

Ein verhältnismäßig großer Zusatz von Ammoniumacetat macht die Extinktion der Lösungen von den sich aus der Analyse ergebenden Schwankungen der Begleitsalze unabhängig. Er ermöglicht ferner die Bestimmung des Kupfers neben Blei, das, ohne abgetrennt zu werden, bis zur 1000fachen Menge vorliegen darf. Der mittlere Fehler der Einzelmessung aus 5 Messungen ist auch hier etwa  $\pm 0,5\%$ .

## 2. Cadmium als Sulfid.

Die Bestimmung der Metalle als Sulfide ist wohl die am weitesten verbreitete Verwendung von kolloiden Lösungen in der Colorimetrie. Die Methoden geben jedoch, wie Tab. 9 für das Cadmiumsulfid zeigt, Fehler von vielen Prozenten, wenn sie ohne Schutzkolloid durchgeführt werden. Wir fällten das Cadmiumsulfid bei Anwesenheit von

Tabelle 9. Extinktionskoeffizienten von Cadmiumsulfidösolen ohne Gelatinezusatz.

k nach 15 min	0,175	0,167	0,166	0,174
k nach 4 h	0,198	0,181	0,185	0,248

Tabelle 10. Einfluß der Gelatinemenge auf kolloide Cadmiumsulfidlösungen.

1 mg Cadmium/50 cm<sup>3</sup> und n cm<sup>3</sup> 1%ige Gelatine.

n cm <sup>3</sup> Gelatine	k nach 15 min	k nach 24 h
0	0,190	...
0,25	0,158	0,159
0,50	0,159	0,159
1,00	0,160	0,160
2,50	0,160	0,161
5,0	0,160	0,160

Gelatine in cyankalischer Lösung und erhielten auch hier als mittleren Fehler der Einzelmessung von 5 Messungen etwa  $\pm 0,6\%$ . Tabelle 10 zeigt, daß geringe Gelatinemengen genügen, um eine gute Reproduzierbarkeit und Stabilität der Lösungen zu erhalten.

Der Schutzkolloidzusatz ermöglicht ferner Cadmium bei Anwesenheit von Zink, Kupfer, Nickel und Kobalt mit gleicher Genauigkeit zu bestimmen. Es konnte Cadmium ohne vorhergehende Abtrennung neben der 10fachen Menge Kupfer oder Kobalt, der 100fachen Menge Nickel und der 1000fachen Menge Zink bestimmt werden. In Anbetracht der nur schwierig durchzuführenden Cadmium-Zink-Trennung wird vor allem die Bestimmung von Cadmium neben Zink von Wichtigkeit sein. Eine ausführliche Beschreibung der unter C angeführten Methoden erscheint demnächst an anderer Stelle.

## Schlußbemerkung.

Abschließend möchten wir darauf hinweisen, daß man kolloide Lösungen in sehr viel stärkerem Maß, als das bisher geschehen ist, für colorimetrische Bestimmungen verwenden kann. Von entscheidender Wichtigkeit ist jedoch, daß den kolloiden Lösungen ein gutes Schutzkolloid zugesetzt wird. Für diesen Zweck hat sich nach unseren bisherigen Erfahrungen vor allem Gelatine bewährt, an deren Reinheit jedoch sehr hohe Ansprüche gestellt werden müssen. Man wird unter Benutzung von Gelatine wahrscheinlich die Genauigkeit von bereits bekannten Methoden in vielen Fällen wesentlich steigern und auch neue Arbeitsweisen entwickeln können. Bei Verwendung eines modernen optischen Gerätes sind diese colorimetrischen Methoden anderen Bestimmungen kleiner Mengen durchaus gleichwertig. [A. 28.]

# Über die chemische Zusammensetzung mittelalterlicher Ziegelglasuren

Von Dr. W. GANZENMÜLLER.

Oberstudiendirektor a. D., Ettlingen, Baden

Eingeg. 7. Dezember 1936

Zu den schönsten und interessantesten Erzeugnissen der mittelalterlichen Keramik gehören unstreitig die farbigen Fliesen, die zu Boden- und Wandbelag verwendet wurden. Während sie aber bei den Kunsthistorikern und Sammlern längst die gebührende Beachtung gefunden haben, hat man sich vom Standpunkt der chemischen Technologie aus noch kaum mit ihnen befaßt. Selbst eine so eingehende Darstellung wie *Forrers* Geschichte der europäischen Fliesenkeramik (1901) macht zwar genauere Angaben über die Herstellungsart, aber nur wenige Andeutungen über die chemische Zusammensetzung der Glasuren.

Diese Lücke unsrer Kenntnisse ist um so bedauerlicher, als die Erforschung der chemischen Zusammensetzung der mittelalterlichen Ziegelglasuren nicht nur einen wichtigen Beitrag zu der neuerdings von verschiedensten Seiten in Angriff genommenen Geschichte der mittelalterlichen Technik bilden, sondern auch auf die Frage der Abhängigkeit oder Selbständigkeit der keramischen Technik der verschiedenen Länder und Völker neues Licht werfen würde. Wieweit die heutige Technik Nutzen aus solchen Kenntnissen ziehen kann, das zu beurteilen muß natürlich dem Praktiker überlassen bleiben. Daß bis jetzt in dieser Richtung noch so wenig geschehen ist, hat seinen Grund einmal darin, daß die Sammler ihre wertvollen Stücke nur höchst ungern zum Zweck einer chemischen Untersuchung

opfern, anderseits darin, daß mittelalterliche Anweisungen zur Herstellung von Ziegelglasuren noch kaum veröffentlicht worden sind<sup>1)</sup>.

Im folgenden soll nun zum ersten Male aus einer deutschen Handschrift eine Reihe von Anweisungen zur Herstellung farbiger Glasuren veröffentlicht werden. Sie finden sich in der Hs. 673 fol. der Münchener Universitätsbibliothek, einem Sammelband des 15. Jahrhunderts, der alchemistische Abhandlungen enthält. Im Anschluß an den Traktat „De lapide occulto“, der lateinisch geschrieben ist, aber einige niederdeutsche Stellen und Personennamen enthält, folgen von der Hand desselben Schreibers, eingeleitet durch die Worte: „Sequitur modus magistri Eligii ad colorandum lapides seu lateres pro pavimentis domorum“ sieben Rezepte zur Herstellung farbiger Glasuren.

Leider sind die Namen der zu verwendenden Stoffe fast alle in Geheimschrift wiedergegeben. Diese gilt es zunächst zu entziffern (siehe Abb. 1).

<sup>1)</sup> H. Ritter, J. Ruska, F. Sarre, R. Winderlich, Orientale Steinbücher und persische Fayencetechnik (Istambuler Mitt. des arch. Instituts des Deutschen Reiches, Heft 3, Istanbul 1935, zu beziehen durch das dtsche. arch. Institut Istanbul, Taksim, Sira Selvi 100) behandeln eingehend eine aus dem Jahre 1301 stammende Beschreibung der persischen Fayencetechnik.

1.	Sequitur modus magistri eligii ad colorandum lapides seu lateres pro pavimentis domorum. primo color albus. R[ecipe] stannum calcinatum lib. 6. plumbi lib. 2. pulveris lapidis fluuium calcinatum lib. 3. misce totum simul cum aqua clara et sit materia spissa sicut colores pictorum. pone super lateres desicca ad solem tunc pone in furno luti figurorum.
2.	Color videlicet calcinatus lib. 6. lapidis lutei lib. 2. misce ut superius dictum est.
3.	Color niger calcinatus et plumbi 3 lib. 2. misce ut superius dictum est.
4.	Color rubeus et plumbi et lutei et lapide soliers aut vermilionis et carnis an. p. misce ut in precedentibus.
5.	Color azulinus et plumbi lutei et videlicet almanie ali. p. fac ut dictum est.
6.	Quare color viridis et preciosus fit de argento primo calcinato et super latere cum aqua et farina delicata superposito desicca ad solem et pone in furno et cu- ne ne tangat alias materias sive alia metalla quia inficeretur et vult habere locum per se sed hoc non est pro pauperibus.
7.	Iste ad id aliis color amoenus pro de plumbi et latere an. p. s. color ille multum distat a pulchritudine prioris eque bene est aureus sive croceus.

Abb. 1. Sieben Rezepte zur Herstellung fertiger Glasuren aus einer deutschen Handschrift des 15. Jahrhunderts (Hs. 673 fol. der Münchener Universitätsbibliothek).

Beginnen wir mit Nr. 3. Color niger. Die Worte „quod cadit de . . . malleando . . .“ geben den Hinweis, daß es sich um Hammerschlag handelt. Das fragliche Wort hat 6 Buchstaben, könnte also sowohl cuprum wie ferrum sein. Da aber die beiden mittleren Buchstaben gleich sind, kann nur ferrum, Eisen, in Frage kommen, was ja auch zu der gewünschten Farbe paßt. Kurz vorher erscheint dasselbe Wort, wie aus dem vorhergehenden zu ersehen ist, im Genitiv, also ferri. Das Wort nach Recipe enthält die Silbe -um zweimal, muß also plumbum heißen. Damit haben wir die Buchstaben b e f i l m r u gewonnen. Setzt man die entsprechenden Zeichen in das letzte Wort des zweiten Rezeptes ein, so erhält man uiri. i. eri., also viridis eris, Grünspan, was zur Erzeugung einer grünen Glasur sich sehr gut eignet. Damit sind auch die Zeichen für d und s festgestellt. Das scheinbar aus 5 Zeichen bestehende Wort Z 8 nach cadit de . . . heißt incude, der Schreiber hat die beiden ersten Zeichen jedoch undeutlich und wie ein einziges wiedergegeben. Wie das n wirklich aussieht, erkennt man im vierten Rezept: s . . . um mit zweimal demselben Buchstaben vor -um muß stannum, Zinn, bedeuten. Damit entziffern wir auch Z 3 fluvialium, Z 6 calle, Z 10 vermillionem, Z 12 asurium, Z 13 argento und schließlich Z 17 cupro.

Der lateinische Text lautet also folgendermaßen:

Sequitur modus magistri eligii ad colorandum lapides seu lateres pro pavimentis domorum. primo color albus. R[ecipe] stannum calcinatum lib. 6. plumbi lib. 2 pulveris lapidis fluuium calcinatum lib. 3 misce totum simul cum aqua clara et sit materia spissa sicut colores pictorum. pone super lateres desicca ad solem tunc pone in furno luti figurorum.

2. Color viridis. R. plumbum calcinatum lib. 6, lapidis calle vel viridis eris lib. 2 misce ut superius dictum<sup>2)</sup> est.

3. Color niger. R. plumbum calcinatum et squamiae<sup>3)</sup> ferri ana<sup>4)</sup> quod cadit de incude malleando ferrum tere super lapidem et misce sicut predictum est.

4. Color rubeus. R. plumbum et stannum et lapidem soliers aut vermillionem quod melius est et aerius<sup>5)</sup> ana permisce ut in precedentibus.

5. Color azulinus. R. plumbum stannum et asurium almanie ana permisce<sup>6)</sup> fac ut dictum est.

6. Aureus color virinus (!) et preciosus fit de argento primo calcinato et super laterem cum aqua et farina delicata superposito desicca ad solem et pone in furno et cave ne tangat alias materias sive alia metalla quia inficeretur<sup>7)</sup> et vult habere locum per se sed hoc non est pro pauperibus.

7. Item ad idem. alias color aureus. R. de plumbi et cupro ana permisce<sup>8)</sup> sed color ille multum distat a pulchritudine prioris eque bene est aureus sive croceus.

### Übersetzung.

Es folgt das Verfahren des Meisters Eligius zur Färbung von Steinen oder Ziegeln für den Estrich der Häuser.

1. Weiße Farbe. Nimm calciniertes Zinn 6 Pfund, Blei 2 Pfund, Pulver von calcinierten Flüßkieseln 3 Pfund, mische alles untereinander mit klarem Wasser und die Materie soll dick sein wie Malerfarben. Streiche sie auf die Ziegel, trockne an der Sonne und lege sie dann in den Lehmofen der Töpfer.

2. Grüne Farbe. Nimm calciniertes Blei 6 Pfund, vom Stein calle oder Grünspan 2 Pfund, mische es wie oben gesagt.

3. Schwarze Farbe. Nimm gleich viel calciniertes Blei und Eisenhammerschlag, der vom Amboß fällt, wenn man Eisen hämmert, reibe auf dem Stein und mische wie oben gesagt.

4. Rote Farbe. Nimm gleich viel Blei, Zinn und Stein soliers oder „Zinnober“, was besser und luftiger ist, vermische wie in den früheren Fällen.

5. Azurfarbe. Nimm gleich viel Blei, Zinn und deutschen Azur, vermische und tu wie gesagt ist.

<sup>2)</sup> Hs. hitum.

<sup>3)</sup> Hs. spuni. <sup>4)</sup> Hs. aii. <sup>5)</sup> Hs. airius. <sup>6)</sup> Hs. p. <sup>7)</sup> Hs. inficet.

6. Eine feine und kostbare Goldfarbe macht man aus Silber, das zuerst calciniert und mit Wasser und zartem Mehl auf den Ziegel gestrichen wird. Trockne an der Sonne, setz es in den Ofen und sieh dich vor, daß es nicht andere Stoffe oder andere Metalle berührt, weil es angesteckt würde. Und es will einen Platz für sich haben. Aber das ist nicht für die Armen.

7. Desgleichen zum nämlichen. Eine andere Goldfarbe. Nimm gleich viel Blei und Kupfer, vermische. Aber diese Farbe erreicht lange nicht die Schönheit der ersten. Sie ist ebensogut golden oder safranfarben.

Die kurze Darlegung verlangt nur wenige Erklärungen. Unverständlich ist zunächst der Ausdruck *lapis calle* im zweiten Rezept. Ich möchte ihn für eine Verstümmelung des Wortes *callainum* halten. Nach v. Lippmann<sup>8)</sup> und Berthelot<sup>9)</sup> kommt der Ausdruck *Callainum* oder *Calaino* auch in dem *Wayschen* Manuskript der *Mappae clavicula* vor, wo von der Herstellung farbigen Glases die Rede ist, und bedeutet wohl ein grünes Kristallglas, da auch der Papyrus Kenyon (im 3. Jahrh.) von Smaragd und Callais als grünen Steinen spricht. Das *Waysche* Manuskript stammt aus dem 12. Jahrhundert, geht aber natürlich auf weit ältere Vorschriften zurück. Ein noch späteres Vorkommen des Ausdrucks ist sonst noch nicht nachgewiesen. Ob unser Schreiber das Wort noch ganz verstanden hat, scheint sehr fraglich; vielleicht hat er *viridis eris* als Übersetzung betrachtet oder gar von sich aus hinzugesetzt. Jedenfalls betrachtet er die beiden Ausdrücke bzw. die durch sie bezeichneten Stoffe als gleichwertig, wie das *vel* beweist. In Vorschrift Nr. 4, wo es sich um zwei verschiedene Stoffe von ungleichem Wert handelt, unterscheidet er dies durch das disjunctive *aut.*

Das hier gebrauchte *soliers* dürfte altfranzösisch und vom lat. *solarius* abzuleiten sein, also einen „Sonnenstein“ bedeuten. Was darunter zu verstehen ist, bleibt freilich unklar. Vielleicht ist an *Auripigment* zu denken, das von den Alchimisten des Mittelalters zur Herstellung allerdings etwas minderwertiger künstlicher Rubine benutzt wurde<sup>10)</sup>. Die Beziehung zur Sonne ergab sich wohl aus der gelben Farbe des Minerals. So sagt *Agrippa von Nettesheim* in seiner Schrift „*De occultata Philosophia*“, wo er die Zuteilung der Pflanzen und Mineralien an die verschiedenen Planeten bespricht: „*Item solaria sunt auripigmentum aureique coloris et luminis plurimi*“<sup>11)</sup>. Ein solcher Zusammenhang zwischen Geheimwissenschaft und praktischen Rezepten ist ja im Mittelalter ganz herkömmlich, worauf schon die Tatsache hinweist, daß unsre Vorschrift wie so viele andere in alchimistischen Sammlungen gefunden wurde. Auf alchimistische Vorstellungen sind auch die Bezeichnung des „*Zinnobers*“<sup>11a)</sup> als lustig zurückzuführen sowie die Warnung, die Silberglasur nicht durch Berührung mit anderen Metallen anstecken zu lassen. In der ersten Bezeichnung steckt die Erinnerung an die Zuteilung der verschiedenen Stoffe an die einzelnen Elemente, in der zweiten die bekannte Anschauung, die unedlen Metalle seien krank oder aussätzig.

Wenden wir uns nun der technischen Seite zu, so ist festzustellen, daß die erste Vorschrift eine weich schmelzende, opake Blei-Zinn-Glasur ergibt. Was die folgenden betrifft, so muß man wohl annehmen, daß die Verwendung einer silicathaltigen Grundmasse stillschweigend vorausgesetzt wird. Schon die Verwendung der Geheimschrift

beweist ja, daß der Schreiber die Rezepte nicht für die Öffentlichkeit bestimmt hat. Für ihn und etwa einen Kreis von Vertrauten genügten diese kurzen Notizen. Ohne Verwendung eines opaken Grundes würde ja die natürliche Farbe des Ziegels durchscheinen.

Besonderes Interesse kann Rezept 6 beanspruchen. Hier handelt es sich um Gelbfärbung mittels Silber, wobei bekanntlich die thermische Diffusion wirksam ist. Wie das folgende Rezept zeigt, kannte man auch eine billigere Weise, die man dann angewendet haben wird, wo es sich um einfach gelbe Ziegel handelte. Das Verfahren mit Hilfe des Silbers dürfte zur Herstellung der Goldlusterfarbe gedient haben. Aus der Veröffentlichung von *Ritter, Ruska, Sarre, Winderlich*<sup>12)</sup> kennen wir jetzt das in Persien im 14. Jahrhundert angewandte Verfahren. Das dort gegebene Rezept ist wesentlich genauer. Es schreibt für die „Glasur von zwei Feuern“ vor:

gelben und roten Markasit	1 1/3 Man
Silber- oder Goldmarkasit	1 Man
gelben Vitriol	1 Batman
verbranntes Kupfer	1/4 Pfund

dies wird zu Teig gerührt, zerstoßen und zerrieben. Ein Viertel davon wird mit 6 Dirham von reinem verbranntem Silber auf einem Reibstein zweimal 24 h zerrieben, bis es äußerst fein geworden ist. Dann löst man das mit etwas Traubensirup oder Essig auf und bemalt damit die Werkstücke und setzt sie nochmals in einen zweiten, dafür hergerichteten Brennofen und gibt dreimal 24 h Feuer mit schwachem Rauch, damit sie die „Farbe von zwei Feuern“ annehmen. Und wenn sie kalt geworden sind, nimmt man sie heraus und reibt sie mit feuchter Erde ab, dann kommt eine Färbung wie Gold heraus.<sup>13)</sup> Der große Unterschied zwischen unserem und dem persischen Rezept zeigt deutlich, daß kein unmittelbarer Zusammenhang zwischen beiden besteht.

Damit kommen wir zur Frage nach Herkunft und Alter unserer Vorschriften. Die Handschrift weist auf das 15. Jahrhundert, die kurz vorher im Text der alchimistischen Abhandlung stehenden deutschen Worte ins niedersächsische Sprachgebiet. Doch ist das entscheidend nur für die Heimat des Schreibers, nicht aber für die des Verfassers selbst. Schon die Verwendung des Ausdrucks *lapis calle* weist auf eine weiter zurückliegende Zeit. Auch die Wortform *soliers* ist im 15. Jahrhundert nicht mehr möglich, sie stellt vielmehr die alte Nominativform dar, die im 14. Jahrhundert verschwunden ist. Zu diesen sprachlichen Gründen kommt noch ein sachlicher, die Tatsache der Verwendung des Silbers zur Erzeugung der Goldfarbe. Der ganze Wortlaut des Rezeptes weist darauf hin, daß es sich dabei noch um ein neues, ungewohntes Verfahren handelte. Da in der Glasmacherkunst die Verwendung von Silbergelb seit dem 14. Jahrhundert bekannt war, so wird man annehmen dürfen, daß unser Rezept mindestens zu Anfang dieses Jahrhunderts abgefaßt worden ist, als die Sache noch neu war. Übrigens möchte man annehmen, daß der Glasmacher die seiner Kunst sonst ganz fremde Technik des Aufstreichens der färbenden Masse auf das Glas nicht selbst erfunden, sondern von der Ziegelglasur her übernommen hat.

Die Heimat unserer Vorschriften ist sicher nicht Deutschland. Dies ergibt sich nicht nur aus der Verwendung der Worte *soliers* und *vermillionem*, sondern auch daraus, daß in der 5. Vorschrift von *asurium Almanie*, von deutschem Azur, die Rede ist. Ein Deutscher würde so natürlich nicht gesagt haben. Dagegen findet sich die Bezeichnung sehr häufig in italienischen Traktaten, sowohl für Maler- wie für

<sup>8)</sup> Entstehung und Ausbreitung der Alchemie I, 471.

<sup>9)</sup> La Chimie du moyen-age II, 58ff.

<sup>10)</sup> Z. B. in der fälschlich *Thomas von Aquino* zugeschriebenen, aus dem Anfang des 14. Jahrh. stammenden Abhandlung „*De essentiis essentiarum*“, als „*De esse et essentia mineralium*“ abgedruckt in *Zeitzners Theatrum Chemicum* V, 811 [1659].

<sup>11)</sup> *De occulta Philosophia* I, 47.

<sup>11a)</sup> Kaum HgS!

<sup>12)</sup> s. S. 260, Anm. 1).

<sup>13)</sup> *Ritter-Ruska*, S. 47.

Glasmacherfarbe<sup>14)</sup>). Auch die Schreibung azulinus (mit 1 statt r) deutet nach Italien oder nach Spanien. Grade in Spanien ist ja azulejos zur Bezeichnung der Fliesen über-

<sup>14)</sup> So in dem Traktat des *Meisters Antonio von Pisa* (Ende des 14. Jahrhunderts), hrsg. von R. Bruck im *Repertorium für Kunsthistorische Wissenschaft* XXV [1902], S. 259: „L'azurro si se fa di una pietra che se porta de Lamagna che a nome chafarone“ (Azur macht man aus einem Stein, der aus Deutschland eingeführt wird, der chafarone heißt). Chafarone ist natürlich, was Bruck entgangen ist, nichts anderes als Zaffera. Die Stelle ist somit ein Beweis dafür, daß die italienischen Glasmacher das Kobaltblau bereits Ende des 14. Jahrhunderts verwendet haben, eine für die Geschichte der Glasmacherkunst wissenschaftliche Tatsache, auf die ich an anderer Stelle näher eingehen.

haupt geworden. Freilich darf man derartigen Einzelheiten angesichts der unsicheren, wechselnden Schreibweise mittelalterlicher Quellen auch nicht zu viel Gewicht beilegen. Aber ob Frankreich, Italien oder Spanien, jedenfalls steht fest, daß es sich um ein romantisches Land und nicht um Deutschland als Ursprungsland handelt.

Überblicken wir zum Schluß nochmals die Farbskala und die verwendeten Stoffe, so ergibt sich folgende Liste:

1. Kieselsäure, 2. Blei, 3. Zinn, diese zur Grundmasse der Glasuren, 4. Kupfer (grün, mit Blei zusammen auch gelb), 5. Eisen (schwarz), 6. Kobalt (blau), 7. Silber (Goldluster). [A. 15.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

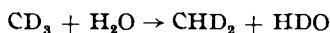
### Deutsche Chemische Gesellschaft.

Berlin, 15. Februar 1937.

K. Clusius, München: „Verwendung des schweren Wasserstoffs bei einigen physikalisch-chemischen Problemen.“

1. Die Elektrolyse der Essigsäure liefert, wie schon Kolbe im Jahre 1849 fand, an einer blanken Platin-Elektrode anodisch neben Kohlendioxyd vorzüglich Äthan. Gewöhnlich stellt man sich den Reaktionsmechanismus so vor, daß Acetationen zu Acetoxyradikalen entladen werden, die in freies Methyl und Kohlendioxyd zerfallen. Die Methylradikale rekombinieren dann zu Äthan. Diese Radikaltheorie hat den großen Vorzug, daß sie energetisch plausibel ist, denn der Zerfall der Acetoxyradikale in den Alkylrest und freies Kohlendioxyd muß mit etwa 23 kcal exotherm verlaufen.

Stellt man sich auf den Boden der Radikaltheorie, so ist es von Interesse zu erfahren, ob der Wasserstoff der Methylradikale mit dem des umgebenden Wassers in Austausch treten kann. Entsprechende mit P. Hölemann durchgeführte Versuche zeigten nun, daß bei der Elektrolyse von leichter Essigsäure in schwerem Wasser stets nur  $C_2H_6$  und bei der Elektrolyse von Deutero-Essigsäure in leichtem Wasser stets nur  $C_2D_6$  gebildet wurde. Demnach können die Methylradikale ihren Wasserstoff mit dem des Lösungsmittels nach der energetisch an sich möglichen Gleichung



nicht austauschen; sie verhalten sich vielmehr analog wie Wasserstoffatome, für die das Fehlen eines Austausches durch Bonhoeffer und Wirtz nachgewiesen wurde.

Bei den höheren Fettsäuren verläuft die Kolbescle Synthese nicht mehr glatt, und die Paraffinbildung tritt zugunsten der Entstehung von Olefinen stark zurück. Dies röhrt daher, daß die gebildeten Alkyradikale vor der Rekombination anodisch oxydativ angegriffen werden. Der Mechanismus der Olefinbildung wurde zunächst für den einfachsten Fall, für die Abspaltung von Äthylen aus Propionsäure, genauer untersucht. Von vornherein sind zwei Reaktionsmechanismen denkbar. Einmal kann der Äthylrest  $CH_3CH_2$  erst zu Äthyliden  $CH_3CH$  und dieses dann durch innere Umlagerung zu Äthylen umgeformt werden, oder aber es wird direkt Wasserstoff von der Methylgruppe abgespalten und sofort Äthylen gebildet. Bei der Elektrolyse der Säuren  $CD_3CH_2COOH$  und  $CH_3CD_2COOD$ , deren Synthese beschrieben wird, wird stets ein Äthylen der Zusammensetzung  $H_2CCD_2$  gebildet. Dieser Befund ist nur mit dem zweiten Reaktionsmechanismus verträglich. Der innere Grund für dieses Verhalten dürfte darin zu sehen sein, daß in einem freien Äthylradikal eine erhebliche Verfestigung der C—C-Bindung stattfindet, wodurch die Abspaltungsarbeit der Wasserstoffatome der Methylgruppe herabgesetzt wird. Da die C=C-Bindung gegenüber der C—C-Bindung um rund 54 kcal fester ist, kann im günstigsten Falle die Trennungswärme einer CH-Bindung in der Methylgruppe von 92 auf 38 kcal gesenkt werden.

2. Ferner werden noch thermodynamische Überlegungen mitgeteilt, auf Grund deren man erwarten müßt, daß die Umwandlungspunkte in kondensierten Gasen, soweit es sich um

Rotationsumwandlungen handelt, ihrer Lage und Umwandlungsenthalpie nach stark beeinflußt werden müssen, wenn man von einer H-haltigen Verbindung auf eine D-substituierte Verbindung übergeht. Diese Erwartung wurde an  $H_2S$  und  $D_2S$  einerseits und  $CH_4$  und  $CD_4$  andererseits gemeinsam mit A. Kruis und L. Popp geprüft und voll und ganz bestätigt gefunden. Einige numerische Daten über die fraglichen aufgefundenen Effekte werden mitgeteilt, und die Ausdehnung dieser Untersuchung auf andere Hydride wird in Aussicht gestellt.

### Deutsche Glastechnische Gesellschaft.

20. Glastechnische Tagung, 18.—21. Januar 1937,  
Harnack- und VDI-Haus, Berlin.

Die der eigentlichen Tagung voraufgehende Tätigkeit der Fachausschüsse<sup>1)</sup> erstreckte sich auf die Beratung fortgesetzter oder neu aufgegriffener Probleme aus dem Gebiet des Glases. Man kann mit Genugtuung eine zunehmende Vertiefung in der Beschäftigung mit den Problemen feststellen, aber auch eine zunehmende Verbreitung der Anteilnahme an ihnen<sup>2)</sup>.

#### Fachausschuß I (Physik und Chemie des Glases).

An die Stelle des verstorbenen bisherigen Vorsitzenden, Geheimrats Prof. Dr. K. Scheel, der sich in selbstloser Hingabe und mit großem Erfolg für die Arbeiten der D. G. G., insbes. des F. A. I., eingesetzt hatte, trat Dr.-Ing. habil. A. Dietzel, Abteilungsvorsteher am Kaiser Wilhelm-Institut für Silicatforschung.

Im Vordergrunde stand die Rohstoff-Frage und ihre Entwicklung in den letzten Jahren. Nicht ganz unentbehrlich z. B. sind die Borate in den Gläsern; es scheint, daß u. a. die Phosphate an ihre Stelle treten können. — Den Sand als hauptsächlichsten Bestandteil unter den Glasrohstoffen werden weiterhin eingehende Untersuchungen gewidmet. — Für die Festlegung von Qualitätsgrenzen für Soda sind Vorschläge in Vorbereitung. Neben chemischen Eigenschaften sind es hauptsächlich mechanische der Korngröße, die sie für Glasschmelzzwecke mehr oder weniger geeignet erscheinen lassen. — Richtlinien für die Zusammensetzung bzw. die Menge verschiedener Gläser standen erneut auf der Tagesordnung. Ferner war das für eichfähige Meßgeräte bestimmte Glas zur Erörterung vorgesehen. — Untersuchungen über Fluorverbindungen für die Glasherstellung sollen zur Aufklärung über diese für Spezialgläser wichtigen Zutaten beitragen.

Die Ausarbeitung der Verfahren zur Prüfung und Klasseneinteilung des Glases bei Laugen- und Säureangriff bzw. bei Verwitterung nähert sich ihrem Ende, gefördert durch eine Aussprache über ein internationales

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 46, 812 [1933], 48, 31 [1935], 49, 224 [1936].

<sup>2)</sup> Im Berichtsjahr kamen zum Abschluß und erschienen im Druck folgende Fachausschußberichte im Selbstverlag der D. G. G.: Nr. 35: Gemenge-Bereitung II,  
Nr. 36: Feuerfeste Baustoffe für Brenner und Gesäße von Glasschmelz-Hafenöfen,  
Nr. 37: Einfache Anleitung zur Bestimmung von Steinchen im Glas,  
Nr. 38: Wannensteinprüfung,  
Nr. 39: Betriebserfahrungen mit Wannensteinen.