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 Bestimmung des Stickstoffs organischer Verbindungen mit dem Ferrosulfat-Wasserstoffperoxyd-Verfahren

Autor: Rosenthaler, L. / Bulat, H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983483

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: 02.07.2025

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

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.

Titration verbrauchten Salzsäuremenge muss diejenige abgezogen werden, die in einem blinden Versuche ermittelt wurde, besonders weil gelegentlich dem Wasserstoffperoxyd zur Konservierung organische Stickstoffverbindungen zugesetzt werden.

Es werden zunächst in der folgenden Tabelle die Versuchsergebnisse mitgeteilt. In den Fällen, in denen sich in der Rubrik «Besonderes» keine Angaben finden, war der Stoff unter Zusatz von 10 cm^3 verdünnter Schwefelsäure gelöst.

Ergebnisse:

Eine Übersicht über die mitgeteilten Versuche zeigt, dass unter den untersuchten Stoffen solche, die durch das Eisenperoxyd-Verfahren nicht angegriffen werden, nicht vorhanden sind. In quantitativer Hinsicht zeigt die Tabelle eine grosse Anzahl von guten, mit dem Verfahren gewonnenen Ergebnissen. Insbesondere führten die Versuche mit Stoffen, die die Aminogruppe aliphatisch oder aromatisch gebunden enthalten, fast ausnahmslos zu brauchbaren Ergebnissen. Von den heterocyklischen Stoffen gilt dasselbe für Stoffe mit Pyrrol-, Pyridin-, Indol-Chinolin- und Isochinolinkernen. Von den Purinderivaten haben Theobromin und Harnsäure zu Ergebnissen geführt, die nicht weit von den richtigen entfernt sind. Dagegen war es nicht möglich, mit dem so leicht kjeldahlisierbaren Koffein ein brauchbares Ergebnis zu erhalten. Dasselbe gilt für Antipyrin, Pyramidon, Nitro- und Nitrosoverbindungen, Dimethylglyoxim, Phenylhydrazin und verwandte Verbindungen.

Die mit Albumin, Hämoglobin, Casein und einzelnen Mehlen erhaltenen Ergebnisse sind befriedigend, nicht dagegen die mit Fleisch und Milch erhaltenen. Doch ist bei den Nahrungsmitteln zu bedenken, dass manche Ergebnisse, die bezüglich des Stickstoffs innerhalb der üblichen Fehlergrenzen bleiben, ungenügend werden, wenn man sie auf Eiweiss umrechnet, also mit dem üblichen Faktor 6,25 multipliziert.

Vergleicht man das Eisenperoxyd-Verfahren mit dem *Kjeldahl*'schen, so ergeben sich auf beiden Seiten Vor- und Nachteile. Beispielsweise ist das Eisenperoxyd-Verfahren dem *Kjeldahl*'schen in der Analyse von Pyridin, Chinolin und ihren Verbindungen überlegen, da ja Pyridin und Chinolin mit heisser Schwefelsäure keinen Ammoniak bilden. Dagegen ist das *Kjeldahl*-Verfahren dem Eisenperoxyd-Verfahren in der Analyse des Koffeins überlegen.

Doch ist kein Zweifel darüber, dass das Eisenperoxyd-Verfahren auch in denjenigen Fällen, in denen die Ergebnisse ungenügend waren, quantitativ Ammoniak bilden kann, wenn es genügend lang fortgesetzt wird. Wir haben davon abgesehen, solche Versuche auszuführen, da es unrationell wäre, zur Zersetzung von etwa 0,1 g Antipyrin oder Koffein noch grössere Wasserstoffperoxydmengen zu verbrauchen.

Sicher ist, dass das Eisenperoxyd-Verfahren in denjenigen Fällen, in denen es anwendbar ist, dem *Kjeldahl*'schen durch die raschere Ausführbarkeit und angenehmere Arbeitsweise überlegen ist.

Stoff	Einzelheiten der Versuche: Menge g	H_2O_2 15% cm³	$FeSO_4$ g	Besonderes	% N: 0,1 n HCl cm³*)	% N: gefunden*)	% N: nach Kjeldahl	% N: theoretisch
Glykokoll	0,0962	10	0,1	—	3,0	3,47	18,80	18,67
	0,0506	25	0,5	—	7,0	19,38		
	0,0553	25	0,5	mit H_2SO_4**) erhitzt	7,30	18,50		
	0,0593	25	0,5	do.	8,05	19,02		
Hippursäure	0,0630	25	0,5	do.	3,55	7,89	8,07	7,82
Alanin	0,0671	10	0,1	—	6,68	13,94	15,91	15,74
	0,0785	15	0,1	—	8,70	15,50		
Cystin	0,0960	20	0,1	—	8,20	11,96	11,62	11,66
Methionin	0,0534	20	0,2	—	3,60	9,44	9,06	9,40
Asparaginsäure	0,1078	20	0,1	—	8,02	10,66	10,62	10,53
Asparagin	0,1017	25	0,1	—	13,0	17,91	18,83	18,62
	0,0485	25	0,5	mit H_2SO_4 erhitzt	6,5	18,77		
Glutaminsäure	0,1008	25	0,1	—	6,55	9,10	9,91	9,53
	0,0554	25	0,5	mit H_2SO_4 erhitzt	3,85	9,74		
Valin	0,1004	20	0,1	—	8,80	12,28	12,07	11,96
Leucin	0,1104	20	0,1	—	8,40	10,66	10,74	10,69
Tyrosin	0,0561	15	0,1	—	3,20	7,99	7,98	7,73
	0,1065	5	0,1	mit H_2SO_4 erhitzt	4,90	6,45		
Anästhesin	0,0928	7,5	0,1	—	5,0	7,55	7,75	
Orthoform	0,0670	4,0	0,05	—	4,15	8,68	8,56	8,38
Adrenalin I	0,0550	20	1,0	—	2,80	7,13	7,42	7,65
Adrenalin II	0,0407	25	0,5	mit H_2SO_4 erhitzt	2,35	8,09		7,65
p-Aminobenzoesäure	0,0520	25	0,5	—	3,85	10,36		10,22
Pyridin	0,1212	10	0,1	—	14,75	17,10		17,72
Arecolin HBr	0,0559	25	0,5	mit H_2SO_4 erhitzt	2,40	5,93		6,00
Jodol	0,0723	25	0,5	—	1,35	2,61		2,46
Tryptophan	0,0523	25	0,5	mit H_2SO_4 erhitzt	5,55	14,87		12,95
Chinolin	0,1752	10	0,1	—	12,64	10,1		10,85
Chininbisulfat wasserfrei	0,0698	25	0,5	mit H_2SO_4 erhitzt	3,10	6,51	2,55	6,63
Atophan	0,1112	25	0,5	do.	4,30	5,42	2,27	5,62
Kotarnin-HCl wasserfrei	0,0595	25	0,5	mit H_2SO_4 erhitzt	2,45	5,77		5,48
Papaverinsulfat	0,0508	25	0,5		1,25	3,45		3,61
Narcein	0,0505	25	0,5		1,20	3,33		3,15

*) Nach Abzug des im blinden Versuch Gefundenen.
**) H_2SO_4 = konzentrierte Schwefelsäure.

Stoff	Einzelheiten der Versuche: Menge g	H_2O_2 15% cm³	$FeSO_4$ g	Besonderes	% N: 0,1 n HCl cm³	gefunden	% N: nach Kjeldahl	theoretisch
Pilocarpin	0,0527	25	0,5		5,0	13,30	13,70	13,78
Coffein	0,0605	15	0,1		7,0	16,20	26,60	26,42
	0,0709	25	0,25		8,80	17,40		
	0,0553	40	0,1		6,40	17,73		
Theobromin	0,0432	20	0,1	—	4,85	22,21	31,23	31,11
	0,0594	30	0,3	—	12,55	29,60		
	0,0470	50	0,5	—	10,55	31,44		
Harnsäure	0,0582	40	2,0	—	13,0	32,30	33,75	33,34
	0,0512	40	0,35	—	12,0	32,83		
Antipyrin	0,0674	10	0,1	—	3,20	6,65	11,35	14,9
	0,075	20	0,5	—	2,30	4,29		
	0,0557	50	0,25	—	3,8	9,56		
Pyramidon	0,0619	20	0,3	—	4,70	10,64	14,56	18,1
	0,0408	25	0,25	—	3,90	10,97		
Kreatinin	0,050	20	0,2	—	6,20	37,0		37,2
Anilin	0,0664	17	0,3	—	7,10	14,98	14,72	15,0
Dimethylanilin	0,2214	8	0,1	—	17,60	11,14		11,57
Toluidin	0,0630	5	0,1	—	5,85	13,01		13,4
Xylidin	0,0884	5	0,1		7,18	11,38		11,59
m-Phenylendiamin-sulfat	0,0539	25	0,5	mit $H_2SO_4 + H_2O_2$ erhitzt	4,80	12,48	12,22	
	0,0613	25	0,5		5,40	12,35		
Diphenylamin	0,1146	30	0,1	mit $H_2SO_4 + H_2O_2$ erhitzt	6,6	8,07	7,50	8,29
	0,1240	25	0,1		7,0	7,91		
Benzidin	0,0495	5	0,5	in Eisessig gelöst	5,3	15,0		15,21
Ephedrin-HCl	0,0515	10	0,1	—	2,55	6,94	7,11	6,95
Adrenalin	0,0407	25	0,5	mit H_2SO_4 erhitzt	2,35	8,09		7,65
Sulfanilsäure	0,1112	20	0,5	—	6,3	7,94	8,14	8,09
	0,1126	20	1,0	—	6,4	7,96		
	0,1218	15	0,1	—	6,9	7,94		
	0,1353	10	0,3	—	7,55	7,82		
Azetanilid	0,0831	10	0,2	mit H_2SO_4 erhitzt	5,95	10,03	10,36	10,36
	0,0880	10	0,2	do.	6,30	10,11		
Phenazetin	0,1067	10	0,1	do.	6,0	7,88	7,75	7,82
p-Dimethylamino-benzaldehyd	0,1279	5	0,1	—	8,3	9,09		9,39
Phenylhydrazin-HCl	0,0632	25	0,5	mit H_2SO_4 erhitzt	5,30	11,75		25,93
Diphenylthiocarbazon	0,1014	10	0,1		5,9	8,15		21,87

Stoff	Einzelheiten der Versuche: Menge g	H_2O_2 15% cm³	$FeSO_4$ g	Besonderes	% N: 0,1 n HCl cm³	% N: gefunden	% N: nach Kjeldahl	% N: theoretisch
Kryogenin	0,0428	20	0,1	mit H_2SO_4 erhitzt	6,15	20,13		28,88
Bruzin HCl	0,0510	25	0,5	do.	2,30	6,32		6,51
Nitron	0,0570	15	0,1	do.	4,0	9,8	12,05	17,9
Dimethylglyoxim	0,1168	20	0,2	—	8,4	10,10	18,76	24,0
α-Nitroso-β-naphthol	0,0728	20	0,1	mit H_2SO_4 erhitzt	4,10	7,84	7,71	8,9
	0,0776	20	0,1	do.	3,53	6,37		
o-Nitrophenol	0,1902	25	0,1	do.	13,0	9,58	9,80	10,7
p-Nitrophenol	0,1300	25	0,1	do.	7,0	7,54	7,64	10,7
Albumin	0,0885	20	0,1	do.	8,40	13,30	13,13	
	0,0988	20	0,1	do.	9,20	13,03		
Hämoglobin	0,0800	30	0,3	do.	8,00	14,01	14,09	
Casein	0,0563	25	0,5	mit $H_2SO_4 + H_2O_2$ erhitzt	5,20	12,94	12,56	
	0,1048	20	0,2	Hydrolyse mit verd. H_2SO_4	8,8	11,96		
	0,1411	30	0,3		12,05	11,96		
Edestin	0,1040	30	0,4	Hydrolyse mit verd. H_2SO_4	9,83	13,24	16,42	
	0,1152	20	0,1	mit H_2SO_4 erhitzt	10,60	12,89		
Pepton I	0,0716	10	0,1	—	7,05	13,80	14,43	
	0,0646	30	0,1	—	6,10	13,40		
	0,0628	30	0,3	—	6,30	14,06		
Pepton II	0,0842	20	0,1	—	8,20	13,64	15,38	
	0,0249	20	0,2	—	2,80	15,75		
Weizenmehl I	0,1032	30	0,15	—	1,50	2,04	1,66	
	0,2410	25	0,10	—	2,85	1,66		
Weizenmehl II	1,0144	50	0,10	—	11,70	1,58	1,76	
	1,0667	25	0,10	mit $H_2SO_4 + H_2O_2$ erhitzt	13,23	1,75		
Gerstenmehl	0,9364	20	0,1	do.	11,80	1,77	1,98	
	0,8300	50	0,1		10,65	1,80		
Einkornmehl	0,2516	15	0,2	—	3,35	1,87	1,98	
Kichererbsenmehl	0,2488	25	0,2	mit H_2SO_4 erhitzt	4,70	2,65	3,02	
	0,1688	25	0,2	mit $H_2SO_4 + H_2O_2$ erhitzt	3,75	3,11		
Maismehl	0,7442	30	0,3	do.	7,40	1,39	1,42	
Linsenmehl	0,3806	30	0,1	do.	9,35	3,44	3,46	
Kakao	0,5060	25	0,1	do.	12,25	3,39	3,36	
Milch	10,0	40	0,1	Hydrolyse mit verd. H_2SO_4	24,70	3,46	4,01	
	5,0	50	0,1		12,40	3,48		
Fleisch I	0,3452	20	0,1	mit $H_2SO_4 + H_2O_2$ erhitzt	7,85	3,19	3,70	
Fleisch II	0,4914	40	0,1		18,80	5,36	6,21	

Zum Schluss sei noch darauf hingewiesen, dass das Eisenperoxyd-Verfahren auch in der toxikologischen Analyse zum Abbau der organischen Stoffe angewendet werden kann. Es wirkt natürlich nicht so energisch wie diejenigen Verfahren, die mit konzentrierter Schwefelsäure und oxydierenden Zusätzen, wie etwa Salpetersäure, arbeiten, leistet aber mindestens dasselbe wie etwa das Kaliumchlorat-Salzsäure-Verfahren, von dem es sich durch das Nichtauftreten giftiger Gase vorteilhaft unterscheidet.

Zusammenfassung

Es werden Versuche mitgeteilt, aus denen hervorgeht, dass sich der Stickstoff in einer grossen Zahl organischer Stoffe dadurch bestimmen lässt, dass man die Stoffe mit Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Ferrosulfat kocht und daran eine Ammoniakbestimmung anschliesst. Weiter wird auf die Anwendbarkeit dieses Verfahrens für toxikologische Untersuchungen hingewiesen.

Résumé

On communique des expériences desquelles il ressort, que l'on peut doser l'azote dans un grand nombre de substances organiques en les faisant bouillir avec de l'eau oxygénée en présence de sulfate de fer (II) et en dosant ensuite l'ammoniaque. Puis on rend attentif à une application de ce procédé à des recherches toxicologiques.

Literatur

[1]) Pharm. Act. Helv. **19,** 81 (1944).

Emploi rationnel des poudres à lever aux sels ammoniacaux

Par *P. Balavoine,* Chimiste cantonal, Genève

Le carbonate et le bicarbonate d'ammonium figurent parmi les substances qui peuvent être employées comme poudre à lever. Mais, tandis que certaines conditions de composition et d'emploi sont prescrites pour le bicarbonate de sodium, afin d'éviter qu'un excès inutile ou exagéré d'alcali ne persiste après cuisson dans la pâtisserie, rien de semblable n'a été prévu pour les sels d'ammonium. Si le besoin de prescrire des règles à ce sujet ne s'est pas fait sentir, c'est probablement que ces sels n'ont été jusqu'ici que peu employés. La situation a changé depuis que les acides tartrique et citrique sont devenus rares. On constate qu'actuellement des pâtisseries sont livrées à la consommation avec une odeur et