

des  $\text{SiO}_2$ -Glases übereinstimmten (vergl. das Referat in diesem Heft, S. 419). Es hatte sich nur die Länge und die Breite des  $\text{SiO}_2$ -Moleküls gegenüber dem reinen  $\text{SiO}_2$ -Glas noch mehr verkleinert. Dies wird als ein Zeichen dafür angesehen, daß außer dem Silicium-Ion noch die Natrium- und Aluminium-Ionen deformierend auf die Sauerstoff-Ionen gewirkt haben. Es wird weiter die Vermutung ausgesprochen, daß die fremden Moleküle vielleicht die Anordnung der  $\text{SiO}_2$ -Moleküle in der Weise stört, daß eine zickzackförmige Konfiguration entsteht, wie sie bei den organischen Fettsäuren bekannt ist.

#### Versuche zur Erzielung von Faserdiagrammen und mit Kathodenstrahlen.

In Anlehnung an die Versuche von Katz, Clark, Hauser und Mark, welche durch Dehnung von Kautschuk anstelle eines amorphen Diagrammes ein sogenanntes Faserdiagramm erhielten (was aussagt, daß die Moleküle sich gerichtet hatten), versuchten Parmelee, Clark und Badger<sup>8)</sup>, durch starke Beanspruchung von Gläsern ebenfalls ein Faserdiagramm zu erzwingen. Sie gingen derart vor, daß sie die zu durchleuchtende Glasprobe senkrecht zum einfallendem Strahl sehr stark preßten. Die Versuche verliefen jedoch vollkommen ergebnislos; nicht eine Andeutung einer Faserstruktur konnte beobachtet werden.

Vielleicht besteht jedoch die Möglichkeit, auch bei Gläsern Faserstruktur zu erhalten, wenn man (anstatt zu pressen) dünne Glasfäden (u. U. bei höheren Temperaturen) elastisch stark dehnt. Ob jedoch der Dehnungsgrad ausreichend sein wird, um eine Richtung der Moleküle zu erhalten, müssen erst weitere Versuche<sup>10)</sup>

ergeben; man muß nämlich bedenken, daß es sich bei den Dehnungen von Kautschuk um mehrere Hunderte von Prozent handelt, die man bei Gläsern auf keinen Fall erreichen wird.

Eine weitere Möglichkeit, den Feinbau der Gläser aufzuklären, besteht darin, daß man die Untersuchungen anstelle von Röntgenstrahlen mit Kathodenstrahlen vornimmt. Die Versuchsanordnung hierfür ist derart, daß man dünne Glashäutchen (von der Dicke von etwa  $1 \mu$ ) von Kathodenstrahlen durchschießen läßt und die abgebeugten Strahlen auf einer photographischen Platte auffängt. Auch in dieser Richtung sind im Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung die ersten Vorversuche in die Wege geleitet, und es ist anzunehmen, daß man bei einem günstigen Ausfall dieser Versuche in der Strukturaufklärung der Gläser\*) einen weiteren Schritt vorwärts kommen wird.

#### Zusammenfassung.

1. Einleitend wird die Teilchenanordnung im kristallinen, flüssigen und gasförmigen Zustand besprochen.
2. Die Entstehung und Deutung der Röntgeninterferenzen von Flüssigkeiten werden kurz behandelt. Besonders wird der Einfluß der Molekülform auf Zahl und Struktur der auftretenden Ringe erwähnt.
3. Es wird ein Ueberblick über die bis jetzt angestellten röntgenographischen Untersuchungen von Gläsern gegeben.

<sup>10)</sup> Diese sind im Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung im Gange.

\*) Anm. d. Schriftl.: Vergl. den Londoner Vortrag W. L. Braggs: „Bau der Silikate“, der im Novemberheft der „Glastechn. Ber.“ erscheinen wird.

## Beiträge zur mikrochemischen Analyse der Gläser.

Von W. Geilmann.

(Technische Hochschule Hannover, Institut für anorganische Chemie.)

(Eingegangen 6. Oktober 1930.)

### 3\*). Der Nachweis des Zinks.

#### a) Nachweis des Zinks als Zink-Mercurirhodanid.

In dem außerordentlich gut kristallisierenden Zink-Mercurirhodanid der Formel  $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  steht ein Reaktionsprodukt des Zinks zur Verfügung, welches den mikrochemischen Nachweis außerordentlich sicher und mit hinreichend großer Empfindlichkeit zu führen gestattet<sup>1)</sup>. Als Reagens dient eine Auflösung von 3 g Mercurichlorid und 3,3 g Rhodanammun in  $5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ , die in brauner Flasche unbegrenzt haltbar ist.

Zur Prüfung auf Zink setzt man dem neutralen bzw. schwach essigsauren Probetropfen auf einem Objektträger einen Tropfen

\*) Vergl. W. Geilmann und K. Brüniger: 1. Der Nachweis des Kupfers. — 2. Der Nachweis des Bleies. Glastechn. Ber., 7. Jg. 1929/30, H. 8, S. 328 bis 332.

<sup>1)</sup> H. Behrens: Anleitung zur mikrochemischen Analyse. 2. Aufl., S. 54. Leipzig 1899, Verlag L. Voss.

Reagens zu, worauf bei etwas konzentrierteren Lösungen sofort, bei verdünnten nach einigen Minuten die Abscheidung der weißen, fast undurchsichtigen Kristalle beginnt, die unter dem Mikroskop bei 80–100facher Vergrößerung sehr gut zu erkennen sind.

Zink-Mercurirhodanid bildet Kristalle des rhombischen Systems, die außerordentlich starke Neigung zur Bildung von charakteristischen Wachstumsformen zeigen und nur in sehr verdünnten Lösungen in Einzelformen, rechtwinkeligen Stäbchen, erscheinen. Gleichzeitig macht sich die Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen geltend, so daß ein Kratzen des Objektträgers innerhalb des Tropfens mit einem Platindraht oder ausgezogenen Glasstäbchen nötig ist, um die Abscheidung der Kristalle zu erzwingen, die sich dann längs der Impfstiche absetzen.

Ein Bild von der Empfindlichkeit der Reaktion und dem Aussehen der erschei-

nenden Kristalle ergibt die folgende Zusammenstellung, die so gewonnen wurde, daß je 50 mm<sup>3</sup> einer reinen Lösung von Zinkchlorid wechselnder Konzentration mit einem Tropfen Reagens versetzt und unter dem Mikroskop bei rund 100facher Vergrößerung beobachtet wurden.

Tafel 1.

Nr.	mg Zn in 50 mm <sup>3</sup> Lösung	Hierzu das Bild	Bild aufgenommen Min. nach dem Reagenzzusatz
1	0,05	—	—
2	0,025	1 und 2	1/2 bzw. 5
3	0,0125	3	5
4	0,005	4	5
5	0,0025	5	5
6	0,0013	6	10
7	0,0005	—	—
8	0,00025	—	—

Bei diesen Versuchen mit den Konzentrationen Nr. 1 bis 8 traten folgende Kristallbildungen auf:

Bei Nr. 1: Sofort Sternchen, die schnell wachsen und in große Fiedern übergehen. Nach einigen Minuten ist das Gesichtsfeld voll von großen, farnwedelähnlichen Kristallen.

Bei Nr. 2: Sofort kleine Sternchen, die zu Farnwedeln wachsen. Nach 2 Minuten ist das Gesichtsfeld voll von Kristallen.

Bei Nr. 3: Nach 1/2 Minute zahlreiche Sternchen, die schnell wachsen und Farnkrautformen bilden. Nach 10 Minuten ausgewachsen zu großen Fiedern.

Bei Nr. 4: Nach 1/2 Minute zahlreiche feine Einzelkristalle, die schnell wachsen, dann in Sternchen, Kreuz und scherenförmige Wachstumsformen übergehen. Die Neigung zur Bildung der gefiederten Formen ist geringer.

Bei Nr. 5: Keine Fällung nach 1/2 Minute. Erst beim Kratzen bildet sich Impfstich mit sehr kleinen Kristallen, die schnell wachsen. Nach 10 Minuten sehr viele, gut ausgebildete Einzelkristalle, Scheren und hemimorphe Wachstumsformen. Keine Fiedern.

Bei Nr. 6: Nur nach Kratzen scheiden sich kleine Kristalle ab, die schnell wachsen. Nach 15 Minuten ist das Gesichtsfeld voll von (teils ziemlich großen) Einzelkristallen, jedoch kaum Wachstumsformen.

Bei Nr. 7: Wie bei Nr. 6, nur sind die Kristalle etwas kleiner und zeigen keine Wachstumsformen mehr.

Bei Nr. 8: Nur am Impfstich scheiden sich kleine Kristalle ab, deren Form erst bei 200facher Vergrößerung zu erkennen ist: einfache, rechteckige Stäbchen, hin und wieder ein Kreuzchen.

Noch besser als aus der Beschreibung geht die Abhängigkeit der beobachteten Kristalle des Zink-Mercurirhodanids aus den beigefügten Mikrophotographien hervor, welche die Formen bei 95facher Vergrößerung zeigen, die nach den in Tafel 1 angegebenen Zeiten auftreten. Die auf den Bildern 4 bis 6 dicht mit feinen Kristallen besetzten Impfstiche treten deutlich hervor.

#### b) Nachweis neben den Mercurirhodaniden anderer Metalle.

Außer mit Zink bildet das Mercurirhodanid noch Kristalle mit Kupfer-, Cadmium- und Kobaltsalzen, welche denen der Zinkverbindung isomorph sind und daher Mischkristalle bilden.

Kupfer-Mercurirhodanid erscheint in gelbgrünen, verzweigten Dendriten und radial-

strahligen Kristallmassen, völlig verschieden von der Form der Zinkverbindung. Liegt sehr wenig Kupfer neben Zink vor, so treten mit Mercurirhodanid die Formen der Zinkkristalle auf, jedoch zeigen sie abhängig vom Kupfergehalt eine mehr oder weniger starke braune bis violett-braune Färbung.

Kobalt allein ergibt dunkelblaue Kristalle, die gewöhnlich zu Stachelkugeln und unregelmäßigen Klumpen vereinigt sind. Einzelkristalle treten nur in sehr verdünnten Lösungen auf. Liegt Zink neben wenig Kobalt vor, so treten die Kristallformen der Zinkverbindung auf, werden aber je nach dem Kobaltgehalt mehr oder weniger stark blau gefärbt. Wenig Zink neben viel Kobalt ist nicht zu erkennen.

Cadmium bildet farblose, durchsichtige Prismen und hemimorphe Kristalle. Bereits geringe Mengen können die Form der Zinkkristalle ändern und bewirken, daß sich weniger stark gefiederten Formen, sondern mehr Pfeilspitzen ähnliche Wachstumsformen abscheiden.

Dreiwertiges Eisen bildet keine Kristalle, wohl aber färbt es den Tropfen je nach dem Gehalt mehr oder weniger rot, ohne die Zinkreaktion zu beeinflussen; nur bei höherem Eisengehalt nehmen die Zinkkristalle eine rotbraune bis schwarze Farbe an, ohne jedoch ihre Formen merklich zu ändern.

Mangan-, Ferro- und Nickelsalze stören nur bei so hohen Gehalten, wie sie in der Glasanalyse wohl nie auftreten, und bilden dann sehr leicht lösliche, in ganz anderen Formen kristallisierende Komplexsalze.

#### c) Anwendungen.

##### 1. In der gewöhnlichen Analyse.

Ist im Verlaufe der üblichen qualitativen Analyse ein wenig eines Niederschlages gefallen, der nicht einwandfrei als Zink zu erkennen ist, so wird er durch Filtrieren bzw. Zentrifugieren gesammelt und mit einigen Tropfen heißer 2n Salzsäure extrahiert. Die Lösung wird auf dem Objektträger völlig eingedunstet, mit einem Tropfen Wasser aufgenommen und mit Mercurirhodanidreagens geprüft, worauf sofort die Kristalle der Zinkverbindung erscheinen müssen, falls der Niederschlag zinkhaltig war.

Die Sammlung derartiger geringer Zinksulfidtrübungen macht häufig große Schwierigkeiten, da sie dauernd als Kolloide durchs Filter laufen. Durch einen Kunstgriff gelingt es jedoch sehr leicht, sie abzufiltrieren: Man setzt der heißen Lösung unter starkem Rühren bzw. Schütteln einige Tropfen einer verdünnten Quecksilberchloridlösung zu, worauf das ausfallende HgS das Zinksulfid mitreißt. Beide gemeinsam lassen sich nunmehr leicht abfiltrieren, worauf das Zinksulfid durch heiße Salzsäure herausgelöst werden kann.

##### 2. Nachweis des Zinks in Gläsern.

Da die normalerweise in Gläsern auftretenden Bestandteile nicht stören und der Zinkgehalt verhältnismäßig hoch ist, läßt sich der

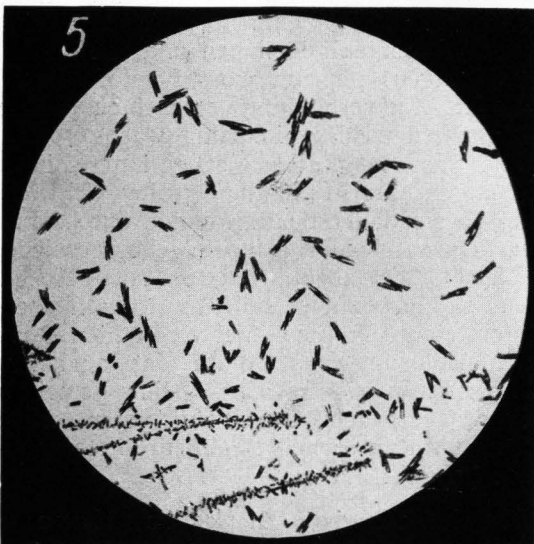
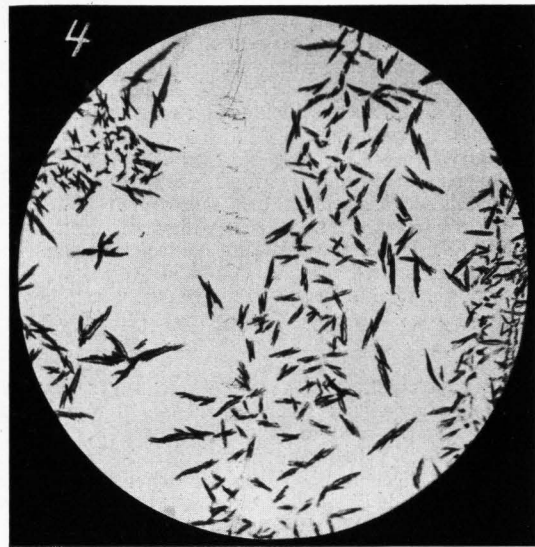


Bild 1 bis 6. Mikrophotographien von Zink-Mercurirhodanid-Kristallen bei abnehmenden Zinkkonzentrationen; Vergrößerung 95 fach. (Erläuterungen im Text bei Nr. 2 bis 6.)

Nachweis fast immer auf folgende einfache Weise innerhalb weniger Minuten führen:

Einige Glassplitterchen im Gesamtgewicht von einigen Zehntel mg bis einigen Milligramm werden fein zerrieben und im Platinlöffel oder -tiegeldeckel mit zwei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und 2 bis 5 Tropfen konzentrierter Flußsäure versetzt, die Masse zur Trockne gedampft und zuletzt so stark erhitzt, bis die Schwefelsäure abgeraucht ist. Der Rückstand wird mit einigen Tropfen etwa  $\frac{1}{5}$  n-Essigsäure kurz aufgeköcht und die erhaltene Lösung mit einer Kapillarpipette auf einen Objektträger überführt. Nach Zusatz des Reagenzes entstehen bei Anwesenheit von Zink die charakteristischen Kristalle.

Ist eine Glasplatte zu untersuchen, so kann man so verfahren, daß man die Tropfen Schwefelsäure und Flußsäure direkt auf sie bringt, über der Sparflamme eindunstet und nach Aufnehmen mit Essigsäure direkt unter dem Mikroskop die Zinkprüfung ausführt.

Bei blei- und barium-, sowie stark calciumhaltigen Gläsern scheidet sich stets mehr oder weniger unlösliches Sulfat ab, das bei Ueberführung der Lösung auf den Objektträger teilweise mitgerissen wird, die Beobachtung der Zinkreaktion jedoch nicht merklich stört, wenn man durch rotierende Bewegung des Objektträgers das mitgeführte Sulfat zusammenschlämmt, was sehr leicht gelingt. In dem nahezu klaren Teil des Probetropfens lassen sich die Zink-Mercuri-Rhodanidkristalle auch bei Anwesenheit von wenig Zink gut erkennen. Es ist übrigens ein Leichtes, durch Zentrifugieren (oder Filtrieren mittels eines Mikrofilters) zu vollständig klaren Lösungen zu gelangen.

### 3. Ergebnisse an einigen Zinkgläsern.

Nach dem geschilderten Verfahren wurden eine Anzahl mir zur Verfügung stehender Zinkgläser folgender Zusammensetzung geprüft:

Tafel 2.

Zusammensetzung der zur Untersuchung verwendeten Zinkgläser.

Glas Nr.	1	2	3	4	5
ZnO	20,0	12,0	8,8	3,0	1,0
SiO <sub>2</sub>	55,7	70,7	48,0	70,6	68,5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,0	—	3,7	1,8	3,5
Na <sub>2</sub> O	1,0	17,0	1,0	4,6	12,0
K <sub>2</sub> O	16,0	—	7,5	12,5	5,7
BaO	—	—	29,5	5,8	9,0
CaO	—	—	—	1,1	—

Gläser Nr. 1 und 2. 0,5 bis 1 mg Einwaage dieser Gläser ergaben sehr starke Zink-Reaktionen; bei 3 mg war das Gesichtsfeld voll von großen Kristallen, etwa wie bei Bild 1.

Glas 3. 4,5 mg ergaben sehr starke Reaktion. Störend trat der feine Niederschlag von Bariumsulfat auf, wenn er nicht zusammenschlämmt wurde. 0,6 mg ergaben noch eine einwandfreie, starke Zinkreaktion.

Glas 4. 2 bis 3 mg gaben recht starke Zinkreaktionen. Hier stand eine Glasplatte zur Verfügung und die Untersuchung wurde direkt auf ihr durch Auftupfen von Fluß- und Schwefelsäure durchgeführt. Das Bild 7 zeigt die erhaltene Reaktion. Zwischen den feinen Bariumsulfat- bzw. Bariumfluorsilikatkristallen ist das Zink-Mercurirhodanid mit Leichtigkeit zu erkennen.

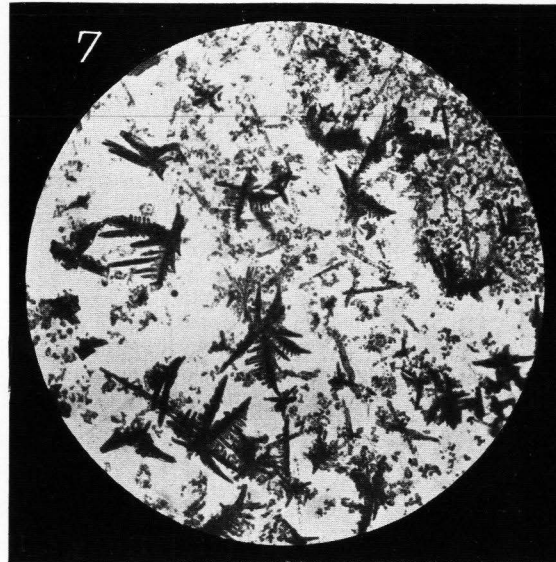


Bild 7. Zink-Mercurirhodanid neben Bariumsulfat und Gips. (Ausführung des Nachweises auf der Glasplatte; Näheres bei „Glas 4“.)

Glas 5. Es lieferte bei 1 bis 3 mg Einwaage eine recht gute und starke Zinkreaktion, auch mit 0,5 mg treten die Kristalle noch recht gut (wenn auch erst nach dem Kratzen des Objektträgers) auf.

### 4. Empfindlichkeit des Zinknachweises in Gläsern.

Um die absolute Leistungsfähigkeit des Verfahrens zu zeigen, wurden durch Verreiben von zinkhaltigem Glase (Glas Nr. 2) und zinkfreiem, gewöhnlichem Alkali-Kalkglase Mischungen mit bekanntem Gehalte gewonnen und je 10 mg dieser Gemische geprüft. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse zeigt die folgende Zusammenstellung (Tafel 3, S. 408).

Es gelingt demnach, 0,1% ZnO in 10 mg Glas mit Sicherheit nachzuweisen, während 0,05% nur durch den mit dem Verfahren vertrauten Chemiker erkennbar sind. Diese Leistungsfähigkeit dürfte demnach für die Fälle der praktischen Glasprüfung vollauf genügen. Eine Steigerung der Empfindlichkeit durch Anwendung einer erheblich größeren Substanzmenge erreichen zu wollen, stößt auf Schwierigkeiten, weil die dann gleichzeitig vergrößerten Mengen an Alkalisalzen und Gips zwingen, den Nachweis in größeren Tropfen zu führen, wodurch die Empfindlichkeit der Zinkreaktion infolge der Löslichkeit des Zink-Mercurirhodanids wieder abnimmt.

Tafel 3. Empfindlichkeit des Zink-Nachweises als Mercurirhodanid.

Glasgemisch Nr.	Gehalt an ZnO in %	Reaktion
1	0,5	zahlreiche Kreuz- und Wachstumsformen, keine Farnblätter. Lösung durch Fe rötlich, Kristalle fast farblos.
2	0,2	zahlreiche Sternchen, Kristalle sehr gut, am Impfstich klein. Durch Eisen rötlich gefärbt.
3	0,1	Reaktion einwandfrei. Kleine einfache Kristalle von braunroter Farbe; sehr wenig Sternchen und Kreuze. Der ausgeschiedene Gips beginnt zu stören.
4	0,05	zahlreiche Einzelkristalle, daneben einige Kreuze. Die Kristalle sind dunkelbraun gefärbt. Der Gips stört sehr, ebenso die relativ große Menge an Fremdsalzen. Nur bei größerer Erfahrung ist die Reaktion einwandfrei zu erkennen.
5	0,02	eben erkennbare Reaktion, nicht als absolut sicher anzusprechen.

Bei Glasgemisch Nr. 5 liefern 50 mg Einwaage ein einwandfreies Ergebnis, obwohl eine starke Störung durch Gips und Fremdsalze auftritt.

### 5. Steigerung der Empfindlichkeit und Nachweis von Zinkspuren.

Soll in Ausnahmefällen die Empfindlichkeit des Zinknachweises erheblich gesteigert, also noch Spuren nachgewiesen werden, so gelingt das sehr leicht, wenn man eine größere Einwaage (0,1 bis 1 g) mit Fluß- und Schwefelsäure aufschließt und (nach dem üblichen Analysengange) nach Abscheidung der anderen Gruppen das Zink mit Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung unter Zusatz von Quecksilberchloridlösung fällt und diesen Niederschlag prüft. Enthielt die angewandte Glasmenge mehr als 0,001 mg ZnO, so erhält man bei richtiger Ausführung eine sehr starke Reaktion. Bei einer Einwaage von 1 g kann man mit Leichtigkeit  $1 \cdot 10^{-4}$  bis  $1 \cdot 10^{-5}$  % Zink im Glase erkennen. Vorausgesetzt muß jedoch werden, daß man sich durch einen Blindversuch mit den den angewandten Reagenzmengen gleichen Mengen von der völligen Zinkfreiheit der Reagenzien überzeugt, da Zink in dieser Größenordnung recht verbreitet ist.

## Referate.

(Einteilung s. Heft 1 dieses Bandes, S. 32.)

### 1. Geschichte des Glases.

**Bilder zur Geschichte des Glases und seiner Herstellung.** Glas-Industrie, 36. Jg. 1928, S. 89, 122, 176. Teil I, II, III.

Abbildung und Erläuterung zweier Kupferstiche von Christoph Weigel, betitelt „Der Glasmacher“ und „Der Glasbläser“, welche eine Szene vor dem Schmelzofen und die Verarbeitung des Glases vor der Lampe in der damals üblichen Art darstellen. Die Bilder sind mit Versen des berühmten Wiener Kanzelredners Abraham a Santa Clara versehen. Die eine dieser Unterschriften sei wegen ihrer originellen Fassung hier wiedergegeben:

Gleichwie des Glases Aschen-Ball  
prangt in durchleuchtigem Krystall:  
so werden die zerstaubten Frommen,  
vom Ofen schwarzer Sterblichkeit,  
hell ausser aller Leidens-Zeit,  
ans Licht der höchsten Klarheit kommen.

Wiedergabe und Beschreibung eines von Jost Amman stammenden Holzschnittes aus dem Jahr 1568, welcher einen Glasmaler in seiner Werkstatt zeigt. Die unter dem Bilde befindlichen Verse von Hans Sachs lauten:

Einen Glasmaler heist man mich /  
In die Glässer kan schmelzen ich /  
Bildwerck / manch herrliche Person /  
Adelich Frauwen unde Mann /  
Sampt iren Kindern abgebild /  
Und ires gschlechts Wappen und Schild /  
Daß man erkennen kan darbey /  
Wann diß Geschlecht herkommen sey.

Im Teil III wird ein Holzschnitt von Jost Amman aus dem Jahr 1568 wiedergegeben, betitelt „Der Glässer“.

Da in der damaligen Zeit dem Glaser neben der eigentlichen Verglasungsarbeit auch noch der Verkauf aller übrigen Glasgegenstände oblag, so sieht man in der abgebildeten Werkstatt neben Scheibenglas auch noch eine Anzahl der damals gebräuchlichen Trink-

gläser wie „Angster“, „Krautstrünke“ und „Nuppenbecher“. Auf dem Holzschnitt befinden sich folgende Verse von Hans Sachs:

Ein Glasser war ich lange jar /  
Gut Trinckgläser hab ich fürwar /  
Beyde zu Bier und auch zu Wein /  
Auch Venedisch glaßscheiben rein /  
In die Kirchen / und schönen Sal /  
Auch rautengläser allzumal /  
Wer der bedarff / thu hie einkern /  
Der sol von mir gefürdert wern.

W. Mylius.

**Beitrag zur Geschichte der Technologie der reduzierten Kupfergläser.** L. Riedel. Keram. Rundschau, 36. Jg. 1928, S. 704–707.

Verf. bringt (in Anlehnung an H. E. Benrath) einen kurzen, aber anschaulichen Abriss der literarisch bekannten geschichtlichen Entwicklung von Wissenschaft und Technik der Erschmelzung reduzierter Kupfergläser (Kupferrubin, Kupferaventurin, Hämatinon und Astralit) von den ältesten Aufzeichnungen über reduzierte Kupfergläser aus der Zeit des Assyrerkönigs Assurbanipal (668–626 v. Chr.) an bis auf unsere Zeit (1913). Schon mindestens 750 Jahre vor der genannten erstmaligen Aufzeichnung<sup>1)</sup> jedoch wurden in Assyrien und Aegypten siegellackrote opake Gläser geschmolzen (das überhaupt älteste bekannte dieser Hämatinongläser, mit 12% Cu<sub>2</sub>O, um 1400 v. Chr., aus Tell-el-Amarna stammend, beschreibt (nach eigener Analyse) 1925 B. Neumann<sup>2)</sup>. D. Ref.) Innerhalb von 3300 Jahren also werden bereits die stets besonders geschätzten roten Kupfergläser hergestellt, mit Ausnahme der bekannten Verfallszeit der Glasschmelzkunst, die im wesentlichen das 18. Jahrhundert umfaßt. Denn mit Johann Kunckel († 1703) sank nicht nur die Kunst der Herstellung des Gold-

<sup>1)</sup> Auf einer Keilschrifttafel der Bibliothek des assyr. Tempels zu Nabu, entziffert und veröffentlicht von R. Campbell-Thompson in „On the Chemistry of the ancient Assyrians“ (London 1926); vgl. auch E. Berger in „Glastechn. Ber.“, 5. Jg. 1927/28, S. 160–166.

<sup>2)</sup> B. Neumann: „Antike Gläser I.“, Zeitschr. f. angew. Chem., 38. Jg. 1925, S. 776 u. 857. (Ref. Glastechn. Ber., 3. Jg. 1925/26, S. 412/3.)