

## Über Kjeldahls Stickstoffbestimmungsmethode.

Von

S. P. L. Sörensen und C. Pedersen.

Mit einer Abbildung.

(Der Redaktion zugegangen am 18. September 1903.)

In einem der letzterschienenen Hefte dieser Zeitschrift haben Fr. Kutscher und H. Steudel<sup>1)</sup> eine mit zahlreichen Analysen versehene Abhandlung veröffentlicht, in welcher die Verfasser darzutun suchen, daß, wenngleich Kjeldahls Stickstoffbestimmungsmethode ihrem Zwecke genügt, solange es sich um Bestimmung des Gesamtstickstoffes in Mischungen von so ungleichartigen Körpern wie Fleisch, Brot, Harn usw. handelt, dies doch durchaus nicht dann der Fall sei, wenn die Rede von der Analyse bestimmter chemischer Verbindungen sei. Die Verfasser haben versucht, in Körpern von so hervorragender physiologischer Wichtigkeit wie Kreatin, Kreatinin, Harnsäure, Lysin und Histidin den Stickstoffgehalt nach Kjeldahl zu bestimmen, aber dabei stets sehr wechselnde Resultate bekommen: bisweilen haben sie einen dem berechneten einigermaßen nahekommenden Stickstoffgehalt erhalten; öfter war jedoch der gefundene Gehalt um ein oder mehrere Prozent zu niedrig, und bei einzelnen ihrer Analysen erreicht er sogar nur  $\frac{3}{4} - \frac{2}{3}$  von demjenigen, welchen die Berechnung ergeben hatte.

Wenn diese Resultate wirklich zuverlässig wären, d. h. durch richtige Anwendung von Kjeldahls Methode gewonnen wären, so würden die Verfasser vollkommen berechtigt sein, die Methode zu verwerfen, und zwar nicht nur bei der Analyse bestimmter chemischer Verbindungen, sondern bei Stickstoffbestimmungen überhaupt, jedesmal wenn es sich um einiger-

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr., Bd. XXXIX, S. 12 (1903).

maßen genaue Analysen handelte. So verhält es sich aber nicht: das erhellt zur Genüge aus den — übrigens nicht eben sehr ausführlichen — Aufschlüssen, welche die Verfasser über das von ihnen bei der Stickstoffbestimmung befolgte Verfahren geben: letzteres ist in wesentlichen Punkten verschieden sowohl von der ursprünglichen Methode Kjeldahls als auch von den später eingeführten Modifikationen derselben. Dieses gilt z. B. bei vielen von den angeführten Versuchen der Verfasser für die Dauer des Kochens: insbesondere ist es aber bei der Weise der Fall, auf welche die Oxydation durch Kaliumpermanganat ausgeführt wurde.

Was nun zunächst die Kochdauer anlangt, so wird in der ersten Abhandlung Kjeldahls<sup>1)</sup> angegeben, daß ein paar Stunden gewöhnlich genügen werden, wenn eine Mischung von konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid angewendet wird: bei Verwendung von englischer Schwefelsäure sei aber eine längere fortgesetzte Erhitzung erforderlich, ehe die Flüssigkeit farblos oder beinahe farblos werde. Jedoch ist es nach Kjeldahls Erfahrung, jedenfalls bei den Eiweißkörpern und ihren Derivaten, auch nicht notwendig, das Kochen bis zum vollständigen Farbloswerden der Flüssigkeit fortzusetzen: selbst bei Anwendung englischer Schwefelsäure werden, sagt er, die Eiweißkörper durch 2-stündiges Kochen genügend zersetzt werden, um die Oxydation ohne Stickstoffverlust ausführen zu können. Bei anderen Stoffen, wo der Stickstoff auf eine andere Weise als bei den Eiweißkörpern gelagert ist, muß, wie Kjeldahl angibt, längere Zeit mit der englischen Schwefelsäure gekocht oder die Mischung von Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid benutzt werden. Durch eine Reihe eingehender Untersuchungen, namentlich von deutschen Forschern, wurde, wie bekannt, nachgewiesen, daß durch Zusatz von Metallen oder Metalloxyden (Kupferoxyd, Quecksilber, Quecksilberoxyd oder Gemischen von diesen) der Prozeß in hohem Maße beschleunigt wird: allein eine weniger als halbstündige Kochdauer wird doch von keinem empfohlen.

<sup>1)</sup> Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet II, 13 (1883), Zeitschr. für anal. Chem., Bd. 22, S. 372 (1883).

Man braucht sich somit auch nicht darüber zu wundern, wenn Kutscher und Steudel zu niedrige Resultate bekommen haben bei den Versuchen, wo die Kochdauer von fünf Minuten bis  $1\frac{1}{2}$  Stunde variiert, und wo zudem manchmal mit konzentrierter Schwefelsäure allein ohne irgendwelchen Zusatz gekocht wird; wenn sie trotzdem bei einzelnen von den hier in Rede stehenden Versuchen, welche mit Kreatin angestellt wurden, einen Stickstoffgehalt finden, welcher dem berechneten beinahe gleichkommt, so muß dieses zufälligen Verschiedenheiten bei der Erhitzung zuzuschreiben sein und beweist nur, daß Kreatin ein Stoff ist, welcher sich überaus leicht nach Kjeldahl analysieren läßt. Im übrigen müssen wir hier die Bemerkung einschleichen, daß es bei den außerordentlich zahlreichen Analysen, welche im Lauf der Jahre in hiesigem Laboratorium nach Kjeldahl gemacht wurden, stets sich ergeben hat, daß eine Verkürzung der Kochdauer bis unter zwei bis drei Stunden die Gefahr für einen Stickstoffverlust mit sich führen kann. Bei Versuchen, welche mit Milch und Bier angestellt wurden, unter Benützung von konzentrierter Schwefelsäure, Quecksilber und Kupferoxyd als Zersetzungsmittel, ist es bisweilen vorgekommen, daß die Flüssigkeit eine rein grüne Farbe, ohne bräunlichen Ton, angenommen hat, bevor die Zersetzung wirklich zu Ende ist, ein Verhältnis, welches vollkommen der Weise entspricht, in welcher Körper wie Kreatin, Kreatinin und Harnsäure sich verhalten, indem diese beim Kochen die Schwefelsäure gar nicht oder jedenfalls nur ganz vorübergehend färben. Dagegen wurde in hiesigem Laboratorium immer wieder die Erfahrung gemacht, daß der Prozeß wunschgemäß verläuft, wenn die Erhitzung ohne weiteren Zusatz als ein wenig Kupferoxyd vorgenommen und das Kochen fortgesetzt wird, bis die Flüssigkeit rein grün, ohne bräunlichen Ton, geworden ist, nur muß die Kochdauer immer wenigstens drei Stunden betragen.<sup>1)</sup> Überhaupt wird es doch in weitaus den meisten Fällen von äußerst geringem

<sup>1)</sup> Hiervon können natürlich in speziellen Fällen Ausnahmen gemacht werden, wenn es bei Untersuchungen von speziellen Arten von Stoffen sich herausgestellt hat, daß eine so lange Kochdauer nicht notwendig ist.

Belang sein, ob das Kochen eine Stunde mehr oder weniger zu dauern hat, da man die Kochkolben, wenn nur ein wenig Kupferoxyd zugesetzt wird, ganz ohne Aufsicht stehen lassen kann — so läßt sich die Zersetzung auch von schwer zersetzbaren Körpern sehr bequem durch Kochen von einem Tag zum andern bewerkstelligen.

Was die Oxydation mittels Kaliumpermanganat angeht, wurde von verschiedener Seite darauf hingewiesen, daß, wenn die Zersetzung mittels Schwefelsäure in der richtigen Weise ausgeführt und durchgeführt wird, der Zusatz von Kaliumpermanganat überflüssig, ja nachteilig sei, indem dadurch ein Stickstoffverlust verursacht werden könne. Hierzu ist zu bemerken, daß eine Oxydation mit Kaliumpermanganat selbstverständlich überflüssig ist, sofern keine organische Substanz vorhanden ist, welche sich noch weiter oxydieren ließe, was öfters dann der Fall sein wird, wenn das Kochen mit Schwefelsäure über den Zeitpunkt hinaus gedauert hat, wo die Flüssigkeit die rein grüne Farbe angenommen hat: es kann aber auch vorkommen, daß die Zersetzung nicht absolut zu Ende geführt worden ist, selbst wenn die Flüssigkeit eine rein grüne Farbe hat, und in dem Falle ist die Anwendung des Kaliumpermanganats notwendig, sowie dasselbe selbstredend bei einer jeden Analyse, wo das Kochen vor dem reinen Grünwerden der Flüssigkeit abgebrochen wird, anzuwenden ist. Da demnach Fälle vorkommen können, wo die Anwendung des Kaliumpermanganats erwünscht ist, so gelangt es in hiesigem Laboratorium bei allen Kjeldahlschen Stickstoffbestimmungen zur Verwendung, indem die Oxydation mittels Kaliumpermanganat, auf die von Kjeldahl<sup>1)</sup> angegebene Weise angewendet, niemals einen Ammoniakverlust verursacht. Dagegen ist es unstatthaft, das Kaliumpermanganat zu der abgekühlten Flüssigkeit zu setzen und dann von neuem zum Kochen zu bringen, wie dies F. Kutscher und H. Steudel getan haben: auf diese Weise wird fast immer ein Stickstoffverlust resultieren. Kjeldahl warnt in seiner ersten Abhandlung ausdrücklich

<sup>1)</sup> Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet II, S. 15 (1883)  
Zeitschr. für analyt. Chem., Bd. 22, S. 374 (1883).

davor:<sup>1)</sup> Dagegen darf man die grüne Flüssigkeit durchaus nicht stark erwärmen, wodurch unter starker Sauerstoffentwicklung eine Reduktion des Manganoxysalzes eintritt: hierdurch wird die Flüssigkeit wieder hell und, wie ich öfter zu beobachten Gelegenheit hatte, ist damit ein deutlicher Ammoniakverlust verbunden.

Wiewohl es, wie dies aus dem oben Gesagten hervorgeht, leicht begreiflich ist, daß Kutscher und Steudel bei dem von ihnen verwendeten Verfahren keine richtigen, ja nicht einmal konstanten Resultate haben erreichen können, haben wir doch wegen der Wichtigkeit der Sache es für notwendig gehalten, die Anwendbarkeit der Kjeldahlschen Methode gegenüber den von Kutscher und Steudel angewendeten Stoffen zu prüfen. Wir ergreifen die Gelegenheit, um die Art und Weise, wie Kjeldahls Methode hier im Laboratorium angewendet wird, und wie wir sie auch in diesem Falle verwendet haben, in Kürze zu beschreiben. Das Verfahren ist der Hauptsache nach das gleiche, welches von Kjeldahl in seiner ersten Abhandlung empfohlen wurde, und ist demnach — wie bereits von Kjeldahl selbst betont wurde — auf die Analyse von Alkaloiden oder von allen solchen Stickstoffverbindungen, welche vor dem Kochen mit Schwefelsäure eine vorbereitende Behandlung erheischen (Nitroverbindungen usw.), nicht anwendbar.

In einem langhalsigen, flachbodigen Kolben von Jenaerglas, von 100 ccm Inhalt, wird von der zu analysierenden Substanz so viel abgewogen, daß der darin enthaltene Stickstoff 15 – 30 mg beträgt; die abgewogene Stoffmenge soll jedoch in der Regel 0,4 g nicht übersteigen, und bei sehr stickstoffarmen Verbindungen, wo es erwünscht ist, gegen 1 g Substanz in Arbeit zu nehmen, muß zur Zersetzung das Doppelte von der unten angegebenen Schwefelsäuremenge verwendet werden. Wenn eine Lösung zur Untersuchung vorliegt, so wird von derselben ein passendes Volumen abpipettiert und nach Zugabe von  $\frac{1}{2}$ –1 ccm Schwefelsäure in dem Kolben auf ein kleines Volumen eingeeengt entweder auf dem Drahtnetz, oder, wenn dies Schwierigkeiten

<sup>1)</sup> l. c. S. 375.

bietet (Stoßen oder Schäumen), im Trockenschrank bei passender niedriger Temperatur. Das Verfahren ist dann das gleiche wie bei der Analyse fester Substanzen. Nach Zusatz von 10 ccm Schwefelsäure und einer ganz geringen Menge (0,05—0,1 g) Kupferoxyd wird der Kolben auf ein Metalldrahtnetz gestellt, unter welchem ein Argandbrenner angebracht ist. Das Drahtnetz ist mit Asbest bekleidet, welcher mit einem kleinen kreisrunden Ausschnitt versehen ist, so daß der Kolben direkt auf dem Drahtnetz ruht, übrigens aber vor Überhitzung genügend geschützt ist. Der Kolben wird, um bei dem Kochen das Wegspritzen der in demselben enthaltenen Flüssigkeit zu verhüten, schräge gelegt, derart, daß der Hals auf einem Gestelle ruht. Anfangs wird ganz schwach erwärmt und der Kolbeninhalt wiederholt geschüttelt, bis im Laufe von 10—15 Minuten alles in Lösung gegangen ist — gewöhnlich mit dunkler Farbe — und die Temperatur der Masse beinahe den Siedepunkt erreicht hat. Dann wird stärker erhitzt, bis die Lösung zu kochen anfängt. Der Argandbrenner kann dann derart eingestellt werden, daß der Kolbeninhalt immer nur schwach kocht; der Kolben erfordert dann gewöhnlich keine weitere Aufsicht, sondern kann ruhig stehen gelassen werden, bis der Inhalt die rein grüne, nicht bräunlich abgestufte Farbe angenommen hat, was sehr verschieden lange dauert und sowohl von der Art als der Menge der vorliegenden Substanz abhängt; eine weniger als 3stündige Kochdauer empfiehlt sich jedoch niemals, selbst wenn die Flüssigkeit bereits vor Ablauf dieser Zeit die reine grüne Farbe angenommen hat (siehe die Bemerkung Seite 515).

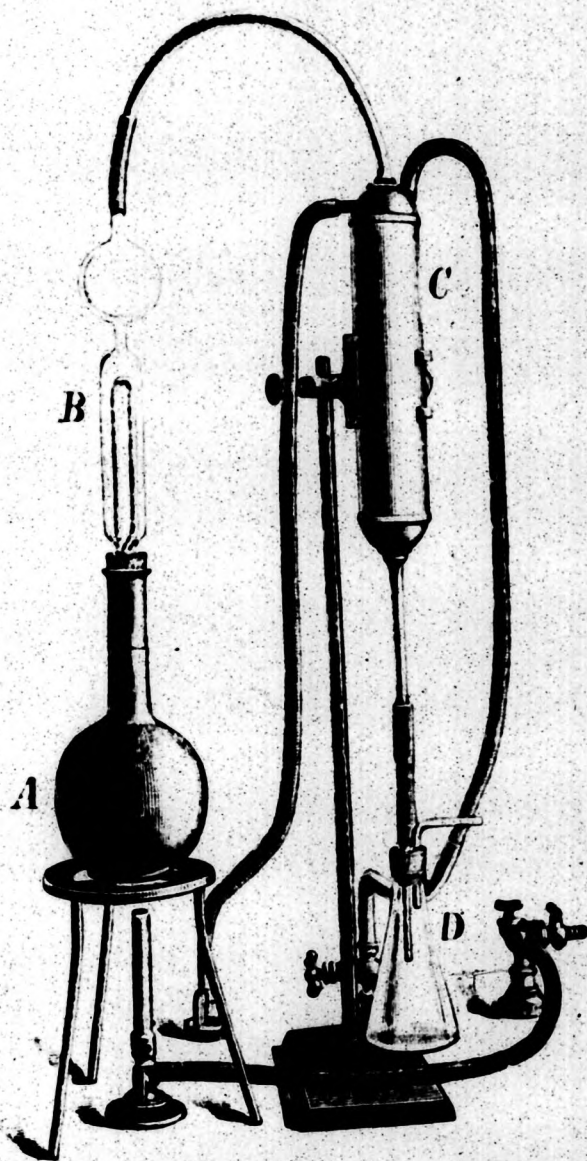
Wenn das Kochen mit der Schwefelsäure genügend lange gedauert hat, wird der Kolben vom Feuer weggenommen und auf ein Stück Filtrierpapier auf einen Teller gestellt, worauf sogleich mit trockenem grob gepulverten Kaliumpermanganat oxydiert wird; letzteres wird zu diesem Zwecke mit einem Spatel in kleinen Portionen in den Kolben gestreut, bis die Masse, nach wiederholtem Umschütteln, von den ausgeschiedenen Manganverbindungen eine schmutzig dunkelgrüne Farbe angenommen hat. Nach Stellenlassen unter Abkühlung wird destilliertes Wasser zugesetzt, wodurch natürlich eine Erwärmung

bewirkt wird, so daß der Kolben von neuem abgekühlt werden muß, bevor die Destillation mit Natron vorgenommen wird.

Nebenstehende Figur zeigt den Destillierapparat. Das Kochgefäß (A) ist ein kupferner Kolben ohne weitere Lötungen als die in der Zeichnung am Kolbenhalse sichtbaren. In diesen Kupferkolben wird die oxydierte, verdünnte und dann abgekühlte Mischung gebracht, und der

Glaskolben, in welchem die Oxydation vorgenommen wurde, wird immer mit ungefähr der gleichen Menge Wasser (ca.  $\frac{1}{4}$  Liter) gespült.

Dann werden 60 ccm 30% iger Natronlauge zugesetzt und der Kupferkolben wird möglichst rasch in die in der Figur gezeigte Stellung gebracht. Danach wird die Destillation (ohne Zusatz von Zink) vorgenommen, wobei die beim Kochen mitgerissene geringe Natronmenge mit Hilfe des Waschapparates (B) zurückgehalten wird. — Der Kühlapparat (C) besteht aus einem, mit einer kupfernen Kappe umgebenen, geraden Zinnrohr, die Vorlage (D), welche 15 ccm ca.  $\frac{1}{2}$  norm. Schwefelsäure



enthält, aus einer gewöhnlichen konischen Kochflasche von  $\frac{1}{4}$  l Inhalt, die mit einer eingeritzten Marke versehen ist, welche das Volumen: 100 ccm, angibt. Die Destillation wird abgebrochen, sobald das Volumen des Destillates 100 ccm erreicht hat.

Die Titrierung wird ebenso wie eine gewöhnliche jodometrische Säuretitrierung mit  $\frac{1}{14}$  norm. Natriumthiosulfat und mit Stärke als Indikator vorgenommen. Bezüglich dieser außerordentlich schnellen und dabei sehr scharfen Titriermethode,

ihrer Ausführung sowie der Herstellung und Aufbewahrung der verwendeten Thiosulfatlösung möge auf Kjeldahls Angaben<sup>1)</sup> verwiesen sein. Es werden von Zeit zu Zeit, und zwar jedesmal wenn neue Reagentien (konzentrierte Schwefelsäure bezw. Natronlauge) in Verwendung genommen werden, blinde Versuche vorgenommen, bei welchen 10 cem Schwefelsäure nach Zugabe von ein wenig Kupferoxyd (sowie von  $\frac{1}{2}$  g reinem Rohrzucker, mit Rücksicht auf etwa vorhandene Stickstoffoxyde) oxydiert und destilliert werden auf ganz die gleiche Weise wie bei einer wirklichen Analyse. Die Berechnung ist eine höchst einfache: Wenn bei dem blinden Versuche die in der Vorlage enthaltenen 15 cem ca.  $\frac{1}{7}$  normale Schwefelsäure nach der Destillation auf das Volumen 100 cem a cem  $\frac{1}{14}$  normale Thiosulfatlösung erfordern, während bei einer wirklichen Analyse nur b cem  $\frac{1}{14}$  normale Thiosulfatlösung erforderlich sind, so hat der Stickstoffgehalt der abgewägten Menge der Analyse a—b mg Stickstoff betragen.

Auf diese Weise wurden sämtliche unten angeführte Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl ausgeführt. Jedoch ist die Kochdauer auf verschiedene Weise variiert worden: näheres hierüber ist bei jedem Versuch angegeben.

### 1. Kreatin.

Es wurde ein Kreatin (puriss. cryst. Schuchardt, Görlitz) verwendet, welches beim Trocknen im Vacuum, bei einer Temperatur von 95°, auf konstantes Gewicht nur 9,82% Wasser abgab, während das für ein Molekül-Krystallwasser berechnete 12,07% Wasser beträgt.

1,5229 g verloren im Vacuum bei 95° im Laufe von 12 Stunden 0,1496 g, dann aber bei weiterem Trocknen nichts.

Bei einem Wassergehalt von 9,82% soll Kreatin  
28,95% Stickstoff  
enthalten.

Nach Dumas	wurde	28,98%	Stickstoff
Kjeldahl		28,79%	(28,65—28,91)

gefunden.

<sup>1)</sup> Möddefeiser fra Carlsberg Laboratoriet Bd. II, S. 19 (1883) und Bd. II, S. 323 (1888); Zeitschrift f. analyt. Chemie, Bd. 22, S. 578 (1883) und Bd. 31, S. 451 (1892).



0,1268 g lieferten 32,40 cem Stickstoff, gemessen bei 18° und 750 mm Druck.

## Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl:

Nr. des Versuches	Abgewogene Stoffmenge g	Ammoniakmenge ent-pr. Thiosulfatlösung (n <sub>14</sub> ) cem	Stickstoffmenge %	Bemerkungen
1	0,0907	26,05	28,72	Schwache Erwärmung ohne Kochen die Nacht hindurch, dann 4stündiges schwaches Kochen.
2	0,0989	28,60	28,92	Zugesetzt 0,1 g Rohrzucker, <sup>1)</sup> Erwärmt und gekocht wie Nr. 1.
3	0,0830	23,80	28,68	Wie Nr. 2.
4	0,0988	28,40	28,74	Zugesetzt 0,2 g Rohrzucker. Erwärmt und gekocht wie Nr. 1.
5	0,0806	23,30	28,91	Wie Nr. 2.
6	0,0800	23,00	28,75	Zugesetzt 0,1 g Rohrzucker. Erhitzt 5 Minuten lang bis zum Kochen, dann 1 Stunde lang gekocht: die Flüssigkeit war dann gerade rein grün, ohne bräunlichen Ton, geworden.
7	0,0890	25,50	28,65	Wie Nr. 6, jedoch mit 2stündigem Kochen.
8	0,0915	26,35	28,80	Wie Nr. 6, jedoch mit 3stündigem Kochen.
9	0,0945	27,35	28,94	Wie Nr. 1, also ohne Rohrzucker.
Mittel:			28,79	

<sup>1)</sup> Bei Körpern, welche sich wie das Kreatin in konzentrierter Schwefelsäure lösen und damit ohne Verkohlung gekocht werden können, empfiehlt es sich oft, ein wenig von einem stickstofffreien organischen Stoff (z. B. Rohrzucker), welcher mit Schwefelsäure eine starke Verkohlung gibt, hinzuzusetzen. Man hat dann, wenn gekocht ward, bis die Flüssigkeit grün ohne bräunlichen Ton geworden ist, ebenso wie bei den stickstoffhaltigen Körpern, welche bei Erhitzung mit Schwefelsäure Verkohlung geben, ein sichtbares Zeichen, daß und wann die Zersetzung als vollendet zu betrachten ist.

Aus einzelnen von diesen Versuchen (Nr. 6–8) geht hervor, daß Kreatin zu denjenigen Körpern gehört, welche beim Köchen mit konzentrierter Schwefelsäure schnell und leicht den Stickstoff in Form von Ammoniak abgeben.

## 2. Kreatinin.

Zu den Versuchen wurde ein unreines Kreatinin (Merek) angewendet. Während der berechnete Stickstoffgehalt für reines Kreatinin 37,21% beträgt, wurde hier gefunden:

Nach Dumas 34,39% Stickstoff:

Kjeldahl 34,09% (33,81–34,35).

0,1130 g lieferten 34,0 ccm Stickstoff, gemessen bei 18,9° und 759 mm Druck.

### Bestimmungen nach Kjeldahl:

Nr. des Versuches	Abgewogene Stoffmenge g	Ammoniakmenge entspr. Thiosulfatlösung <sup>n</sup> 14 ccm	Stickstoffmenge %	Bemerkungen
10	0,1155	39,35	34,07	Wie Nr. 1, also ohne Rohrzucker.
11	0,0673	22,95	34,10	Wie Nr. 2, also mit 0,1 g Rohrzucker.
12	0,0614	20,95	34,12	Wie Nr. 2.
13	0,0674	23,15	34,35	Wie Nr. 2.
14	0,0675	23,00	34,07	Wie Nr. 1.
15	0,0695	23,50	33,81	Wie Nr. 2.
Mittel:			34,09	

## 3. Harnsäure.

Es wurde reine Harnsäure verwendet, deren berechneter Stickstoffgehalt 33,39% beträgt.

Gefunden nach Dumas 33,48%:

Kjeldahl 33,33% (33,30–33,35).

0,1220 g lieferten 35,80 ccm Stickstoff, gemessen bei 18,4° und 756 mm Druck.

### Kjeldahlsche Bestimmungen.

Nr. 16. 0,0907 g lieferten eine Ammoniakmenge entsprechend 30,20 ccm <sup>n</sup> 14 Thiosulfatlösung (33,30% Stickstoff, gekocht wie Nr. 1).

Nr. 17. 0,0967 g entsprachen 32,25 ccm <sup>n</sup> 14 Thiosulfatlösung (33,35% Stickstoff, gekocht wie Nr. 2).

## 4. Lysinverbindungen.

Von reinen Lysinverbindungen, hergestellt aus durch Zersetzung von Proteinkörpern gewonnenem Lysin, haben wir nur Gelegenheit gehabt, eine einzelne zu analysieren, nämlich die nach Herzog<sup>1)</sup> durch die Phenylisocyanatverbindung dargestellte Hydantoinverbindung, deren berechneter Stickstoffgehalt 15,33% beträgt. Nach Kjeldahl wurde 15,23% Stickstoff gefunden.

Nr. 18. 0,1363 g lieferten eine Ammoniakmenge entsprechend 20,76 ccm  $n_{14}$  Thiosulfatlösung (15,23% Stickstoff, schwach gekocht die Nacht hindurch bis Eintritt der reinen grünen Farbe).

Dagegen haben wir nicht wenige andere, synthetisch dargestellte Verbindungen untersucht, welche beim Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure ohne Zweifel sich gleich wie natürliches Lysin verhalten werden. So hat einer von uns<sup>2)</sup> vor kurzem eine von rac.  $\alpha$ - $\delta$ -Diaminovaleriansäure abgeleitete Reihe Verbindungen beschrieben, in welchen der Stickstoff sich nach Kjeldahl leicht bestimmen ließ. Ebenso haben wir auch ein paar von synthetisch dargestellter rac.  $\alpha$ - $\epsilon$ -Diaminocaprinsäure (= rac. Lysin)<sup>3)</sup> abgeleitete Verbindungen analysiert.

Zu den zuerst ausgeführten Versuchen wurde ein rohes rac. Lysinchlorid benutzt; während der berechnete Gehalt an Chlor und Stickstoff 32,35% Chlor und 12,81% Stickstoff beträgt, wurde nur 30,89% Chlor und

nach Dumas 12,63% Stickstoff

Kjeldahl 12,52% (12,43—12,61)

gefunden.

0,2260 g verbrauchten bei Titrierung mit überschüssigem Silbernitrat, Filtrierung und Rücktitrierung mit Ammoniumrhodanidlösung 19,52 ccm von einer ca.  $n_{10}$  Silbernitratlösung (1 ccm = 3,576 mg Chlor), entsprechend 30,89% Chlor.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr., Bd. XXXIV, S. 525 (1902).

<sup>2)</sup> Siehe: S. P. L. Sørensen, Études sur la synthèse des acides amidés (Comptes rendus des travaux du Lab. de Carlsberg, Vol. 6, p. 32) (1903).

<sup>3)</sup> Bezüglich der Darstellung der rac.  $\alpha$ - $\epsilon$ -Diaminocaprinsäure ist im Schlußabschnitt der eben zitierten Abhandlung (l. c. S. 60) eine vorläufige Mitteilung gegeben; eine ausführliche Abhandlung über diesen Gegenstand wird in einigen Monaten erscheinen.

0.3137 g lieferten 34.60 ccm Stickstoff, gemessen bei 18.2° und 758 mm Druck (12.63% Stickstoff).

Nr. 19. 0.1914 g lieferten eine Ammoniakmenge entsprechend 24.13 ccm  $n_{14}$  Thiosulfatlösung (12.61% Stickstoff, gekocht wie Nr. 1).

Nr. 20. 0.2055 g entsprachen 25.55 ccm  $n_{14}$  Thiosulfatlösung (12.43% Stickstoff). (Die Salzsäure wurde zuerst mit verdünnter Schwefelsäure abgedampft und dann konz. Schwefelsäure zugesetzt, das Kochen wie bei Nr. 1 vorgenommen.)

Daß Lysinverbindungen wirklich zu den Körpern gehören, welche beim Kochen mit konz. Schwefelsäure schwierig ihren gesamten Stickstoff in Form von Ammoniak abgeben, stellte sich bei zwei Versuchen heraus, wo die Kochdauer auf zwei Stunden beschränkt wurde: eine Zugabe von Phosphorwolframsäure nach Henderson<sup>1)</sup> änderte nichts daran.

Nr. 21. 0.1773 g lieferten eine Ammoniakmenge entsprechend 21.75 ccm  $n_{14}$  Thiosulfatlösung (12.27% Stickstoff). (Nach 1 $\frac{3}{4}$  stündigem Kochen war die Flüssigkeit rein grün ohne bräunlichen Ton; die gesamte Kochdauer betrug nur 2 Stunden.)

Nr. 22. 0.1771 g entsprachen 21.70 ccm  $n_{14}$  Thiosulfatlösung (12.25% Stickstoff). (Es waren 3 ccm 50% ige wässrige Phosphorwolframsäurelösung zugesetzt und wurde in allem nur 2 Stunden gekocht.)

Nach passender Umkrystallisation erwies sich das rac. Lysinchlorid als rein.

Gefunden 32.08% Chlor und 12.74% Stickstoff:

Berechnet 32.35%                      »                      12.81%

0.1438 g verbrauchten bei Titrierung wie oben 12.90 ccm von der obengenannten Silbernitratlösung, entsprechend 32.08% Chlor.

Nr. 23. 0.1925 g lieferten eine Ammoniakmenge entsprechend 24.52 ccm  $n_{14}$  Thiosulfatlösung (12.74% Stickstoff). (Nach 2 stündigem Kochen war die Lösung rein [nicht bräunlich] grün geworden; dann wurde noch 3 Stunden gekocht.)

Aus dem nicht umkrystallisierten Lysinchlorid wurde nach Herzog<sup>2)</sup> die Phenylisocyanatverbindung und daraus die Hydantoinverbindung dargestellt, welche letztere, bei Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl, 15.18% Stickstoff enthielt; der berechnete Stickstoffgehalt betrug 15.33%.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr., Bd. XXIX, S. 322 (1900).

<sup>2)</sup> l. c.

Nr. 24. 0.1507 g lieferten eine Ammoniakmenge entsprechend 22.87 cem  $n_{14}$  Thiosulfatlösung (15.18% Stickstoff). (Durch schwaches Kochen über Nacht auf die reine grüne Farbe gebracht.)

Als Resultat der hier beschriebenen Versuche ergibt sich, daß Kjeldahls Methode bei der Analyse der hier in Rede stehenden Verbindungen sehr gut sich anwenden läßt: Kjeldahls Methode gibt hier wie gewöhnlich ein wenig zu niedrige Resultate, während Dumas Methode gewöhnlich ein wenig zu hohe Resultate gibt.

Carlsberg Laboratorium, Valby, Kopenhagen,  
September 1903.