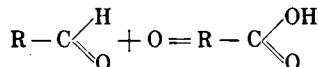


Über die amphotere Natur der Carbonylgruppe.

Von ERICH MÜLLER.

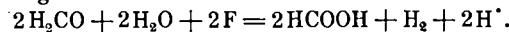
Vortrag, gehalten in der Dresdner Chemischen Gesellschaft am 30. Juni 1922.
(Eingeg. 22.8. 1922.)

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:

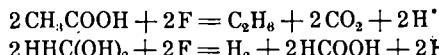


Demnach hätte man sich vorzustellen, daß der Sauerstoff sich zwischen Kohlen- und Wasserstoff einschiebt, was nicht recht einleuchtet. In der Tat ist auch durch die Untersuchungen von Wieland erwiesen worden, daß es sich nicht um eine derartige Aufnahme von Sauerstoff handelt, sondern um eine Abgabe von Wasserstoff. Indessen kann auch diese Erkenntnis, so wichtig sie ist, nicht alle bei der Oxydation und Reduktion der die Carbonylgruppe enthaltenden Stoffe beobachteten Erscheinungen in ihrem intimeren 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 geeignetstes Objekt zunächst der so einfach gebaute und so reaktionsfähige Formaldehyd.

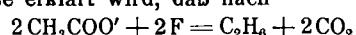
Gleich zu Beginn der Versuche machte ich da eine sehr merkwürdige Beobachtung. Ich fand, daß er an Kupfer- und Silberanoden in alkalischer Lösung unter Einhaltung einer bestimmten Potentialgrenze zu Ameisensäure und Wasserstoff oxydiert wurde, gemäß der Bruttogleichung



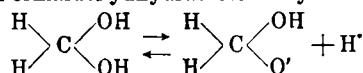
Es lag nahe, hierin eine Analogie zu der bekannten Kolbeschen Reaktion zu erblicken



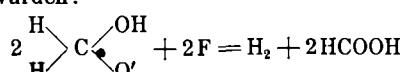
wenn man annimmt, daß der Formaldehyd in wässriger Lösung ein Glykol bildet. Und da nach Crum Brown und Walker jene Synthese in der Weise erklärt wird, daß nach



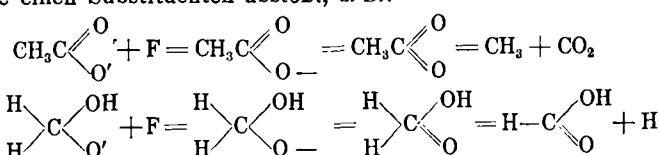
zwei Acetylionen entladen werden, so entschloß ich mich zu der Hypothese, daß das Formaldehydhydrat elektrolytisch gespalten sei:



und nahm zunächst an, daß die Formaldehydionen 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 zusammenentreten 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 abstoßt, 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 $2CH_3$ oder $2H$, die aber erst in einiger Entfernung von der Elektrode zu erfolgen braucht.

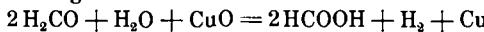
Bei der Essigsäure kann man die elektrolytische Dissoziation aus der Leitfähigkeit folgern; wiewohl nun von Euler auch für den Formaldehyd die Funktion einer Säure nachgewiesen und sogar seine Dissoziationskonstante festgestellt wurde, so muß man sich doch wegen der Kleinheit derselben bewußt bleiben, 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.

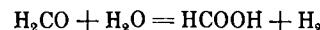
In der Tat läßt sich der Formaldehyd in alkalischer Lösung durch Persulfat, Wasserstoffsperoxyd, Ferricyankalium, Silber- und Kupferoxyd unter Wasserstoffentwicklung zu Ameisensäure oxydieren.

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

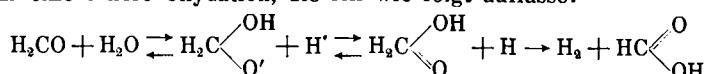


entsprach, was zu der Vermutung führte, daß nebenher eine katalytische Zersetzung nach



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.

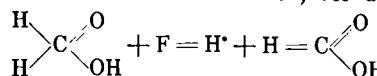
Dieser Befund lenkte nun die Aufmerksamkeit zunächst ganz dieser merkwürdigen Katalyse zu. Denn für das ganze gestellte Problem mußte die Beantwortung der Frage von großer Bedeutung sein. Wie können bei der Katalyse dieselben Stoffe, Ameisensäure und Wasserstoff, entstehen wie bei der chemischen und 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 oxydert das Formaldehydion.

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 Formiatianionen das Gleichgewicht zugunsten des Zwischenkörpers verschoben. Mit seiner dadurch bedingten Konzentrationserhöhung muß eine wachsende Polarisation 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 Polarisation und führt zu Werten, bei denen die Reaktion

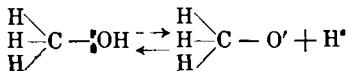


d. h. die Oxydation des Zwischenkörpers, eine wasserstofflose Bildung von Ameisensäure, einsetzt.

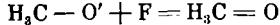
Nun hat sich gezeigt, daß der Staukörper durch metallisches Kupfer zerstellt wird. Benutzt man also eine Kupferanode und arbeitet bei mäßiger Stromdichte, wodurch die Bildungsgeschwindigkeit klein gehalten wird, so kann der Fall eintreten — wie er tatsächlich beobachtet wird —, daß die durch das Kupfer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

digkeit die Bildungsgeschwindigkeit übertrifft, wodurch Wasserstoff mit Ameisensäure als anodische Produkte auftreten, während an Anoden aus Platin, welches ein noch viel trägerer Katalysator ist, Ameisensäure ohne Wasserstoff entsteht.

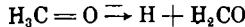
Die vorgetragene Auffassung konnte indessen nur befriedigen, wenn die aus ihr zu ziehenden Konsequenzen erfüllt waren. Wenn schon eine Hydroxylgruppe des Formaldehydhydrates befähigt sein soll, elektrolytisch Wasserstoffion abzuspalten, so sollte man dies auch bei einwertigen Alkoholen erwarten. Hier hätte z. B. beim Methylalkohol die Dissoziation nach



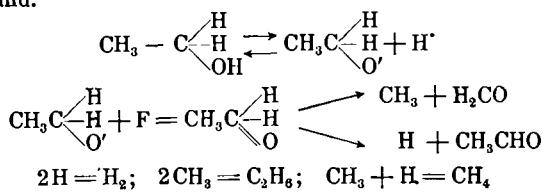
zu Anionen nicht führen müssen, aber können, die bei der Entladung nach



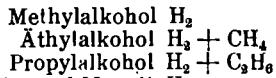
einen Zwischenstoff (Oxylalkohol) liefern, der nach



in Wasserstoff und Formaldehyd zerfällt. Und wirklich: bei der chemischen und elektrochemischen Oxydation des Methylalkohols bildet sich in geringer Menge Wasserstoff, bei der Elektrolyse des Äthylalkohols außerdem noch Methan und Äthan, ganz wie es zu erwarten stand.



Und was ich kaum zu hoffen gewagt hatte: Auch katalytisch werden die Alkohole in derselben Weise durch Rhodium zersetzt. Es entwickelt sich unter dem Einfluß dieses Metalls in alkalischer Lösung aus

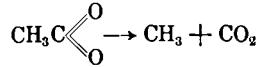


Äthylenglykol, Glycerin und Mannit H_4 .

Sehr schön reiht sich nun an diese Beobachtungen das schon erwähnte Verhalten der Essigsäure bei der anodischen Oxydation an, da ja auch sie eine OH-Gruppe enthält. Der bei der Entladung entstehende Zwischenkörper



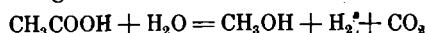
soll wie gesagt nach



zerfallen. 2CH_3 können sich dann zu C_2H_6 vereinigen oder nach

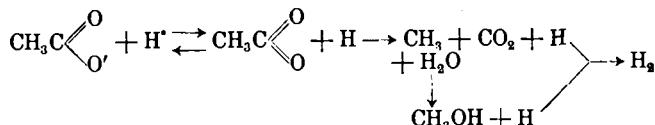


Methylalkohol und Wasserstoff geben, wobei letzterer an der Anode zu H' aufgeladen wird. Diese Methylalkoholbildung wird ja tatsächlich an der Anode beobachtet. Für ihren hier vorgetragenen Verlauf ist es nun von Wichtigkeit, daß man im Osmium ein Metall besitzt, welches — allerdings in sehr geringem Umfang — eine katalytische Zersetzung der Essigsäure nach

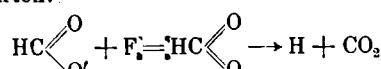


bewirkt.

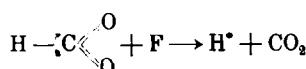
Diese Katalyse würde wieder so aufzufassen sein:



In Analogie zur Essigsäure sollte man bei der elektrolytischen Oxydation der Ameisensäure eine Entstehung von Kohlensäure und Wasserstoff erwarten:

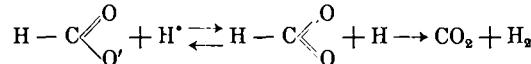


Bisher wurde aber nur die Bildung von CO_2 und H_2O beobachtet. Wahrscheinlich wird hier der Wasserstoff zu leicht zu Wasserstoffion aufgeladen:



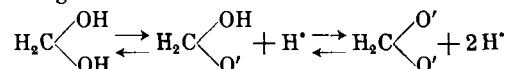
Immerhin scheint mir die Möglichkeit der Oxydation der Ameisensäure zu CO_2 und H_2 nicht ausgeschlossen. Denn Deville beobachtete schon 1874 eine katalytische Zersetzung derselben in diese beiden Gase bei Einwirkung von Rhodium und ich selbst fand, daß man für diese Reaktion im Osmium einen ungleich wirksamen Kata-

lysator besitzt. Wenn nämlich diese Katalyse auch eine innere durch H' -Ion bewirkte Oxydation ist nach



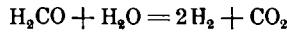
so erscheint es denkbar, daß auch ein anderer oxydativer Eingriff in gleicher Weise wirkt, wenn auch bei der katalytischen oder inneren Oxydation für diese Reaktion die Verhältnisse insofern besonders günstig liegen, als das Oxydans bei seiner Bestätigung ein Wasserstoffatom liefert, welches die Stabilisierung der Oxyameisensäure dadurch zu erleichtern vermag, daß es sich mit dem von dieser abzustößenden Wasserstoffatom zu molekularem Wasserstoff verbinden kann.

Kehren wir nunmehr zum Formaldehyd zurück. Er besitzt in seiner hydratisierten Form zwei OH-Gruppen. Wie bei den anorganischen Hydroxyden zweiwertiger Metalle wäre dann eine stufenweise Dissoziation möglich:

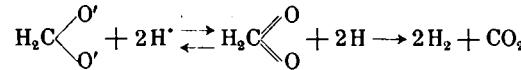


und bei der Oxydation könnten dann nicht nur die $\text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ | \\ \text{O}' \end{array}$, sondern auch die $\text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{O}' \\ | \\ \text{O}' \end{array}$ -Ionen entladen werden und der dabei entstehende Zwischenkörper $\text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{O}' \\ | \\ \text{O}' \end{array}$ in Wasserstoff und Kohlensäure zerfallen.

Bei der Elektrolyse konnte ich diesen Vorgang bisher nicht beobachten, aber in neutraler Lösung in der Wärme wird der Formaldehyd durch Osmium unter Bildung von CO_2 und H_2 katalytisch zersetzt:



ein Vorgang, der wieder in folgender Weise aufzufassen wäre:

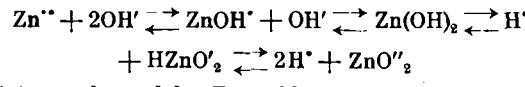


Es handelt sich dabei nicht etwa darum, daß wie durch Rhodium in alkalischer Lösung zunächst ein Zerfall in Ameisensäure und Wasserstoff eintritt und nun die Ameisensäure wieder zu CO_2 und H_2 zersetzt wird. Denn einmal findet jener Zerfall nur in alkalischer Lösung statt (Rhodium ist in neutraler Lösung ganz unwirksam) und weiter erweist sich Osmium zu jener Katalyse nicht befähigt.

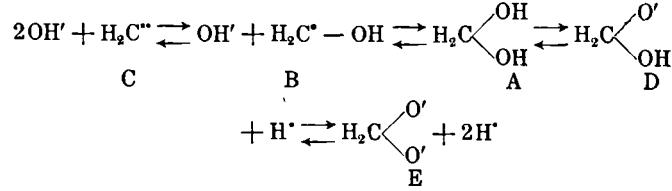
Von besonderem Interesse ist es nun, daß bei diesem Zerfall des Formaldehydes in Wasserstoff und Kohlensäure nebenher beträchtliche Mengen von Methan und Methylalkohol gebildet werden.

Eine Deutung hierfür bringt eine weitere Konsequenz, die man aus der einmal gemachten Annahme der elektrolytischen Dissoziation ziehen muß.

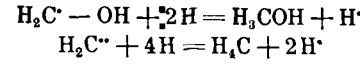
Wir greifen da wieder auf die Verhältnisse der anorganischen Chemie zurück. Hier haben gerade die Hydroxyde der mehrwertigen Metalle vielfach amphoteren Charakter, z. B.:



Überträgt man das auf den Formaldehyd, so hat man entsprechend:



Die Bildung von Methylalkohol und von Methan könnte man dann zunächst so erklären, daß der bei der Entladung der Ionen E nach Zerfall des Zwischenkörpers entstehende Wasserstoff die Ionen C und B reduziert nach

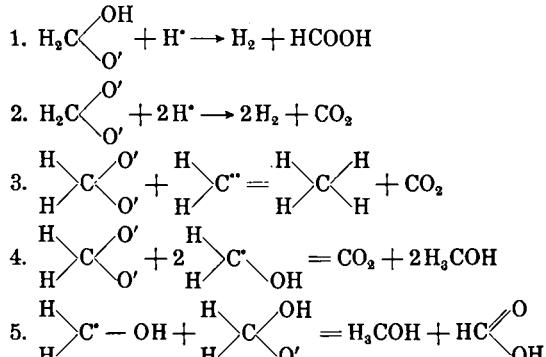


Dann sollte es aber auch möglich sein, den Formaldehyd durch chemische und elektrochemische Reduktion nicht nur zum Methylalkohol, sondern auch zu Methan zu reduzieren. Und das ist der Fall. Die elektrochemische Reduktion zu Methylalkohol erfolgt besonders leicht in alkalischer Lösung an Kupfer- und Silberelektroden, die zu Methan allerdings mit nur 3–5% Stromausbeute an Quecksilber in saurer Lösung. Auch der Acetaldehyd wird an diesem Kathodenmaterial mit 2% Stromausbeute zu Äthan reduziert. Und rein chemisch wird dasselbe mit amalgamiertem Zink erreicht. Wenn man einen amalgamierten Zinkstab in verdünnte Schwefelsäure taucht, so entwickelt er nur ganz träge Gas. Gibt man nun etwas Formaldehyd hinein, so hat das eine ähnliche Wirkung wie Zusatz von wenig Platinchlorwasserstoff-säure — vermehrte Gasentwicklung, die offenbar mit der Methanbildung zusammenhängt. Neuerdings ist von Clemensen die Reduktion der Carbonylgruppe zur CH_2 -Gruppe durch

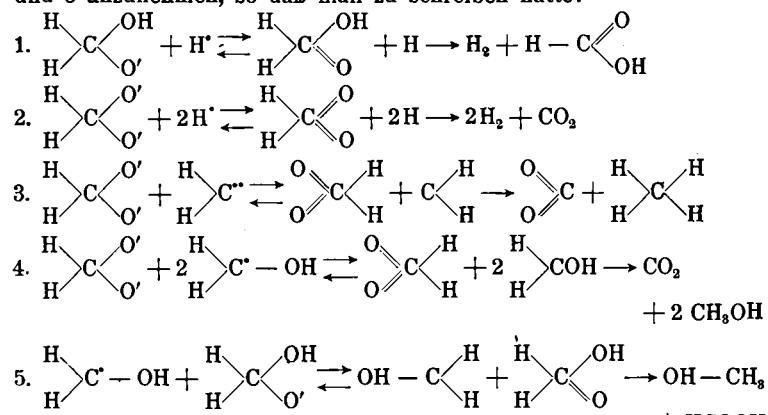
Behandeln mit Zinkamalgam und Salzsäure in der Wärme als allgemeine Darstellungsmethode erkannt worden.

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.

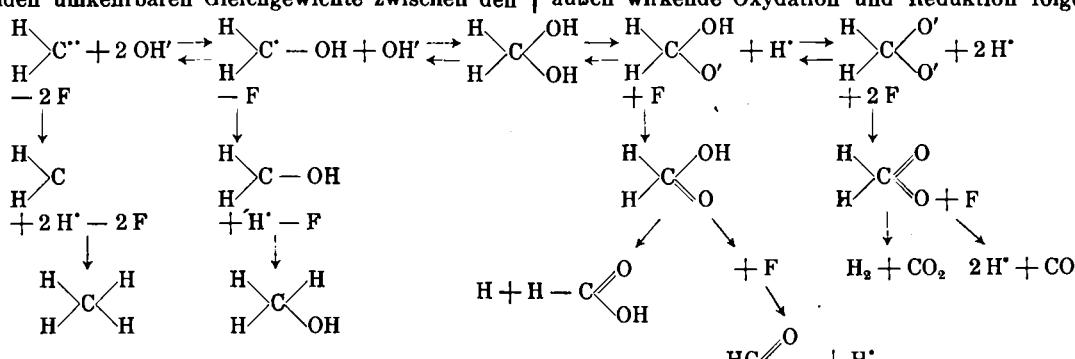
Die Ionen D und E sind, da sie negative Ladungen abgeben können, Reduktionsmittel, die Ionen B und C, da sie positive Ladungen abgeben können, Oxydationsmittel. Infolgedessen können beide Arten miteinander Oxydations-Reduktionsreaktionen eingehen. Derartige Vorgänge liegen vor bei der von mir beschriebenen 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 Formaldehydion 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:



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



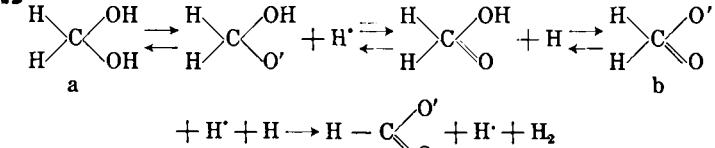
wobei F durch den Strom oder durch ein chemisches Agens geliefert werden kann. Die bei der Reduktion entstehenden Stoffe $\text{H} \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} \text{H}$ und $\text{H} \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} \text{H}$ 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 mehrsäurigen Basen, die Abdissoziation des ersten OH-Ions in größerem Umfang stattfinden, als die des zweiten. Es ist deshalb klar, daß die Konzentration von $H_2^C\text{OH}$ in den Lösungen des Formaldehydes die von $H_2^C^+$ 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 Wasserstoffübertragenden 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 Reaktion 1 z. B. kann man deshalb so schreiben:



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

$$\zeta I. \quad v = k_1 c_b \cdot c_H.$$

Anderseits folgt für das Gleichgewicht zwischen a und b

$$\text{II. } c_a = k_2 c_b \cdot c_H \cdot c_H$$

und da man wegen der Linkslage derselben c_a konstant setzen kann

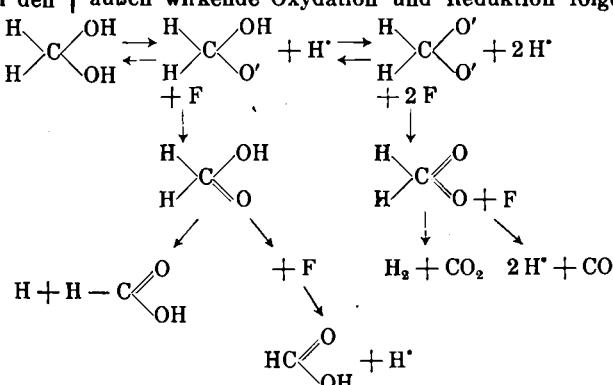
$$\text{III. } c_b c_H = \frac{k_3}{c_H}$$

Dieses in 1. eingesetzt $v = \frac{k_1 k_3}{c_{11}}$.

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 Staukörpern 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 anderseits die Ionen B und C oxydierende Eigenschaft 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 wider- setzt, nicht verfangen.

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

Auch von den beiden bei der stufenweisen Säuredissoziation des Formaldehydes entstehenden Anionen ist $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})(\text{O}')$ in höherer Konzentration vorhanden als $\text{H}_2\text{C}(\text{O}')(=\text{O})$. Wenn trotzdem bei der elektrolytischen

Oxydation des Formaldehydes leicht Kohlensäure entsteht, so braucht das hier nicht auf die Entladung der letzteren Ionen zurückgeführt zu werden, sondern es kann sich auch um eine Oxydation primär gebildeter Ameisensäure handeln, da diese verhältnismäßig leicht zu Kohlensäure und Wasser oxydiert wird.

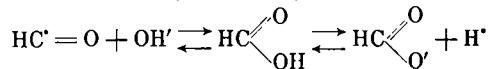
Streng genommen wird nun nicht nur ein hydratisierter Aldehyd, sondern jeder Stoff mit einer oder mehreren OH-Gruppen amphoter sein müssen. In der anorganischen Chemie liegt die Sache so, daß bei einem gegebenen Element oder bei ähnlichen, z. B. bei den Metallen, mit der Zahl der OH-Gruppen die sauren Fähigkeiten zunehmen.

Es wäre deshalb, wenn man auch den Alkoholen und Carbonsäuren wegen ihrer OH-Gruppen amphoteren Charakter zuerkennt, zu erwarten, daß bei ersteren das Gleichgewicht mehr nach der basischen, bei letzteren mehr nach der sauren Seite gelegen ist, während die Aldehyde in der Mitte zwischen beiden stehen sollten.

Die hier geltenden Gleichungen wären für Methylalkohol und Ameisensäure die folgenden:



und

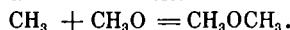


Für das Vorhandensein der Säure- und Alkoholionen spricht ihre Oxydierbarkeit, für das der Kationen hat sich bisher im elektrochemischen Verhalten kein Anhaltspunkt ergeben, da eine Reduktion nicht durchführbar war. Bei den Säuren nimmt das nicht Wunder, da bei ihnen das amphoter Gleichgewicht praktisch vollständig rechts gelegen sein wird. Beim Alkohol dagegen wäre zu erwarten, daß dasselbe noch weiter links liegt als bei den Aldehyden. Und da bei letzteren eine Reduktion bis zum Methan durchführbar ist, so sollte, sofern man eben diese mit der Konzentration der Kationen in Zusammenhang bringt, erst recht beim Alkohol der Fall sein:

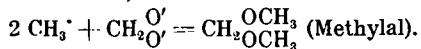


Man kann sich das vielleicht so erklären, daß der Dissoziationsgrad mit der Zahl der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome abnimmt, derart, daß zwar beim Alkohol das amphoter Gleichgewicht stärker links gelegen ist, als beim Aldehyd, daß aber trotzdem wegen der geringeren Dissoziation des Alkohols weniger CH_3^+ -Ionen vorhanden sind als beim Formaldehyd CH_2^+ -Ionen und daß bei der geringen Konzentration der ersteren ihre Entladung zu schwierig ist. Dies scheint schon durch die Tatsache nahegelegt, daß der Grad der Nachweisbarkeit der elektrolytischen Dissoziation in der Reihenfolge Alkohol, Aldehyd, Säure zunimmt.

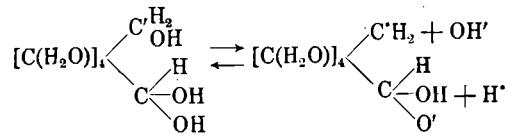
Dahingegen zeigt sich die amphoter Natur der Alkohole in ihrem chemischen Verhalten wie hinreichend bekannt. Am deutlichsten tritt sie bei der Ätherbildung in Erscheinung, die sich als eine Reaktion zwischen Alkoholion und Alkoholkation darstellt:



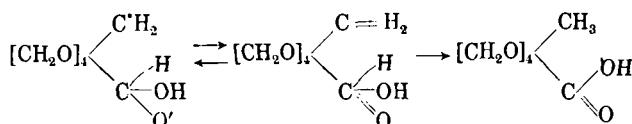
Diese innere Salzbildung beobachtet man dann auch zwischen den Kationen des Alkohols einerseits und den Anionen der Aldehyde und der Säuren anderseits, in den Esteren und Acetaten z. B.:



Interessant ist von diesem Gesichtspunkt aus das Verhalten von Trauben- und Fruchtzucker bei der Einwirkung von Alkali. Da diese Stoffe sowohl Aldehyde wie Alkohole sind, so können sie bei der mehr sauren Veranlagung der ersteren gegen die mehr basische der letzteren gleichzeitig positiv und negativ geladene Zwitterionen bilden, z. B.:



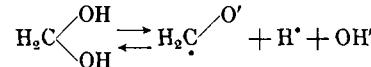
und wenn wir eine gegenseitige Reduktion-Oxydation (Neutralisation der Plus- und Minus-Ladungen) dieser Zwitterionen wie bei der Acetalbildung, wo sie zur Salzbildung führt, annehmen, so bekommen wir zunächst einen Zwischenkörper, der sich durch Übertragung von Wasserstoff zu Tetraoxycapronsäure oder Saccharinsäure stabilisiert.



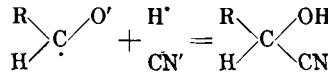
Wir erkennen aber auch hier wieder aus dem Schema, daß diese Reaktion durch Alkalien beschleunigt oder hervorgerufen werden wird. Denn da der Zwischenkörper die saure Carboxylgruppe enthält, wird das umkehrbare Gleichgewicht durch OH' -Ionen zugunsten des

Zwischenkörpers verschoben und dadurch die den Gesamtorgang bestimmende Geschwindigkeit des nicht umkehrbaren Vorgangs erhöht. Es erscheint mir zweifellos, daß auch diese Reaktion durch Wasserstoff übertragende Katalysatoren beschleunigt werden kann.

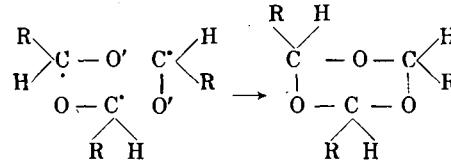
Zwitterionen können sich aber nun auch bei den hydratisierten Aldehyden bilden, wenn von den beiden OH-Gruppen die eine ihre saure, die andere ihre basische Funktion betätigt:



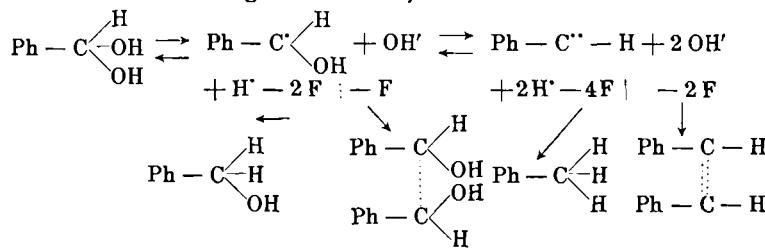
eine Reaktion, die man auch so schreiben kann: $\text{C}=\text{O} \rightleftharpoons \text{C}' - \text{O}'$ und die in der organischen Chemie als Aufspaltung bezeichnet wird. In der Tat läßt sich auch das charakteristische Verhalten der Aldehyde auf solche Zwitterionenbildung zurückführen. Ich erwähne nur die Bildung der Bisulfitverbindungen und Cyanhydrine, letztere nach der Gleichung:



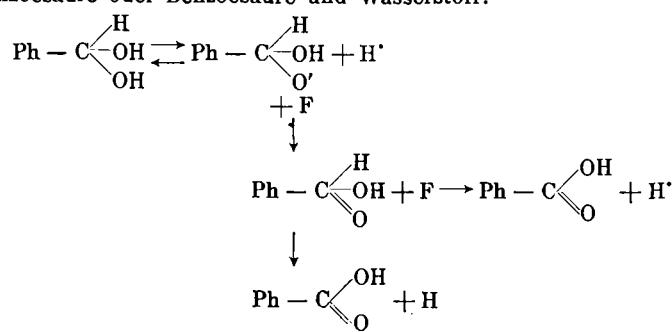
und die Polymerisationserscheinungen, z. B. zum Paraldehyd:



Daß die Auffassung von der amphoter Dissoziation der CO-Gruppe in den Aldehyden auch kompliziertere Fälle zu überblicken gestattet, will ich nur am Verhalten des Benzaldehydes zeigen. Seine elektrolytische Reduktion ist von Schepps studiert worden. Als Produkte konnte er Benzylalkohol, Toluol, Stilben und Hydrobenzoin feststellen. Alle diese Stoffe sind gemäß dem folgenden Schema, in dem nur die für die Reduktion in Betracht kommende basische Dissoziation geschrieben ist, zu erwarten.



Bei der elektrolytischen Oxydation wiederum, bei der die saure Dissoziation in Frage kommt, entsteht ganz der Erwartung entsprechend Benzoesäure oder Benzoësäure und Wasserstoff:



(Schluß folgt.)

Verein deutscher Chemiker.

Mitteilung der Geschäftsstelle.

Unter Berücksichtigung der politischen Verhältnisse haben die Mitglieder unseres Bezirksvereins Belgien auf Vorschlag des letzten langjährigen Vorsitzenden Herrn Dr. Holtzapfel beschlossen, ihren Bezirksverein aufzulösen.

Das Vermögen des Bezirksvereins ist von Herrn Paul Drost, Bonn, dem Sohne des verstorbenen letzten Kassenwärts des Bezirksvereins, Herrn Robert Drost, nach Kriegsschluß in äußerst dankenswerter Weise aufbewahrt und verwaltet worden. Dieses Vermögen, das, in Markwährung umgewechselt, einen Betrag von M 82350 darstellt, ist nun von Herrn Dr. Holtzapfel uns zugunsten der Hilfskasse überwiesen worden. Wir möchten dem Bezirksverein Belgien, der vor dem Kriege, seit seiner im Jahre 1899 erfolgten Gründung, eine wichtige Rolle als Sammelpunkt der im europäischen Auslande lebenden Kollegen in unserem Vereinsleben gespielt hat, und insbesondere seinem Vorsitzenden, Herrn Dr. Holtzapfel, auch an dieser Stelle, zugleich im Namen des Vorstandes des Vereins und des Kuratoriums der Hilfskasse, den allerherzlichsten Dank für diese Zuwendung aussprechen.