

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

Ich bemerke noch, dass das Wasserstoffsuperoxyd 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 Wasserstoffsuperoxydes 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 Wasserstoffsuperoxyd 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 Wasserstoffsuperoxyd 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 Wasserstoffsuperoxydes oder deren Vielfachen oxydirt und wie viel Wasserstoffsuperoxyd 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 5procentiger Oxalsäure an. Zum Ansäuern verwendete ich deshalb Oxalsäure, weil Mineralsäuren, ferner Essig- oder Weinsteinssäure die Einwirkung des zu untersuchenden Wasserstoffsuperoxydes 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: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$.

Die Resultate sind folgende:

1. Wasserstoffsperoxyd in $\frac{1}{1000000}$ tel Verdünnung wird durch die von demselben oxydirbare salpetrige Säure selbst in 45—50 Stunden weder in saurer, noch in neutraler Lösung gänzlich aufgebraucht. Je mehr salpetrige Säure vorhanden, desto schneller wird das Wasserstoffsperoxyd reducirt. Wenn in saurer Lösung das 15fache, in neutraler das 20fache der oxydirbaren salpetrigen Säure vorhanden war, gab das Wasserstoffsperoxyd nach Durchschütteln keine verlässliche Reaction mehr.

2. Wenn auf salpetrige Säure von $\frac{1}{1000000}$ tel Verdünnung in saurer Lösung die nach der Berechnung zur Oxydation nothwendige Menge Wasserstoffsperoxydes einwirkt, so ist die Reaction der salpetrigen Säure nach 50—60 Stunden sehr schwach, wohingegen diese in neutraler Lösung sehr stark ist; ja die Vermehrung des Wasserstoffsperoxydes befördert die Oxydation der salpetrigen Säure sehr wenig. Wenn in saurer Lösung die Menge des Wasserstoffsperoxydes vermehrt wird, so wird die salpetrige Säure rascher oxydirt, doch steht die Geschwindigkeit der Reaction nicht in gerader Proportion mit der Menge des Wasserstoffsperoxydes.

Zur Oxydation der salpetrigen Säure in saurer Lösung von $\frac{1}{1000000}$ tel Verdünnung bedarf es während der Zeit des tüchtigen Durchschüttelns beiläufig des 800fachen, in neutraler aber des 1200fachen jener Menge Wasserstoffsperoxydes, welche nach der Berechnung zur Oxydation derselben nothwendig wäre.

3. Das directe Sonnenlicht beschleunigt die gegenseitige Einwirkung des Wasserstoffsperoxydes und der salpetrigen Säure.

Auf Grund dieser Untersuchungen kann ich weiter aussprechen, dass in der Luft Wasserstoffsperoxyd und salpetrige Säure nebeneinander vorkommen können, doch ist es zweifellos, dass die salpetrige Säure die Beständigkeit des Wasserstoffsperoxydes unsicher macht, und wenn entweder beim Durchsaugen der Luft durch eine Lösung, oder aber in den atmosphärischen Niederschlägen das Gewicht der salpetrigen Säure 15—20mal mehr ausmacht, als das Wasserstoffsperoxyd oxydiren könnte, dann ist es weder durch das von Bach empfohlene Anilin-, noch durch das Paratoluidinreagens nachweisbar.

Möglich, dass in den atmosphärischen Niederschlägen das Gewicht der salpetrigen Säure nicht einmal das 15fache der auf Kosten des Wasserstoffsperoxydes oxydirbaren salpetrigen Säure erreicht, wo dann, wie aus meinen Versuchen hervorgeht, das Wasserstoffsperoxyd auch neben salpetriger Säure einige Stunden bestehen kann, und wir auch an dessen Nachweisbarkeit nicht zu zweifeln haben. Dessen ungeachtet muss ich erklären, dass es mir bei den heurigen Niederschlägen nicht gelingen wollte, weder mit Anilin noch mit Paratoluidin Wasserstoffsperoxyd nachzuweisen.