Chemische Untersuchung einiger Funde, die bei den Ausgrabungen Dr. R. Herolds in der Nähe von Kosbach bei Erlangen i. J. 1913 gemacht wurden.

Von Ferdinand Henrich.

Bei den ergebnisreichen Ausgrabungen, die Herr Dr. Herold in der Nähe von Kosbach vorgenommen hat, war es von Interesse, einige der Funde chemisch zu untersuchen.

Zunächst gaben die Bronzefunde Gelegenheit, die Beziehungen zu prüfen, die man zwischen Alter und chemischer Zusammensetzung der prähistorischen Bronzen abgeleitet hat. Besonders erfolgreich hat Oskar Montelius[1]) seit 1885 versucht, die nordischen Bronzefunde zu ordnen. Er stellte die Funde nach den inneren Merkmalen der verschiedenen Formen zusammen und bemerkte bei einer Reihe von örtlich ganz entfernten Funden eine überraschende Übereinstimmung. Diese Zusammenstellungen lieferten ihm Typenserien, die zu seiner Einteilung des Bronzezeitalters in eine Reihe von Perioden Veranlassung gaben. Soweit es möglich war, hat Montelius die chemischen Analysen der typischen Fundstücke miteinander verglichen und Resultate erhalten, die auf eine fortschreitende Entwicklung der Metalltechnik schließen lassen.

In vielen Gegenden fand man zahlreiche prähistorische Wohnplätze und Gräber, in denen Gegenstände aus Kupfer mit Geräten aus Stein und anderen für die Steinzeit charakteristischen Arbeiten gefunden wurden. Für diese Gegenden nimmt Montelius eine Kupferzeit an, die der Bronzezeit vorausging. Einige dieser Kupfergegenstände bestehen aus

[1]) O. Montelius, Die Chronologie der ältesten Bronzezeit in Norddeutschland und Skandinavien, Braunschweig 1900.

ziemlich reinem Kupfer (bis zu 99 %), andere enthalten kleine Beimengungen anderer Elemente, von denen Arsen, Antimon und Zinn die wichtigsten sind. Da viele Kupfererze diese Elemente in geringe Mengen mit sich führen, und da die Metallbereitung in jener frühen Zeit auf keiner hohen Stufe gestanden haben kann, so dürfte die Anwesenheit jener geringen Mengen durch die Unvollkommenheit des Herstellungsprozesses bedingt sein. Man hat berechnet, daß so die Anwesenheit von bis zu 1 % Arsen und Antimon oder 0,5 % Zinn erklärt werden kann. Bei den, nach der typologischen Untersuchung, ältesten Bronzen findet man aber einen Gehalt von Arsen, Antimon und Zinn bis zu mehreren Prozenten, und dieser Gehalt kann nicht mehr von den verhütteten Kupfererzen herrühren. Hier müssen schon andere Erze beigemengt oder Zusätze gemacht worden sein: Man hatte gefunden, daß gewisse Zusätze das Kupfer zu härten und zu färben vermögen. Bei wieder jüngeren Bronzen geht der Arsen- und Antimongehalt mehr und mehr zurück und Zinn ist an die Stelle dieser Elemente getreten. Man erhielt ein Material, das sich in wertvolle Geräte umarbeiten ließ, und das deshalb stark in Aufnahme kam. In dem Maße, wie das Bronzezeitalter sich entwickelt, nimmt nun der Zinngehalt zu, und wir begegnen mannigfaltigen Schwankungen bis nahe an 20 % Zinn. Aus dem 1. Jahrtausend vor Christus sind auch schon Bronzegegenstände auf uns gekommen, die die Normalmischung von 1 Teil Zinn auf 10 Teile Kupfer enthalten (s. unten). Montelius setzt deswegen nach der Kupferzeit eine Periode, in der man kein ungemischtes Kupfer mehr verarbeitete, sondern solches, das noch andere Stoffe enthielt. Erst gab es dann eine Zeit der zinnarmen Bronze, auf die eine mit zinnreicherer Legierung folgte.

Man darf nun nicht glauben, daß die chemische Analyse allein lehren kann, in welche Periode ein Bronzefund gehört. Man kann so zu den gröbsten Irrtümmern kommen. Zinnreiche Bronzen geben z. B. beim Umarbeiten im Schmelzfluß zinnärmere Legierungen, außerdem sind meines Erachtens immer noch zu wenige Funde genügend genau chemisch untersucht. Die archäologischen Methoden der Bestimmung müssen die Hauptsache bleiben. Wenn aber archäologische und chemisch-analytische Untersuchung auf die gleiche Periode hinweisen, dann gewinnt die Zeitbestimmung an Sicherheit.

Diese Erwägungen und die Hoffnung, ein neues Beispiel bearbeiten zu können, veranlaßten mich, Herrn Dr. Herold um ein Stückchen Bronze von den Kosbacher Funden zu bitten. Er gab mir einen Teil eines zerbrochenen Armringes. Das Metall war von einer grünen Patinaschicht überdeckt. Sie wurde abgeschlagen und qualitativ untersucht. Neben Kohlensäure fand ich Kupfer, Zinn, Blei und etwas Eisen.

Der Metallkern war schwierig und nicht ganz vollkommen herauszuschälen, weil er von Rissen und Rinnen durchsetzt war, die sich schwer säubern ließen. Nach ziemlichen Bemühungen erhielt ich dunkelgoldfarbige Stückchen, die auch der quantitativen Analyse unterworfen wurden. Die Trennung der Metalle wurde in der üblichen Weise vorgenommen[1]) und ergab folgende Resultate:

0,5725 g Bronze (mehr Analysenmaterial stand leider nicht zur Verfügung) lieferten 0,0647 g Zinnsäure (einschließlich phosphorsaurem Zinn), ferner 0,6386 g Kupfersulfür, 0,0089 g Bleisulfat, 0,0019 g Eisenoxyd (mit Spuren von Tonerde) und 0,0021 g Nickel.

Daraus berechnet sich:

Kupfer	=	89,10 %
Zinn	=	8,90 „
Blei	=	1,06 „
Eisen	=	0,23 „
Nickel	=	0,37 „
Summe	=	99,66 %.

Man sieht, daß das Verhältnis von Zinn zu Kupfer genau 1:10 ist, und daß nur geringe Mengen anderer Metalle beigemischt sind.

Herr Dr. Herold hat aus archäologischen Gründen die Bronzefunde von Kosbach in die Hallstattperiode (C—D) eingereiht. Chemische Analysen der Bronzefunde jener Zeit ergaben, daß man damals schon zinnreiche Bronzen herstellen konnte, ja ich fand Analysen zweier Armringe von Hallstatt, die der obigen ziemlich nahe kommen. Die Analysen sind von Fellenberg ausgeführt[2]) und von ihm auf 100 abgerundet:

[1]) S. Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chemie, II, 5. Aufl.

[2]) S. v. Bibra, Die Bronzen und Kupferlegierungen der alten und ältesten Völker. Erlangen 1869.

Massiv gegossener Armring aus Hallstatt:		Verzierter Armring aus Hallstatt:	
Kupfer	= 89,14 %	Kupfer	= 87,26 %
Zinn	= 9,90 „	Zinn	= 11,61 „
Blei	= 0,38 „	Blei	= 0,49 „
Silber	= 0,11 „	Silber	= 0,10 „
Eisen	= 0,13 „	Eisen	= 0,15 „
Nickel	= 0,34 „	Nickel	= 0,39 „

Archäologische und chemisch-analytische Untersuchung finden sich also bei dem Kosbacher Bronzefunde in Übereinstimmung. —

Außerdem übergab mir Herr Dr. Herold drei Erdproben, bei denen er vermutete, daß sie Leichenreste enthielten.

Die erste Erdprobe war dem Zwischenraum zwischen der ersten und zweiten Pflasterung des sogen. Kosbacher Altars entnommen worden. Sie bildete eine unhomogene Masse: Rötlich gefärbte Bestandteile waren mit dunkelen Stückchen und einigen Sandkörnern vermischt. Ein größeres rötliches Bröckchen gab beim Zerdrücken dunkel gefärbte Bruchstückchen. 1,3 g wurden zur Voruntersuchung, nachdem die Sandkörner ausgelesen waren, im Achatmörser zerrieben und lieferten ein schwach rötliches Pulver. Als eine Probe davon im Glühröhrchen erhitzt wurde, entwich Wasser und ganz wenig Sublimat, zugleich trat ein schwacher empyreumatischer Geruch auf. Die Masse selbst aber färbte sich dunkel. Als eine andere Probe dann auf dem Platinblech erhitzt wurde, trat anfänglich auch Dunkelfärbung ein, bald hellte sich die Masse auf und hinterblieb nach dem Glühen als rötliches Pulver. Die qualitative Untersuchung ergab, daß Kieselsäure und Tonerde in der Hauptsache vorlagen, neben weniger Eisen und Natrium. Kalk und Phosphorsäure waren nur in ganz geringen Mengen nachweisbar. Da es von entscheidender Wichtigkeit war auf Phosphorsäure zu prüfen, schloß ich das Material mehrmals mit Soda und Pottasche und einmal auch mit Flußsäure auf. 1 g feinstgepulverte Erde wurde mit 5 Teilen Kalium-Natriumkarbonat geschmolzen, bis die Masse ruhig floß. Die durch entsprechendes Abkühlen des Platintiegels losgelöste Hauptmenge der Schmelze wurde samt den im Tiegel verbliebenen Resten erst mit heißem Wasser behandelt, dann mit Salpetersäure zersetzt und endlich mehrmals mit konzentrierter Salpeter-

säure zur Trockene verdampft. Um die Kieselsäure unlöslich zu machen, wurde dann noch 1 Stunde auf 110° im Trockenschrank erhitzt. Nun befeuchtete ich die Masse mit konzentrierter Salpetersäure, erhitzte kurze Zeit auf dem Wasserbad, verdünnte mit heißem Wasser und filtrierte ab. Die Kieselsäure blieb schneeweiß auf dem gut ausgewaschenen und getrockneten Filter zurück.

Das Filtrat wurde nun eingedampft und noch zweimal in gleicher Weise behandelt, wie oben angegeben. Dann hinterblieb beim Filtrieren keine Spur von Kieselsäure mehr.

Im Filtrat bestimmte ich die Phosphorsäure nach der Methode von Sonnenschein mit Ammoniummolybdat und führte die Fällung in der Form aus, wie Woy sie angegeben hat. Diese Methode hat den Vorteil, daß die Gegenwart von Metallen nichts schadet, wenn die Abwesenheit von Kieselsäure, organischer Substanz, Chloriden garantiert ist, wie das hier der Fall war. Sie gehört zudem zu den genauesten Bestimmungsmethoden der Phosphorsäure, die wir kennen. Das Filtrat von der Kieselsäure wurde auf 50 ccm verdünnt und nach den Angaben von Woy (siehe Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 5. Aufl., S. 361) mit Salpetersäure, salpetersaurem und molybdänsaurem Ammonium versetzt. Es entstand zuerst eine gelbe Färbung, und erst nach einiger Zeit schied sich eine geringe Menge des gelben Niederschlags ab. Die Menge desselben aus 1 g der Erde war so gering, daß sie gerade hinreichte, um qualitativ, durch Lösen in Ammoniak und Zusatz von Magnesiamixtur, nachzuweisen, daß wirklich Phosphorsäure vorlag.

Dieser Aufschluß der Erde mit Soda und Pottasche wurde unter Zusatz von etwas Salpeter wiederholt und der gleiche Erfolg erzielt. Auch hier war die Menge zur quantitativen Bestimmung unzureichend.

Endlich wurde noch ein Aufschluß mit Flußsäure und Salpetersäure vorgenommen, so wie ihn Hillebrand-Wilke-Dörfurt in ihrer Analyse der Silikatgesteine (1910), S. 147 beschreiben. Das Resultat blieb das gleiche.

Die Erdprobe, die zwischen den Pflasterungen des Kosbacher Altars gefunden wurde, enthielt Phosphorsäure nur in sehr geringer Menge. Dagegen

ließen sich durch Elementaranalyse geringe Mengen organischer Substanz bestimmen, auf die die Vorprobe bereits hingewiesen hatte.

0,279 g Substanz (bei 105° getrocknet) lieferten in Mischung mit 9 Teilen $PbCrO_4$ und 1 Teil $K_2Cr_2O_7$ 0,0206 g CO_2 und 0,0235 g H_2O.

0,271 g Substanz ergaben nach Dumas verbrannt 0,28 ccm Stickstoff (19°, 743 mm). Daraus ergibt sich folgender Gehalt an C, H und N:

C = 2,01 %
H = 0,94 „
N = 0,12 „

Eine zweite Erdprobe stammte von der großen Brandstätte im SW. 60 cm unter der Erdoberfläche. Sie bestand hauptsächlich aus Sand und enthielt vereinzelte große Holzkohlestückchen. Ihr Aussehen war das eines grauen sandigen Pulvers. Die Holzkohlestückchen wurden sorgfältig ausgelesen und das Material untersucht.

Auch hier war Phosphorsäure nach den oben angegebenen Methoden nur in geringen, quantitativ nicht scharf bestimmbaren Mengen nachzuweisen. Eine Elementaranalyse ergab, daß hier nur ganz wenig organische Substanz vorhanden war:

I. 0,6794 g Mat. lieferten, wie oben verbrannt, 0,0078 g CO_2 u. 0,0073 g H_2O
II. 0,6789 g „ „ „ „ „ 0,0076 g „ „ 0,0069 g H_2O.

Daraus berechnet sich:

	I.	II.
C =	0,31 %	0,31 %
H =	0,12 %	0,11 %.

Die dritte Erdprobe stammte aus einer Brandschicht innerhalb des Steinkranzes und war in 1,5 m Tiefe ausgehoben worden. Sie bildete eine weißgraue, gemischt körnige und pulverige Masse, die mit Pflanzenwürzelchen so durchsetzt war, daß es ein vergebliches Bemühen blieb, sie davon zu befreien. Darum wurde hier eine Elementaranalyse nicht durchgeführt. Dagegen suchte ich, nach der Zerstörung der organischen Substanz, die Phosphorsäure in der oben angegebenen Weise aus

ausgelesener Erde zu bestimmen, erhielt aber nur ganz geringe Mengen phosphormolybdänsaures Ammonium.

Als ich nun ein Knochenstückchen von einer anderen Stelle der Kosbacher Ausgrabung untersuchte, erhielt ich schon mit ganz kleinen Mengen desselben eine starke Phosphorsäure-reaktion.

Bei den drei Erdproben war somit Phosphorsäure nur in ganz geringer Menge nachweisbar.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen

Jahr/Year: 1913

Band/Volume: 45

Autor(en)/Author(s): Henrich Ferdinand

Artikel/Article: Chemische Untersuchung einiger Funde, die bei den Ausgrabungen Dr. R. Herolds in der Nähe von Kosbach bei Erlangen i. J. 1913 gemacht wurden. 93-99