

416. Ludwig Ilosvay von Nagy Ilosva: Neue Reagentien des Wasserstoffsperoxydes.

[Auszug aus dem am 27. März 1895 in der chem.-mineralog. Fachconferenz der kgl. ung. naturwissenschaftl. Gesellschaft in Budapest gehaltenen Vortrage.]

(Eingegangen am 12. August.)

A. Bach beschreibt in der 26. Nummer der Compt. rend. von 1894 ein neues, zur Nachweisung des Wasserstoffsperoxydes in Pflanzen geeignetes Reagens. Das von Bach empfohlene Reagens ist thatsächlich sehr empfindlich; es lässt uns, wenn wir die Sache ein wenig forciren, selbst bei Lösungen von $\frac{1}{2.000.000}$ Verdünnung nicht im Stiche.

Bei dem Ausprobiren des Bach'schen Reagens habe ich versucht, ob nicht andere aromatische Amine als Reagentien des Wasserstoffsperoxydes geeignet wären, und gefunden, dass das Diphenylamin und Methyldiphenylamin unbrauchbar sind, hingegen können dem Anilin ähnlich verwendet werden: Dimethylanilin, Sulfanilsäure, Ortho- und Paratoluidin, Toluylendiamin, Xylidin und Naphtylamin.

Von dem Dimethylanilin, Orthotoluidin, Xylidin waren in einem Liter je fünf Tropfen, von Kaliumbichromat 0.03 g gelöst. Von der Sulfanilsäure löste ich in einem Liter Wasser 0.3 g, von Toluylendiamin 0.05 g und setzte im ersten Falle 0.045 g, im zweiten 0.015 g Kaliumbichromat zur Lösung. Zu dem Reagens mit Naphtylamin verwendete ich zwei Lösungen, wovon die erste im Liter 0.1 g Naphtylamin enthielt, welches ich in 20 ccm 5fach normaler Essigsäure gelöst und dann zum Liter aufgefüllt habe, während die zweite 0.045 g Kaliumbichromat im Liter Wasser enthielt. Von diesen beiden Lösungen mischte ich bei jedem Versuche gleiche Volumina.

Alle diese Reagentien sind schwach gelblich gefärbt und höchstens 1—2 Wochen haltbar. Zu den Reagentien verwendete ich, wie Bach, je 5 ccm von dem Reagens und der zu untersuchenden Flüssigkeit, die Mischung jedesmal mit einem Tropfen fünfprocentiger Oxalsäurelösung ansäuernd.

Die Control-Lösung enthielt auf 5 ccm Wasser 5 ccm von dem Reagens und einen Tropfen fünfprocentiger Oxalsäure. Die Control-Lösungen bei Anilin verändern sich längere Zeit nicht, wobingegen die Färbung einiger der übrigen Amidoderivate nicht einmal 20 Minuten constant bleibt, darum aber die Empfindlichkeit der Reaction sich um nichts verringert.

Auch ich habe zum Ansäuern der Mischung Salz-, Salpeter-, Schwefel- und Phosphorsäure, ferner Essig- und Weinsteinsäure anzuwenden versucht, doch ist mit diesen Säuren jedes der Reagentien bedeutend weniger empfindlich als mit Oxalsäure.

Die Farbenveränderungen mit Lösungen von ein Milliontel oder noch grösserer Verdünnung sind folgende:

| Name des Reagens | Grad der Verdünnung | Die durch die Reaction verursachte Veränderung: |
|------------------|---------------------|--|
| Anilin | 1 : 1 000 000 | nach 3' blassviolet |
| Dimethylanilin | » | » 1' gelb |
| » | 1 : 5 000 000 | » 5' » |
| Sulfanilsäure | 1 : 1 000 000 | » 1' violettroth |
| Orthotoluidin | » | » 6' geht es in gelblich grün über; in solcher Verdünnung wenig charakteristisch |
| Paratoluidin | » | » 5' geht es ins Kupferrothe über |
| Toluylendiamin | » | » 2' blass rosenroth |
| Xylidin | » | » 3—4' gelblich rosenroth; nach 5' röthlich violet |
| Naphtylamin | » | » 3' verblasst die Farbe des Reagens; nach 10—12' wird es bläulich violet |

Aus allen meinen Versuchen folgt:

1) dass Sulfanilsäure und Naphtylamin auch ohne Oxalsäure durch Wasserstoffsperoxyd oxydirt werden, jedoch nur dann, wenn dessen Verdünnung viel kleiner ist, als $\frac{1}{10\,000}$;

2) dass das Wasserstoffsperoxyd in Tausendstel-Verdünnung das Dimethylanilin zu Methylviolet, das Naphtylamin wahrscheinlich zu Naphtochinon, bei grösserer Verdünnung das erste zu einem gelben Farbstoffe, das zweite zu Oxynaphtamin oxydirt;

3) dass bei Abwesenheit von salpetriger Säure zur Nachweisung von Wasserstoffsperoxyd in 1—2 Milliontel-Verdünnung, parallel mit Control-Lösungen alle acht Amidoderivate zuversichtlich anwendbar sind, jedoch das empfindlichste das Dimethylanilin ist, welches noch in einer $\frac{1}{5\,000\,000}$ -Wasserstoffsperoxyd-Lösung schon nach fünf Minuten eine annehmbare Reaction giebt;

4) dass, wenn neben Wasserstoffsperoxyd in 1—2 Milliontel-Verdünnung auch nicht viel mehr salpetrige Säure vorhanden ist, als das Wasserstoffsperoxyd laut Gleichung $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$ zu Salpetersäure oxydiren könnte, sich Dimethylanilin, Toluylendiamin, Naphtylamin wegen der Wirkung der salpetrigen Säure nicht verwenden lassen;

5) dass schliesslich diese Reagentien das Wasserstoffsperoxyd nicht unbedingt charakterisiren, denn eben in grosser Verdünnung verändern sich ihre Farben auf Einwirkung von Ozon derart, dass wenn wir mit Ozon und Wasserstoffsperoxyd nicht gleichzeitig Control-Versuche anstellen, wir nicht mit Bestimmtheit entscheiden

können, ob die Färbung von Ozon oder von Wasserstoffsperoxyd her stammt.

Ich bemerke noch, dass das Wasserstoffsperoxyd in Lösungen von stärkerer Verdünnung als ein Fünfhunderttausendstel schon nach 3—4 Tagen fast gänzlich verschwindet, ja dass man selbst mit der Fünfzigtausendstel-Lösung nach 8—10 Tagen eine überaus schwache Reaction erhält.

417. Ludwig Ilosvay von Nagy Ilosva: Ueber das gegenseitige Verhalten des Wasserstoffsperoxydes und der salpetrigen Säure in sehr verdünnten Lösungen.

[Auszug aus dem am 30. April 1895 in der chem. mineralog. Fachconferenz der Kgl. Ung. Naturwissenschaftl. Gesellschaft in Budapest gehaltenen Vortrage.]

(Eingegangen am 12. August).

Diese Untersuchungen führte ich in zwei Serien aus. In der einen suchte ich festzustellen, wie lange sich Wasserstoffsperoxyd in einer Milliontel-Verdünnung mit jener Gewichtsmenge¹⁾ salpetriger Säure oder deren Vielfachen, welche es zu oxydiren im Stande ist, in saurer oder neutraler Lösung so erhält, dass wir dessen Anwesenheit noch nachweisen können, ferner wie viel salpetrige Säure das Wasserstoffsperoxyd während des Durchschüttelns der Lösungen vollkommen reducirt.

In der zweiten suchte ich die Zeit zu bestimmen, in der sich salpetrige Säure in $\frac{1}{1000000}$ tel Verdünnung, ebenfalls in saurer oder neutraler Lösung, auf Einwirkung einer nach der Berechnung genügenden Menge Wasserstoffsperoxydes oder deren Vielfachen oxydirt und wie viel Wasserstoffsperoxyd die salpetrige Säure schon beim Durchschütteln der Lösungen oxydirt.

Die Agentien waren in 50 ccm Lösung enthalten, und wenn ich die Einwirkung in saurer Lösung untersuchen wollte, säuerte ich sie mit einem Tropfen 5 procentiger Oxalsäure an. Zum Ansäuern verwendete ich deshalb Oxalsäure, weil Mineralsäuren, ferner Essig- oder Weinsteinensäure die Einwirkung des zu untersuchenden Wasserstoffsperoxydes auf seine in diesen speciellen Fällen sehr geeignet gefundenen Reagentien: auf das Anilin und Paratoluidin, ungemein verlangsamen, ja sogar zweifelhaft machen. Auf salpetrige Säure reagierte ich mit Sulfanilsäure und Naphthylamin, welche in verdünnter Essigsäure aufgelöst waren.

¹⁾ Die Berechnung erfolgte nach der Gleichung: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$.