

Werk

Titel: Über wechselseitigen Austausch organischer Komplexe

Autor: Meyer, Richard

Ort: Braunschweig

Jahr: 1906

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0021 | LOG_0390

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

Wenn wir eine Seifenlamelle zuerst von der einen, dann von der anderen Seite ihrer Fläche her betrachten, so ist diejenige Krümmung, welche von der einen Seite her als konvex erscheint, also positiv zu rechnen ist, von der anderen Seite her konkav, also negativ zu rechnen, gerade so, wie wenn ich einen Sattel statt wie gewöhnlich von außen auch einmal von der Innenseite her betrachte. Sind also konvexe bzw. konkave Krümmung, von der einen Seite her betrachtet, $+K_1$ bzw. $-K_2$, so sind, von der anderen Seite her betrachtet, konkave bzw. konvexe $-K_1$ bzw. $+K_2$. Die mittlere Krümmung K hat also für die beiden Seiten der Lamelle gerade entgegengesetzte Werte. Wenn also die gesamte Oberflächenspannung an einer Stelle auf der einen Seite den Wert $(E + c.K)$ hat, so hat sie auf der anderen Seite den Wert $(E - c.K)$. An ein und derselben Stelle der Lamelle müssen beide Werte unter einander gleich sein. Denn die Seifenlamelle befindet sich in Ruhe; also müssen die an ein und derselben Stelle von den beiden Oberflächen herührenden Drucke, die beide nach dem Inneren der Seifenlösung hin wirken, einander gleich sein, damit sie keine Bewegung der Lamelle bewirken. $(E + cK)$ kann aber nur gleich $(E - cK)$ sein, wenn $K=0$ ist. Also bilden die Seifenlamellen Flächen von der mittleren Krümmung Null.

Oben hatte ihre andere Betrachtungsweise sie als Minimalflächen erkennen lassen. Die Kombination beider Betrachtungsweisen ergibt also einen anschaulichen, wenn auch nicht ganz strengen, physikalischen Beweis des geometrischen Satzes, daß die Minimalflächen zugleich Flächen von der mittleren Krümmung Null sind.

Über wechselseitigen Austausch organischer Komplexe.

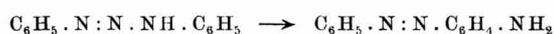
Von Richard Meyer (Braunschweig).

Vorgänge doppelten Austausches gehören zu den gewöhnlichsten Reaktionen der Chemie. Die chemische Analyse ist fast ganz auf sie aufgebaut. Wenn Silbernitrat und Chlornatrium in wässriger Lösung zusammentreffen und dabei Chlorsilber niederfällt, so ist das ein wechselseitiger Austausch der beiden Metalle. Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation faßt den Vorgang freilich anders auf: nach ihr reagieren in wässriger Lösung nicht die chemischen Verbindungen an sich, sondern ihre Ionen. Die Ausfällung des Chlorsilbers kommt hiernach so zustande, daß die elektrisch geladenen Silber- und Chlorionen sich zu den in Wasser nahezu unlöslichen Chlorsilbermolekeln vereinigen und dabei ihre entgegengesetzten Ladungen ausgleichen. — Ähnlich ist es mit der Neutralisation von Säuren und Basen, welche darauf beruht, daß die positiven Wasserstoffionen der ersteren sich mit den negativen Hydroxylionen der letzteren zu den kaum dissoziierten, elektrisch neutralen Wassermolekeln vereinigen. Charakteristisch für diese Ionenreaktionen ist, daß sie in unmeßbar kurzer Zeit und quantitativ verlaufen.

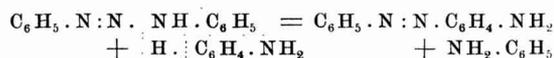
Die Esterbildung aus einer Säure und einem Alkohol kann bis zu einem gewissen Grade der Salz- bildung an die Seite gestellt werden. Wie diese erfolgt sie unter Wasserbildung, und der Ester entsteht aus der Säure durch Austausch von Wasserstoff gegen ein Alkoholradikal. Aber dieser Vorgang vollzieht sich weder momentan, noch quantitativ: er ist keine reine Ionenreaktion, da die Alkohole keine Elektrolyte und also nicht, oder kaum in Ionen gespalten sind. Immerhin ist auch dieser Prozeß auf das Bestreben der Wasserstoffionen zurückzuführen, ihre Ladung durch Vereinigung mit Hydroxyl zu neutralisieren.

Sind so die früher als typische Beispiele doppelten Austausches betrachteten Reaktionen durch die modernen Theorien in ein etwas anderes Licht gerückt worden, so gibt es doch eine große Zahl von Umsetzungen, welche sich auch heute noch als Austauschreaktionen charakterisieren. Schon wenn Wasserstoff und Chlor sich zu Chlornatrium verbinden, so ist dies, da hier die aus je zwei Atomen bestehenden Wasserstoff- und Chlormolekeln mit einander reagieren, ein gegenseitiger Austausch der beiden Elemente. Ebenso besteht die Substitution bei organischen Verbindungen, wie es der Name ausdrückt, in einem Austausch. Bei der Bildung von Chloressigsäure werden 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome der Essigsäure durch ebensoviele Chloratome ersetzt; Nitrobenzol entsteht aus dem Benzol, indem die Nitrogruppe, NO_2 , an die Stelle eines Wasserstoffatoms tritt, usf.

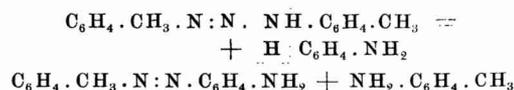
Der gegenseitige Austausch organischer Radikale ist viel seltener beobachtet worden. Dies rührt einerseits von der Nichtionisierbarkeit dieser Atomgruppen her, dann aber wohl auch von ihrer auch sonst geringeren Beweglichkeit. Eine solche Reaktion ist die längst bekannte Umwandlung der Diazoamidverbindungen im Amidoazokörper. Ursprünglich wurde sie als intramolekulare Umlagerung aufgefaßt:



Aber schon Kekulé¹⁾ hatte die Vermutung ausgesprochen, daß es sich hier um einen wechselseitigen Austausch handelte:



Die Reaktion erfolgt nämlich in Gegenwart von Anilin, man kann aber die austretende Anilinmolekel nicht von der eintretenden unterscheiden. Die Richtigkeit der Kekulé'schen Annahme ist von R. Nietzki²⁾ experimentell bewiesen worden. Er ließ Anilin auf Diazoamidotoluol einwirken und erhielt Toluolazoamidobenzol und p-Toluidin:



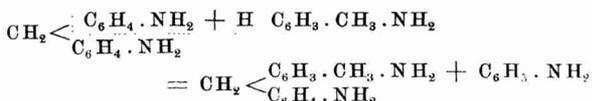
¹⁾ Lehrb. der organ. Chemie II, S. 697.

²⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 10, 664 (1877).

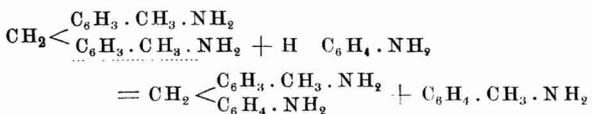
Hier war das austretende Amin gewissermaßen durch die Methylgruppe gezeichnet und so von dem eintretenden zu unterscheiden.

In entsprechender Weise konnten K. Heumann und L. Oeconomides ¹⁾ Diazoamidobenzol, C₆H₅.N:N.NH.C₆H₅, durch Erwärmen mit Phenol in Oxyazobenzol, C₆H₅.N:N.C₆H₄.OH, überführen, wobei Anilin abgespalten wird.

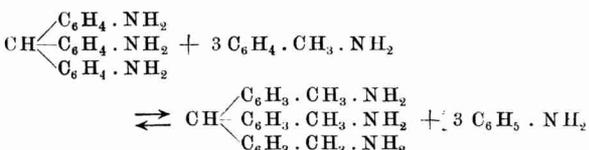
Einen wechselseitigen Austausch aromatischer Komplexe beobachteten vor kurzem E. Vongerichten und C. Bock ²⁾. Beim Erhitzen von Diamidodiphenylmethan mit überschüssigem o-Toluidin und dessen Chlorhydrat erhielten sie, unter Abspaltung von Anilin, Diamidophenyltolylmethan:



Erhitzt man umgekehrt Diamidoditolylmethan mit Anilin und salzsaurem Anilin, so entsteht Diamidophenyltolylmethan und o-Toluidin:



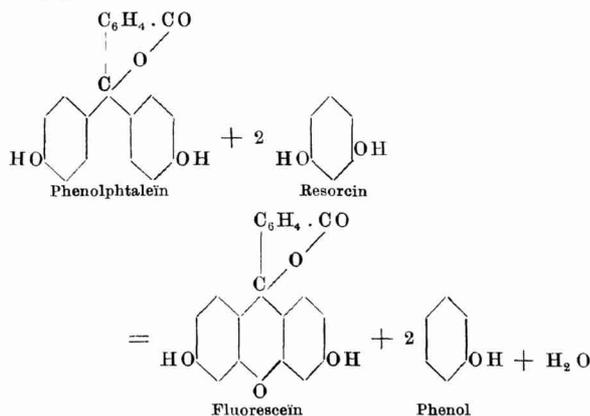
Auffallenderweise erstreckt sich die Umsetzung hier nur auf eine der Amingruppen. In der Triphenylmethanreihe dagegen konnte ein vollständiger Austausch erzielt werden, und zwar ist der Prozeß ein umkehrbarer:



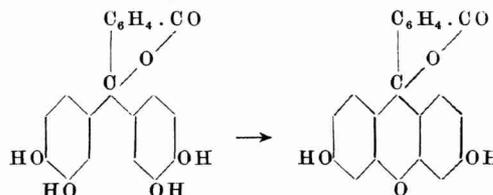
Der Sinn der Reaktion wird lediglich durch das Massenwirkungsgesetz bestimmt.

Bei Gelegenheit einer gemeinsamen mit Herm. Pfothenauer ausgeführten Untersuchung des Brenzkatechinphtaleins bin ich in allerjüngster Zeit auf ähnliche Umsetzungen zwischen verschiedenen Phenolresten innerhalb der Phtaleinmolekel gestoßen. Kocht man Brenzkatechinphtalein mit Resorcin, so geht es unter Abspaltung von Brenzkatechin in Fluorescein über. Ebenso gibt Phenolphtalein durch Kochen mit Resorcin Fluorescein. Diese Vorgänge sind aber, im Gegensatz zu den eben besprochenen nicht umkehrbar: wird Fluorescein noch so lange mit Phenol oder Brenzkatechin gekocht, so zeigt sich keine Spur einer Umsetzung. Dabei ist freilich noch ein Moment zu berücksichtigen, welches bei den obigen Reaktionen nicht in Betracht kommt. Bei der Umwandlung von Phenolphtalein in Fluorescein wird nicht nur Phenol abgespalten, sondern auch Wasser, wobei der aus

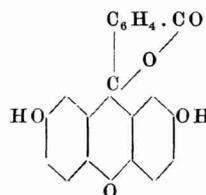
5 Kohlenstoff- und 1 Sauerstoffatom bestehende Pyronring gebildet wird:



Dem entspricht der Vorgang bei der Umwandlung von Brenzkatechinphtalein in Fluorescein:



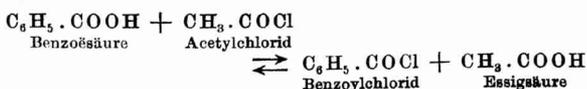
Die Umkehrbarkeit war daher auch gar nicht zu erwarten, da es bei der Behandlung von Fluorescein mit Phenol oder Brenzkatechin an dem für die Aufspaltung des Pyronringes erforderlichen Wasser fehlt. Im übrigen war anzunehmen, daß die Schließung des Pyronringes bei diesen Vorgängen eine wesentliche Rolle spielt, da durch sie die Stabilität der Phtaleinmolekel erhöht wird. Es war daher vorauszusehen, daß Hydrochinonphtalein:



welches den Pyronring bereits enthält, mit Resorcin nicht reagieren wird. Der Versuch hat diese Erwartung auch bestätigt.

Übrigens war es nicht ausgeschlossen, den beobachteten Erscheinungen eine etwas andere Deutung zu geben. Kontrollversuche haben aber die Richtigkeit der obigen Formulierung bestätigt, doch kann hierauf, in Rücksicht auf den zur Verfügung stehenden Raum, an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Ferner ist soeben von J. Biehringer und W. Borsum im Laboratorium der Braunschweiger Hochschule eine ganze Reihe von Austauschreaktionen zwischen Säureradikalen festgestellt worden. Sie sind sämtlich umkehrbar und durch die nachstehenden Symbole wohl ohne weiteres verständlich:



¹⁾ Berichte d. Deutschen chem. Gesellsch. 20, 372, 904 (1887).

²⁾ Zeitschrift für Farben- und Textilchemie 2, 249 (1903).