Über die Bildung von Ammoniak durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf N-haltige organische Stoffe

Autor(en): **Rosenthaler, L.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **37 (1946)**

Heft 3-4

PDF erstellt am: **04.06.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-983482

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://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[1]) 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[2]). 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	$K_2Cr_2O_7$	$KMnO_4$
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

*) 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

$$R \,.\, NH_2 + H_2O = ROH + NH_3$$

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*.

*) 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).

[2]) 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 hingewiesen[1]), 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

*) Nur das Benzidin wurde, wegen seiner Schwerlöslichkeit in Schwefelsäure, in Eisessig gelöst.

**) Es empfiehlt sich, zur Vermeidung des Stossens, vorher 5 g Seignettesalz zuzusetzen.