

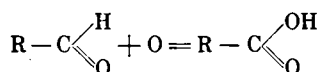
## Über die amphotere Natur der Carbonylgruppe.

Von ERICH MÜLLER.

Vortrag, gehalten in der Dresdner Chemischen Gesellschaft am 30. Juni 1922.

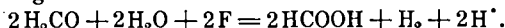
(Eingeg. 22./8. 1922.)

Über den Mechanismus der zahllosen Oxydations- und Reduktionsvorgänge in wässriger Lösung sind wir noch recht wenig unterrichtet. Nur einige der anorganischen Chemie zugehörige lassen sich einfach als Ladungsaustausch auffassen; für die große Mehrzahl aber, bei denen eine Änderung im Wasserstoff- oder Sauerstoffgehalt stattfindet, zu denen ausnahmslos die entsprechenden Reaktionen der organischen Chemie gehören, sind befriedigende Vorstellungen noch nicht entwickelt worden. Z. B. findet man die Oxydation der Carbonylgruppe zur Carboxylgruppe bei den Aldehyden durch folgende Gleichung dargestellt:

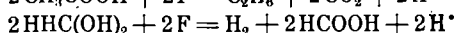
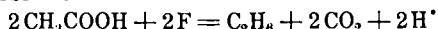


Demnach hätte man sich vorzustellen, daß der Sauerstoff sich zwischen Kohlen- und Wasserstoff einschleibt, was nicht recht einleuchtet. In der Tat ist auch durch die Untersuchungen von Wieland erwiesen worden, daß es sich nicht um eine derartige Aufnahme von Sauerstoff handelt, sondern um eine Abgabe von Wasserstoff. Indessen kann auch diese Erkenntnis, so wichtig sie ist, nicht alle bei der Oxydation und Reduktion der Carbonylgruppe enthaltenden Stoffe beobachteten Erscheinungen in ihrem intimen Verlaufe deuten. Um hier weiter zu kommen, erschien mir das Studium ihres elektrolytischen Verhaltens am aussichtsvollsten, da hier zur Durchführung von Oxydation und Reduktion nur Ladungen und keine Stoffe zugeführt werden und als geeignetes Objekt zunächst der so einfach gebaute und so reaktionsfähige Formaldehyd.

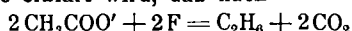
Gleich zu Beginn der Versuche machte ich da eine sehr merkwürdige Beobachtung. Ich fand, daß er an Kupfer- und Silberanoden in alkalischer Lösung unter Einhaltung einer bestimmten Potentialgrenze zu Ameisensäure und Wasserstoff oxydiert wurde, gemäß der Bruttogleichung



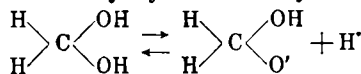
Es lag nahe, hierin eine Analogie zu der bekannten Kolbeschen Reaktion zu erblicken



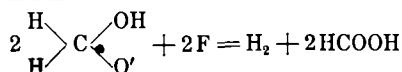
wenn man annimmt, daß der Formaldehyd in wässriger Lösung ein Glykol bildet. Und da nach Crum Brown und Walker jene Synthese in der Weise erklärt wird, daß nach



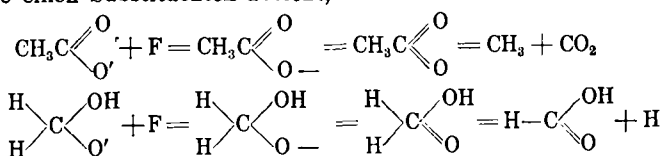
zwei Acetylionen entladen werden, so entschloß ich mich zu der Hypothese, daß das Formaldehydhydrat elektrolytisch gespalten sei:



und nahm zunächst an, daß die Formaldehydanionen ebenfalls an der Anode entladen würden:



Später ging ich noch einen Schritt weiter. Aus der Crum Brown-Walkerschen Gleichung kann man sich noch kein Bild machen über den Grund der Äthanbildung; man versteht nicht, warum nicht vielmehr, wie z. B. bei der Schwefelsäure, zwei entladene Anionen zu einer Übersäure zusammentreten oder mit Wasser unter Rückbildung von Essigsäure unter Sauerstoffentwicklung reagieren. Ich stelle mir deshalb vor, daß bei der Entladung eines der in Rede stehenden Anionen dadurch, daß die dabei verfügbar gewordene Valenz des Sauerstoffs am Kohlenstoff angreift, zunächst ein Zwischenkörper entsteht, in dem der Kohlenstoff überlastet ist und aus diesem Grunde einen Substituenten abstößt, z. B.:



Die Schwierigkeit, welche vielen die Crum-Brownsche Vorstellung bietet, daß immer gleichzeitig zwei Anionen an der Oberfläche der Anode entladen werden müßten, fällt hier fort und es handelt sich nur um die Vereinigung von  $2\text{CH}_3$  oder  $2\text{H}$ , die aber erst in einiger Entfernung von der Elektrode zu erfolgen braucht.

Angew. Chemie 1922, Nr. 98

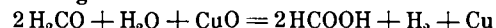
Bei der Essigsäure kann man die elektrolytische Dissoziation aus der Leitfähigkeit folgern; wiewohl nun von Euler auch für den Formaldehyd die Funktion einer Säure nachgewiesen und sogar seine Dissoziationskonstante festgestellt wurde, so muß man sich doch wegen der Kleinheit derselben bewußt bleiben, daß man sich bei den gemachten Annahmen auf ein heikles Gebiet begibt, nämlich auf die Übertragung der elektrolytischen Dissoziation auf organische Verbindungen. Ich tue dies in der Folge in Fällen, wo im Gegensatz zum Formaldehyd nicht der geringste experimentelle Beweis vorliegt und werde erst am Schluß auf die Berechtigung hierzu im Zusammenhang zu sprechen kommen.

Zunächst war für mich diese Auffassung eine Arbeitshypothese und es galt zu erweisen, ob nicht auch durch rein chemische Oxydation jene elektrochemische nachzuahmen sei.

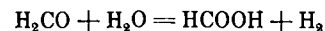
In der Tat läßt sich der Formaldehyd in alkalischer Lösung durch Persulfat, Wasserstoffsuperoxyd, Ferricyankalium, Silber- und Kupferoxyd unter Wasserstoffentwicklung zu Ameisensäure oxydieren.

Bei der Einwirkung von Kupferoxyd machte ich nun wieder eine unerwartete Beobachtung.

Der Wasserstoff, der sich entwickelte, war seiner Menge nach etwas größer, als dem Oxydationswert des verwendeten Kupferoxydes nach der Gleichung

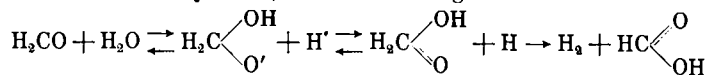


entsprach, was zu der Vermutung führte, daß nebenher eine katalytische Zersetzung nach



durch das Kupfer stattgefunden habe. Diese Auffassung ließ sich als zutreffend erweisen, als man metallisches Kupfer auf Formaldehyd in alkalischer Lösung einwirken ließ; nur war der Umfang der Reaktion ein sehr geringer. Bei der Suche nach Metallen, welchen diese katalytische Wirkung in verstärktem Maße eigen sei, stieß ich auf das Rhodium, welches aus alkalischen Formaldehydlösungen geradezu stürmisch Wasserstoff entwickelt.

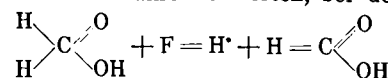
Dieser Befund lenkte nun die Aufmerksamkeit zunächst ganz dieser merkwürdigen Katalyse zu. Denn für das ganze gestellte Problem mußte die Beantwortung der Frage von großer Bedeutung sein. Wie können bei der Katalyse dieselben Stoffe, Ameisensäure und Wasserstoff, entstehen wie bei der chemischen und elektrochemischen Oxydation? Die Antwort schien mir nicht anders ausfallen zu können als so: Es handelt sich auch bei der Katalyse um einen Oxydationsvorgang, und zwar da kein besonderes Oxydationsmittel zugesetzt wird, um eine innere Oxydation, die ich wie folgt auffasse:



Das Wasserstoffion oxydiert das Formaldehydanion.

Die Katalyse kann aber nur eine Reaktion vollbringen, welche schon an sich verlaufen kann. Deshalb muß der Formaldehyd in der wässrigen Lösung ein metastabiles Gebilde sein. Den Grund, weshalb er nicht an sich zerfällt, sehe ich darin, daß der Zwischenkörper schon in kleiner Konzentration die Reaktion von rechts nach links zurückzuführen sucht. Es stellt sich demnach in jeder Formaldehydlösung ein umkehrbares Gleichgewicht mit unendlicher Geschwindigkeit ein, welches allerdings als ein metastabiles gelten muß (in der Gleichung durch entgegengerichtete Pfeile dargestellt). Der Zwischenkörper wirkt als Staukörper, als chemischer Polarisator. An diese umkehrbare Reaktion schließt sich dann die nicht umkehrbare Stabilisierungsreaktion an (durch einen einfachen Pfeil dargestellt), deren Geschwindigkeit die der Gesamtreaktion bestimmt. Sie erfolgt an sich unmeßbar langsam, was den Formaldehyd beständig erscheinen läßt. Sie ist es, welche der Katalysator beschleunigt, vermutlich dadurch, daß er als Wasserstoffüberträger wirkt.

Bei der Elektrolyse wird an der Anode durch die erzwungene Entladung der Formiatanionen das Gleichgewicht zugunsten des Zwischenkörpers verschoben. Mit seiner dadurch bedingten Konzentrationserhöhung muß eine wachsende Polarisierung der Anode Hand in Hand gehen. Nun wird freilich die Stabilisierungsreaktion, welche durch Vernichtung des Zwischenkörpers eine Depolarisation bewirkt, mit der Konzentration des letzteren steigen. Solange aber dessen Bildungsgeschwindigkeit seine Zerfallsgeschwindigkeit übertrifft, wächst auch die Polarisierung und führt zu Werten, bei denen die Reaktion



d. h. die Oxydation des Zwischenkörpers, eine wasserstofflose Bildung von Ameisensäure, einsetzt.

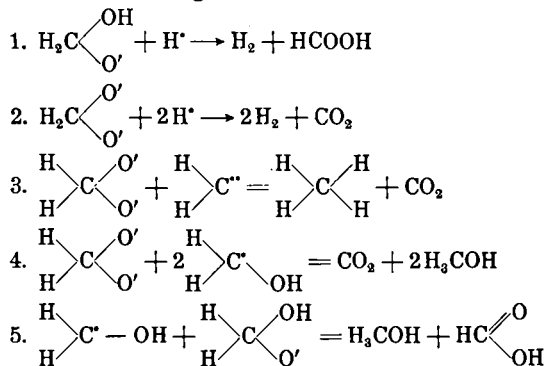
Nun hat sich gezeigt, daß der Staukörper durch metallisches Kupfer zersetzt wird. Benutzt man also eine Kupferanode und arbeitet bei mäßiger Stromdichte, wodurch die Bildungsgeschwindigkeit klein gehalten wird, so kann der Fall eintreten — wie er tatsächlich beobachtet wird —, daß die durch das Kupfer bewirkte Zerfallsgeschwin-



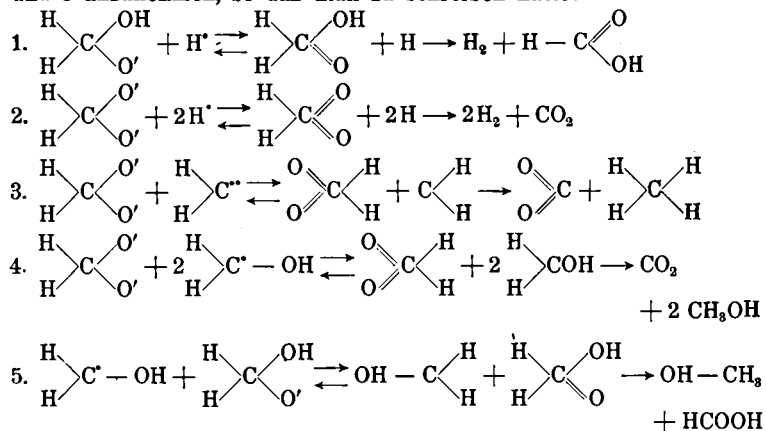
Behandeln mit Zinkamalgam und Salzsäure in der Wärme als allgemeine Darstellungsmethode erkannt worden.

Die Annahme der amphoteren elektrolytischen Dissoziation des Formaldehydes erklärt in der Tat die sämtlichen bei der elektrolytischen und chemischen Oxydation und Reduktion und bei der Katalyse des Formaldehydes beobachteten Erscheinungen.

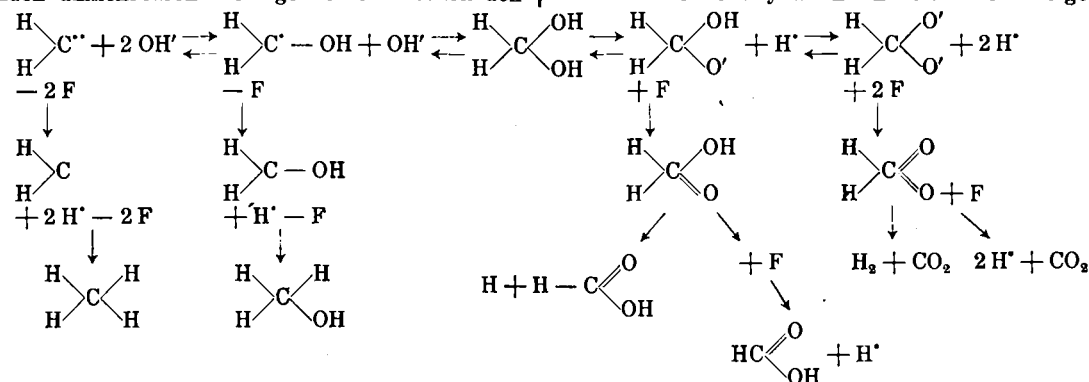
Die Ionen D und E sind, da sie negative Ladungen abgeben können, Reduktionsmittel, die Ionen B und C, da sie positive Ladungen abgeben können, Oxydationsmittel. Infolgedessen können beide Arten miteinander Oxydations-Reduktionsreaktionen eingehen. Derartige Vorgänge liegen vor bei der von mir beschriebenen alkoholischen Vergärung des Formaldehydes durch Osmium, bei der Äthanbildung und bei der Cannizaroschen Reaktion. Nehmen wir noch die Vorgänge hinzu, bei welchen das Wasserstoffion das Formaldehydanion oxydiert, so haben wir folgende fünf Reaktionen:



Wie bei den Reaktionen 1 und 2 nach meiner Auffassung primär Zwischenkörper entstehen, so ist das auch bei den Reaktionen 3, 4 und 5 anzunehmen, so daß man zu schreiben hätte:



Hiernach bestehen in einer Formaldehydlösung alle die unendlich schnell sich einstellenden umkehrbaren Gleichgewichte zwischen den



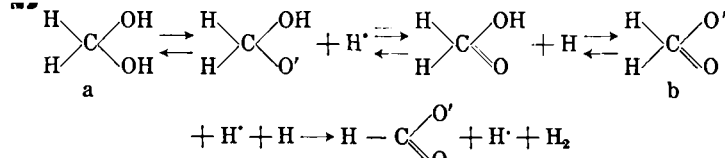
wobei F durch den Strom oder durch ein chemisches Agens geliefert werden kann. Die bei der Reduktion entstehenden Stoffe  $\text{H}(\text{C})$  und  $\text{H}(\text{C}\text{OH})$  werden, da sie ungesättigt sind, kathodischen Wasserstoff unter Bildung von Methan und Methylalkohol aufnehmen. Daß, wie zu erwarten, für diese Aufnahme von Wasserstoff auch hier katalytische Einflüsse eine Rolle spielen, geht daraus hervor, daß die Entstehung dieser Stoffe von der Natur des Kathodenmetalls stark abhängig ist.

Hier beim Formaldehyd wird, wie bei den anorganischen mehrsaurigen Basen, die Abdissoziation des ersten OH-Ions in größerem Umfang stattfinden, als die des zweiten. Es ist deshalb klar, daß die Konzentration von  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})$  in den Lösungen des Formaldehydes die von  $\text{H}_2\text{C}''$  weit übertrifft und hieraus verständlich, daß die Reduktion leichter zu Methylalkohol als zu Methan führt (denn die Leichtigkeit

Ionen und diesen metastabilen Zwischenkörpern, während die Stabilisierung der letzteren, bewirkt durch Übertragung von Wasserstoff, nicht umkehrbar ist und durch ihre Langsamkeit die Gesamtreaktion staut; es läßt sich verstehen, daß die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges von der Stabilisierungsreaktion abhängt und infolgedessen durch einen Katalysator, als welcher ja gerade die Wasserstoff übertragenden Platinmetalle auftreten, beeinflußt wird. Bemerkenswert ist es in dieser Hinsicht, daß auch die Cannizarosche Reaktion 5, welche ja an sich schon ohne Katalysator stattfindet, durch Metalle bedeutend beschleunigt wird.

Diese Art der Auffassung gibt weiter Aufschluß darüber, in welchen Fällen die Reaktion durch Alkali beschleunigt wird. Es ist das bei den Reaktionen 1 und 5 vorauszusehen, weil hier der Zwischenkörper wegen seiner Carboxylgruppe stark saure Eigenschaften haben muß.

Die Reaktion 1 z. B. kann man deshalb so schreiben:



Die Geschwindigkeit der nicht umkehrbaren Stabilisierungsreaktion und damit auch der Gesamtreaktion ist dann

$$I. v = k_1 c_b \cdot c_{\text{H}^+}$$

Andererseits folgt für das Gleichgewicht zwischen a und b

$$II. c_a = k_2 c_b \cdot c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{H}}$$

und da man wegen der Linkslage derselben  $c_a$  konstant setzen kann

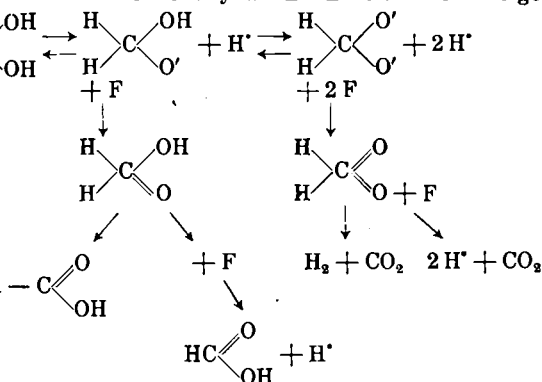
$$III. c_b c_{\text{H}} = \frac{k_3}{c_{\text{H}}}$$

Dieses in 1. eingesetzt  $v = \frac{k_1 k_3}{c_{\text{H}}}$ .

Tatsächlich finden die Reaktionen 1 und 5 nur in alkalischen, die Reaktionen 2, 3 und 4 nur in neutraler Lösung statt.

Bezüglich der Wirksamkeit der hier verwendeten metallischen Katalysatoren scheint mir nach allem so viel sicher, daß sie nur die Geschwindigkeit der Stabilisierung oder der Beseitigung des Staukörpers beeinflussen. Zweifelhaft muß dagegen bleiben, ob sie dazu allein dadurch geeignet sind, daß sie die Fähigkeit besitzen, Wasserstoff zu übertragen oder zur Entwicklung zu bringen, wie es hier formal der Fall zu sein scheint.

Diese fünf Gleichungen stellen innere Reaktionen dar. Für diejenigen Vorgänge, bei denen wir auf den Formaldehyd ein Oxydations- oder Reduktionsmittel einwirken lassen oder für die elektrolytische Oxydation und Reduktion gibt uns unsere Annahme aber eine nicht weniger befriedigende Vorstellung. Da nämlich die Ionen D und E reduzierende Eigenschaften aufweisen, so werden sie es sein, die ihre Ladungen an der Anode abgeben, und da andererseits die Ionen B und C oxydierende Eigenschaften besitzen, werden sie an der Kathode entladen und entsprechend auch chemisch jene durch Oxydationsmittel, diese durch Reduktionsmittel in Anspruch genommen, so daß sich für die von außen wirkende Oxydation und Reduktion folgendes Schema ergibt:



der Entladung hängt außer von der Natur auch von der Konzentration der Ionen ab; letzteres entsteht nur an Kathoden mit hoher Überspannung.

Die Auffassung, daß das Methan durch weitere Reduktion primär gebildeten Methylalkohols entsteht, kann angesichts der Tatsache, daß letzterer überhaupt sich scheinbar jeder weiteren Reduktion widersetzt, nicht verfangen.

Verständlich wird auch die Bildung der bei der Reduktion von Aldehyd als Nebenprodukt beobachteten Glykole, denn zwei entladene

