyse des Glaskügelchens von Oberkaunitz in Mähren näher eingehen<sup>2</sup>. Als Direktor der prähistorischen Sammlung des mährischen Landesmuseums habe ich zur Untersuchung der Glaskugeln von Oberkaunitz durch Prof. WEINSCHENK schon deshalb meine Zustimmung sehr gerne gegeben, weil es sich hier meiner Ansicht nach keineswegs um prähistorische Objekte handelt. WEINSCHENK's Angabe, daß die-

<sup>1</sup> Später (Centralbl. f. Min. etc. 1909) hat Prof. WEINSCHENK die zwischen den Kuttenberger Kugeln und echten Moldaviten bestehenden Unterschiede anerkannt und nur mehr von einem besonderen Typus der Moldavite gesprochen. Es ist jedoch nicht korrekt, wenn er — wie er (loc. cit. p. 550) sagt: nach dem „älteren Sprachgebrauch“ — den Begriff „Tektite“ durch die viel enger gefaßte Bezeichnung „Moldavite“ ersetzt.

<sup>2</sup> Eine ausführliche Widerlegung der WEINSCHENK'schen Anschauungen wird im nächsten Hefte (1912) der „Zeitschrift des mähr. Landesmuseums“ erscheinen.

GEOLOGISCHES INSTITUT

DER  K. K.

UNIVERSITÄT GRAZ.

selben „neben Bronzen in prähistorischen Gräbern“ gefunden worden sind, beruht auf einer Verwechslung mit den von mir in meiner ersten Entgegnung (dieses Centralbl. 1909. p. 462) erwähnten Glasperlen von Eiwanowitz, die ich selbst nur irrtümlich als den Kuttengerger Stücken ähnliche Glaskügelchen bezeichnet habe. Bezüglich der Glaskugeln von Oberkaunitz habe ich schon in meiner Studie: „Zur Geschichte des Glases in Mähren“ (Mitt. des mähr. Gewerbemuseums. 1897. p. 70) ganz ausdrücklich bemerkt: „Der prähistorischen Zeit gehören diese Stücke meiner Ansicht nach nicht an“, und in meiner Abhandlung: „Die prähistorische Sammlung des Franzensmuseums in Brünn“ (Annales Mus. Francisc. 1899. p. 78) heißt es, daß das Alter derselben nicht sichergestellt ist. Es entfallen also auch alle Mutmaßungen darüber, ob die Menschen „in den ersten Stadien der Kultur“ imstande waren, abnormal zusammengesetzte Glasflüsse herzustellen oder nicht; ohne Zweifel waren die prähistorischen Bewohner Europas zu der Zeit, als das Glas in ihren Kulturbesitz eintrat, über die „niederste Kulturstufe“ schon längst hinaus, aber ganz gewiß noch nicht in der Lage, den von ihnen hergestellten Glasflüssen — sofern man nicht alle vor der jüngeren Eisenzeit Mitteleuropas auftretenden Glaswaren als Importartikel betrachten will — eine bestimmte Zusammensetzung zu geben. Chemische Analysen in Mitteleuropa aufgefundener, sicher prähistorischer Glasgegenstände sind — wohl wegen der Seltenheit solcher Fundstücke — anscheinend noch nicht ausgeführt worden; sie würden ohne Zweifel zeigen, daß die ältesten Glasflüsse in ihrer Zusammensetzung sehr wechselnd und ihrem Zwecke durchaus nicht immer entsprechend waren. In der jüngeren prähistorischen Eisenzeit war die Glasindustrie bereits sehr hoch entwickelt, denn die durch Kobaltoxyd gefärbten, mit gelben Schmelzeinlagen verzierten Glasarmringe der „gallischen“ Kulturepoche Böhmens und Mährens sind tatsächlich als Kunstwerke zu bezeichnen. Aus der römischen Zeit liegen uns Glasreste bereits in sehr ansehnlicher Menge vor und auch einige Analysen römischer Gläser finden sich namentlich in der älteren chemisch-technologischen Literatur vor. Bemerkenswert ist die von GEÜTHER (Jahresber. d. chem. Technol. 1856. p. 166) ausgeführte Analyse eines römischen Glasgefäßes, dessen Oberfläche mit einer durch Zersetzung entstehenden Rinde bedeckt war. Dieses Glas enthielt bloß 59,2%  $\text{SiO}_2$ , also etwa 5% weniger als das von FEHLING (Handwörterbuch d. Chemie. 1878. III. p. 371) für „normale“ antike Gläser angegebene Minimum beträgt. Es gab eben schon in früheren Zeiten und gibt auch heute noch viele Gläser, die man nicht als „normal“ bezeichnen kann, trotzdem sie glashüttentechnisch ganz gut verwendbar sind. Die abnormale Zusammensetzung solcher Gläser verrät sich oft erst bei ihrer Verwendung oder nach langem Liegen.

in der Erde; die chemische Untersuchung ergibt dann in der Regel neben einem verhältnismäßig sehr geringen Kieselsäuregehalt einen auffallend hohen Gehalt an Kalk, so daß wir auch hier, wie bei den Glaskugeln von Oberkaunitz, mit „ungewöhnlich basischen“ Glasflüssen zu tun haben, deren Neigung zur Entglasung ihre Eignung zur Herstellung von Gefäßen u. dergl. nicht immer ausschließt.

So hat PÉLIGOT (Ann. du Conserv. 2. p. 458) ein Glas analysiert, welches zur Herstellung von Champagnerflaschen verwendet werden konnte, trotzdem seine Zusammensetzung so abnorm war, daß der darin aufbewahrte Wein schon nach wenigen Tagen gänzlich verdarb. Das betreffende Glas enthielt neben 52,4%  $\text{SiO}_2$  die ungewöhnlich große Menge von 32,1%  $\text{CaO}$ , während ein von WARRINGTON untersuchtes, zur Aufbewahrung von Wein ebenfalls unbrauchbares französisches Flaschenglas bloß einen Gehalt von 49%  $\text{SiO}_2$  bei 27,55%  $\text{CaO}$  aufwies. Die von WEINSCHENK in runden Zahlen<sup>1</sup> mitgeteilte Analyse eines französischen Champagnerflaschenglases bezieht sich ohne Zweifel — WEINSCHENK macht darüber keine Angabe — auf ein von DUMAS untersuchtes Glas von Clichy; dieses enthielt gar nur 45,6%  $\text{SiO}_2$  neben 28,1%  $\text{CaO}$ , nähert sich also, wie WEINSCHENK bemerkt, „wenigstens einigermaßen“ dem Glas der Oberkaunitzer Kugeln. Da die Tonerde im Glas wahrscheinlich in Form eines Aluminates enthalten ist, also gewissermaßen einen Teil der Kieselerde vertreten kann, während anderseits in sehr kalkreichen Gläsern die Alkalien häufig zurücktreten, möchte ich den Differenzen im Gehalt von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Alkali keine solche Bedeutung beilegen wie WEINSCHENK, welcher meint, daß die Übereinstimmung der beiden Gläser im Kieselsäure- und Kalkgehalt durch die Mengenverhältnisse von Tonerde und Alkalien „wieder völlig aufgehoben“ wird. Die Differenzen der bisher — leider, soweit ältere Gläser in Betracht kommen, nur in einer sehr geringen Anzahl — ausgeführten Glasanalysen sind so bedeutend, daß die Verhältniszahlen von  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{CaO} + \text{Alkali})$  meiner Ansicht nach keine besondere Wichtigkeit beanspruchen können, am allerwenigsten aber einen sicheren Schluß auf die Provenienz — natürlich oder künstlich — des Glases gestatten.

Ich habe Bruchstücke eines höchstwahrscheinlich venezianischen Glasbechers, dessen Oberfläche stellenweise eine ganz gleiche Zersetzungsrinde trägt, wie die Kuttenberger Kugel, einer quantitativen chemischen Analyse unterworfen. Es wurden die üblichen Methoden angewendet und mit soviel Sorgfalt gearbeitet, daß größere Fehler jedenfalls ausgeschlossen sind. Die Gesamtmenge von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist etwas zu gering ausgefallen, weil die

<sup>1</sup> Die genaueren Angaben findet man z. B. in MUSPRATT'S Chemie, 4. Aufl. III. Bd. p. 1373.

Oxydation des letzteren offenbar nicht vollständig war; der Gesamtgehalt von Eisenoxyd wurde titrimetrisch mit 1,57% bestimmt, doch läßt sich diese Zahl zur Bestimmung des Tonerdegehaltes aus der zu klein gefundenen Summe der beiden Sesquioxide natürlich nicht benützen.

Ich stelle hier die Ergebnisse meiner Untersuchung (I) neben jene der Oberkaunitzer Glaskugel (II):

	I	II.
SiO <sub>2</sub> . . . . .	46,00%	45,67%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	6,20 "	7,56 "
MnO . . . . .	2,60 "	1,10 "
CaO . . . . .	27,00 "	27,49 "
MgO . . . . .	3,58 "	2,60 "
Alkalien (Differenz) . .	14,62 "	15,58 "
	<u>100,00%</u>	<u>100,00%</u>

Da größere Analysenfehler nach meiner Überzeugung ausgeschlossen sind, so muß man wohl zugeben, daß die Übereinstimmung der beiden Gläser eine sehr weitgehende ist. Es gibt also zweifellos künstliche Gläser, welche genau dieselbe Rindenbildung zeigen wie die Kuttenger Kugeln und fast genau dieselbe chemische Zusammensetzung besitzen wie die Kugel von Oberkaunitz. Die Skulptur dieser Kugeln ist nicht primär, sondern ohne Zweifel „rhegmaglyptisch“, so daß also tatsächlich nicht ein einziger Umstand zugunsten der kosmischen Herkunft der von WEINSCHENK beschriebenen Glaskörper geltend gemacht werden kann.