

0.1556 g Sbst.: 0.3445 g CO₂, 0.0536 g H₂O. — 0.1886 g Sbst.: 0.2444 g BaSO₄.

C₉H₆SO₂. Ber. C 60.64, H 3.40, S 17.99.

Gef. » 60.30, » 3.81, » 17.79.

Der Aldehyd ist sehr schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Flüchtigt mit Wasserdämpfen, riecht ähnlich dem isomeren 3-Oxythionaphthen-2-aldehyd. Es reduziert Silberlösung und wird in verdünnter alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt. Beim Kochen mit Hydrazin entstehen feine gelbe Nadeln eines fast unlöslichen Aldazins, Schmp. 203°; mit Anthranilsäure erhält man eine feinkristallinische, gelbe Fällung eines schwer löslichen Azomethins, Schmp. 249°.

Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren verändert sich der Oxythionaphthaldehyd, ebenso wie der analoge Oxindolaldehyd, allmählich unter Bildung gelbroter Zersetzungsprodukte, die nicht näher untersucht wurden.

411. H. R. Kruyt: Die Umwandlungen der *cis*-Zimtsäuren.

(Eingegangen am 17. Oktober 1911.)

Vor kurzem veröffentlichte Hr. Hans Stobbe¹⁾ eine Anzahl interessanter Versuche über diesen Gegenstand. »Diese Tatsachen sind so überraschend und so ungewöhnlich, daß es schwer fällt, eine Deutung zu finden. Man kann hier vorläufig nur Vermutungen äußern.« So lauten seine Worte im dritten Abschnitt seiner Abhandlung. Es scheint mir indes, daß die von Tammann entwickelte Theorie, in der er den Mechanismus der spontanen Krystallisation in zwei Teilprozesse zerlegt, in einen der Kernbildung, einen zweiten des Krystallisationswachstums, imstande ist, Stobbes Resultate im Zusammenhang mit anderen Erfahrungstatsachen dem Verständnis näher zu rücken. Dazu wird nur erfordert, daß man Tammanns Theorie dahin ausdehnt, daß sie nicht nur für das Gleichgewicht fest-flüssig, sondern ebenfalls auf das Gleichgewicht fest-fest anwendbar wird.

¹⁾ B. 44, 2739 [1911].

²⁾ Ph. Ch. 25, 442 [1898] und Krystallisieren und Schmelzen, S. 148 ff., Leipzig 1903.

Nach Tammann findet in einer unterkühlten Schmelze fortwährend die Bildung äußerst kleiner Krystallisationskeime statt. Diese Kernbildung nimmt mit fallender Temperatur bis zu einem gewissen Maximumwert zu, um dann wieder abzunehmen. Der Zusammenhang zwischen der Krystallisationsgeschwindigkeit und der Unterkühlung ist derart, daß die Krystallisationsgeschwindigkeit bei fallender Temperatur zunächst steigt, durch ein Maximum geht und sodann (wie alle Reaktionsgeschwindigkeiten) bei Abnahme der Temperatur gleichfalls abnimmt. Das Maximum ist häufig sehr flach, während der aufsteigende bzw. der absteigende Ast der Kurve steil verlaufen; häufig aber tritt auch ein mehr gleichmäßiger Verlauf auf¹⁾.

Nun liegt das Maximum der Krystallisationsgeschwindigkeit gewöhnlich bei einer viel höheren Temperatur als das der Kernbildung, wie unsere Fig. 1 es schematisch angibt. Unterkühlt man somit eine Flüssigkeit nur wenige Grade, so findet praktisch keine Kernbildung statt; unterkühlt man stärker, so nimmt die Kernbildung zu, aber infolge der sehr geringen Krystallisationsgeschwindigkeit entzieht

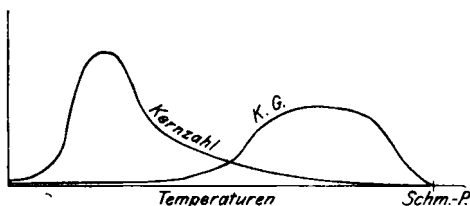


Fig. 1.

sich die Krystallisation der Beobachtung. Erwärmt man indes das in dieser Weise unterkühlte Präparat, so werden die Kerne infolge der mit der Temperatur ansteigenden Krystallisationsgeschwindigkeit alsbald wachsen, und die Krystallisation läßt sich nunmehr beobachten. Die eigentliche Krystallisation findet somit nicht statt bei der tiefsten Unterkühlungstemperatur, sondern bei einer höher liegenden; sie ist indes eine Folge der stärkeren Kernbildung bei der betreffenden tieferen Temperatur.

Es ist nun ganz in Übereinstimmung mit den Prinzipien, nach denen Tammann diese Theorie für die Umwandlung flüssig-fest entwickelte (nach Gibbs Vorgang), wenn man die nämlichen Anschauungen auf die Umwandlung zweier fester Phasen in einander anwendet, welche enantiotrope Phasenisomere²⁾ (polymorphe Formen) sind. Dann spielt der Umwandlungspunkt die Rolle des Schmelz-

¹⁾ Vergl. Tammann, Gedenkboek van Bemmelen, S. 297, Helder-Holland 1910.

²⁾ Vergl. Kruyt, B. 43, 540 [1910].

punktes der soeben genannten Theorie, die Umwandlungsgeschwindigkeit entspricht dann der Krystallisationsgeschwindigkeit. Die Kernbildung wollen wir hier dann mit dem Namen »Umwandlungs-Kernbildung« bezeichnen.

Handelt es sich um monotrope Phasenisomere, so ist einer entsprechenden Änderung der Sachlage Rechnung zu tragen. Es fehlt dann der Umwandlungspunkt, wo Umwandlungsgeschwindigkeit sowie Umwandlungs-Kernbildung gleich null werden. Nach Ostwalds¹⁾ sowie Schaums²⁾ Darstellung ist der Umwandlungspunkt oberhalb des Schmelzpunktes gerückt. Dem Gange der Umwandlungsgeschwindigkeits-Kurve sowie dem der Umwandlungs-Kernbildungs-Kurve entspricht somit allein die linke Hälfte unserer Fig. 1. Im allgemeinen wird das Maximum in der Umwandlungsgeschwindigkeits-Kurve nicht mehr zum Ausdruck kommen³⁾, und nur dem absteigenden Aste wird eine reelle Bedeutung beizulegen sein.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit fängt dann also beim Schmelzpunkt der labilen Modifikation mit einem großen Werte an, und verläuft bei fallender Temperatur nach stets abnehmenden Werten.

In der Kurve der Umwandlungs-Kernbildung wird im allgemeinen das Maximum (das ja weit unter dem Schmelzpunkt bzw. dem Umwandlungspunkt liegt) noch auftreten. Die Umwandlungskurve wird somit beim Schmelzpunkt der betreffenden Modifikation mit einem kleinen Wert (der aber nicht null ist) auftreten und bei fallenden Temperaturen wieder ansteigen.

Liegen mehrere labile Modifikationen vor, wie bei der *cis*-Zimtsäure, so wird man für jede Umwandlung ein spezielles System von Umwandlungsgeschwindigkeit und Umwandlungs-Kernbildungs-Kurven finden, denn die Kernzahl der 68°-Säure wird selbstverständlich in einem Krystall der 58°-Säure nicht dieselbe sein, wie in einem solchen der 42°-Säure, gerade so wenig, wie die Umwandlungsgeschwindigkeit in diesen zwei verschiedenen Krystallmedien die nämliche sein wird, wenn auch beide Male das Endprodukt 68°-Säure ist.

Die hier gegebenen Ausführungen befinden sich nun in völliger Übereinstimmung mit Stobbes Beobachtungen. Wenden wir uns zunächst seinen Umwandlungsversuchen zu, so wollen wir in erster Linie versuchen, aus Stobbes Daten den Verlauf der verschiedenen

¹⁾ Ph. Ch. 22, 289 [1897]. ²⁾ A. 300, 215 [1898].

³⁾ Bekanntlich tritt nur bei der β -Dibrom-propionsäure (Lehmann, Molekularphysik I, S. 99) noch ein solches Maximum auf.

Kurven abzuleiten. Scharf definierte Zahlenwerte liegen nicht vor, und unsere Figuren können somit nur schematisch den Sachverhalt angeben. S. 2742 bezw. 2743 (Versuche mit Impfen, in denen somit die Umwandlungs-Kernbildung keine Rolle spielt) liefern uns Anhaltspunkte für die Umwandlungsgeschwindigkeit, wie Fig. 2 es angibt.

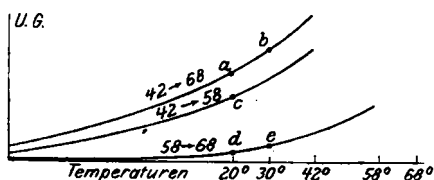


Fig. 2.

Ich zitiere hier die betreffenden Sätze, die zur Konstruktion der Figur führten:

Punkt *a*: »Die Trübung . . . ist bei Zimmertemperatur (ca. 20°) in etwa 5 Minuten vollendet« (S. 2742 oben).

Punkt *b*: »Arbeitet man bei 30°, so erfolgt die Umwandlung schneller« (S. 2742, 7. Z. v. o.).

Relative Lage von *a* und *c*: »in gleicher Weise« (S. 2742, 11. Z. v. o. Vergl. auch die mikroskopischen Versuche S. 2743).

Relative Lage von *c* und *d*, Punkt *e*: Bei der Begegnung der 58°-Säure und 68°-Säure schienen beide zuerst indifferent gegen einander zu sein. Erst als um wenige Grade (bis weit unterhalb 58°) erwärmt wurde¹⁾, wuchs die 68°-Säure in die 58°-Säure hinein« (S. 2743, 13. Z. v. o.).

Die Seiten 2744 bezw. 2745 liefern uns Material, um einen Blick auf die Kurve der Umwandlungs-Kernbildung zu erhalten, da es sich hier um Versuche ohne Impfen handelt.

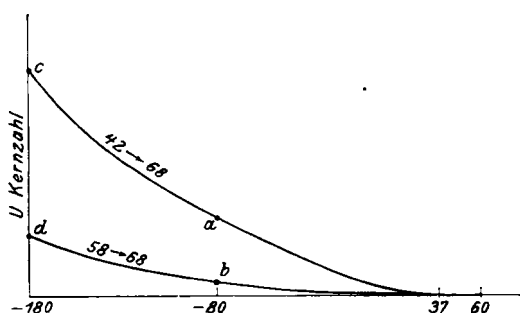


Fig. 3.

Fig. 3 wurde aus folgenden Mitteilungen Stobbes abgeleitet:

Bei 37°: »Der Inhalt aller Röhrchen zeigte den ursprünglichen Schmelzpunkt« (S. 2744, 17. Z. v. o.), Kerne waren also praktisch nicht gebildet.

¹⁾ In Fig. 2 habe ich diese Temperatur (Punkt *e*) = 30° gesetzt. Kr.

Punkt *a*: »Röhrchen . . . sogar nur 5 Minuten lang im Äther-Kohlensäure-Gemisch gekühlt . . . Umwandlung in die 68°-Säure«. (S. 2744, 19. Z. v. u.)

Punkt *b*: Vergl. die Tabelle S. 2744. Es ist also eine Unterkühlung von mehr als 2 Stunden nötig, um die Umwandlung zu ermöglichen.

Punkt *c*: »42°-Säure war fast momentan in 68°-Säure verwandelt.« (S. 2744, 3. Z. v. u.)

Punkt *d*: »58°-Säure in Allo-Säure verwandelt«. (S. 2744, 2. Z. v. u.)

Man beachte, daß Stobbe auf S. 2745, 8. Z. v. o. sagt: »daß die ursprünglich glänzenden Krystalle *nach* der Kühlung milchig getrübt erscheinen.«

Nach dem Abkühlen (und somit nicht bei der tiefsten Temperatur der Unterkühlung), d. i. als wiederum die Temperatur des Zimmers erreicht war und die bei tiefer Temperatur gebildeten Kerne in ein Temperaturgebiet größerer Umwandlungsgeschwindigkeit gelangt waren. Aus der Fußnote auf S. 2745 ergibt sich, daß Stobbe die Wichtigkeit dieses Unterschiedes intuitiv bereits selbst gefühlt hat.

Gegen Fig. 3 könnte man das Bedenken haben, daß vielleicht zwischen *a* und *c* das Maximum der 42 → 68-Kurve liegt. Tatsächlich wird eine spezielle Untersuchung in dieser Richtung darüber näheren Aufschluß geben müssen.

Ich glaube, durch Obiges den Beweis erbracht zu haben, daß die Stobbeschen Resultate nicht »ungewöhnlich« sind, daß sie sich im Gegenteil in guter Übereinstimmung befinden mit den Theorien, die für andere Stoffe den Sachverhalt beschreiben, und daß eine Erklärung *sui generis* also nicht erforderlich wird.

Wir wollen nunmehr die Tammannsche Theorie noch verwenden, um einen Einblick in Stobbes Erstarrungsversuche zu gewinnen.

Was die Krystallisationsgeschwindigkeit in unterkühlten Schmelzen anbetrifft, so stehen uns hier nur zwei Daten zur Verfügung: Für —21° (»Eis-Kochsalzgemisch«) wird angegeben:

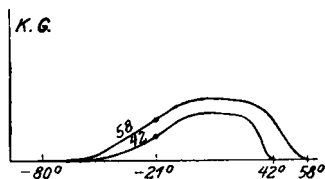


Fig. 4.

»Die Krystalle der 58°-Säure wachsen schnell durch die ganze Schmelze . . . Die 42°-Säure . . . krystallisiert langsamer« (S. 2750, 18. Z. v. o.). Und für —80°: (es) »zeigte sich in keinem Falle, auch nicht bei stundenlangem Verweilen, irgendwelche Neigung zur Krystallisation« (S. 2750, 21. Z. v. u.).

Da es nicht wahrscheinlich ist, daß die Kurve der Krystallisationsgeschwindigkeit zwischen dem Schmelzpunkte und —25° ihr Maximum nicht erreicht hätte, und wir uns bei dieser Temperatur

somit bereits auf dem absteigenden Aste befinden, so erscheint uns die Fig. 4 als wahrscheinlichste Kombination.

In Fig. 5 habe ich die Daten über die Kernzahl in unterkühlten Schmelzen gezeichnet. Es folgen hier die Argumente, die dazu geführt haben, die Kurven in der gezeichneten Reihenfolge bei den verschiedenen Temperaturen anzugeben. Bei 0° muß die Kernbildung der 42° -Säure die größte sein.

»Das Erstarren der Schmelzen erfolgt bei der Kühlung bis auf 0° manchmal plötzlich, manchmal erst nach Minuten oder gar ... erst nach Stunden und Tagen« (S. 2749, unten). »Das Erstarrungsprodukt war in jedem Falle die 42° -Säure« (S. 2750, 7. Z. v. o.).

Offenbar ist die Kernzahl der 58° - bzw. 68° -Säure bei dieser Temperatur verschwindend klein.

Bei -21° : Das Erstarrungsprodukt war meist die 42° -Säure, zuweilen aber auch die 58° -Säure (S. 2750, 13. Z. v. o.).

Die Kurve der 42° -Säure liegt hier somit am höchsten, dann folgt die für die 58° -Säure; die für die 68° -Säure scheint noch praktisch mit der Achse zusammenzufallen.

Bei -80° : »Das Erstarrungsprodukt war immer die 58° -Säure. 42° -Säure und 68° -Säure wurden niemals beobachtet« (S. 2750, 12. Z. v. u.).

Die Kernbildung der 58° -Säure übertrifft somit die der anderen Kerne ganz bedeutend. Vermutlich hat also die Kurve der 58° -Säure ihr Maximum bei -80° oder in der Nähe dieser Temperatur. Der Versuch, den Stobbe auf S. 2751 (oben) beschreibt, findet seine Erklärung selbstverständlich darin, daß nach Fig. 3 die Krystalle der 42° -Säure mit Kernen der 68° -Säure imprägniert sein können, jene sich also beim Erwärmen hierin umsetzen. (Nach Fig. 2 ist gerade die Umwandlungsgeschwindigkeit $42 \rightarrow 68$ relativ groß.) Es wird somit ein Erstarren zu 68° -Säure die Folge sein.

Es ließen sich noch weitere Kombinationen der vorangehenden Schemata anführen, um das Gesagte zu verdeutlichen. Zur Raumersparnis verzichte ich darauf. Ich glaube, daß es nicht schwer hält, die verschiedenen Versuche im Anschluß an die gegebenen Figuren zu überblicken. Eine genaue experimentelle Kontrolle der gegebenen Schemata bleibt selbstverständlich erwünscht.

In einer¹⁾ der beiden Abhandlungen, die der hier erörterten vorangehen, hat Stobbe sich über den Unterschied zwischen »Isomerie und Polymorphie«

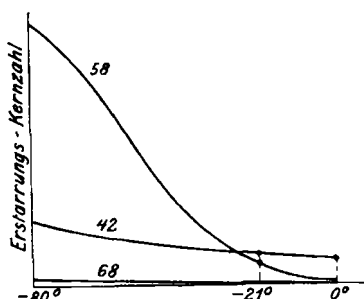


Fig. 5.

¹⁾ B. 44, 2731 [1911].

mus* ausgesprochen. Diese Betrachtungen weichen mehr oder weniger von den meinigen¹⁾ ab, denen Biilmann²⁾ vor kurzem eine interessante Betrachtung widmete. Ich hoffe, darauf bald a. a. O. ausführlicher zurückzukommen, auch schon deshalb, weil diesem Problem m. E. eine große prinzipielle Bedeutung zukommt, speziell auch in Fragen über die Homochromisomerie (Hantzsch)³⁾. Hier möchte ich nur darauf hinweisen, daß ich völlig mit Stobbe darin übereinstimme, daß es, so lange sich keine positive Andeutung für einen intramolekularen Unterschied nachweisen läßt, als ganz willkürlich zu betrachten ist, die befriedigende Erklärung aufzugeben, daß es sich nur um eine Lagerung nach verschiedenen Punktsystemen handelt. Außerdem aber vergesse man Folgendes nicht:

Die Tatsache, daß die stabilste Form den höchsten Schmelzpunkt aufweist, ist für Phasenisomere völlig verständlich⁴⁾. Daß auch für Komponentenisomere (ja, selbst für dynamische Isomere) diese Regel gültig sein sollte, läßt sich nicht einsehen und ist wohl als ein Zufall zu betrachten. Da nun diese Regel sich dennoch in allen bestrittenen Fällen als gültig herausgestellt hat, ist doch die durchsichtige Erklärung höher zu stellen als die, welche dazu führen würde, die regelmäßige Reihenfolge der Schmelzpunkte dem Zufalle zuzuschreiben. Auch bei den *cis*-Zimtsäuren scheint mir noch kein Grund vorhanden, um auf Komponentenisomerie zu schließen. Das sehr selten vorkommende Auskrystallisieren der 68°-Säure aus der auf -21° unterkühlten Schmelze dieser Säure scheint mir doch ein sehr zweifelhaftes Kriterium zu sein. Es lassen sich noch wohl mehr oder weniger wahrscheinliche Gründe für das seltene Vorkommen angeben. Solange denn auch kein zwingenderes Argument gefunden ist, scheint mir Phasenisomerie ein mehr befriedigender Schluß als die *Contradictio in terminis*! (die Stobbe in euphemistischer Weise mit dem Namen »Zwitterschluß« belegt), zu welcher die hier erörterte Untersuchung führt.

Dies ist um so mehr der Fall, als alle anderen Tatsachen in jener Abhandlung, sowie in der nicht weniger wichtigen vorangehenden⁵⁾ sich bei dieser Erklärung völlig anschließen.

Nachschrift während der Korrektur. Hr. Julius Meyer hat in seiner soeben veröffentlichten Abhandlung (B. 44, 2966 [1911]) die Umwandlungen der festen Formen m. E. unrichtig gedeutet. Ein »Optimum der Umwandlungsgeschwindigkeit« tritt im allgemeinen nicht auf bei der Umwandlung von monotropen Phasenisomeren, keinesfalls 200° unterhalb des Schmelzpunktes. Die Umwandlungsgeschwindigkeit nimmt somit ab bei Temperaturerniedrigung, die Kernzahl dagegen wächst unter den nämlichen

¹⁾ loc. cit. ²⁾ B. 44, 827 [1911].

³⁾ B. 43, 1651 [1910] und 44, 2001 [1911].

⁴⁾ Vergl. z. B. Bakhuis-Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte I, S. 160 (Braunschweig 1901).

⁵⁾ B. 44, 2735 [1911].

Verhältnissen, und diese ist hier dann auch ausschlaggebend. — Übrigens kann man dieser Abhandlung entnehmen, daß die Kurve der Krystallisationsgeschwindigkeit der 68°-Säure oberhalb der beiden anderen in meiner Fig. 4 zu zeichnen ist, was auch der Erwartung entspricht.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium, 11. Oktober 1911.

412. Heinrich Kirmreuther:

Dichloro-disulfamino-platosalze, ein Beitrag zur Stereoisomerie des Platins und zur Umlagerungsfähigkeit der Sulfaminsäure.

[Mitteilung a. d. Anorg.-chem. Laboratorium d. Prof. Hofmann a. d. Techn. Hochschule zu Charlottenburg.]

(Eingegangen am 16. Oktober 1911.)

Seitdem die Sulfaminsäure nach dem Verfahren von Raschig¹⁾ durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Hydroxylaminchlorhydrat-Lösung leicht in reiner Form zu erhalten ist, ist sie mehrfach Gegenstand des Interesses und der Untersuchung geworden. Wie die Versuche von Divers und Haga²⁾ ergaben, ist die Sulfaminsäure charakterisiert als Derivat des Ammoniaks durch Bildung komplizierter Ammoniumverbindungen mit Quecksilber- und Silbersalzen. Auf der anderen Seite erweist sie sich nach Leitfähigkeitsversuchen von Sakurai³⁾ als starke Säure, weit stärker als die schweflige Säure, und es geht hieraus hervor, daß die Amidogruppe keineswegs die Acidität der Säure abschwächt. Sie vereinigt also basische und stark saure Eigenschaften in sich, und die Möglichkeit zu einer innerkomplexen Salzbildung, wenn solche überhaupt bei derartig einfach konstituierten Körpern auftritt, ist gegeben. So stellte auch A. Callegari⁴⁾ ihr Kupfer- und Nickelsalz her zum Vergleich mit den innerkomplexen Verbindungen dieser Metalle mit Aminosäuren, fand jedoch hierbei, daß die normalen Reaktionen des Kupfer- resp. Nickelions unverändert fortbestehen.

Raschig hat schon versucht, die Sulfaminsäure mit Platinchlorid-Chlorwasserstoffsäure in Reaktion zu bringen, erhielt aber aus der konzentrierten Lösung der letzteren unverändert jene zurück.

Ich ließ Sulfaminsäure auf Kaliumplatinchlorür einwirken und erhielt hierbei zwei Kaliumsalze vom Dichloro-disulfamino-Platin. Das leichter lösliche gelbe α -Salz $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_2\text{SO}_2)_2]\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

¹⁾ A. 241.

²⁾ C. 1897, I, 11.

³⁾ C. 1897, I, 12.

⁴⁾ C. 1906, II, 1118.