

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

zwischen 160° — 170° siedenden Pyrotraubensäure *) wurde in eine gläserne Retorte mit aufwärts gerichtetem Kühler gebracht und 4—5 Gewichtstheile Phosphorchlorid allmählig zugesetzt. Anfangs ging die Reaction ohne äussere Erwärmung von statten, gegen Ende aber wurde das Gemenge etwas erwärmt, bis alles Phosphorchlorid sich aufgelöst hatte. Bei der Abkühlung krystallisirte eine geringe Menge unverändertes Phosphorchlorid aus. Absichtlich wurde aber immer ein Ueberschuss von diesem genommen, denn wenn dies nicht geschah, schwärzte sich die Mischung. Vom ausgeschiedenen Phosphorchlorid wurde abgessen, und da das gesuchte Product der Reaction zwischen 103° — 105° zu sieden schien, also auf keinen Fall durch Destillation vom Phosphoroxychlorid zu trennen war, wurde das Ganze mit Alkohol behandelt, wobei Erwärmung eintrat. Der Alkohol wurde nach und nach zugesetzt und zwar so lange, bis eine neue Quantität in der erwärmten oder von selbst warm gewordenen Flüssigkeit keine Gasentwicklung mehr hervorrief. Im Ganzen wurden dabei ungefähr 3—4 Vol. Alcohol verbraucht. Bei Zusatz von viel Wasser schied sich am Boden ein schweres rothbraunes Oel ab, das mehrmals mit Wasser, dann mit Wasser, dem Soda zugesetzt war, und zuletzt wieder mit reinem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt wurde. Beinahe die ganze Quantität ging bei 160° über, zersetzte sich aber dabei sehr wenig, indem etwas Salzsäure frei wurde. Das bei der angegebenen Temperatur gesammelte Product war ganz farblos, hatte einen angenehmen Apfelgeruch, bei 0° ein spec. Gewicht von 1,2493 und lieferte bei der Analyse folgende Resultate:

- 1) 0,3619 Gr. der Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,464 Kohlensäure und 0,156 Wasser.
- 2) 0,4955 Gr. der Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben — Kohlensäure und 0,22 Wasser.
- 3) 0,4911 Gr. der Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,6295 Kohlensäure und 0,215 Wasser.
- 4) 0,8965 Gr. der Substanz mit Aetzkalk verbrannt, gaben 1,5061 Gr. Chlorsilber.
- 5) 0,5967 Gr. der Substanz mit Aetzkalk verbrannt, gaben 1,0085 Gr. Chlorsilber.

*) In Folge der Verschiedenheit der Angaben über die Darstellung und Ausbeute der Pyrotraubensäure halte ich es für nicht unnütz mitzuthellen, wie ich die Säure zu meinen Versuchen dargestellt habe. Weinsteinsäure, nie über 300 Gr. auf einmal, wurde aus einer kupfernen, cylindrisch aufrecht stehenden, $5\frac{1}{2}$ Liter fassenden Retorte destillirt. Um das starke Aufblähen der Säure und das damit nothwendig werdende Oeffnen der Retorte und Umrühren der Säure zu vermeiden, wurde zu Anfang der Destillation die Retorte zuerst von oben, darauf von der Seite und zuletzt von unten mit Holzkohlen erwärmt. Das Erhitzen wurde so geleitet, dass die ganze Operation in einer Stunde vollendet war. Auf diese Weise habe ich gegen 8 pCt. der angewendeten Weinsteinsäure, bei 160° — 170° siedender Pyrotraubensäure gewonnen.

Diese Zahlen auf Procente berechnet und verglichen mit der Formel $C_5H_8Cl_2O_2$, zugleich die des dichlorpropionsauren Aethers, ergaben:

Berechnet:	Gefunden:		
	1	2	3
C_5 — 60 — 35,09	34,95	—	34,94
H_8 — 8 — 4,68	4,78	4,84	4,84
Cl_2 — 71 — 41,52	41,55	41,79	—
O_2 — 32 — 18,71.	—	—	—
<u>171</u> <u>100,00</u>			

Von starkem, wässrigem Ammoniak wird der Aether unter Brauwerden zersetzt und es scheidet sich beim Stehen Chlorammonium aus. Mit verdünntem Ammoniak zusammengebracht, verwandelt er sich nach ungefähr 30 Stunden in eine weisse krystallinische Masse, die im Alkohol sehr leicht, im Wasser schwerer löslich ist. Beim freiwilligen Verdunsten an der Luft setzen beide Lösungen die Substanz unverändert in Krystallen ab. Weil aber die wässrige Lösung sich dabei gelb färbt und die Lösung in starkem Alkohol zu schnell, also wenig deutliche Krystalle absetzt, so wurde die Substanz zur Reinigung in verdünnten Alkohol gelöst und dann beim Verdunsten in Form grosser, rechtwinkliger Blätter erhalten. In Capillarröhren eingeschlossen, schmilzt die Substanz constant bei 116° , erstarrt aber bei verschiedenen, etwas niedrigeren Temperaturen. In offenen Gefässen erwärmt, verflüchtigt sie sich schon früher ohne vorher zu schmelzen. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur geht eine merkliche Verflüchtigung vor sich. Die Zusammensetzung wurde durch nachstehende Analyse festgestellt:

- 1) 0,3912 Gr. der Substanz im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet und mit Natronkalk verbrannt, gaben 0,6032 Chlorammoniumplatinchlorid.
- 2) 0,255 Gr. der Substanz im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet, mit chromsaurem Blei und vorgelegtem metallischen Kupfer verbrannt, gaben 0,2416 Kohlensäure und 0,0908 Wasser.
- 3) 0,3186 Gr. der Substanz im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet und mit Aetzkalk verbrannt, gaben 0,6376 Chlorsilber und 0,0104 metall. Silber.

Auf Procente berechnet und verglichen mit der Formel $C_3H_5Cl_2NO$ erhält man:

Berechnet :	Gefunden:	
C_3 — 36 — 25,35	25,80	
H_5 — 5 — 3,52	3,95	
Cl_2 — 71 — 50,00	50,34	
N — 14 — 9,86	9,40	
O — 16 — 11,27	—	
<u>142</u> <u>100,00</u>		

Aus Mangel an Material konnte ich bis jetzt mit dem beschriebenen Aether weiter nur folgende vorläufige Versuche anstellen. In zugeschmolzenen Röhren 30—40 Stunden mit Wasser auf 160° erhitzt, zersetzt er sich vollständig. Es wird dabei Salzsäure frei und ein weisser, amorpher Körper scheidet sich aus, der in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in ätzenden, auch Kohlensäuren Alkalien aber leicht löslich ist. Der flüssige Inhalt der Röhren, mit Kalk gesättigt, giebt beim Abdampfen, ebenso bei Zusatz von Alkohol ein amorphes Salz. Mit Kalkmilch oder Barytwasser gekocht, zersetzt sich der Aether sehr leicht, wobei sich Chlormetalle und organische Salze bilden, von denen das Kalksalz amorph ist, das Barytsalz aber in Warzen zu krystallisiren scheint.

Ich hoffe über diese Reactionen bald ausführlicher berichten zu können.

136. A. Kekule und Th. Zincke: Ueber die polymeren Modificationen des Aldehyds.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn. Eingegangen am 18. Mai, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Gelegentlich unserer Untersuchung über das sogenannte Chloraceten und gelegentlich der Versuche, welche der Eine von uns über die Bildung von Crotonaldehyd aus Aldehyd angestellt hat, hatten wir wiederholt Gelegenheit, Beobachtungen über die polymeren Aldehydmodificationen zu sammeln und wir haben es für geeignet gehalten, dieselben durch specielle Versuche noch weiter zu ergänzen.

Die älteren Angaben über diese polymeren Modificationen des Aldehyds zeigen so wenig Uebereinstimmung, dass ausführliche Werke neben dem gewöhnlichen Aldehyd bis zu 5 Modificationen anzuführen genöthigt waren: 1) Eine flüssige bei 81° siedende Modification, die Liebig durch Zufall erhalten hat (Chem. Briefe). 2) Den bei + 2° schmelzenden und bei 94° siedenden Elaldehyd, welchen Fehling zufällig erhielt, als er Aldehyd der Winterkälte aussetzte*). 3) Eine flüssige, bei 125° siedende Modification, die Weidenbusch**) durch Einwirkung sehr verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure auf Aldehyd darstellte und für welche Gerhardt den Namen Paraldehyd vorgeschlagen hat. 4) Den nicht schmelzbaren aber sublimirbaren Metaldehyd, von Liebig entdeckt und von Fehling und Weidenbusch wieder beobachtet. 5) Den bei Einwirkung von Chlorzink auf Glycol oder Aldehyd entstehenden Acraldehyd, dessen Bildung Wurtz beobachtete und den Bauer näher untersuchte.

*) Annal. 27. 319.

**) Annal. 66. 152.