Die *ψευδάργυρος*-Frage vom chemisch-metallurgischen Standpunkte.¹⁾

Beitrag zur Urgeschichte des Zinkes;

von

Paul Diergart.

Die Frage, welche sich an die Bedeutung des Wortes *ψευδάργυρος* in Strabo's Erdbeschreibung, Buch 13, S. 610 knüpft, hat zu vielen Erörterungen Anlass gegeben. Die Schwierigkeit in der Erklärung der betreffenden Stelle ist weniger grammatischer, als lediglich sachlicher Art; sie wird erhöht dadurch, dass das Wort ein *ἄπαξ εἰρημένον* ist. Es haben die Stelle besprochen und zum Theil Stellung dazu genommen:

Chr. G. Groskurd, Strabo's Erdbeschreibung in deutscher Uebersetzung. Berlin 1831. Thl. 2, S. 590.

J. B. Karsten, Syst. der Metallurgie 1847, I, 111.

F. G. M. Zippe, Geschichte der Metalle. Wien 1857. S. 219 f.

Rossignol, Les métaux dans l'antiquité. Paris 1863. S. 251.

W. A. Frantz, Berg- und Hüttenmänn.-Ztg. Leipzig 1881. S. 389.

K. B. Hofmann, Berg- und Hüttenmänn.-Ztg. Leipzig 1882. S. 527.

W. A. Frantz, Berg- und Hüttenmänn.-Ztg. Leipzig 1883. S. 158.

H. Blümner, Technol. und Terminol. d. Gew. u. Künste bei den alten Griechen und Römern. Leipzig 1887. Bd. 4, S. 96.

B. Neumann, Ztschr. f. angew. Chemie. Berlin 1902. S. 516.

¹⁾ Im Anschlusse an die von B. Neumann erörterte Frage über die babylonische Heimath der Bronze (Ztschr. f. angew. Chemie 1902, S. 511) und meine diesbezügliche Besprechung in derselben Zeitschrift 1902, S. 763, bedarf es, wenigstens nachträglich, eines Hinweises auf die jetzigen babylonischen Reisen des Herrn Friedrich Delitzsch, ord. Prof. für assyr. Philol. an d. Univ. Berlin. Delitzsch gehört seit einem Vierteljahrhundert zu den Stimmführern der deutschen Assyriologie und stellt an die assyrisch-babylonischen Ausgrabungen grosse Hoffnungen. In seinem allgemein bekannt gewordenen Vortrage „Babel und Bibel“, Leipzig 1902, verherrlicht er, kurz gesagt, Babel auf Kosten der Bibel. Er sieht sogar aus jenen Trümmern eine neue Epoche entstehen, „so im Verständniss, wie in der Beurtheilung des alten Testaments“, eine Ansicht, der, nebenbei gesagt, W. Knieschve-Sieversdorf, in „Bibel und Babel“ Westend-Berlin 1902 und Ed. König-Bonn in der Abhandlung gleichen Titels, Berlin 1902, von theologischer Seite entgegentreten. Der Erfolg jener Reisen wird lehren, wie sich Theorie und Praxis verträgt. Ebenso bleibt es abzuwarten, ob die Frage nach der Heimat der Bronze durch diese Reisen ihrer Lösung näher gebracht wird.

Die einen halten den *ψευδάργυρος*, der nach Strabo bei Andeira in Troas erzeugt wird, für Zink, die anderen für die weissliche Verbindung von Arsenik mit Kupfer. Ich bin unter besonderer Berücksichtigung des chemisch-metallurgischen Gesichtspunktes zu dem Urtheil gekommen, dass der *ψευδάργυρος* als eine nicht mit Sicherheit zu identificirende Substanz jedenfalls mit Zinkgehalt anzusehen ist. Die Gleichstellung mit metallischem Zink ist aus metallurgischen Gründen so gut wie ausgeschlossen, ebenso wie die andere Annahme. Auch archäologische Gründe sprechen dagegen, insofern als Zinkfunde irgend welcher Art weder aus dem klassischen, noch aus dem späteren Alterthume vorliegen. Schliemann's mitgetheilte Analysen in seinem „Ilios“, Leipzig 1881, S. 532 und S. 533 weisen gleichfalls kein Zink auf. Die griechischen Lexikographen würden deshalb am sichersten gehen, sich mit der wörtlichen Uebersetzung zu begnügen und *ψευδάργυρος* durch „Scheinsilber“ wiederzugeben mit dem Zusatze „von unbekannter Zusammensetzung“.

Wenn auch dem Zeitalter Strabo's die Kenntniss des Zinkes aus den erwähnten Gründen so gut wie abgesprochen werden darf, so ist die Stelle geschichtlich doch wichtig genug, sie einer möglichst weitgehenden naturwissenschaftlichen Kritik zu unterziehen und den Schleier, der die Stelle bedeckt, so gut wie möglich mit den wissenschaftlichen Mitteln der Gegenwart zu heben. Der Geograph Strabo hat offenbar selbst nur eine mangelhafte Vorstellung von den naturwissenschaftlichen Dingen seiner Erörterung gehabt und vielleicht Begriffe und Ausdrücke verwechselt, die den Wirrwarr seiner Rede verursacht haben.

Die Stelle findet sich gelegentlich der Beschreibung der Städte in Troas: Skepsis, Andeira, Assus und Atarneus, und hat nur rein geographischen Zusammenhang mit dem Vorhergehenden und Folgenden. Sie lautet nach dem berichtigten griechischen Texte:

„ἔστι δὲ λίθος περὶ τὰ Ἀνδεῖρα, ὃς καίόμενος σίδηρος γίνεται· εἴτα μετὰ γῆς τινὸς καμινευθεὶς ἀποσπάξει ψευδάργυρον, ἢ (ἢ) προσλαβοῦσα χαλκὸν τὸ καλούμενον γίνεται κρᾶμα, ὃ τινες ὀρείχαλκον καλοῦσι. γίνεται δὲ ψευδάργυρος καὶ περὶ τὸν Τρωῶλον.“

In deutscher Uebersetzung besagt sie also: „Bei Andeira giebt es einen Stein, der gebrannt zu Eisen wird. Dann mit einer gewissen Erde zusammen verschmolzen, lässt er *ψευδάργυρος* abtropfen, und dieser (bezogen auf *ψευδάργυρος* oder diese bezogen auf $\gamma\eta$) giebt mit Kupfer verbunden das sogenannte *κράμα* (wörtlich [Metall]-Mischung), das einige auch *ὀρείχαλκος* nennen. Und solcher *ψευδάργυρος* kommt auch am Tmolus vor.“ Der *ὀρείχαλκος* des Strabo ist, nach den Zeitverhältnissen zu rechnen, mit Sicherheit als die Kupfer-Zinklegirung anzusehen, also mit Messing zu übersetzen.¹⁾

Grammatisches Bedenken verursacht der Gebrauch des rückbezüglichen Fürwortes in weiblicher Form. Entweder ist es zu beziehen auf $\gamma\eta$ oder auf *ψευδάργυρος*, der analog dem weiblichen *λιθάργυρος* bei Dioskorides V, 102 an unserer Stelle auch als weiblich betrachtet werden kann. Das erstere ist weniger anzunehmen in Rücksicht darauf, dass Fürwort und Hauptwort so weit von einander gestellt sind.

Worauf das Fürwort auch zu beziehen ist, bleibt für die Erklärung von *ψευδάργυρος* weniger wesentlich. Es muss in beiden Fällen eine zinkhaltige Substanz damit gemeint sein. Denn wenn *ψευδάργυρος* sowohl als auch die $\gamma\eta$ mit Kupfer Messing giebt, so muss die fragliche Substanz mindestens zinkhaltig sein. Deshalb ist auch die erwähnte Gleichstellung von *ψευδάργυρος* mit der weisslichen Verbindung des Arsens und Kupfers kaum haltbar.

Ich würde geneigt sein, aus dem erwähnten Grunde den *ψευδάργυρος* ohne weiteres als Tropfzink anzusprechen gleich Frantz und Neumann, wenn nicht Strabo die sehr auffallende Behauptung aufstellte, dass der Stein gebrannt Eisen gebe und sich hierdurch erhebliche metallurgische Hindernisse in den Weg stellten. Hierin liegt die Schwierigkeit der Frage, denn es veranlasst nichts zu der Annahme, dass man zu jener Zeit aus den Erzen zwei Metalle nebeneinander dargestellt hat.

Mineralogische Unmöglichkeiten sind weniger vorhanden, denn Zink- und Eisenerze finden sich häufig gemeinsam. Es giebt nach Hofmann²⁾ sogar Zinkspat, der bei 37% Zinkoxyd

¹⁾ Genaueres s. meine Ausf. in d. Ztschr. f. angew. Chem. 1901, S. 1297.

²⁾ S. oben.

bis zu 36% Eisenoxyd enthält. Hofmann bezeugt auch, aber leider ohne Quellenangabe, dass heute noch auf der Insel Siphnos zum Beispiel Zinkblende neben Eisenkies, Roth- und verwittertem Spateisenstein vorkommt. Es ist deshalb die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass auch in Andeira derartige Erze gebrochen und in der Eisenindustrie daselbst verwendet worden sind. Wenngleich auch andere alte Schriftsteller von einer besonderen Eisenindustrie daselbst meines Wissens nichts erwähnen, so ist doch anzunehmen, dass sich zahlreiche Eisenminen dort gefunden haben in Rücksicht auf den Eisenreichtum des Ida nach Ps. Herod. v. Hom. 20 (S. 11 Westerm.), Clem. Alex. Strom. I, 21, 136, S. 401 P., auch Diod. XVII, 7. Es lohnt sich deshalb vielleicht, die *ψευδάργυρος*-Frage im besonderen vom Gesichtspunkte der antiken Eisengewinnung zu beurtheilen.

Ohne die Kenntniss des damaligen Schmelzbetriebes aber wäre hier nichts zu erreichen. Blümner¹⁾, die Autorität auf dem Gebiete der antiken Technologie, möge hierbei die Führung übernehmen. (Bd. 4, S. 217 ff.) Andeutungen über die Bauart der alten Schmelzöfen bei alten Schriftstellern sind nicht bekannt, wir sind deshalb auf die Ueberreste antiker Schmelzhütten angewiesen. Zu Strabo's Zeit wird man bereits von dem primitivsten Grubenverfahren zur Erbauung von Heerden oder Oefen übergegangen sein, wenigstens spricht sein Zeitgenosse Virgil Aen. VIII 664, *chalybs vasta fornace liquescit*. Welcher Art die kleinasiatischen Eisenschmelzöfen in Andeira und dem unweitgelegenen Kappadozien (Plin. 34, 142) gewesen sind, entzieht sich zur Zeit unserer Beurtheilung. Römische Schmelzanlagen müssen den Maasstab unserer Betrachtungen abgeben. Es sind Oefen gefunden worden mit Gebläse, d. h. künstlicher Luftzuführung, und solche mit natürlicher Luftzufuhr, sogen. Windöfen. Diese sind häufig an Bergabhängen angelegt worden. Ihr Schacht ist etwa 2,5 Met. tief und mit einem feuerfesten Thonfutter von etwa 0,4 Met. innen ausgekleidet²⁾. Beim Schmelzen hat man besonders die Kohle von Fichtenholz verwendet, Plin. 33, 94, die lagenweise

¹⁾ S. oben.

²⁾ Mittheilung der antiquar. Gesellsch. zu Zürich, Bd. 17, Nr. 4.

mit Schichten von Erzstücken in den Schacht gefüllt worden ist. Man hat sich auch gewisser Zuschläge beim Schmelzen bedient, Ps. Arist. mir. ausc. 48, S. 833 B, 21: hier der *πυρίμαχος λίθος* = irgend ein Flussmittel. Theophrast. de lapid. 9. spricht in ähnlichem Sinne.

Vielleicht denkt in unserem Falle Strabo bei der mitverschmolzenen $\gamma\tilde{\eta}$ ebenfalls an ein derartiges Fluss- oder Zusatzmittel, ob mit Recht oder Unrecht, bleibe dahingestellt. Angenommen, die $\gamma\tilde{\eta}$ ist wirklich ein Zinkerz gewesen, so könnte man in Rücksicht darauf, dass die Alten nach Blümner IV, S. 226 Stichlöcher im unteren Theile des Schachtes benutzt haben, bei einem genügenden Vorrath an Kohle und einer ausreichenden Bedeckung des Schachtes von oben, an eine destillatio per descensum erinnert werden, ähnlich dem heutigen englischen Verfahren zur Zinkgewinnung ohne complicirte Condensationseinrichtung. Es berechtigt indess nichts zu der Annahme, dass derartige Deckel in Gebrauch gewesen sind. Ausserdem würde in Folge der specifischen Gewichtsverhältnisse von Eisen und Zink das Zink zu oberst bleiben, während das „Abtropfende“ das Eisen sein würde, welches Strabo mit *σίδηρος* bezeichnet hätte.

Der normale chemisch-metallurgische Vorgang bei der Verschmelzung von Zink- und Eisenerzen ist für das Zink folgender: Es verflüchtigt sich, indem es die Flamme sichtbar heller färbt, wovon Strabo nichts erwähnt. Es entweicht entweder mit den austretenden Gasen, oder es setzt sich an den kälteren Theilen des Ofens als Oxyd ab. Metallisches Zink kann nicht dabei entstehen. Näheres hierüber bringt Bolley's Handbuch der chem. Technologie Bd. VII, Metallurgie von Stölzel S. 292.

Eine Möglichkeit, aus einem mit Eisen- und Zinkerzen dicht beschickten Ofen bei grossem Vorrath an Kohle ein silberähnliches (*ψευδάργυρος*) Metall zu erzeugen, wäre metallurgisch so denkbar, dass die Zinkerze bei einer nicht zu hohen Temperatur schmelzen und die durch die Kohle reducirten Zinktropfen unter den günstigsten Umständen sich nicht verflüchtigen, sondern mit dem noch nicht geschmolzenen Eisen in Berührung bleiben. Unter dieser Bedingung nimmt das Zink leicht 3 bis 4% Eisen auf und könnte auch in diesem Zustande an geeigneten

Stellen abtropfen.¹⁾ Die Legirung ist von grauweißer (*ψευδάργυρος*) Farbe und wird, weil sie noch härter ist als Zink, „Hartzink“ genannt. Dammer nennt sie „ein in der Verzinkerei abfallendes lästiges Nebenerzeugniss“, das bei den Alten erst recht keine Verwendung hätte finden können. Nur unter dieser gegebenen Voraussetzung könnte die Ausführung Strabo's metallurgisch verständlich sein und die Identificirung des *ψευδάργυρος* mit einer zinkhaltigen Substanz auch metallurgisch gerechtfertigt erscheinen, um so mehr als diese Identificirung mit Strabo's Angabe, dass der *ψευδάργυρος* mit Kupfer Messing gebe, im Einklange steht.

Strabo's Zusatz, dass es auch am Tmolus (in Lydien) *ψευδάργυρος* gebe (*γίνεται*), besagt für unsere Annahme fast nichts. Er selbst berichtet 14, S. 680 und 13, S. 591 von Goldgruben daselbst, die aber schon zu seiner Zeit erschöpft und verlassen sind. Von einer anderen Metallindustrie an jenem Berge wird weder bei ihm noch anderen etwas erwähnt. Ein Hinweis auf das nahe gelegene Kadmusgebirge mit der *καδμεία* = Zinkerz²⁾ würde unsere Annahme nicht widerlegen.

Den Eisenproduzenten von Andeira mochte das Abtropfen von *ψευδάργυρος* wohl sehr auffallen, so dass es auch in fernern stehenden Kreisen bekannt geworden sein mag, daher die Bemerkung Strabo's hierüber inmitten der geographischen Beschreibung. Aber irgend eine Verwendung hat der *ψευδάργυρος* nicht finden können — wie heute noch nicht einmal das eisenhaltige Zink —, deshalb findet er ausserdem keine Erwähnung mehr. Für die Geschichte des Zinkes mag die Stelle insofern von Bedeutung sein, als sie möglicherweise den ersten unbeabsichtigten, allerdings misslungenen Versuch zur Darstellung metallischen Zinkes überliefert.

Im Anschluss hieran würde eine chemische Besprechung der Stelle Dioskorides V, 84 am Platze sein, weil auch sie von einigen im Sinne der antiken Zinkgewinnung ausgelegt worden ist.³⁾ Da ich aber zu demselben verneinenden Urtheil gekommen bin, wie Hofmann in der „Berg- und Hüttenmänn. Ztg.“ 1882, S. 527 und 528, so möge ein Hinweis auf seine vortreffliche

¹⁾ Vgl. hierüber Dammer, Handb. d. Technologie 1895, Bd. 2, S. 51.

²⁾ S. Frantz, a. a. O. 1883, S. 158.

³⁾ Vgl. F. Hoefer, Histoire de la Chimie 1866, I, 133.

Ausführung genügen. Andere Belege werden von denjenigen, welche den Alten die Kenntniss des metallischen Zinkes wenigstens aus litterarischen Gründen zusprechen möchten, nicht angeführt.

Die Kritik lehrt hinsichtlich der Geschichte des Zinkes, dass nichts dafür spricht, jene Vermuthung zu einer Thatsache werden zu lassen, die sich auf litterarische und archäologische Beweise gründet.

In allgemein wissenschaftlicher Beziehung ist die Kritik vor allem ein Beweis, dass namentlich Studien über antike Realien nur durch das Zusammenwirken vieler zu einem erspriesslichen Ziele führen. Ebenso wie die Paläontologie fast alle Zweige der beschreibenden Naturwissenschaften gebraucht und die Archäologie ein Verbindungs-glied zwischen der Geologie und Geschichte bildet, so sind auch unsere Untersuchungen nicht nur mit vielen Seiten der Philologie und Geschichte, sondern ganz besonders mit fast allen Naturwissenschaften aufs engste verknüpft, und ein Urtheil hat nur bei Berücksichtigung aller in Frage stehenden Disciplinen Anspruch auf Vollkommenheit.

Berlin, im August 1902.

Ueber die Einwirkung von arylsulfinsäuren und arylthiosulfonsäuren Salzen sowie Thiophenolaten auf Phtalylchlorid;

von

J. Troeger und V. Hornung.

(Mittheilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der
Herzoglich Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Im Nachstehenden mag kurz über verschiedene Versuchsreihen, die wir mit Phtalylchlorid einerseits und sulfinsäuren bezw. thiosulfonsäuren Salzen sowie Mercaptiden andererseits ausgeführt haben, berichtet werden. Diese Versuche sind nicht als vollständig abgeschlossen zu betrachten, da bei dem Analysiren der mit sulfinsäuren Salzen und mit Mercaptiden erhaltenen Reactionsprodukte sich uns grosse Schwierigkeiten darboten.

Ogleich diese Körper sehr gut krystallisirende Produkte