

Glasmacherfarbe¹⁴). Auch die Schreibung azulinus (mit l statt r) deutet nach Italien oder nach Spanien. Grade in Spanien ist ja azulejos zur Bezeichnung der Fliesen über-

¹⁴) So in dem Traktat des *Meisters Antonio von Pisa* (Ende des 14. Jahrhunderts), hrsg. von R. Bruck im Repertorium für Kunstwissenschaft XXV [1902], S. 259: „L'azzurro 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 wissenswerte Tatsache, auf die ich an anderer Stelle näher eingehe.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

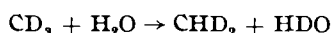
Deutsche Chemische Gesellschaft.

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 Platinelektrode 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 C₂H₆ und bei der Elektrolyse von Deutero-Essigsäure in leichtem Wasser stets nur C₂D₆ 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 Kolbesche Synthese nicht mehr glatt, und die Paraffinbildung tritt zugunsten der Entstehung von Olefinen stark zurück. Dies rührt daher, daß die gebildeten Alkylradikale 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 CH₃CH₂ erst zu Äthyliden CH₃CH 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 CD₃CH₂COOH und CH₃CD₂COOH, deren Synthese beschrieben wird, wird stets ein Äthylen der Zusammensetzung H₂CCD₂ 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 muß, daß die Umwandlungspunkte in kondensierten Gasen, soweit es sich um

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 römisches 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.]

Rotationsumwandlungen handelt, ihrer Lage und Umwandlungsenergie nach stark beeinflußt werden müssen, wenn man von einer H-haltigen Verbindung auf eine D-substituierte Verbindung übergeht. Diese Erwartung wurde an H₂S und D₂S einerseits und CH₄ und CD₄ 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 vorausgehende Tätigkeit der Fachausschüsse¹⁾ 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 ihnen²⁾.

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 Silicidforschung.

Im Vordergrund 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. — Dem 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 Gemenge 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

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

²⁾ 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.