

79. P. Jannasch:

Über die Verwendung eines Gemenges von Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd bei analytischen Untersuchungen.

(Eingegangen am 19. Februar 1912.)

I. Verwendung des Gemenges zur Zerstörung organischer Substanzen.

Hat man im Gange der forensischen Analyse nach der Zerstörung des organischen Beiwerkes in Leichenteilen usw. durch Kaliumchlorat und Salzsäure oder freie Chlorsäure die etwa vorhandenen Metalle der Schwefelwasserstoff-Gruppe auszufällen, so erhält man stets reichliche Niederschläge von gelblicher bis dunkelbrauner Farbe, welche im wesentlichen organischer Natur sind. Diese späterhin vollständig zu zerstören, verlangt ihre Behandlung mit großen Quantitäten roter, rauchender Salpetersäure und verursacht jedesmal viele Mühe. Man kann sie selbst fünf- und mehrmal mit reichlichen Mengen der stärksten Säure eindampfen und wird immer noch finden, daß die rückständige, ölige, vorwiegend aus Schwefelsäure bestehende Flüssigkeit sich am Ende von neuem dunkelbraun färbt, was die endgültigen Genauigkeitsproben auf die Gegenwart von giftigen Metallen in der empfindlichsten Weise benachteiligt. Um diesem Übelstande zu begegnen, versuchte ich die gleichzeitige Einwirkung eines Gemisches von reiner, konzentrierter, 65-proz. Salpetersäure und 15–20-proz. Wasserstoffperoxyd aus 30-proz. Merckschen Perhydrol, womit ich den beabsichtigten Zweck tatsächlich rascher und vollkommener erreichte. In den meisten Fällen brauchte ich nur ein- oder zweimal die vorerwähnten Schwefelwasserstoff-Niederschläge¹⁾ vorerst mit der nötigen Menge roter, rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade einzudampfen, um danach durch deren gleiche Behandlung mit gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd ein rückständiges Öl von höchstens weingelber Farbe²⁾, das sich weiterhin nicht dunkler färbte, zu erhalten. Direkt 30-proz. Perhydrol wagte ich, aus Befürchtung von Explosionen, noch nicht zu benutzen, ebenso wenig das letztere mit der roten, rauchenden Säure zusammen aus dem gleichen Grunde. Die Verwendung von Perhydrol, das mit Wasser entsprechend verdünnt ist, halte ich aber für völlig gefahrlos, was meine zahlreichen Proben in dieser Richtung hinreichend be-

¹⁾ Nach Abspritzung mit heißem Wasser von den Filtern und Wiedercintrocknung eventuell unter Mitverbrennung des ganzen Filters oder des Hauptteiles desselben mit der roten, rauchenden Salpetersäure.

²⁾ Von mitgefälltem Eisen herrührend.

stätigen. Die zu verwendenden Mengen an Säuren, sowie an Perhydrol sind natürlich abhängig von der Menge des vorliegenden Niederschlages, aber immer wird durch die Zugaben von Perhydrol ein offener Nutzen zutage treten.

Ich füge dem Obigen noch hinzu, daß schon früher das Kaliumpersulfat zur Herbeiführung einer schnelleren Oxydationswirkung der konzentrierten Schwefelsäure bei den Kjeldahlschen Stickstoffbestimmungen in Vorschlag gebracht worden ist, und daß ferner M. Dittrich und Hassel¹⁾ komplexe Cyanide mit einem Gemische von Salpetersäure und Persulfat erfolgreich zerstört haben. Auch das früher in dem von mir und Gottschalk hergestellten Ozonapparat²⁾ gewonnene ozonreiche Sauerstoffgas dürfte in den in Rede stehenden Fällen von intensiver Wirkung sein. Bei Verwendung von letzterem sowie von Wasserstoffperoxyd vermeidet man zudem jedes Hineingelangen nicht flüchtiger Substanzen in den Gang der Analyse, was stets mehr oder weniger Nachteile verursacht. Bei den in der vorangehenden Abhandlung mitgeteilten Metalltrennungen konnten wir desgleichen das Salpetersäure-Wasserstoffperoxyd-Gemenge zur durchgreifenden Zersetzung des in den Endlösungen vorhandenen Zuckers erfolgreichst verwenden.

II. Über die Vertreibung der Ammoniumsalze durch konzentrierte Salpetersäure von 1.4-Dichte (65-proz.) allein bzw. im Gemisch mit konzentrierter Salzsäure, Wasserstoffperoxyd oder Brom.

Bei der von Ebler und mir³⁾ in den Gang der Analyse eingeführten Vertreibung der Ammoniumsalze durch konzentrierte Salpetersäure hatte ich häufig Gelegenheit, eine zerstörende Wirkung des der Säure beigemengten Wasserstoffperoxydes dann zu beobachten, wenn die Salpetersäure allein versagte. Die Vertreibung der Ammoniumsalze durch Salpetersäure, wozu sich am besten — in manchen Fällen weit mehr als die rote, rauchende Säure — die konzentrierte 65-proz. Säure von der Dichte 1.4 eignet, bezieht sich in erster Linie auf das in geringerer oder in großer Menge vorhandene Ammoniumchlorid. Ammoniumnitrat an sich kann natürlich nicht durch Abdampfen mit Salpetersäure vertrieben werden, sondern erfordert hierzu einen gleichzeitigen Zusatz von konzentrierter Salzsäure, womit es alsdann leicht gelingt. Aus dem Ammoniumsulfat

¹⁾ B. 36, 1929 [1903].

²⁾ Jannasch und Gottschalk, Über die Verwendung des Ozons zur Ausführung quantitativer Analysen; J. pr. [2] 73, 497 [1906].

³⁾ Fr. 47, 672 [1908]; Z. a. Ch. 48, 83 und 85 [1905]; J. pr. [2] 72, 38 [1905].

kann das Ammoniak durch Salpetersäure ebenfalls nicht abgeschieden werden, allein es geschieht durch wiederholtes Abrauchen mit einem Gemisch von starker Salzsäure und Salpetersäure oder auch mit dem Salpetersäure-Wasserstoffperoxyd-Gemenge. Bei den Ammoniumphosphaten, die das Ammoniak äußerst fest gebunden halten, sind auch alle die obigen Gemenge wirkungslos; man erreicht jedoch seinen Zweck wiederum, wenn man in hohen Berliner Schalen mit Gemischen von starker Salpetersäure und flüssigem Brom unter zeitweisem Umrühren abraucht, nach welcher Methode mir die Darstellung völlig ammoniakfreier Phosphorsäure aus Ammoniumphosphat stets sicher glückte. Wie hier insbesondere gleichzeitige Zusätze von Perhydrol wirken, wurde von mir noch nicht festgestellt.

Auch im Gange der Silicat-Analyse lasse ich das fast immer reichlich vorhandene Ammoniumchlorid vor der Trennung der Magnesia von den Alkalien durch Quecksilberoxyd mit Salpetersäure vertreiben. Man verfährt am genauesten so, daß man nach erfolgter Aufschließung durch Borsäureanhydrid, Lösung dieser Schmelze in Salzsäure-Methylalkohol u. s. f., Fällung von Eisen, Aluminium und Titan durch Ammoniak und des Kalkes durch Ammoniumoxalat, das essigsäure Filtrat vom letzteren in einer etwa 600 ccm fassenden Porzellan-Henkelschale fast bis zur Trockne eindampft, danach von neuem etwas heißes Wasser hinzuspritzt bis zur Entstehung einer breiigen Masse und schließlich unter Zugabe von 25 ccm konzentrierter 65-proz. Salpetersäure¹⁾ eintrocknet. Wiederholt man diese Prozedur mit einer neuen Menge von 10—15 ccm der Salpetersäure, so bleiben höchstens noch Spuren von Ammoniumsalz zurück, die man am Schluß durch direktes Glühen auf dem Asbest-Drahtnetz nunmehr schnell und verlustlos wegglühen kann, oder man verbindet diese Operation mit der Magnesia-Abscheidung durch Quecksilberoxyd, wobei ja ebenfalls geglüht werden muß.

Es ist dieses Verfahren entschieden richtiger, genauer und rascher als das bisher übliche Fortjagen der gesamten Ammoniumsalze über der Flamme.

Die Salpetersäure-Methode hat übrigens auch die Ausführung der absolut genauen und nunmehr seit mehr als zwei Dezennien bewährten Trennungen des Mangans von Kupfer und Zink, des Chroms von Eisen und Aluminium usw. durch ammoniakalisches Wasserstoffperoxyd sehr vereinfacht.

¹⁾ Besonders große Mengen von Ammoniumsalzen setzen selbstverständlich auch entsprechend größere Mengen von Salpetersäure voraus. Will man etwa gebildete Nitrate in Chloride zurückverwandeln, so dampft man einige Male mit konzentrierter Salzsäure zur Trockne.