

264. E. Ludwig: Ozonhaltige Aldehyde zum Nachweise minimalster Mengen Jod neben Chlor und Brom.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Int. Lyceums Jassy).

(Eingegangen am 20. Mai.)

Es ist eine längst bekannte Thatsache, dass ätherische Oele Ozon aufzunehmen vermögen und es lange Zeit in einem reactionsfähigen Zustande bewahren. Wie aus Folgendem zu ersehen sein wird, dürften die meisten Aldehyde unter gewissen Umständen diese Eigenschaft besitzen und infolgedessen Jod auszuscheiden vermögen. Damit im Zusammenhange dürfte auch eine von Amato¹⁾ gemachte Beobachtung stehen, die ich auch insofern bestätigen kann, als nicht besonders gereinigtes Chloral bei gewöhnlicher Temperatur Jod aus Jodkalium abzuscheiden vermag, obzwar kein Aldehyd in reinem Zustande direct befähigt ist, eine derartige oxydirende Wirkung auszuüben. Nicht die geringste Jodreaction konnte mit einem Aethanal, Para-Aethanal, Propanal, Methylpropanal, Phenylmethanal erhalten werden, wenn selbe in einem Kohlensäurestrom destillirt wurden, dagegen nach einer von einem Luftstrom begleiteten Destillation genügten wenige Tropfen, um selbst in äusserst verdünnten Lösungen Jodkalium nachzuweisen zu können.

Bei kleinen Jodmengen ist die Empfindlichkeit der Reaction mindestens der der Nitritreaction gleich zu stellen. Selbst in Lösungen, die einen Theil Jod in 600000 Wasser enthielten, konnte das ausgeschiedene Jod als eine bestehende, blass röthliche Färbung wahrgenommen werden, wenn möglichst wenig farbloser Schwefelkohlenstoff und ein weisser Hintergrund benutzt wurde.

In Anbetracht dieser Empfindlichkeit habe ich auch die allgemeine Verwendbarkeit der Reaction geprüft und gefunden, dass sie mit günstigem Erfolge angewendet werden kann, nur muss die Lösung neutral sein und keine reducirenden Körper, Quecksilbersalze, sowie auch nicht zu grosse Mengen Schwermetalle enthalten.

Als besonderer Vortheil dieser Reaction wäre zu beachten, dass selbst gesättigte Lösungen von jodfreien Bromiden nicht im geringsten reagiren, während das Zugegensein von Jodkalium in einer Verdünnung von $1/50000$ genügt, um trotz der Bromide die Reaction in Schwefelkohlenstoff deutlich hervortreten zu lassen. Die Nitritreaction versagt bereits in Lösungen von $1/10$ Bromkalium und $1/20000$ Jodkalium, so mit ist die Ozon-Aldehydreaction etwa 30 mal empfindlicher. Eine ähnliche Reaction dürfte nur die von E. Cook²⁾ empfohlene sein, um Jod durch Wasserstoffsuperoxyd und Essigsäure in Freiheit zu setzen.

¹⁾ Jahresber. über die Fortschritte d. Chemie 1875, 473.

²⁾ Chem. Soc. 1885, 471.

Sämmtliche bis jetzt untersuchten Aldehyde sind in reinem Zustande ohne Unterschied befähigt, als Reagentien benutzt zu werden, und die dazu nöthige Präparation besteht nur darin, sie der Lufteinwirkung auszusetzen.

1 ccm reines Aethanal in einen 2 Literkolben gegossen, konnte nach einer Stunde schon als Reagenz benutzt werden. Nach tagelangem Aufbewahren trat keine bedeutende Verminderung der Reactionsfähigkeit ein, dagegen nach einem Wasserzusatze zersetze sich das Reagenz in kürzester Zeit.

Paraäthalal, Propanal, Methylpropanal, Phenylmethanal können durch Destillation einer kleinen Menge, oder letztere zwei nur durch Aufkochen in einer Eprouvette sofort reactionsfähig erhalten werden. In diesem Zustande können die normalen Aldehyde monatelang die Reactionsfähigkeit bewahren, ausser dem Methylpropanal, welches schon nach etlichen Stunden eines nochmaligen Aufkochens bedarf.

Wegen der Jodaufnahmefähigkeit der Aldehyde dürfen nur die möglichst kleinsten Mengen zur Anwendung gelangen. Für jede Reaction genügen 2—5 Tropfen, welche vorsichtig zugesetzt werden müssen. Mit Phenylmethanal gelingt die Reaction am besten, wenn 4—8 Tropfen einer Emulsion verwendet werden, die durch Mischen von 10 Tropfen Aldehyd mit 10 ccm Wasser in einem Tropfglase zu erhalten ist.

Zum Nachweise des ausgeschiedenen Jods kann Stärkekleister oder Schwefelkohlenstoff benutzt werden, mit letzterem ist die Empfindlichkeit bedeutend grösser.

Paraldehyd zeigt ein seiner Constitution entsprechendes Verhalten, welches bis zu einem gewissen Grade selbst eine Beurtheilung seiner Reinheit gestattet. Ein aldehydfreier Paraldehyd wirkt in der Kälte nicht sofort, selbst auf concentrirte Jodkaliumlösungen, während aldehydhaltige Präparate sofort oder nach einer in der Kälte bewirkten Sauerstoffaufnahme sogar aus sehr verdünnten Lösungen Jod ausscheiden. Weniger empfindlich gestaltet sich die Reaction, wenn der Paraldehyd mit dem Jodkalium aufgekocht wird; dennoch geben 3 Tropfen eines aldehydfreien Paraldehyds, einer Jodkaliumlösung zugesetzt, nach dem Aufkochen, Abkühlen und Stärkezusatz:

in Lösungen $\frac{1}{30000}$ Jodkalium: sofort eine blaue Färbung,

• • $\frac{1}{50000}$ • : sofort eine blassröhliche Färbung,

• • $\frac{1}{70000}$ • : nach 5 Min. blassröthl. Färbung.

Aldehydhaltige Paraldehyde, die zwar bei gewöhnlicher Temperatur die Reaction bis zur äussersten Empfindlichkeitsgrenze geben können, lassen dieselbe in der Siedehitze verschwinden, um nicht wieder nach dem Abkühlen hervorzutreten. In diesem Falle wird

das in Freiheit gesetzte Jod von dem sich zugegen befindenden Aldehyd wieder aufgenommen. Bei reinem Paraldehyd kann der durch Dissociation frei werdende und in der Lösung sich bildende Ozon-Aldehyd kaum genügen, das Jod in Freiheit zu setzen, wohl aber die Reaction auch zum Verschwinden bringen, wenn der Versuch am Rückflusskühler ausgeführt wird.

Destillationsversuche haben ergeben, dass bei genügender Paraldehydmenge und Verdünnung der Lösung das ganze Jod quantitativ ausgetrieben werden kann. Bei keinem Versuche konnte Jod im Rückstande gefunden werden, wenn 2.02 g Jodkalium in 100 ccm Wasser gelöst mit 6 g reinem Paraldehyd destillirt und gegen Ende ein starker Luftstrom durchgetrieben wurde. Die zurückbleibende Flüssigkeit enthielt immer nur essigsäures Kalium, in dem die Essigsäure durch Ueberführen in basisch-essigsäures Eisen und Essigäther nachgewiesen wurde.

Als jodausscheidendes Agens kann bei diesen Versuchen nur ein energisch oxydirender Körper in Betracht kommen, der durch oder vermittelst der Aldehydoxydation entstanden sein dürfte. Unter diesen Umständen kann nur Ozon oder eine sauerstoffreiche organische Verbindung berücksichtigt werden. Unbedingt drängt sich aber die Annahme auf, dass das Ozon nicht in einem freien, unveränderten Zustande sein kann, denn sonst würde es unbegreiflich erscheinen, wie die Aldehyde — befähigt, selbst Luftsauerstoff aufzunehmen — nicht nur nicht das Ozon in kürzester Zeit zerstören, sondern in grosser Menge sogar zugegen sein können, während verhältnissmässig schwer oxydirbare Körper, wie Schwefelblei und Jodkalium oxydirt werden.

In Anbetracht dieser Verhältnisse wäre ich geneigt, die Existenz einer sauerstoffreichen, organischen Verbindung zu vermuten, die vielleicht eine gewisse Analogie mit den entsprechenden schwefigsauren Verbindungen der Aldehyde haben könnte. Nach den Ansichten von Traube¹⁾, Brühl²⁾ und besonders A. Wolkowicz³⁾ wäre Ozon als Anhydrid der oxygenigen Säure und K_2O_3 , oxygenigsäures Kalium, als ein dem schwefigsauren Kalium entsprechendes Salz zu betrachten.

Als eine Bestätigung dieser Ansichten wäre auch die Existenzfähigkeit von oxygenigen Derivaten der Aldehyde aufzufassen, zumal Ozobenzol, Ozotoluol und trimolekulare Acetonsperoxyde erhalten wurden.

Weitere Versuche, die ich unternommen habe, um diese Sauerstoffverbindungen näher kennen zu lernen, werden ergeben, inwiefern obige Vermuthungen zulässig sind; einstweilen wären schon mehrere Beobachtungen zu verzeichnen, die mit dieser Ansicht gut übereinstimmen.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1476.

²⁾ Diese Berichte 28, 2847.

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem.