

Das Resultat ist

Kohlenstoff	0,867 pCt.
Silicium	0,136 "
Phosphor	0,009 "
Schwefel	0,002 "

Henry hat doppelt so viel Kohlenstoff im Ganzen, und $\frac{1}{2}$ derselben in der Form von Graphit gefunden. Aber er hat den Stahl weich gemacht, um ihn behufs der Verbrennung mit Kupferoxyd feilen zu können. Beides ist nicht zu billigen, und das Weichmachen hat vielleicht zur Graphitbildung Anlass gegeben, obgleich Karsten behauptet, weicher Stahl enthalte keinen Graphit.

Ferner habe ich dreimal soviel Si gefunden, wie Henry (dass im Gusstahl noch weit mehr enthalten sein kann, lehrt eine Analyse Abel's). Phosphor giebt Henry gar nicht an, wohl aber Arsen, welches gewiss nicht vorhanden ist. Endlich wäre zu bemerken, dass Henry einen solchen Gehalt an Schwefel erhalten haben will, dass dadurch der Stahl ganz unbrauchbar wäre, denn nach Karsten ist Stabeisen mit 0,034 pCt. Schwefel schon im höchsten Grade rothbrüchig, und 0,01 pCt. ist die Grenze für die Brauchbarkeit des Eisens. Sehr viele Eisenanalysen geben, gleich der von Henry, in Folge der angewandten Methode einen viel zu hohen Schwefelgehalt.

Giebt es überhaupt Aluminiumstahl? Schon Faraday hat Stahl mit Kohle cementirt, und das so entstandene dunkelgraue blättrige Produkt (Roheisen) mit reiner Thonerde heftig geglüht. Er erhielt eine weisse feinkörnige sehr spröde Masse, die bei der Analyse 3,4 pCt. Aluminium ergab, und welche, zu 6—12 pCt. mit gutem Stahl geschmolzen, diesem die vortrefflichen Eigenschaften des Wootz mittheilte.

Die Reduktion der Thonerde wäre unter diesen Umständen sehr auffällig, die Versuche verdienen aber wiederholt zu werden, auch unter direkter Anwendung von Aluminium, welches Faraday nicht zu Gebote stand. Ich brauche nicht zu sagen, dass man mehrfach Aluminiumstahl darzustellen gesucht hat, aber alle Proben, die mir als solcher zugekommen sind, gaben niemals die Gegenwart des Aluminiums zu erkennen.

134. H. Topsøe: Ueber die Hydrate der Platinsäure und das platinsäure Barium.

(Aus Tidsskrift for Physik og Chemie VII., 321, 1868; eingegaugen am 4. Mai, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Bekanntlich hat Doebereiner (Pogg. 28. 181) ein Hydrat des Platinbioxyds durch Zersetzung des Platinoxyd-Natrons mittelst Essigsäure dargestellt, ohne indessen die Zusammensetzung dieses „in Essigsäure fast unlöslichen Hydrats“ zu untersuchen.

Später hat Wittstein (Büchner's Repertor. 24. 45) die Methode der Darstellung etwas geändert, indem er das Hydrat aus einer Lösung des salpetersauren Platinbioxyds durch Digestion mit kohlensaurem Kalk ausfällt. Das hierdurch erhaltene Hydrat hat nach Wittstein's Analyse die Formel $\text{PtO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, und lässt sich ohne Zersetzung auf 100° erhitzen.

In späterer Zeit hat endlich Fremy die Darstellung des Hydrats dadurch vereinfacht, dass er Platinchlorid längere Zeit hindurch mit einem grossen Ueberschuss von Natronlösung kocht und darauf durch Zusatz von Essigsäure das Platinsäurehydrat ausfällt.

Da indessen das nach diesen Methoden dargestellte Hydrat von sehr verschiedenem Aussehen ist, schien es mir wahrscheinlich, dass die Produkte nicht dieselbe Zusammensetzung hätten; ich habe deshalb die früher nicht analysirten Verbindungen, welche nach Doeberreiner's und nach Fremy's Verfahren erhalten werden, einer näheren Untersuchung unterworfen.

Doebereiner's Platinhydrat. Platinchlorid wurde mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Natron zur Trockne eingedampft; die rückständige braungelbe Masse wurde in Wasser aufgeschlemmt und mit Essigsäure digerirt. Hierdurch scheidet sich das Hydrat als ein voluminöser, braungelber flockiger Bodensatz aus, welcher sich sehr langsam zu Boden setzt und beim Auswaschen häufig durch die Poren des Filters geht und das Waschwasser milchig macht. Nach Auswaschen mit kochendem Wasser und Trocknen über Chlorcalcium zeigt es sich als ein rostbraunes, dichtes Pulver, welches sich leicht und vollständig in Natron und verdünnter Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure löst, aber in Essigsäure fast unlöslich ist. Eine Analyse zeigte, dass es 73,8 pCt. enthielt und demnach mit dem von Wittstein untersuchten Hydrate $\text{PtO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ identisch ist.

Fremy's Platinsäurehydrat, dargestellt durch Kochen einer Mischung von Platinchlorid mit überschüssigem Natron und nachherigem Uebersättigen mit Essigsäure, wird als ein weisses, flockiges und voluminöses Pulver ausgeschieden. Anfangs setzt es sich sehr schnell zu Boden, aber nach einigen Decantationen wird die Flüssigkeit milchig und das Pulver setzt sich erst vollständig nach mehrtäglichem Stehen. Nachdem es an der Luft getrocknet ist, erhält es eine gelblich-weiße Farbe. Es ist in Natron und verdünnten Säuren leicht löslich; selbst von Essigsäure wird es ohne Schwierigkeit aufgenommen. Durch Erhitzen auf 100° erhält es eine rostbraune Farbe, indem es Wasser verliert.

Zwei Analysen des über Chlorcalcium getrockneten Pulvers ergaben folgende Resultate: Verlust beim Erhitzen auf 100° 11,4 pCt. und 12,7 pCt.; Platin 65,7 und 64,9 pCt., welches für das bei 100° getrocknete Pulver berechnet, respective 74,1 und 44,5 pCt. beträgt.

Die Formel der Verbindung ist demnach $\text{PtO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, welche 64,49 pCt. Platin erfordert; bei 100° getrocknet verliert sie zwei Moleküle Wasser und hat die Zusammensetzung der zwei obigen Hydrate.

Platinsäures Barium. Berzelius giebt an, dass beim Uebersättigen einer Lösung von Platinchlorid mit Barytwasser platinsäures Barium sich ausscheidet als ein hellgelbes Pulver, das sich beim Glühen in ein Gemenge von Platin und Baryt verwandelt.

Wenn Barytwasser zu einer Platinchloridlösung gesetzt wird, hält sich die Flüssigkeit in der Kälte vollständig klar, aber bei Erwärmung scheiden sich verschieden-farbige, flockige oder krystallinische Bodenfälle aus, deren verschiedene Zusammensetzung auf der Menge des Baryts beruht, während ihr verschiedenes Aeußere bei gleicher Zusammensetzung von der Concentration der Flüssigkeit abhängt.

Setzt man das Barytwasser in sehr grossem Ueberschusse zu, so dass die Flüssigkeit selbst nach Erhitzung zum Sieden stark alkalisch reagirt, erhält man immer eine und dieselbe krystallinische Verbindung, welche indessen in einer sehr verdünnten Lösung sich erst nach längerem Sieden und Umschütteln als ein gelblich weisser, voluminöser Bodensatz ausscheidet, welcher aus seidenglänzenden Schuppen besteht. In concentrirten Lösungen ist dagegen der Bodensatz strohgelb, sehr dicht und besteht aus mikroskopischen feder- und sternförmig gruppirten Krystallen.

Wenn das Barytwasser in solcher Menge angewandt wird, dass die Flüssigkeit zwar in der Kälte alkalisch reagirt, aber nach Erhitzung zum Sieden neutral oder sauer wird, erhält man röthlich gelbe, flockige unkrystallinische Bodenfälle von sehr verschiedener Zusammensetzung.

Die krystallinische Verbindung, welche bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Baryt hervorgebracht wird, ist in Wasser, Baryt und Natron ausserordentlich schwer löslich; sie löst sich dagegen leicht in verdünnten Säuren mit Ausnahme von Essigsäure, welche in der Kälte keine Einwirkung ausübt, während sie beim Erhitzen die Verbindung unter Ausscheidung von Platinsäurehydrat zerlegt. Beim Erhitzen auf 100° hält sie sich unverändert, wogegen sie bei $300\text{--}400^\circ$ unter Wasserverlust schwarzbraun gefärbt wird. Die hierdurch erhaltene Verbindung ist nunmehr in verdünnter Salpetersäure unlöslich geworden. In der Wärme giebt sie mit Salzsäure eine Lösung, deren hellgelbe Farbe darauf deutet, dass die Platinsäure nicht zu Platinmonoxyd reducirt worden ist. Selbst schwacher Glühhitze ausgesetzt ist die Verbindung in Salzsäure vollständig löslich.

Die Analyse der ursprünglichen Verbindung giebt die Formel $\text{Ba PtO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ an, welche 43,44 pCt. Platin und 33,67 pCt. Baryt erfordert, während die gefundenen Zahlen für Platin zwischen 42,88 und 43,25 und für Baryt zwischen 32,43 und 33,10 schwankten. Beim Erhitzen

bis circa 300° verlor sie circa 10 pCt. Wasser; die hierdurch hervor-
gebrachte Verbindung ist demnach $\text{BaPtO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Die Verbindungen, welche bei unzureichender Barytmenge gebildet
werden, enthalten eine grössere Anzahl Platin- als Bariumatome und
scheinen Gemenge von Platinsäurehydrat mit platinsaurem Barium in
verschiedenen Verhältnissen zu sein.

Ich werde hier nur eines Bodenfalles erwähnen, dessen Analyse
zur Formel $4\text{PtO}_2 \cdot 3\text{BaO} + 13\text{H}_2\text{O}$ führt — einer Formel, welche
als $3(\text{BaPtO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}) + (\text{PtO}_2 + 4\text{H}_2\text{O})$ aufgefasst werden muss.
Das über Chlorcalcium getrocknete Pulver verlor nämlich beim Er-
hitzen auf 100° 2,43 pCt. Wasser. Nimmt man an, dass ein Viertel
der ganzen Platinmenge (12,25 pCt.) als Platinsäure mit 4 Mol. Was-
ser zugegen ist, so entspricht die Wassermenge, welche dieses Hydrat
bei 100° verlieren soll, 2,33 pCt., einer Zahl, welche sehr gut mit der
direkt gefundenen übereinstimmt.

Bemerkenswerth ist es indessen, dass das Salz $\text{BaPtO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
welches niemals in freiem Zustande beobachtet worden ist, in dieser
Verbindung vorkommt. Das Verhältniss dieser Verbindung deutet an,
dass die verschiedenen Bodensätze, welche durch unzureichenden Baryt-
zusatz ausgeschieden werden, wohl alle lose Verbindungen von platin-
saurem Barium BaPtO_3 mit Platinsäurehydrat $\text{PtO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ sind.

Kopenhagen, den 1sten Mai 1870.

135. E. Klimenko: Ueber die Einwirkung des Phosphorchlorids auf die Pyrotraubensäure.

(Eingegangen am 5. Mai, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Bezüglich der Natur der Pyrotraubensäure existiren, wie bekannt,
verschiedene Ansichten. Einige betrachten sie als Oxyacrylsäure (Kolbe,
Wislicenus), andere als das Homologe der Glyoxylsäure (Finck,
Debus). Kekule setzt eine sehr nahe Beziehung der Pyrotrauben-
säure zur Propionsäure voraus, während Wichelhaus sie als ein
Aceton ansieht, in welchem die Methylgruppe durch Oxydation in Car-
boxyl verwandelt ist.

Eine solche Verschiedenheit in der Betrachtung liefert den Be-
weis, wie unzureichend noch unsere Kenntnisse in Betreff dieser
Säure sind.

Ich ging daher gern auf den Vorschlag des Hrn. Prof. Socoloff
ein, die Pyrotraubensäure einer experimentalen Untersuchung zu unter-
werfen und begann damit, dass ich Phosphorchlorid auf die genannte
Säure einwirken liess.

Ein Theil der durch mehrere fractionirte Destillationen erhaltenen