

Steudel, Prof. Dr. H., Hessischestr. 3, Berlin N. 4 (durch C. Schotten und W. Will);

Utzieger, Max, Chem. Laboratorium des Polytechnikums, Zürich (durch R. Willstätter und F. P. Treadwell).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp; herausgegeben von W. Kerp und J. Troeger. Für 1902, Heft 10. Braunschweig 1909.
209. Bericht von Schimmel & Co. Miltitz, Oktober 1909.
7619. Lockemann, G., Die Beziehungen der Chemie zur Biologie und Medizin. Heidelberg 1909.

Der Vorsitzende:
Otto N. Witt.

Der Schriftführer.
I. V.:
A. Bannow.

Mitteilungen.

582. H. C. Cooper, L. I. Shaw und N. E. Loomis: Über zwei Bleisilicate¹⁾.

(Eingegangen am 1. Oktober 1909.)

Die Verfasser möchten über zwei Bleisilicate kurz berichten, die sich durch thermische Analyse haben entdecken lassen, es sind: das Orthosilicat, Pb_2SiO_4 , und das Metasilicat, $PbSiO_3$. In verschiedenen metallurgischen und glastechnischen Werken findet man einige mangelhafte Angaben über »Bleisilicate«. Nur sehr selten ist man diesen Verbindungen krystallisiert begegnet. Wo veraltete Bleiröstöfen abgerissen wurden, hat man unter dem Herd in einigen Fällen krystallisierte Bleisilicate, gewöhnlich im Analysenverhältnis 7:4, gefunden. Es ist auch in Schweden ein Mineral Barysilit von etwa derselben Zusammensetzung, genauer 3:2, entdeckt worden³⁾. Weiter

¹⁾ Ein ausführlicher Bericht über diese Untersuchung wird demnächst im American Chemical Journal erscheinen.

²⁾ Dana und Penfield, Amer. Chem. Journ. [3] **30**, 138 [1885]; H. A. Wheeler, *ibid.* **32**, 272 [1886].

³⁾ Siehe Dana, System of Mineralogy, »Barysilit«.

bemerkt Vogt¹⁾, daß L. Bourgeois zu Paris 1885 sich mit der Synthese von PbSiO_3 beschäftigte. Das von ihm erhaltene Produkt soll optisch einachsig und positiv mit schwachen Interferenzfarben gewesen sein.

Vor kurzem hat Wl. Mostowitsch²⁾ die Abkühlungskurven verschiedener Gemische dieses Systems untersucht. Er hat große Mühe auf die Reinheit der benutzten Komponenten aufgewendet. Die Temperaturen wurden von ihm mittels Thermoelement und Millivoltmeter bestimmt. Eine Erniedrigung des Schmelzpunkts des Bleioxyds wurde wahrgenommen, sowie starke Unterkühlungen und große Wärmetönungen beim Festwerden, doch über bestimmte Verbindungen haben seine Experimente nichts gelehrt. Die abgekühlten Schmelzmassen waren entweder wachsartig oder glasig, jedenfalls immer amorph.

Wir haben eine Reihe von Gemischen der Komponenten von 100 bis 43 Äquivalentprozenten Bleioxyd bereitet. Nach Faraday³⁾ haben wir statt Bleioxyd reines Nitrat angewandt, da dies bei ungefähr 357° vollständig in Bleioxyd und Stickgase dissoziiert⁴⁾ und leicht zu reinigen ist. Als andere Komponente kam pulverisierter und mehrmals gereinigter Quarz zur Verwendung. [0.8470 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ gab bei der Analyse 0.7755 g, statt 0.7754 g PbSO_4 und 1.0459 g Quarz hinterließ beim Verdunsten mit HF 0.0005 g Rückstand.] Die Gemische wurden im Platintiegel im elektrischen Tiegelofen zum ruhigen Schmelzen gebracht, sodann abgekühlt, fein gepulvert, nochmals geschmolzen, langsam gekühlt und sehr fein gepulvert. Bei schneller Abkühlung lieferten alle Gemische, die weniger als etwa 80 Äquivalentprozent Bleioxyd enthielten, klare farbige Gläser. Bei langsamer Abkühlung aber krystallisierten alle Gemische vollständig, die mehr als 60 Äquivalentprozent Bleioxyd enthielten; die kieselsäurereicheren dagegen nur zum Teil. Die durch langsame Abkühlung erhaltenen völlig krystallinischen, resp. teilweise glasigen Massen wurden wiederum sehr fein gepulvert und mehrere Stunden auf Temperatureu, die $10-100^\circ$ unterhalb ihres Schmelzpunktes lagen, erhitzt. Die resultierenden gesinterten Massen waren fast durchgängig krystallinisch und ähnelten dem Kalkstein oder dem Sandstein.

Zu den Temperaturbestimmungen kam ein geprüftes, aus Platin gegen Pt/Rh bestehendes Thermoelement in Verbindung mit einer speziell konstruierten Potentiometer-Installation in Verwendung. Am Galvanometer konnte man leicht $1/20$ Grade ablesen, doch ging die Ge-

¹⁾ Die Silicatschmelzlösungen, I, 45, Christiania, J. Dybwad, 1903.

²⁾ Metallurgie, IV, 647 [1907].

³⁾ Trans. Roy. Soc. London, 1830, 1.

⁴⁾ L. Baekeland, Amer. Chem. Journ. 26, 391 [1904].

naugigkeit der Untersuchung wohl nicht weiter als bis zu den einzelnen Graden. Zuerst wurden die Abkühlungskurven beobachtet; diese besaßen aber nur geringen Wert wegen der großen Unterkühlungen, die bei Silicaten leicht vorkommen. Die allmähliche Erniedrigung des Schmelzpunkts des Bleioxyds durch Zuführung wachsender Mengen Kieselsäure ließ sich jedoch deutlich wahrnehmen.

Andererseits zeigten die Erhitzungskurven, besonders in Parallelstellung mit den gleichwertigen Kurven der Ofenerhitzung, wohldefinierte Knicke, nicht nur bei den Schmelzpunkten der verschiedenen Lösungen, sondern auch bei den eutektischen Punkten.

Die beistehende Figur stellt die Gleichgewichtsverhältnisse des Systems dar, soweit sie sich aus den Erhitzungskurven ergeben. Danach ist es klar, daß die Gemische $2\text{PbO}:\text{SiO}_2$ und $\text{PbO}:\text{SiO}_2$ bestimmte Verbindungen repräsentieren. Das Orthosilicat bildet farblose, hexagonale Tafeln, die ein

gegen 2 liegendes Brechnungsvermögen besitzen und bei 746° schmelzen. Das Metasilicat schmilzt bei 766° . Den Schmelzpunkt des Bleioxyds finden wir zu 888° .

Weitere Angaben über die optischen Eigenschaften und auch über die eutektischen Verhältnisse, welche scheinbar ziemlich kompliziert sind, dürfen unterbleiben, bis wir eine eingehende mikroskopische Untersuchung ausführen können.

Syracuse University, den 15. August 1909.

