Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und

Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 37 (1946)

**Heft:** 3-4

Artikel: Über die Bildung von Ammoniak durch Einwirkung von

Oxydationsmitteln auf N-haltige organische Stoffe

Autor: Rosenthaler, L.

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-983482

### Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

#### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

### Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

**Download PDF:** 13.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

## Über die Bildung von Ammoniak\*) durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf N-haltige organische Stoffe

Von L. Rosenthaler

(Aus dem galenischen Institut der Universität Istanbul)

Die in den vorhergehenden Arbeiten<sup>1</sup>) festgestellte Tatsache, dass der Stickstoff organischer Verbindungen durch ein so starkes Oxydationsmittel wie Wasserstoffperoxyd + Ferrosulfat in Ammoniak übergeführt wird, bedarf einer Erklärung, da ja doch das Ammoniak, formell betrachtet, ein Reaktionsprodukt des Stickstoffs ist. Angesichts dieser Sachlage verdient es bemerkt zu werden, dass auch bei andern Oxydationen N-haltiger organischer Stoffe Ammoniak gebildet werden kann. So spielt ja schon bei der Kjeldahl'schen Reaktion die bekannte, durch Zufall der Schwefelsäure in Sauerstoff und schweflige Säure bedingte Oxydationswirkung eine Rolle. Ferner wurde bereits früher festgestellt, dass man auch mit alkalischem Permanganat den Stickstoff organischer Stoffe in Ammoniak überführen kann<sup>2</sup>). Diesen Tatsachen kann noch hinzugefügt werden, dass man auch durch Blei- und Mangandioxyd, Vanadinsäure, Kaliumdichromat und Kaliumpermanganat bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure dieselbe Wirkung erzielen kann, wenn auch mit einzelnen dieser Stoffe nicht in allen Fällen. Nachfolgende Tabelle zeigt, inwieweit Ammoniakbildung aus Sulfanilsäure, Glykokoll, Antipyrin und p-Nitrophenol mit den genannten Oxydationsmitteln stattgefunden hat.

	$PbO_2$	$MnO_2$	$V_2O_5$	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	KMnO4
Sulfanilsäure	+	+	+	+	+
Glykokoll	+	+	+	+	+
Antipyrin	+	+	+		+
p-Nitrophenol	+	+ =	+		+

Diese Tabelle beruht auf quantitativ durchgeführten Versuchen, weil einzelne der angewandten Oxydationsmittel bei dem eingeschlagenen, nachstehend beschriebenen Verfahren Spuren von Ammoniak ergaben, der lediglich qualitative Nachweis also zu Irrtümern hätte führen können.

Die Versuche wurden mit Kaliumdichromat, Blei- und Mangandioxyd und Vanadinsäure folgendermassen durchgeführt:

Etwa 0,1 g der organischen Substanz wurden mit 10 g verdünnter Schwefelsäure, 100 g Wasser und 1 g des Oxydationsmittels 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Ammoniakbestimmung in üblicher Weise

<sup>\*)</sup> Es sei der Kürze halber von Ammoniak die Rede, auch wenn es sich um saure Lösungen handelt.

durchgeführt. Bei der Verwendung von Kaliumpermanganat wurde das Verfahren so abgeändert, dass die saure Flüssigkeit nach Beendigung des Erhitzens durch Oxalsäure von überschüssigem Permanganat und dem Manganschlamm befreit wurde. Wurde dieses Verfahren mit den vier organischen Stoffen ohne die Oxydationsmittel durchgeführt, so entstand kein Ammoniak.

Offenbar bildet sich durch die Oxydationsmittel immer dann Ammoniak, wenn das Molekül des organischen Stoffs genügend stark angegriffen wurde. Aber in allen diesen Fällen ist eine in letzter Linie durch Reduktion erfolgende Bildung des Ammoniaks ausgeschlossen. Dagegen ist es in allen diesen Fällen möglich, dass die endgültige Ammoniakbildung durch Hydrolyse erfolgt. Längst bekannt ist diese Art der Ammoniakbildung für organische Stoffe mit der Gruppe -CO-N-. Dass aber auch in anderen Fällen ohne Oxydationsmittel Ammoniak gebildet werden kann, zeigt die Tatsache, dass der Stickstoff von Glykokoll und Sulfanilsäure durch Erhitzen mit sirupförmiger Phosphorsäure in Ammoniak übergeführt werden kann\*), also nach der — schematischen — Gleichung

$$R \cdot NH_2 + H_2O = ROH + NH_3$$

Die Reaktion ist also nach dieser Auffassung eine Hydrolyse. Das dazu nötige Wasser bildet sich durch den Übergang der erhitzten Phosphorsäure in Pyro- und Meta-phosphorsäure.

Die aus den mitgeteilten Versuchen gewonnene Erfahrung lässt sich auch auf die Erklärung der *Kjeldahl*'schen Methode übertragen, die da und dort als Oxydo-Reduktion aufgefasst wird, die aber auf Grund der gewonnenen Erkenntnis als Oxydation mit nachfolgender Hydrolyse aufgefasst werden kann. Die Oxydation erfolgt durch den aus der Schwefelsäure abgespaltenen Sauerstoff, die Hydrolyse durch das nach der Gleichung

$$H_2SO_4 = H_2O + SO_3$$

abgespaltene Wasser.

## Zusammenfassung

Es wird über Versuche berichtet, bei denen der Stickstoff organischer Stoffe durch Oxydationsmittel in Ammoniak übergeführt wird. Daran anschliessend wird eine Erklärung für die Bildung von Ammoniak bei diesen Versuchen und dem *Kjeldahl*'schen Verfahren gegeben.

### Résumé

On rend compte d'essais au cours desquels l'azote de substances organiques est transformé en ammoniaque au moyen d'oxydants. Puis on donne une explication quant à la formation de l'ammoniaque dans ce procédé et celui de *Kjeldahl*.

<sup>\*)</sup> Für Glykokoll wurde in einem besonderen Versuche festgestellt, dass diese Bildung von Ammoniak auch in einer Wasserstoffatmosphäre erfolgt.

### Literatur

- 1) Pharm. Act. Helv. 19, 81 (1944) und Revue de la Faculté des sciences de l'Université d'Istanbul IX, 130 (1944).
- <sup>2</sup>) Pharm. Act. Helv. **16**, No. 11/12 (1941).

# Über die Bestimmung des Stickstoffs organischer Verbindungen mit dem Ferrosulfat-Wasserstoffperoxyd-Verfahren

Von L. Rosenthaler Mitbearbeitet von H. Bulat

(Aus dem galenischen Institut der Universität Istanbul)

Der eine von uns (L. R.) hat bereits darauf hingewiesen¹), dass man den Stickstoff organischer Verbindungen dadurch in Ammoniak überführen kann, dass man die Verbindungen mit Ferrosulfat und Wasserstoffperoxyd erhitzt. Auch wurde bereits mitgeteilt, dass die mit diesem Verfahren vorgenommenen quantitativen Versuche in einigen Fällen zu brauchbaren Ergebnissen führten, dass aber in anderen Fällen zu wenig Stickstoff gefunden wurde und dass Versuche im Gange seien, um festzustellen, innerhalb welcher Grenzen das Verfahren (kurz als Eisenperoxyd-Verfahren bezeichnet) brauchbar ist. Über diese Versuche sei im folgenden berichtet.

Der Kern des Verfahrens ist, dass man zu der siedenden, in einem — mindestens 250 cm³ fassenden — geräumigen Kolben befindlichen Lösung des Stoffs unter Aufrechterhaltung des Siedens aus zwei Scheidetrichtern Ferrosulfat- und Wasserstoffperoxydlösung recht langsam tropfenweise zufliessen lässt. Die zahlreichen aus der Tabelle ersichtlichen Versuche haben schliesslich zur folgenden Festlegung der Einzelheiten des Verfahrens geführt: Man erhitzt den Stoff (von reinen Stoffen etwa 0,1 g) zunächst einige Minuten mit 5 cm³ konzentrierter Schwefelsäure\*). Bei Stoffen, die sich sehr stark schwärzen oder die unvollkommen in Lösung gehen, setzt man der wieder erkalteten Flüssigkeit tropfenweise 0,5 cm³ Perhydrol hinzu und fährt wenn nötig mit dem Zusatz des Perhydrols und weiterem Erhitzen fort, bis die Flüssigkeit aufgehellt ist. Nach Verdünnen mit Wasser wird sie in der oben beschriebenen Weise mit 100 cm³ 0,5 % iger Ferrosulfatlösung und einem Gemisch von 25 cm³ 15 % igem Wasserstoffperoxyd und 75 cm³ Wasser versetzt. Danach wird das Ammoniak in der aus dem Kjeldahl'schen Verfahren bekannten Weise bestimmt\*\*). Von der zur

<sup>\*)</sup> Nur das Benzidin wurde, wegen seiner Schwerlöslichkeit in Schwefelsäure, in Eisessig gelöst.

<sup>\*\*)</sup> Es empfiehlt sich, zur Vermeidung des Stossens, vorher 5 g Seignettesalz zuzusetzen.