

## Untersuchungen über die Vorgänge in Lösungen von schwachen anorganischen, zur Aggregation neigenden Säuren.

Von Prof. Dr. GERHART JANDER, Göttingen.

Inhalt eines Vortrages bei der Tagung der Chemiedozenten Nordwestdeutschlands, 3. Dezember 1927 in Hannover.

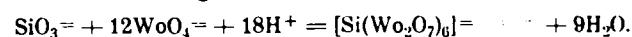
(Eingeg. 11. Januar 1928.)

Wenn man wässrige Lösungen von Alkaliwolframaten, -antimonaten, -tantalaten, -silikaten und Salzen ähnlicher Säuren mehr ganz langsam und allmählich ansäuert, so scheiden sich nach kürzerer oder längerer Zeit Niederschläge aus, welche vielfach für die zu diesen Salzen gehörenden Säuren gehalten werden, vielfach auch für wasserhaltige Oxyde. Diese Abscheidungen haben meist volumenreiche, gelatinöse Beschaffenheit. Die physikalischen Eigenschaften der Niederschläge sind von J. M. van Bemmelen<sup>1)</sup> und anderen Forschern, vor allem von R. Zsigmondy<sup>2)</sup> genau untersucht worden. Hierbei hat sich nun — besonders auch aus der Aufnahme zahlreicher Entwässerungs- und Wiederbewässerungsdiagramme — ergeben, daß sich die Eigenschaften der Gele am besten wohl dadurch erklären lassen, wenn man sie für Substanzen hält, welche von einem feinen, kapillaren Hohlraumsystem durchsetzt sind, also gewissermaßen schwammartige Struktur besitzen.

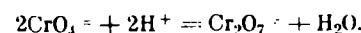
Nun ist aber in der letzten Zeit eine Meinungsverschiedenheit<sup>3)</sup> darüber entstanden, was denn eigentlich der das kapillare Hohlraumsystem umgebende Stoff sei. Man bestreitet die besonders den Arbeiten J. M. van Bemmelen und W. Mecklenburgs<sup>4)</sup> entnommene Auffassung, daß die solche gelartigen Substanzen aufbauenden Stoffe die reinen Oxyde seien, welche je nach den äußeren Bedingungen während ihrer Bildung nur mehr oder weniger Wasser absorbiert hätten. Es wird die Meinung vertreten, daß hier wohldefinierte, chemische Hydrate, z. B. des Aluminiumoxyds oder des Siliciumdioxys vorlägen. Diese Folgerungen sind zunächst gezogen worden ebenfalls aus dem Verlaufe von Entwässerungskurven. Stufenähnlich verlaufende Entwässerungskurven zwingen jedoch keineswegs bei gelartigen Substanzen zur Annahme wohldefinierter Hydrate, sondern lassen sich ebensogut auf den kapillaren Aufbau der Gele zurückführen. Erst wenn noch weitere Beweise sich erbringen lassen, wenn sich z. B. aus der Röntgenaufnahme die einheitlich kristallinische Struktur ergibt<sup>5)</sup>, oder wenn sich aus dem Stoff durch stöchiometrischen Ersatz des Wassers wohlcharakterisierte Ammoniakate<sup>6)</sup> herstellen lassen, gewinnt die Auffassung die Oberhand, daß Hydrate und nicht Oxyde mit absorbiertem Wasser die gelaufbauende Grundsubstanz seien.

Über die chemische Zusammensetzung der solche Gele bildenden Stoffe kann auch das folgende Verfahren Aufschluß geben. Man untersucht genau alle Vorgänge in den Lösungen, welche stattfinden, wenn man z. B. die wässrige Auflösung des Alkalosalzes einer der genannten Säuren langsam ansäuert, bis zu der Wasserstoffionenkonzentration, bei welcher die Abscheidung erfolgt. Diese Abscheidungen dürfen wir nämlich in den seltensten Fällen als die den Ausgangssalzen zugrunde liegenden Säuren ansprechen, welche gewisser-

maßen durch die stärkeren Säuren aus ihren Salzen verdrängt wurden und sich infolge ihrer geringen Löslichkeit niederschlagen. Wir wissen vielmehr aus der Chemie der Komplexsäuren, und zwar besonders der Heteropolysäuren<sup>7)</sup>, daß da in analogen Fällen häufig Aggregationen der Säureanionen, und zwar bis zu recht erheblichen Ionengewichten herauf, stattfinden. Säuert man z. B. eine gemischte Lösung von Alkalisilicat und Alkaliwolframat an, so bildet sich das komplexe, hochmolekulare Kieselsäure-Wolframsäureanion. Die schematische Formulierung des Vorganges läßt klar die reversible Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung erkennen.



Beim Ansäuern der Lösungen von Alkalosalzen solcher schwachen Säuren für sich allein nun liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. Ein bekannter Fall ist die Bildung von Di-, Tri- und Tetrachromatanionen beim fortschreitenden Ansäuern einer wässrigen Alkali-chromatlösung z. B. mit Salpetersäure.



Auch hier ist die Abhängigkeit des Vorganges von der Wasserstoffionenkonzentration deutlich zu sehen.

Verhältnismäßig recht gut sind die Vorgänge in den gemischten Lösungen sauerstoffhaltiger, schwacher Säuren erforscht. Die bei bestimmten Konzentrationen an Einzelbestandteilen und Wasserstoffionen sich etwa abscheidenden Heteropolyverbindungen sind häufig schon auf Grund der analytischen Untersuchung allein bezüglich der Zusammensetzung und Größe — wenigstens minimalen Größe — des komplexen Säureanions zu deuten. Sehr viel schwieriger hingegen sind die Vorgänge zu verfolgen, welche in den unvermischten, reinen Lösungen von Alkaliwolframaten, -tantalaten, -stannaten, -silikaten usw. stattfinden, wenn man sie auf eine höhere Wasserstoffionenkonzentration bringt. Die gebräuchlichen, auf den osmotischen Erscheinungen beruhenden Methoden der Molekulargewichtsbestimmung versagen hier, weil schlecht übersehbare Dissoziations- und Hydrolysevorgänge eine schwer bestimmbarer Zahl von Teilchen in den Lösungen bewirken. Erschwerend wirkt noch die zur Erreichung einer bestimmten Wasserstoffionenkonzentration mitunter absichtlich hinzugesetzte, starke Mineralsäure.

Jedoch vermag die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten Anhaltspunkte für die Molekulargröße der mehr oder weniger aggregierten Anionen der Isopolysäuren zu geben. In Anlehnung an die kinetische Gastheorie fordert die kinetische Theorie der Lösungen nach Riecke<sup>8)</sup> bei jedem gelösten Stoffe den gleichen Wert für das Produkt  $D \cdot M$ , wenn M das Molekulargewicht und D der Diffusionskoeffizient des Stoffes ist. Experimentelle Untersuchungen haben nun gezeigt, daß  $D \cdot M$  in wässrigen Lösungen zwar keine Universalkonstante ist, aber doch innerhalb einer Klasse chemisch verwandter oder ähnlich gebauter Stoffe den gleichen Wert hat. Dies erscheint auch durchaus verständlich, wenn man beispielsweise an die verschiedene Hydratation in

<sup>1)</sup> J. M. van Bemmelen, Die Absorption (Dresden 1910).  
<sup>2)</sup> R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 5. Aufl., Teil II, 76 ff. [1927].  
<sup>3)</sup> Vgl. z. B. R. Willstätter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 63 u. 1491 [1924]; R. Schwarz, ebenda 57, 1477 [1924]; 58, 73 [1925]; 60, 1111 u. 2283 [1927]; R. Zsigmondy, ebenda 58, 467 [1926]; 60, 1916 [1927]; Gutbier u. Hötting, ebenda 58, 1232 [1926]; G. Jander u. Bröll, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 188, 338 [1926].

<sup>4)</sup> Ztschr. anorg. allg. Chem. 64, 368 [1900]; ebenda 74, 207 [1912].  
<sup>5)</sup> J. Böhm, ebenda 148, 203 [1925]; R. Schwarz, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1111 [1927].  
<sup>6)</sup> W. Biltz, Ztschr. Elektrochem. 33, 491 [1927].

<sup>7)</sup> Vgl. hierzu den zusammenfassenden Artikel von A. Rosenheim im Handbuch der anorganischen Chemie von Abegg-Auerbach, IV. Band, Abt. I, Hälfte II, Seite 977 ff. [1921].

<sup>8)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 6, 564 [1890].

Wasser gelöster Substanzen denkt. Der Diffusionskoeffizient ist durch die von Fick<sup>9)</sup> aufgestellte Differentialgleichung  $dS = -D \cdot q \cdot \frac{dc}{dx} \cdot dt$  bestimmt. Hierin bedeutet  $dS$  die diffundierte Substanzmenge,  $q$  den Querschnitt des Diffusionszylinders,  $\frac{dc}{dx}$  das Konzentrationsgefälle und  $dt$  die Zeitdauer. Dem Gesetz von Fick liegt die Annahme zugrunde, daß die treibende Kraft bei der Diffusion, dem Konzentrationsgefälle, proportional ist. Die Erfahrung hat gelehrt, daß diese Annahme in sehr weiten Grenzen Gültigkeit besitzt. Für den Fall, daß man über eine Schicht der Lösung von der Höhe  $h$  drei gleiche Schichten des Lösungsmittels vorsichtig darüber bringt, deren Gehalt an dem zu bestimmenden Stoffe nach einer gewissen Versuchsdauer festgestellt wird, hat Stefaan<sup>10)</sup> die Integration der Fickschen Gleichung durchgeführt. Nach den hierauf zurückgehenden Angaben<sup>11)</sup> ist die praktische Bestimmung des Diffusionskoeffizienten also nicht schwierig<sup>12)</sup>.

Bei der Diffusion dissoziierender Stoffe — solche liegen ja bei den gedachten Fällen vor — in reinem Wasser als Lösungsmittel tritt als störender Faktor die elektrische Verkettung von Kationen und Anionen auf. Die Bewegung des schnelleren Teilchens wird gehemmt, die des langsameren beschleunigt; es resultiert eine Diffusionsgeschwindigkeit, welche sich aus den entsprechenden Gesetzen der Mechanik ableiten läßt. Uns interessieren aber hier nur die speziellen Diffusionskoeffizienten der Anionen. Abegg und Boese<sup>13)</sup> haben nun gezeigt, daß diese elektrische Verkettung der Ionen beseitigt wird, wenn man die Auflösung und Diffusion des betreffenden Salzes nicht in reinem Wasser, sondern in einer hinreichend fremde Elektrolyte enthaltenden Lösung vornimmt.

Die Ergebnisse, welche mit dieser Methode<sup>14)</sup> der Molekulargewichtsbestimmung in bezug auf die hier behandelten Säurereste in Lösungen verschiedener Wasserstoffionenkonzentration erhalten wurden, sollen aber erst weiter unten mitgeteilt werden. Zunächst sei noch auf eine andere Methode hingewiesen, welche Einblick in die Vorgänge geben kann, die sich abspielen, wenn man wässrige Lösungen von Alkaliwolframat-, -stannaten usw. durch Zugabe von starker Mineralsäure auf eine allmählich steigende Wasserstoffionenkonzentration bringt, bis schließlich eine Niederschlagsbildung eintritt. Copaux<sup>15)</sup> hat beobachtet, daß sich die Heteropolyverbindungen durch ein starkes Lichtabsorptionsvermögen im Ultraviolet auszeichnen. Diesen Befund konnten wir bestätigen. Darüber hinaus wurde festgestellt, daß bei den wässrigen Lösungen von Salzen der schon wiederholt bezeichneten Art die Verhältnisse ähnlich liegen wie bei den Chromat-, Bichromat-, Trichromatlösungen. Mit wachsender Wasserstoffionenkonzentration der Lösungen findet eine Aggregation zu höhermolekularen Isopolysäuren anionen statt. Dies zeigt sich in einem mitunter sehr starken Fallen des Wertes für den Diffusionskoeffizienten verglichen mit dem in alkalischen Lösungen erhaltenen. Parallel mit der so feststellbaren Aggregation geht allgemein bei den

<sup>9)</sup> Pogg. Ann. **94**, 59 [1855]. Vgl. auch Nernst, Theoretische Chemie 10. Aufl., 162 [1921]; G. Jander u. Brüll, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **158**, 331 [1926].

<sup>10)</sup> Ber. d. Kais. Akadem. zu Wien, Mathem.-naturw. Kl. **79** [1878], Abt. II, 167.

<sup>11)</sup> K. Walki, Wiedem. Ann. **52**, 166 [1894]; G. Jander u. H. Schulz, Ergänzungsband zu Band 36 d. Kolloid-Ztschr. **1925**, 113.

<sup>12)</sup> Vgl. z. B. G. Jander u. H. Schulz, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **144**, 237 [1925]; **162**, 141 [1927].

<sup>13)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **30**, 545 [1899].

<sup>14)</sup> Nähere Einzelheiten besonders über den Anwendungsbereich werden demnächst zusammen mit Herrn Mainz veröffentlicht werden.

<sup>15)</sup> Ann. Chim. Physik (8) **26**, 39 [1912]; Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 1771 [1913].

von uns untersuchten Fällen eine Verschiebung der Absorptionsgrenze für Licht nach den längeren Wellen hin. Gleichzeitig tritt eine Abflachung des Maximums der „Extinktion“ ein. Bei den Chromat-, Bichromatlösungen spielt sich dieser Vorgang im sichtbaren Gebiete ab, bei den Lösungen der Alkalivanadinate teils im sichtbaren, teils im ultravioletten, in zahlreichen anderen Fällen ganz im ultravioletten Gebiete<sup>16)</sup>.

Diese beiden Methoden in Verbindung mit noch anderen wurden zur Untersuchung einer Reihe von Salzlösungen herangezogen. Einige Ergebnisse seien nun mehr kurz mitgeteilt.

Aus der geklärten Auflösung der erkalteten Schmelze von reinem Tantalpentoxyd mit viel überschüssigem Kaliumhydroxyd lassen sich beim Einengen oder durch Zugabe von Natrium- bzw. Lithiumsalzlösungen prächtig kristallisierende Alkalitantalate<sup>17)</sup> erhalten. Sie alle zeigen bei sorgfältiger analytischer Untersuchung übereinstimmend ein Verhältnis von

$$\text{Me}_2\text{O} : \text{Ta}_2\text{O}_5 = 1,4 : 1 = 7 : 5$$

entsprechend einem Salztyp  $\text{Me}_2[\text{Ta}_2\text{O}_5] \cdot \text{aq}$ . Der spezielle Diffusionskoeffizient des Anions dieser Verbindung, und zwar sowohl in stärker als auch schwächer alkalischen, wässrigen Lösungen hat unter Berücksichtigung der Zähigkeit  $\eta$  des Lösungsmittels bei  $+10^\circ$  den Wert  $D_{10} \cdot \eta = 0,25$ . Unter vergleichbaren Bedingungen erhält man für das Anion einer Alkalichromatlösung den Wert  $D_{10} \cdot \eta = 0,78$ , für das Anion einer Alkaliwolframatlösung den Wert  $D_{10} \cdot \eta = 0,56$  und für das Anion einer Lösung von Natriumhexamolybdänsäureperjodat  $\text{Na}_3[\text{J}(\text{MoO}_4)_6] D_{10} \cdot \eta = 0,29$ . Unter Benutzung der vorhin mitgeteilten Beziehung  $D_1 / M_1 = D_2 / M_2$  zur Molekulargewichtsbestimmung kommt man zu dem Resultat, daß bereits in den rein wässrigen und überschüssiges Alkalihydroxyd enthaltenden Auflösungen der Tantalate ein Isopolysäureanion vorliegt, welches etwa fünf Reste der hypothetischen Monotantsäure vereinigt enthält. Das stimmt mit dem oben mitgeteilten, analytischen Befund überein. Säuert man die Lösungen der Tantalate an, so fallen weiße, amorph erscheinende, voluminöse Niederschläge aus. Nimmt man mit ihnen nach J. M. van Beemelen und Zsigmondy Angaben den Ent- und Wiederentwässerungsverlauf über verschiedenen Schwefelsäurewassergemischen bestimmter Wasserdampftension auf, so umschreiben die beiden Kurven der graphischen Darstellung des Vorganges das charakteristische Hysterisisgebiet gelartiger Substanzen. Jedoch endet die Entwässerung stets bei einem Tantalpentoxhydrat, welches auf 1 Mol  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  etwas mehr als 1,4 Mole  $\text{H}_2\text{O}$  enthält. Man kann zu der Annahme gelangen, daß die das Gel aufbauende Grundsubstanz eine Pentatantaläsure  $\text{H}_5[\text{Ta}_5\text{O}_{16}]$  ist, in diesem Falle dieselbe, welche den in Lösung befindlichen Tantalaten zugrunde liegt.

Ganz analog wie bei der Tantsäure und den wässrigen Lösungen der Alkalitantalate liegen die Verhältnisse bei der Niobsäure und den Alkaliniobaten<sup>18)</sup>.

In den alkalischen Lösungen der Antimonate<sup>19)</sup> sind, wie kryoskopische Messungen und vergleichende Bestimmungen des Diffusionskoeffizienten ergeben haben, Anionen einer einfachen, nicht aggregierten Antimonsäure  $\text{H}_3\text{SbO}_4$  vorhanden. Mit steigender Wasserstoffionenkonzentration einer solchen Lösung bildet sich

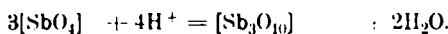
<sup>16)</sup> Einzelheiten und Kurvenmaterial wird eine Veröffentlichung von Herrn Aden und mir bringen.

<sup>17)</sup> G. Jander u. H. Schulz, Die Tantsäure und einige ihrer Alkalitantalate, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **144**, 225 [1925].

<sup>18)</sup> Das hat sich bei einer Untersuchung des von mir sehr geschätzten Mitarbeiters O. W. Thiel ergeben. Er starb leider frühzeitig. Die Arbeit wird einstweilen noch nicht veröffentlicht.

<sup>19)</sup> G. Jander u. Mitarbeiter, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **147**, 5 [1925]; **158**, 321 [1926].

jedoch — etwa nach folgendem Schema — das Anion einer aggregierten Antimonsäure, der Triantimonsäure.



Das folgt einmal aus dem Fallen des Wertes vom Diffusionskoeffizienten für das Anion, den man experimentell in mehr saurer Lösung niedriger findet als in mehr alkalischer; ferner auch aus der Zusammensetzung einiger Alkaliantimonate, welche man aus Lösungen ähnlicher Wasserstoffionenkonzentration leicht präparativ darstellen kann, in welchen man den niedrigeren Wert für den Diffusionskoeffizienten feststellte. Diese deutlich kristallinischen Alkaliantimonate haben nämlich die Zusammensetzung  $2\text{Me}_2\text{O} \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  bzw.  $\text{Me}_2\text{H}_3 \cdot [\text{Sb}_3\text{O}_{10}] \cdot \text{aq}$ . In Fortsetzung früherer<sup>20</sup>), gemeinsam begonnener Arbeiten ist die Triantimonsäure ( $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{O}_{10}$ ) selbst inzwischen auch von A. Simon<sup>21</sup>) präparativ dargestellt und bezüglich ihrer Zusammensetzung sichergestellt worden. Bei den weißen, voluminösen Abscheidungen, welche man unter bestimmten Bedingungen beim Ansäuern wässriger Alkaliantimonatlösungen erhalten kann und die das charakteristische Verhalten von Stoffen mit Gelstruktur besitzen, dürfte demnach wohl die „Triantimonsäure“ die gelaufbauende Grundsubstanz sein.

In Auflösungen von Natriumwolframat<sup>22</sup>) ( $\text{Na}_2\text{WoO}_4$ ) in Wasser, welches durch Zugabe von mehr oder weniger Kaliumhydroxyd noch überschüssige Hydroxylionen enthält, ist der Wert des Diffusionskoeffizienten für den Anion  $D_{10} \cdot \eta = 0,56$ . Es kann daraus geschlossen werden, daß in solchen Lösungen überwiegend Anionen einer einfachen, nicht aggregierten Wolframsäure, z. B.  $\text{H}_3\text{WoO}_4$ , vorliegen. Auflösungen von Natriumwolframat in neutralen Natriumnitratlösungen, welchen noch so viel verdünnte Salpetersäure hinzugesetzt wurde, daß eben gerade die Wolframsäure aus dem Natriumwolframat gewissermaßen in Freiheit gesetzt wurde, zeigen einen niedrigeren Wert des Diffusionskoeffizienten für das Anion, nämlich  $D_{10} \cdot \eta = 0,23$ . Unter Benutzung der Beziehung  $D_1 / M_1 = D_2 / M_2$  kann man auf ein Anion schließen, welches fünf bis sieben einfache Wolframsäurereste zu einem komplexen Isopolysäureanion vereinigt enthält. Voraussetzung für diese Annahme ist allerdings, daß der Wert des Diffusionskoeffizienten nicht etwa die Folge ist eines Gleichgewichtszustandes zwischen einem weniger aggregierten und einem noch höher als fünfmal aggregierten Säureanion. Es sei aber darauf hingewiesen, daß in der diesbezüglichen Litera-

<sup>20</sup>) G. Jander u. A. Simon, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **127**, 68 [1923].

<sup>21</sup>) Simon u. Thaler, ebenda **161**, 113 [1927].

<sup>22</sup>) H. Schulz u. G. Jander, ebenda **162**, 111 [1927].

tur<sup>23</sup>) kristallisierende Alkalipolywolframate beschrieben sind, welche aus Lösungen ähnlicher Wasserstoffionenkonzentration dargestellt wurden, die auch bei unseren Versuchen vorliegt. Diese Alkalipolywolframate sind folgendermaßen formuliert worden  $3\text{Me}_2\text{O} \cdot 7\text{WoO}_4 \cdot \text{aq}$ <sup>24</sup>). Säuert man unter Weglassung des Natriumnitrats Alkaliwolframatlösungen noch etwas stärker an, so ändert sich der Wert des Diffusionskoeffizienten für das Anion noch weiter. Er sinkt bis auf den Wert  $D_{10} \cdot \eta = 0,18$ . Das könnte auf eine Wolframsäure mit einem neun- bis zwölfach aggregierten Säureanion hinweisen. Steigert man die Wasserstoffionenkonzentration über den Wert  $[\text{H}^+] = 10^{-4}$ , so fällt praktisch alle Wolframsäure aus der Lösung aus. Parallel mit den fortschreitenden Aggregationen der Säureanionen geht das optische Verhalten solcher Lösungen. Lösungen von Alkaliwolframat in  $1\text{n} - 0,01\text{n}$  Kalilauge zeigen erst weit im Ultraviolet in der Gegend von  $\lambda = 2400$  eine steil ansteigende Endabsorption. Bei Alkaliwolframatlösungen, welche mit verdünnter Salzsäure bis zu einer Wasserstoffionenkonzentration  $[\text{H}^+] = 10^{-4}$  angesäuert wurden, beginnt die Lichtabsorption bereits bei  $\lambda = 4000$ , die Lichtabsorption steigt an und hat bei  $\lambda = \sim 2200$  das Maximum erreicht<sup>25</sup>).

Alkaliwolframatlösungen mit einer Wasserstoffionenkonzentration zwischen  $[\text{H}^+] = 10^{-12}$  und  $[\text{H}^+] = 10^{-4}$  zeigen auch eine zwischen den erwähnten Lichtabsorptionen liegende Extinktion<sup>26</sup>).

Weitere Untersuchungen über Lösungen der Zinksäure und Alkalistannate sowie der Vanadinsäure und Alkalivanadinate stehen mit den hier mitgeteilten Befunden durchaus im Einklang. Die Ergebnisse der noch nicht ganz abgeschlossenen Untersuchungen jedoch seien später an anderer Stelle mitgeteilt.

Aber nicht nur für die eingangs erwähnte Fragestellung scheinen mir Untersuchungen in der von uns eingeschlagenen Richtung von Bedeutung zu sein. Die von uns untersuchten Lösungen enthalten den gelösten Stoff in einem Verteilungszustand, der zwischen dem molekularen und kolloiden liegt. Wegen der Erscheinungen, welche bei den fortschreitenden Aggregationen und gegebenenfalls reversiblen Desaggregationen zu beobachten sind, erwecken sie unser Interesse.

[A. 7.]

<sup>23</sup>) Man vergleiche hierzu den Inhalt des zusammenfassenden Artikels von J. Koppell im Handbuch der anorg. Chemie von Abegg-Auerbach, Band IV, Abt. I, Hälfte 2, Seite 791-834 (Leipzig 1921).

<sup>24</sup>) Mit einer eingehenderen Untersuchung hierüber ist zurzeit Herr Mojer beschäftigt.

<sup>25</sup>) Der für unsere optischen Messungen verwendete Spektrograph war von der Firma C. Leiss in Berlin-Steglitz gebaut. Er war uns von der NFGemeinschaft der deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt. Wir danken ihr bestens dafür.

<sup>26</sup>) Vgl. Ostwald-Luther-Dreucker, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen (Leipzig 1925), 713 bis 723.

### Antike Gläser. III. Assyrisch-babylonische Gläser.

Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN, Breslau.

Institut für chemische Technologie der Technischen Hochschule Breslau.

(Eingeg. 4. Februar 1928.)

Genauere Untersuchungen an assyrisch-babylonischen Gläsern liegen meines Wissens bis jetzt nicht vor. Überhaupt sind die Nachrichten über Glasfunde bei Ausgrabungen im Euphrat-Tigris-Gebiete recht spärlich.

Layard fand im Palast in Nimrud eine Anzahl Glasgefäße und Alabastergegenstände, welche den Namen Sargons (722—705 v. Chr.) trugen. Die assy-

rischen Ausgrabungen in Khorsabād, Nebi Yūnus und Ninirūd ergaben nur wenige Glassachen. Oppert fand in Tell Omrān ibn Ali und in Babil Glasgefäße aus der Zeit Nebukadnezars (605—560 v. Chr.) (= Nebukadnezar der Bibel). Weiter hat Hilprecht über den Ruinen des Bēl-Tempels in Nippur eine ausgedehnte Palast- und Befestigungsanlage der seleucidisch-par-