

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.

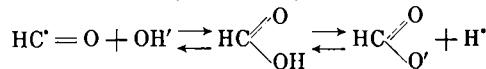
Streng genommen wird nun nicht nur ein hydratisierter Aldehyd, sondern jeder Stoff mit einer oder mehreren OH-Gruppen amphoter sein müssen. In der anorganischen Chemie liegt die Sache so, daß bei einem gegebenen Element oder bei ähnlichen, z. B. bei den Metallen, mit der Zahl der OH-Gruppen die sauren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

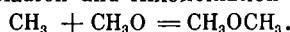


Für das Vorhandensein der Säure- und Alkoholionen spricht ihre Oxydierbarkeit, für das der Kationen hat sich bisher im elektrochemischen Verhalten kein Anhaltspunkt ergeben, da eine Reduktion nicht durchführbar war. Bei den Säuren nimmt das nicht Wunder, da bei ihnen das amphoter Gleichgewicht praktisch 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:

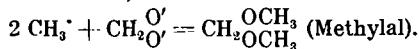


Man kann sich das vielleicht so erklären, daß der Dissoziationsgrad mit der Zahl der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome abnimmt, derart, daß zwar beim Alkohol das amphoter Gleichgewicht stärker links gelegen ist, als beim Aldehyd, daß aber trotzdem wegen der geringeren Dissoziation des Alkohols 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.

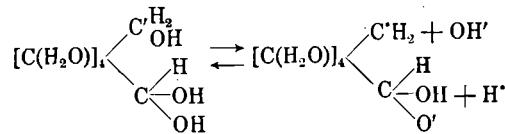
Dahingegen zeigt sich die amphoter Natur der Alkohole in ihrem chemischen Verhalten wie hinreichend bekannt. Am deutlichsten tritt sie bei der Ätherbildung in Erscheinung, die sich als eine Reaktion zwischen Alkoholion und Alkoholkation darstellt:



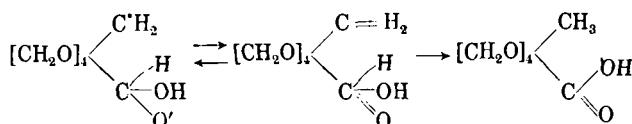
Diese innere Salzbildung beobachtet man dann auch zwischen den Kationen des Alkohols einerseits und den Anionen der Aldehyde und der Säuren anderseits, in den Esteren und Acetaten z. B.:



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.:



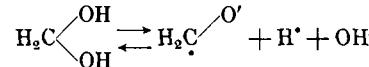
und wenn wir eine gegenseitige Reduktion-Oxydation (Neutralisation der Plus- und Minus-Ladungen) dieser Zwitterionen wie bei der Acetalbildung, wo sie zur Salzbildung führt, annehmen, so bekommen wir zunächst einen Zwischenkörper, der sich durch Übertragung von Wasserstoff zu Tetraoxycapronsäure oder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



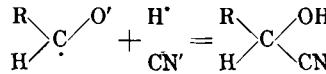
Wir erkennen aber auch hier wieder aus dem Schema, daß diese Reaktion durch Alkalien beschleunigt oder hervorgerufen werden wird. Denn da der Zwischenkörper die saure Carboxylgruppe enthält, wird das umkehrbare Gleichgewicht durch OH' -Ionen zugunsten des

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.

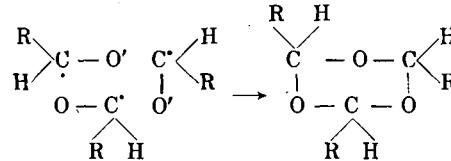
Zwitterionen können sich aber nun auch bei den hydratisierten Aldehyden bilden, wenn von den beiden OH-Gruppen die eine ihre saure, die andere ihre basische Funktion betätigt:



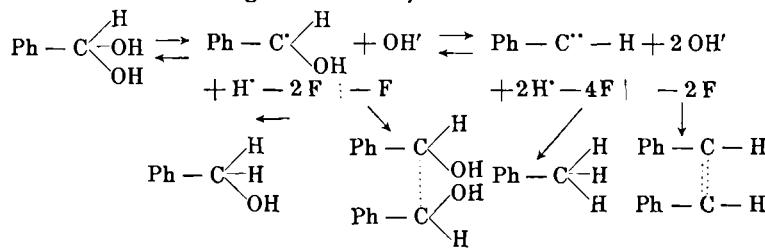
eine Reaktion, die man auch so schreiben kann: $\text{C}=\text{O} \rightleftharpoons \text{C}' - \text{O}'$ und die in der organischen Chemie als Aufspaltung bezeichnet wird. In der Tat läßt sich auch das charakteristische Verhalten der Aldehyde auf solche Zwitterionenbildung zurückführen. Ich erwähne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



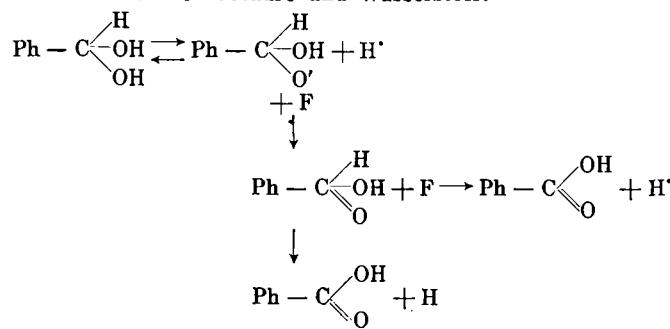
und die Polymerisationserscheinungen, z. B. zum Paraldehyd:



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 Benzoësäure 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 Kassenwarts 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.