(Aus dem physiologischen Institut zu Bonn.)

Ueber die Kjeldahl-Wilfarth'sche Methode der Stickstoffbestimmung unter Berücksichtigung ihrer Anwendung zu Stoffwechselversuchen.

Von

Dr. **P. Argutinsky** aus St. Petersburg.

Hierzu 1 Holzschnitt.

Unter den wesentlichen Modificationen der Kjeldahl'schen Methode der Stickstoffbestimmung bezeichnet wohl keine einen so grossen Fortschritt und hat solch eine grosse praktische Bedeutung, wie die von Wilfarth. Bekanntlich hat Wilfarth¹⁾ den glücklichen Griff gethan, die Oxydation mit H_2SO_4 durch Zusatz von Metalloxyden zu beschleunigen. Während Wilfarth im Anfange beim Kupferoxyd (resp. Kupfersulfat) blieb, gab er später dem Quecksilberoxyd (resp. Quecksilber) den Vorzug, weil das letztere noch bedeutender die Säurewirkung verstärkt.

Er fand, dass die beschleunigende Wirkung wesentlich von der Löslichkeit in der Säure abhängig ist und dass durch den Zusatz von Phosphorsäureanhydrid zur Schwefelsäure die Löslichkeit und mit ihr auch die beschleunigende Wirkung des Quecksilbers auf die Oxydation gesteigert wird. Auch fand er — was aber Pflüger und Bohland²⁾ vor ihm für den Harn nachgewiesen —, dass die nachträgliche Anwendung von Kaliumpermanganat überflüssig ist, wenn nur die Erwärmung der Säure eine energische ist.

Da durch die sehr bedeutende Verkürzung der zur Analyse nothwendigen Zeit die Methode ausserordentliche praktische Vorzüge bot und besonders zu Stickstoffversuchen, die eine grosse Zahl von genauen Analysen beanspruchen, sich eignete, so habe

1) Chemisches Centralblatt (3. F.) 16, pag. 17 und 113.

2) Dies Archiv Bd. 35, pag. 454; Bd. 36, pag. 102.

ich mich längere Zeit mit derselben beschäftigt und nachdem ich durch viele Analysen der chemisch reinen Körper der Fett- und aromatischen Reihe mich von der Zuverlässigkeit und der grossen Genauigkeit der Methode überzeugete, war ich bemüht, ein möglichst einfaches und ganz gleichmässiges Verfahren zu deren Ausführung mir anzueignen.

In den nachfolgenden Zeilen werde ich, mich möglichst knapp fassend, das Verfahren beschreiben, das sich nach vielen Vor- und Fehlversuchen als ein praktisches bewährt hat, wobei ich ausdrücklich hervorhebe, dass dasselbe nur auf Combination von verschiedenen längst bekannten und sonst in ihren einzelnen Theilen von anderen befolgten Verfahrungsweisen und Manipulationen beruht. Nichtsdestoweniger glaube ich aber, dass das Verfahren, namentlich was die Destillation betrifft, wesentliche Vortheile bietet und, wie ich hoffe, ziemlich gut den Anforderungen eines Stoffwechselversuchs angepasst ist. Wie gross aber die Anforderungen sind, die ein am Menschen durchgeführter Stoffwechselversuch an die analytische Methode stellt, sieht man z. B. daraus, dass ich auch bei diesem Verfahren, welches die ganze Analyse in 2 bis 3 Stunden auszuführen gestattet, für einen jeden anderthalbwöchentlichen Stoffwechselversuch doch fast einen ganzen Monat habe analysiren müssen.

Zu der Beschreibung des von mir befolgten Verfahrens übergehend, beginne ich mit

der Oxydation.

Zu der Oxydation nahm ich entweder die reine englische Schwefelsäure oder ein Gemisch derselben mit dem Phosphorsäureanhydrid (auf 1 Liter Säure 200 gr P_2O_5) — und immer metallisches Quecksilber. Das Quecksilber wurde aus einer 2 ccm fassenden engen Bürette jedesmal zu 0,1 ccm genommen, entsprechend circa 1,3 gr. Die H_2SO_4 , resp. die Mischung der H_2SO_4 und P_2O_5 („die Säuremischung“), wurde immer in einer und derselben Quantität — ein kleines Probirröhrchen voll, gegen 25 ccm genommen.

Wenn man bei leicht zerlegbaren Substanzen, wie Harn, auch mit der H_2SO_4 rasch zum Ziele kommt, so ist es doch für die schwerer zersetzlichen, wie z. B. Fleisch, Faeces, Benzolverbindungen etc. rathsamer, das Säuregemisch ($H_2SO_4 + P_2O_5$)

anzuwenden, da dadurch eine grosse Zeitersparniss sich ergibt und ein absolut ruhiges Kochen bei der Oxydation auch bei der heftigsten Flamme erzielt wird. Während z. B. allein mit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Hg}$ der Harn $\frac{3}{4}$ —1 Stunde, Faeces, Fleisch $2\frac{1}{2}$ —3 Stunden und manche Benzolverbindungen noch etwas mehr Zeit zur vollständigen Entfärbung beanspruchen, so sind bei der Gegenwart auch von P_2O_5 der Harn in weniger als $\frac{1}{2}$ Stunde, das Fleisch, die Faeces etc. in 1 — $1\frac{1}{2}$ Stunden vollständig entfärbt.

Die Oxydation wird in dem üblichen runden langhalsigen Kölbchen (Inhalt 200 ccm, Halslänge 15 cm) vorgenommen, das auf einem Dreifuss über einem Drahtnetz in geneigter Lage erwärmt wird. Erst wird eine schwache Flamme angezündet, nach der Auflösung des Quecksilbers dieselbe verstärkt und bald darauf zur vollen Flamme übergegangen. Ein Theil des Quecksilbersulfats bleibt in der Lösung, der andere Theil aber bildet einen krystallinischen Niederschlag, der ganz besonders bei Gegenwart von P_2O_5 ein absolut ruhiges Kochen bedingt, weshalb irgend welche Vorrichtungen, um sich vor dem Verspritzen der Säure zu schützen, absolut unnöthig sind.

Nach der Erreichung einer vollständigen Entfärbung liess ich gewöhnlich noch eine $\frac{1}{4}$ Stunde kochen und bekam dabei ganz dieselben Resultate, als wenn ich noch mehrere Stunden nach der Entfärbung weiter gekocht hätte.

Während Kjeldahl nur eine Erwärmung bis nahe der Kochtemperatur angegeben, gelangten bekanntlich viele seiner Nachfolger zu der Ueberzeugung, dass die Oxydation einer intensiveren Erwärmung bedarf. Ich bringe das Säuregemisch (resp. die H_2SO_4) bald nach der Auflösung des Quecksilbers immer in intensives Kochen und unterhalte starkes Kochen bis zum Ende. Die schiefe Stellung des Kölbchens, der lange und enge Kölbchenhals und ein ausserordentlich gleichmässiges Kochen — auch dann, wenn es intensiv kocht — schützen vor dem Verlust durch Spritzen vollständig.

Nach dem vollständigen Erkalten des Kölbchens wird vorsichtig erst in dünnem Strahl und in kleinen Quantitäten das Wasser aus einer Spritzflasche zugesetzt, dann das Kölbchen bis etwa $\frac{3}{4}$ voll mit Wasser aufgefüllt und durch Schwenken und Drehbewegungen die Flüssigkeiten im Kölbchen zusammengemischt, wobei zugleich mit der Erwärmung der Lösung das Quecksilber-

salz vollständig sich auflöst und auch nach dem Erkalten der nun verdünnten Säure in Lösung bleibt. Nachdem der wasserklare Inhalt des kleinen Kölbchens mittelst eines Trichters in einen langhalsigen grossen runden Kolben („Destillationskolben“) übergegossen und das kleine Kölbchen einige Mal nachgespült, wird zur Destillation übergegangen.

Die Destillation.

Der äusserst einfache Destillationsapparat besteht, wie die Abbildung zeigt, aus 1) einem langhalsigen runden Destillationskolben, 2) einem Schlangenkühler¹⁾ und 3) einer U-förmigen Vorlage (= die Peligot'sche Röhre).

Das Schlangenrohr des Kühlers ist aus böhmischem, kein Alkali abgebendem Glas so gefertigt, dass es sich oben noch in einen geraden seitlich abgehenden Theil („der ansteigende Theil“) abbiegt²⁾, welcher letztere, gelinde absteigend, ein paar Querfingerbreit oberhalb seines freien, peripherischen Endes eine Unterbrechung (von etwa 1 cm) erleidet, welche von einem kurzen

1) Der Kolben hat einen Durchmesser von $13\frac{1}{2}$ cm (fasst 1200 ccm); der Hals desselben ist 20 cm lang und $2\frac{1}{2}$ cm weit.

2) 40 cm lang.

aber dicken Gummirohr überbrückt wird (siehe die Zeichnung). Das freie, periphere Ende des „ansteigenden Theils“ des Kühlrohrs trägt einen einfach durchbohrten Gummistopfen, an dem der Hals des grossen Kolbens bei der Destillation befestigt wird, indem dabei der Kolben auf ein seiner Grösse entsprechend gebogenes auf einem Dreifuss ruhendes Drahtnetz in schräger Stellung zu liegen kommt.

Die U-förmige Peligot'sche Röhre (= die Vorlage), auch zu früheren Zeiten zu Ammoniakbestimmungen als Vorlage benutzt, hat den grossen Vortheil, dass selbst bei einer einzigen Vorlage ein auch minimaler Verlust an Ammoniak kaum möglich ist. An dem unteren senkrechten Theil des Kühlrohrs befestigt, wird die Vorlage bei der Destillation noch in geeigneter Weise durch untergelegte Holzplatten unterstützt und der mit dem Kühler nicht verbundene Schenkel der Vorlage vorsichtshalber mit einem Uhrschälchen bedeckt.

Die beschriebene Zusammenstellung und Anordnung des Destillationsapparates hat manche Vortheile zur Folge. Erstens, wenn das Ueberschäumen der kochenden Lauge — welch letzteres nur bei einer fehlerhaften Ausführung der Destillation geschehen kann — vermieden ist, so können auch bei lange andauerndem Kochen unmöglich die Laugentheilehen in die Vorlage gelangen. Es schützt davor erstens die schiefe Lage des Kolbens, dann der lange enge Hals desselben und endlich der lange ansteigende Theil des Kühlrohrs — wesshalb noch weitere besondere Vorrichtungen zu diesem Zweck durchaus überflüssig werden. Zweitens dauert die Destillation, wegen der geringen Dimensionen des Destillationsapparats und wegen der verhältnissmässig geringen Menge der zu destillirenden Flüssigkeit, eine ziemlich kurze Zeit.

Was endlich die Vorlage betrifft, so schliesst dieselbe mit der titrirten Säure darin den Destillationsraum vollständig von der Aussenluft ab und lässt jedes austretende Bläschen erst die ganze Schicht der Säure hindurchpassiren ¹⁾.

1) Die Capacität der Vorlage ist derart gewählt, dass in einer Kugel derselben das gesammte Destillat von 150—200 ccm Platz finden kann. — Es sei hier auch bemerkt, dass die kurze Unterbrechung des geraden ansteigenden Theils des Kühlrohrs nur das leichtere Anbringen und Abnehmen des Kolbens zum Zweck hat.

Während somit durch die Einrichtung dieses einfachen Apparates sowohl Alkaliübertritt in die Vorlage, als der Ammoniakverlust mit Sicherheit vermieden werden, hat man bei der Ausführung der Destillation nur für das Erzielen eines möglichst ruhigen Kochens der ziemlich concentrirten alkalischen Flüssigkeit zu sorgen. Dieses erreicht man 1) durch die Vermeidung eines grossen Ueberschusses des freien Alkalis und 2) durch Zusatz von geringen Mengen Talk — durch Ausprobiren zu bestimmen — zu der zu destillirenden Flüssigkeit. (Zu viel Talk ist unerwünscht wegen des dabei auftretenden Schäumens.)

Um den Ueberschuss des freien Alkalis in der destillirenden Flüssigkeit jedesmal sehr einzuschränken und dabei doch stets einen unabänderlichen, gleichmässigen Gang der Analyse beizubehalten, verfähre ich folgendermaassen: Nachdem ich eine starke Lauge hergestellt habe¹⁾, bestimme ich erst, wie viel von dieser Lauge zu der gewöhnlich zur Oxydation genommenen Säuremenge eben bis zum Eintritt der alkalischen Reaction zugesetzt werden muss. Dann setze ich die so bestimmte Quantität Lauge — welche also jedesmal sicher genügt, die saure Flüssigkeit im Destillationskolben alkalisch zu machen — vor jeder Destillation in der unten beschriebenen Weise der sauren Flüssigkeit zu.

Da die Oxydation unter Zusatz von Quecksilber geschehen, so ist es selbstverständlich, dass in der alkalischen zu destillirenden Flüssigkeit das Ammoniak mit dem Quecksilber zu Mercuramidverbindungen sich vereinigt findet; weil aber diese Verbindungen das Ammoniak schwer abgeben, so hat Wilfarth vorgeschlagen, zu der alkalischen Flüssigkeit unmittelbar vor dem Beginn der Destillation Schwefelkaliumlösung im Ueberschuss zuzusetzen und erst dann zu destilliren. Ich nehme stets 12 cc einer recht concentrirten Schwefelkaliumlösung²⁾ und setze dieselben zur alkalischen Flüssigkeit unmittelbar vor dem Anbringen des Kolbens an den ansteigenden Theil des Kührers.

Die Ausführung der Destillation ist folgende:

Es wird aus stets einer und derselben Fresenius'schen (mit einem Glashahn versehenen) Pipette³⁾ erst 50 ccm der titrirten Schwe-

1) Kalilauge vom spec. Gew. 1,25, Natronlauge vom spec. Gew. 1,25.

2) 1 Th. in $1\frac{1}{2}$ Th. Wasser.

3) Fresenius, Quant. Anal., 6. Aufl., Bd. 1, pag. 38.

felsäure in die Vorlage eingegossen und die Vorlage fest an den Kühler angebracht. Dann, nachdem wie schon oben angegeben, aus dem Verbrennungskölbechen die wasserklare Flüssigkeit in den grossen Kolben übergeführt worden, wird zu derselben etwas Talk (ein kleines Porzellantiegelchen voll) zugesetzt und dann circa $\frac{1}{2}$ bis $\frac{2}{3}$ der bereits abgemessenen Lauge aus einem Trichter zugegossen, durch Schüttel- und Drehbewegungen alles gut zusammen gemischt und einige Minuten zum Abkühlen stehen gelassen, wobei es von Zeit zu Zeit immer tüchtig geschüttelt wird, um den Talk gut in der Flüssigkeit zu vertheilen. Nun wird, indem man unmittelbar am Destillationsapparat steht, aus einem Trichter der Rest der abgemessenen Lauge in den Kolben gegossen, dann der Kolben geschüttelt, die 12 ccm Schwefelkaliumlösung zugesetzt, abermals geschüttelt und sogleich der Kolben in geneigter Lage fest mit dem Kühler verbunden.

Wenn man genau so verfährt, so braucht man den Verlust des Ammoniaks vor dem Beginn der Destillation durchaus nicht zu befürchten. Da beim angegebenen Verfahren die Flüssigkeit im Kolben beim Zusatz des Restes der abgemessenen Lauge sich nur sehr wenig erwärmt, so kann in den paar Sekunden, die bis zum Anbringen des Kolbens an den Kühler verfliessen, trotz der nun alkalischen Reaction des Kolbeninhaltes¹⁾ doch kein Ammoniakverlust stattfinden, — davon habe ich mich durch vielfache Controlversuche überzeugt.

Der auf dem Drahtnetze liegende Kolben wird zur Destillation erst durch eine schwache Flamme erwärmt, dann, nachdem Kochen eingetreten, ganz stark erhitzt. Die Destillation dauert bei guter Flamme etwa $\frac{3}{4}$ Stunden, wobei circa 150—200 ccm Flüssigkeit abdestillirt werden, was bei der geringen Menge der Flüssigkeit in dem Destillationskolben vollständig genügt, um alles Ammoniak zu gewinnen.

Vor dem Auslöschen der Flamme unter dem Destillationskolben muss am Ende der Destillation selbstverständlich immer erst die Vorlage von dem Kühler abgenommen werden, sonst kann beim Erkalten des Kolbens sehr leicht der Inhalt der mehr weniger gefüllten Vorlage zum Theil zurückgesaugt werden.

1) Das Auftreten der alkalischen Reaction im Kolben erkennt man an der Farbenveränderung des Inhalts, an dem Auftreten einer auch beim Schütteln bleibenden Orangefärbung.

Da die Destillation bei guter Flamme, wie erwähnt, nur circa $\frac{3}{4}$ Stunden dauert, so kann man an einem Tage in aller Ruhe bis 8 Destillationen mit einem Apparat vornehmen (bei vielen entsprechend mehr) und weil dabei sowohl oxydirt als titirt werden kann, so ist es möglich, mit einem Destillationsapparat und einer Vorrichtung zum Oxydiren bis 8 Analysen täglich auszuführen.

Es braucht auf die Oxydation durchaus nicht sogleich die Destillation zu folgen. Im Gegentheil, dieselbe kann auf eine unbestimmte Zeit aufgeschoben werden ohne im Geringsten die Resultate der Analyse zu beeinflussen. Dies geschieht folgendermassen. Auf eine grosse flache Schüssel mit einer ein paar Centimeter hohen Schicht von verdünnter Schwefelsäure stellt man eine hohe und flache Glasschale und legt in die letztere eine beliebige Menge von Verbrennungskölbchen; man bedeckt nun diese Schale mit einer grösseren Glasglocke, so dass die Glocke in die verdünnte Schwefelsäure taucht und auf der Schüssel ruht. Auf diese Weise schliesst man die Kölbchen sammt ihrem Inhalte von der Aussenluft durch eine Schicht von verdünnter Schwefelsäure ab, wesshalb kein Ammoniak aus der Luft in die Kölbchen gelangen kann. Es ist klar, dass in eben derselben Weise auch die zur Oxydation vollständig vorbereiteten Kölbchen unbestimmt lange aufbewahrt werden können. Unter 6 Glocken konnte ich auf die Weise 70—80 Kölbchen für spätere Analysen unterbringen.

Die Titration.

Nach der Ueberführung aus der Vorlage in ein Becherglas nahm ich die Titration des Schwefelwasserstoff enthaltenden Destillats mit einer verdünnten Kaliumhydratlösung (am besten in der Stärke von 1 bis 2 Zehntel normal) und mit Cochenille als Indicator vor. Bekanntlich liefert die Cochenille auch bei Gegenwart von H_2S genaue Resultate. Ich habe ausnahmslos mit Alkali titirt und in den seltenen Fällen, in denen das Destillat alkalisch war, erst noch einmal 50 cc Säure zugesetzt und dann wie sonst mit Alkali titirt.

Die Cochenilletinctur wurde durch Stehenlassen von 3 gr Cochenille mit 250 cc eines schwachen Spiritus (1 Theil Alkohol auf 3—4 Theile Wasser) bereitet; nach einigen Tagen konnte die anfangs trübe Flüssigkeit klar abgegossen werden. Dieselbe hält

sich Monate lang. Von dieser Flüssigkeit habe ich zur Titration immer 20 Tropfen genommen. Als Endreaction ist das Verschwinden der gelben Farbe und das Auftreten der Rosafärbung ohne jede Spur von gelber Nuance anzusehen. Bei einiger Uebung kann man kaum mehr als um 2—3 Tropfen einer $\frac{1}{10}$ normalen Kalilösung im Zweifel sein. Schliesslich sei hier noch gesagt, dass die Ausführung der Titration nach der Destillation, wegen des im Destillat enthaltenen Schwefelwasserstoffs, um durchaus zuverlässig zu sein, kaum viel später als 1 Tag nach der Destillation geschehen darf.

Die unten angeführten Analysen beweisen, dass die Bestimmungsfehler der Kjeldahl-Wilfarth'schen Methode in recht engen Grenzen sich bewegen und beim sorgsamem Arbeiten nur bis 3—6 Decimilligr. betragen, wesshalb diese Methode den sorgfältigsten Stoffwechselversuchen vollkommen genügt und gewiss als eine sehr genaue genannt werden muss.

Die Schärfe dieser Methode hängt wesentlich von der Schärfe der Titration, die eben, um practisch und leicht ausführbar zu bleiben, nicht weiter gesteigert werden kann. Damit hängt es auch zusammen, dass hierbei die Bestimmungsfehler dieselben bleiben, sei es, dass man den Stickstoff erst in Ammoniak überführen muss, oder sei es, dass das Ammoniak direct aus einem Ammonsalze durch Destillation und Titration gewonnen wird.

Zu der Untersuchung der Nahrungsmittel und der Excrete übergehend habe ich folgendes zu berichten. Der Harn wurde stets zu 5 ccm genommen und immer aus einer und derselben engen Bürette in das Verbrennungskölbehen gleichmässig eingetröpfelt.

Die Fäces einer jeden Ausleerung, mit circa 200 ccm einer schwachen Schwefelsäure (10 ccm H_2SO_4 auf 1 Liter H_2O) übergossen, wurden später auf dem Wasserbade unter häufigem Umrühren zu ziemlich gleichmässigem, dicklichen Brei eingedampft und schliesslich zu einer gleichmässigen asphaltartigen schwarzen Masse eingetrocknet. Dieselben wurden in ein gut verschliessbares Gefäss darauf gebracht, und sofort oder meistens später zu Analysen verwendet.

Von den flüssigen Nahrungsmitteln wurde nur die Milch direct

aus einer Bürette abgemessen, während Bier resp. Wein erst unter dem Zusatz einiger Tropfen H_2SO_4 auf dem Wasserbade eingeeengt wurden und dann ebenfalls zu 5 ccm zur Analyse genommen. Wenn die eingeengte Flüssigkeit einen Bodensatz enthielt, so wurde sowohl der gesammte Bodensatz als ein Theil der klar abfiltrirten Flüssigkeit besonders analysirt.

Von festen resp. breiigen Nahrungsmitteln wurden nur die Butter und die condensirte Milch mit einem kleinen Blättchen Pergamentpapier von einem bestimmten sehr geringen N-Gehalte oxydirt. Es wurde zuerst das Pergamentpapier und Wägegläschen gewogen, dann in das letztere die Butter resp. cond. Milch hineingethan, abermals gewogen und die Butter, im Papier eingewickelt, in das Verbrennungskölbchen geworfen. (Das Papierblättchen enthielt weniger als $1\frac{1}{2}$ Decimilligr. N, d. h. 13 solcher Blättchen enthielten zusammen 1,8 milligr. Stickstoff.) Alle anderen Nahrungsmittel wurden ohne jede Zugabe analysirt; sogar der Fleischbrei (resp. Fleischstückchen) lässt sich sehr gut für sich allein aus einem Wägegläschen in das Verbrennungskölbchen überführen.

Die pulverförmigen Substanzen, wie Mehl, gestossener Zwieback etc. wurden in einem langen gedeckten Glasröhrchen gewogen und dasselbe tief bis zur Kolbenkugel zur Ueberführung der betreffenden Substanz eingeführt.

Die Oxydation einiger eiweiss- und fettreicher Substanzen, so des Fleisches und ganz besonders der Butter, verlangt besondere Vorsicht; es muss nämlich die Flamme beim Beginne der Oxydation so klein, wie nur möglich gemacht werden, weil diese Substanzen im Anfange der Verbrennung ausserordentlich leicht in so starkes Schäumen gerathen, dass sie geradezu überlaufen; sind aber diese Substanzen einige Zeit nur leicht erwärmt worden, dann kann man dieselben ganz dreist und wie sonst zum starken Kochen erhitzen, ohne die geringste Gefahr vor dem Ueberlaufen.

Die meiste Zeit zur Entfärbung (bei der Oxydation) brauchen bei gleichgenommenen Mengen die Butter, die Faeces, das Fleisch; dann kommen die Kohlehydrate. Bei allen eben genannten Substanzen ist in Gegenwart von P_2O_5 bei guter Flamme in $1\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$ die Oxydation ausnahmslos beendet, ja in den meisten Fällen in 1 — $1\frac{1}{2}$ Stunden die vollständige Entfärbung erreicht.

Es ist durchschnittlich vollständig genügend gegen 1 — $1,5$ gr

von den festen, resp. breiigen Nahrungsmitteln zur Analyse zu nehmen. Nur beim Fleischbrei (resp. Fleisch) empfiehlt sich, um möglichst sichere Durchschnittszahlen zu haben, etwas mehr zu nehmen.

Bei allen so eben genannten Substanzen ist das Säuregemisch + Hg ganz entschieden der reinen $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Hg}$ vorzuziehen; es geht nicht allein die Verbrennung viel rascher und ruhiger, sondern auch die Destillation geht hiernach besser vor sich, da das Säuregemisch nicht zu lange gekocht zu werden braucht und daher nicht viel Säure verdampft.

Diese Arbeit ist zum Theil in St. Petersburg in dem chemischen Laboratorium des Forst-Instituts, zum Theil im Bonner physiologischen Institut gemacht. Ich hatte im vorigen Jahre (1888) eine Arbeit über die Kjeldahl-Wilfarth'sche Methode in russischer Sprache publicirt, seitdem aber das in jener Arbeit beschriebene Verfahren modificirt und vereinfacht.

Analytische Belege.

Analysirte Substanz	Gewicht in Gramm.	Milligramme Stickstoff			Procenle Stickstoff		
		be-rechnet	ge-funden	Diffe-renz	be-rechnet	ge-funden	Diffe-renz
Benzidin	0,2724	41,45	41,19	— 0,26	15,22	15,12	— 0,10
	0,2352	35,79	35,74	— 0,05	"	15,20	— 0,02
	0,2909	44,27	44,20	— 0,07	"	15,20	— 0,02
	0,2911	44,30	44,20	— 0,10	"	15,19	— 0,03
	0,3090	47,02	46,72	— 0,30	"	15,12	— 0,10
Harnstoff	0,2182	101,83	101,86	+ 0,03	46,67	46,68	+ 0,01
	0,1611	75,18	74,91	— 0,27	"	46,50	— 0,17
	0,1692	78,96	78,78	— 0,18	"	46,56	— 0,11
	0,1427	60,60	60,67	+ 0,07	"	46,70	+ 0,03
Hipursäure	0,2696	21,1	21,4	+ 0,3	7,82	7,94	+ 0,12
	0,2517	19,7	20,2	+ 0,5	"	8,02	+ 0,20
	0,2473	19,3	19,8	+ 0,5	"	8,02	+ 0,20
	0,1841	14,4	14,8	+ 0,4	"	8,03	+ 0,21
Benzoiltoluidin	0,3154	20,9	20,5	— 0,4	6,63	6,51	— 0,12
Tyrosin	0,2279	17,6	18,0	+ 0,4	7,73	7,93	+ 0,20
Leucin	0,1297	13,9	14,0	+ 0,1	10,69	10,78	+ 0,09
Acetanilid	0,4004	41,5	41,7	+ 0,2	10,37	10,42	+ 0,05

Nahrungsmittel I (Fleisch)¹⁾.

Der zugehörige Tag	Procente Stickstoff			Der zugehörige Tag	Procente Stickstoff		
	Analysen	Mittel	Differenz		Analysen	Mittel	Differenz
4. October	a 3,6963 b 3,6509	3,6736	0,0454	13. "	a 3,4496 b 3,6064	3,5280	0,1568
5. "	a 3,4015 b 3,4415			14. "	a 3,9329 b 3,9862 c 3,9580 d 3,9199		
6. "	a 3,9824 b 3,9651	3,9737	0,0173	15. "	a 4,0989 b 4,0701	4,0845	0,0288
7. "	a 3,7942 b 3,8576			16. "	a 3,7091 b 3,7018	3,7055	0,0073
8. "	a 3,7020 b 3,7188 c 3,6754	3,6987	0,0434	17. "	a 3,8559 b 3,8915		0,0356
9. "	a 3,7567 b 3,7655			18. "	a 4,0324 b 4,0084	4,0204	0,0240
10. "	a 3,4483 b 3,5302 c 3,4340	3,4708	0,0962	19. "	a 4,0703 b 4,0998		0,0295
11. "	a 3,6570 b 3,6480 c 3,7025			20. "	a 4,0007 b 3,9810	3,9908	0,0197
12. "	a 3,7920 b 3,7162	3,7541	0,0758	21. "	a 3,5074 b 3,3983		0,1091
				22. "	3,7853	3,7853	—
				23. "	3,8459	3,8459	

1) Als ein Beispiel dessen, wie weit die verschiedenen Analysen vom Fleisch eines und desselben Tages mit einander übereinstimmen, sind hier die von den Versuchsreihen C und D angeführt.

Nahrungsmittel II.

	Gewicht in Grammen	Milligramme Stickstoff	Procente Stickstoff
Condensirte Milch	0,7530	11,34	1,506
	0,8051	12,28	1,513
	0,7247	10,87	1,499
	1,0046	14,93	1,486
	0,9452	14,18	1,499
	0,8785	13,32	1,516
Reis	1,4053	15,38	1,094
	1,6330	17,86	1,093
Präparirtes Hafermehl (Avenacia)	1,2838	29,33	2,284
	1,4029	32,37	2,308
Zwieback	1,3028	23,72	1,821
	1,4391	26,66	1,852
Zwieback (aus einer anderen Quelle bezogen)	1,3311	21,30	1,600
	0,9633	15,66	1,626
	0,8582	13,94	1,625

Excrete.

H a r n	Procente Stickstoff	Getrocknete Fäces in Grammen	Milligr. Stickstoff	Procente Stickstoff	
Vom 11. Oct. }	5 cc. 0,9066	Vom 8. Oct. }	0,6539	42,54	6,506
	" 0,9048		0,5628	37,31	6,627
	" 0,9029				
Vom 15. Oct. }	5 cc. 0,6273	Vom 20. Oct. }	0,7593	41,79	5,504
	" 0,6244		0,5605	30,39	5,422
Vom 16. Oct. }	5 cc. 0,6283	Vom 25. Oct. }	0,7731	38,43	4,971
	" 0,6283		0,6750	34,41	5,097
	" 0,6264				