

JOHAN KJELDAHL.

Die Methode zur Stickstoffbestimmung, welche Kjeldahl vor 17 Jahren publicirte¹⁾ und welche jetzt überall eingeführt ist, wo man thierische und pflanzliche Stoffe analysirt, hat seinen Namen wohl am meisten berühmt gemacht. Der Werth der Methode ist ungemein gross; wer aus eigener Erfahrung die Arbeit mit der Will-Varren-trap'schen Methode gekannt hat, erkennt mit lebhafter Dankbarkeit die ausserordentliche Erleichterung, welche Kjeldahl's Methode gewährt, ganz besonders bei der Analyse von Flüssigkeiten. Der Umstand, dass eine Stickstoffbestimmung wohl die einfachste quantitative Bestimmung wurde, hat selbstverständlich das Studium der Umbildung stickstoffhaltiger Körper im Organismus im höchsten Grade begünstigt. Kjeldahl hat entschieden Recht gehabt, wenn er die Erwartung hegte, dass mit seiner Methode Fragen gelöst werden könnten, welche bis dahin nicht oder in ganz ungenügender Weise bearbeitet waren, weil eben die Schwierigkeit und Langsamkeit der älteren Methoden hier hinderlich waren, besonders bei der Untersuchung der leicht zersetzlichen organischen Körper. Es sind deshalb eben die physiologischen Wissenschaften gewesen, welche in erster Linie Nutzen aus der Methode gezogen haben; dass Kjeldahl's Methode für agriculturchemische und technische Untersuchungen sowie für allerlei Controll-Zwecke ganz unschätzbar ist, braucht kaum erwähnt zu werden.

Kjeldahl fühlte stark die Mängel der älteren Methoden, als er etwa um 1881 Studien über Eiweiss-Umbildung beim Keimungsprocess und bei der Bier-Gährung angefangen hatte. Eine neue Methode musste eben geschaffen werden; er legte entschlossen seine Hauptstudien bei Seite, um zunächst ein neues Werkzeug zu ge-

¹⁾ Kjeldahl theilte seine Methode zuerst als Vortrag in der chemischen Gesellschaft in Kopenhagen am 7. März 1883 mit. Zuerst gedruckt wurde die Arbeit in der Zeitschrift für analytische Chemie Bd. 22, 366 [1883]; später und etwas ausführlicher in Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet, Bd. 2, S. 1—27; französisches Résumé S. 1—12 (Juni 1883).



J. Ryelander

winnen. Den Ausgangspunkt bei dieser Arbeit bildeten die Angaben Wanklyn's und anderer englischer Chemiker, dass Behandlung der stickstoffhaltigen Körper mit Kali und Kaliumpermanganat einen gewissen Theil des Stickstoffs als Ammoniak in Freiheit setzen sollte. Diese Wirkung erwies sich jedoch recht unregelmässig und verschieden für verschiedene Körper; eine Methode für exacte Bestimmungen liess sich nicht auf diesem Wege finden. Nach solchen vergeblichen Bestrebungen wurde Kjeldahl aber von dem sehr naheliegenden Gedanken ergriffen, dass die Resultate besser werden könnten, wenn die Oxydation in saurer Flüssigkeit geschehe, indem die Neigung zur Ammoniakbildung unter solchen Umständen grösser sein müsste als in alkalischer Flüssigkeit. Die Anwendung verdünnter Säure ergab schon eine bedeutende Steigerung der Ammoniakbildung; jedoch erst Anwendung von concentrirter Schwefelsäure, Erwärmung bis fast zur Siedehitze und nachfolgender Permanganat-Zusatz führten zum gewünschten Resultat. Die Idee, welche, wie wohl alle genialen Ideen, äusserst naheliegend ist, blitzte plötzlich bei Kjeldahl auf; es lag aber eine grosse, ermüdende Arbeit in der Ausarbeitung und Controllirung der Methode. Kjeldahl hat auch viel Zeit verwendet auf die Anpassung der jodometrischen Säure-Titrirung für die Bestimmung der bei Zerlegung des stickstoffhaltigen Körpers gebildeten Ammoniakmenge. Diese Seite der Methode ist übrigens eine Sache für sich; nicht überall hat diese schöne Titrirmethode Eingang gefunden.

Die Methode in ihrer ursprünglichen Form war ein grosser Fortschritt. Namentlich in deutschen Zeitschriften entwickelte sich bald eine Discussion über die Genauigkeit und über die beste Ausführung der Methode, und diese Discussion, in Verbindung mit Erfahrungen aus dem Carlsberg-Laboratorium, führten zu kleinen Verbesserungen in Bezug auf die Destillation und das Titrirverfahren¹⁾. Es muss jedoch erwähnt werden, dass besonders deutsche Chemiker das Verdienst der weiteren Entwicklung der Methode haben, welche z. B. die Beigabe von Kupferoxyd u. dergl. eingeführt haben, wobei die Wirkung der Schwefelsäure ganz bedeutend verstärkt wird; die Anwendung von Permanganat kann dadurch oft ganz erspart werden. Auch die wichtige Anpassung der Methode für Nitrate oder Nitrokörper enthaltende Substanzen ist als eine von anderen Chemikern stammende Verbesserung zu nennen.

Ist also die Kjeldahl'sche Methode ein vorzügliches Werkzeug besonders für chemisch-physiologische Forschungen geworden, so bietet doch auch die Thatsache, dass die Methode in ihrer ursprünglichen Gestalt auf Proteinstoffe Verwendung finden kann, directes

¹⁾ Meddelelser Bd. 2, S. 323—332 (französ. Résumé S. 193—198) [1888].

Interesse als Beweis dafür, dass diese Stoffe nicht Azo- so wenig wie Nitro- oder Nitroso-Gruppen enthalten. (Munk).

Für die eigene, weitere Forschung Kjeldahl's spielte später seine Methode nicht die grosse Rolle, die er selbst für sie bestimmt hatte. Seine Studien über den Eiweiss-Umsatz wurden nicht wieder systematisch aufgenommen, obwohl er Pläne dafür hatte und gelegentlich Vorarbeiten ausgeführt hat, besonders über die proteolytischen Enzyme der Pflanzen.

In den ersten Jahren seiner Wirksamkeit am Carlsberg-Laboratorium beschäftigte Kjeldahl sich mit Extract- und Weingeist-Bestimmungen in Bier und Würze, namentlich mit Rücksicht auf technische Controll-Fragen¹⁾. Bald wurde er jedoch in rein wissenschaftliche Untersuchungen hineingeführt. 1879 und 1881 publicirte er seine hübschen Untersuchungen über zuckerbildende Enzyme²⁾, welche Arbeiten, als für gewisse Fragen bahnbrechend, Anerkennung fanden, zumal vor dem Erscheinen der betreffenden Abhandlungen »Untersuchungen über die Factoren, welche die Enzymwirkung beeinflussen, recht sparsam und einzelnstehend waren«. Kjeldahl bearbeitet hierher gehörige Fragen, besonders den Einfluss der Temperatur und gewisser Reagentien, in einer systematischen und exacten Weise. Er erreicht dadurch Resultate von grosser Bedeutung für das Verständniss der Abhängigkeit der Enzymwirkungen von äusseren Verhältnissen; auch seine experimentell gestützten Auseinandersetzungen über Messung der Concentration oder Kraft einer Enzymlösung haben viel zur Klärung der betreffenden Fragen beigetragen. Das Ansehen, welches seine Enzym-Untersuchungen geniessen, geht zur Genüge aus der Art und Weise, in welcher sie fortan citirt werden, hervor; man vergleiche z. B. Duclaux's grosses Werk oder Bourquelot's kleinere, in Bezug auf kritische Beurtheilung der Literatur aber sehr lobenswerthe Uebersicht (*Les ferments solubles*, 1896). Auffällig ist es aber, dass Oppenheimer's kürzlich erschienenen Werk: »Die Fermente etc.« trotz überreichen Literaturverzeichnisses den Kjeldahl'schen Untersuchungen nur ganz wenig Raum bietet — allerdings auch Ungenauigkeiten hat, welche bei wirklicher Kenntniss der Kjeldahl'schen Arbeiten nicht vorgekommen wären.

In den ersten der beiden genannten Enzym-Abhandlungen hat Kjeldahl auch eine sehr praktische Verbesserung der Reischauer'schen Modification des Fehling'schen Zuckertitrirens beschrieben. Später hat er aber nur die exacteren Gewichtsbestimmungen des

¹⁾ *ibid.* Bd. 1 S. 1—39, (Resumé S. 12—21) [1878].

²⁾ *ibid.* Bd. 1, S. 107—184 (Resumé S. 109—151) [1879]; und Bd. 1. S. 331—338 (Resumé S. 186—188) [1881].

Kupferniederschlag benutzt und hier, wie wir sehen werden, sich ein grosses Verdienst erworben.

Vom Studium der zuckerbildenden Enzyme wurde Kjeldahl theils zu pflanzenphysiologischen Fragen über die Umbildung der Kohlehydrate, theils zu rein chemischen Fragen über die quantitative Bestimmung der verschiedenen Zuckerarten in deren Gemischen geführt. 1881 wurden, gleichzeitig mit den Untersuchungen über das Invertin seine »Untersuchungen über Kohlehydrate in Gerste und Malz, mit besonderer Berücksichtigung des Vorkommens von Rohrzucker« publicirt¹⁾. Diese Arbeit enthält, neben dem Nachweise eines neuen Polysaccharids in der Gerste (Amylan, ungefähr zu gleicher Zeit und reiner von O'Sullivan isolirt), die wichtige Mittheilung, dass Rohrzucker in reichlicher Menge beim Keimen der Gerste entsteht, und dass er gleichzeitig weiter in Glucose und Fructose gespalten wird. Es wird ferner gezeigt, wie leicht diese Invertirung geschieht, wenn die betreffenden Pflanzentheile für analytische Zwecke mit Wasser zerkleinert werden, ein Verfahren, das ja früher häufig benutzt wurde; und es wird stark betont, dass es nur durch Zugabe von Enzyme vernichtenden Mitteln, resp. von Mitteln, welche die Enzymwirkung verhindern, möglich ist, eine Analyse zu erhalten, welche als Ausdruck für den wirklichen Inhalt der Pflanze gelten kann. Die Zerstampfung der Pflanzentheile mit einer gewissen Menge Baryumcarbonat unter gleichzeitigem Hinzufügen von Alkohol und darauf folgendem Aufkochen, ist eine die Analyse vorbereitende Methode, welche von Kjeldahl eingeführt zu sein scheint; jedenfalls hat Kjeldahl die klarste Motivirung dieser Vorsichtsmaassregel gegeben. Uebrigens ist die betreffende Arbeit von den Pflanzenphysiologen bisher weniger berücksichtigt worden.

In der soeben genannten Arbeit werden auch Versuche gemacht, verschiedene Zuckerarten neben einander zu bestimmen, eine Aufgabe, welche Kjeldahl sehr interessirte und auch die Grundfrage seiner letzten Arbeit bildete. In dieser wichtigen Arbeit, Untersuchungen über das Verhalten der Zuckerarten Kupferlösungen gegenüber²⁾, hat Kjeldahl eine bis dahin unberücksichtigte, bedeutende Fehlerquelle bei den auf Kupfer-Reduction beruhenden analytischen Methoden nachgewiesen. Selbst nach den Verbesserungen, welche Maercker's, Allihn's u. A. Arbeiten hier hervorgerufen haben, stimmten ja Zuckerbestimmungen, von verschiedenen Chemikern in verschiedenen Laboratorien ausgeführt, häufig gar schlecht überein,

¹⁾ Meddelelser Bd. 1, S. 339—379 (Resumé S. 189—195) [1881].

²⁾ ibid Bd. 4, S. 1—62 (Resumé S. 1—19) [1895]. In kürzerer Fassung in Oversigt over det k. danske Videnskabernes Selskabs Forhandling 1894 publicirt.

während es auffallend leicht war, eigene Parallelanalysen in guter Uebereinstimmung zu erhalten. Kjeldahl beweist nun ganz klar, dass die erwähnten Abweichungen dadurch hervorgerufen werden, dass der Sauerstoff mehr oder weniger leicht Zutritt zur Flüssigkeit während des Reductionsvorganges hat. Die Menge des ausgeschiedenen Kupferoxyduls wird eben durch Sauerstoff-Zutritt verringert und zwar im verschiedenen Grade je nach der Leichtigkeit der Durchlüftung. Diese Erfahrung musste selbstverständlich die radicale Veränderung in der Methode bedingen, dass die Erwärmung der reagirenden Flüssigkeit ohne Sauerstoffzutritt, also am einfachsten im Wasserstoffstrom, geschehen soll. Dadurch erst wird eine Präcision erreicht, die tadellos ist.

Die Tabellen über Reductionsvermögen der verschiedenen Zuckerarten bei wechselndem Gehalte ihrer Lösungen, welche verschiedene Forscher ausgearbeitet hatten, mussten jetzt revidirt werden; auch diese Arbeit hat Kjeldahl für eine Reihe von reinen Zuckerarten ausgeführt. Die Brauchbarkeit dieser Zahlen für die analytische Praxis, in welcher mit Gemischen gearbeitet wird, ist bestritten worden; die Hauptsache aber, die Wichtigkeit des Sauerstoff-Ausschlusses bei der Reduction ist von späteren Forschern vollkommen bestätigt worden, und Kjeldahl gebührt so das Verdienst eines sehr wesentlichen Fortschrittes im Gebiete der Zucker-Analyse. Auch den chemischen Vorgängen bei Reduction der Kupferlösung hat Kjeldahl näher zu treten gesucht. Bei Anwendung der Soldaini'schen Flüssigkeit wurde von ihm die Bildung einer bedeutenden Menge Mesoxalsäure aus Glucose constatirt. Eine Fortsetzung dieser Studien würde sich wohl lohnen.

Mit besonderem Interesse hat Kjeldahl Studien über das optische Drehungsvermögen der Pflanzen-Proteine, sowie über ihre Löslichkeitsverhältnisse in Weingeist verschiedener Gehalte betrieben. 1892 hat er eine vorläufige Mittheilung darüber publicirt¹⁾. Beispielsweise sei daraus angeführt, dass sämtliche Protein-Präparate, welche aus Weizenmehl durch Ausziehen mit Weingeist und wiederholte Fällung mittels starker Abkühlung gewonnen werden konnten, ziemlich die gleiche procentische Stickstoffmenge (17.25 pCt.) und Kohlenstoffmenge (ca. 52 pCt.) besaßen, und dass diese in 55-procentigem Alkohol klar gelösten Präparate eine optische Drehung $\alpha_D = -92^\circ$ auffällig constant zeigten, selbst bei Weizen sehr verschiedener Provenienz und aus sämtlichen 4 Jahren, in denen die Untersuchung bis 1892 ausgeführt war. Dieses spricht entschieden gegen die Ritthausen'sche

¹⁾ Forhandlingerne ved de skandinav. Naturforskeres 14. Møde i Kjöbenhavn 1892, S. 385—390. Diese Mittheilung wird demnächst in Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet in dänischer und französischer Sprache wieder publicirt werden.

Annahme dreier verschiedener, in Weingeist löslicher Proteinstoffe im Weizen. Aehnliches wurde für Roggen gefunden; für die betreffenden Protein-Präparate wurde $\alpha_D = -121^\circ$ gefunden u. s. w.

Kjeldahl hat hier biologisch-chemische Fragen von hervorragendem Interesse in Arbeit genommen, welche einem nur wenig bebauten Felde angehören. Die feinere Charakteristik der für die einzelnen Arten eigenthümlichen Modificationen der allgemein vorkommenden Pflanzenstoffe steht noch so ziemlich ausserhalb der Forschung. Kjeldahl legte selbst gerade auf diese Untersuchungen einen grossen Werth; ob er in der weiteren Forschung auf Schwierigkeiten gestossen, lässt sich nicht entscheiden. Sonderbar ist es aber, dass acht Jahre vergangen sind, ohne jedwede weitere Publication seiner hierauf bezüglichen Resultate.

Ausser den genannten, zum Theil in natürlichem Zusammenhange stehenden Arbeiten, hat Kjeldahl einige kleinere Aufsätze publicirt, über Cholin als constanten Bestandtheil des Bieres¹⁾ und über Anwendung des Quecksilberoxydes anstatt des Kupferoxydes bei der von Messinger verbesserten Kohlenstoffbestimmung mittels Chromsäure²⁾ u. s. w. Hier theilt er auch die Construction eines vorzüglichen Decompositionskolbens mit.

Ueberschaute man Kjeldahl's gesammte Arbeiten, so wird man finden, dass sie alle das Bestreben zeigen, die Entwicklung exacter chemischer Methoden zu fördern, und er ist ja gerade als Schöpfer vorzüglicher Methoden von allen Seiten anerkannt. Seine Vorliebe für methodologische Fragen steht unzweifelhaft mit seinem grossen Interesse für physikalische Studien in Verbindung; die exacte Methodik der Physik hatte ihn in jüngeren Jahren sehr gefesselt, und in den späteren Jahren verfolgte er mit lebhaftem Interesse die rüstige Entwicklung der modernen physikalischen Chemie. Auch von solchen Gesichtspunkten aus musste die Angabe Hill's, dass die Wirkung der Maltase ein typisch-reciproker Vorgang sei, Kjeldahl sehr interessiren. Vorläufige Untersuchungen, welche Kjeldahl auf Veranlassung dieser Angabe ausführen liess, gaben jedoch ein negatives Resultat, womit noch nicht gesagt sei, dass Hill Unrecht hat. Die früher genannten Untersuchungen Kjeldahl's über zuckerbildende Enzyme gaben ihm allerdings die Auffassung, dass selbst eine recht bedeutende Häufung der Spaltungsproducte keinen Einfluss auf die betreffenden Enzymwirkungen hat, und insofern wird seine Autorität vielleicht gegen die Hill'sche Lehre angeführt werden. Leider müssen wir jetzt Kjeldahl's persönliche Theilnahme in der Discussion dieser sowohl

¹⁾ Meddelelser Bd. 3, S. 79—87 (Resumé S. 67—74) [1891]

²⁾ *ibid.* Bd. 3, S. 110—121 (Resumé S. 98—106) [1891].

in physiologischer als chemischer Beziehung wichtigen Frage vermissen, einer Frage, welche sowohl von Anhängern als von Gegnern Hill's mitunter recht leicht abgefertigt wird.

Johan Gustav Christoffer Thorsager Kjeldahl wurde in Jägerspris im nördlichen Theile der Insel Seeland am 16. August 1849 geboren; seine Eltern waren Bezirksarzt Kjeldahl und Frau Johanne, geb. Lohmann. Seine Schulbildung erwarb er am Staatsgymnasium zu Roeskilde; 1867 ging er nach der Maturitätsprüfung an die Universität Kopenhagen; dort und an der polytechnischen Hochschule daselbst bildete er sich als Chemiker aus; 1873 absolvirte er das polytechnische Staatsexamen für »angewandte Naturwissenschaft« mit besonderer Auszeichnung. In demselben Jahre wurde er Assistent bei C. T. Barfoed am chemischen Laboratorium der kgl. dänischen Landwirthschaftlichen Hochschule, woselbst er auch gelegentlich bei den Fjord'schen Versuchen mitbetheiligt war. Barfoed brachte Kjeldahl in Verbindung mit dem hochverdienten Brauer J. C. Jacobsen, dem späteren Stifter des grossen Carlsberg-Fonds, welcher damals einen Chemiker suchte und Kjeldahl am 1. Mai 1875 engagirte, zunächst mit der Aufgabe, ein Laboratorium einzurichten, in welchem technich-chemische Analysen für Brauereizwecke ausgeführt werden konnten. Nach der Stiftung des Carlsberg-Fonds wurde das Laboratorium, nun mit in wissenschaftlicher Richtung sehr erweitertem Programm, durch diesen Fonds unterhalten, und Kjeldahl wurde vom 1. October 1876 zum Vorstand der chemischen Abtheilung des Laboratoriums ernannt. In dieser Stellung blieb er bis zu seinem Tode.

Kjeldahl's Wirksamkeit während der etwa 25 Jahre, in welchen er im Carlsberg-Laboratorium arbeitete, ist oben geschildert. Hier kann hinzugefügt werden, dass er mit Freude den jüngeren Männern, welche im Laufe der Jahre als Assistenten bei ihm arbeiteten, beistand, sich weiter in technischer oder wissenschaftlicher Richtung auszubilden. Er stellte ihnen mit grosser Liberalität freie Zeit zur Disposition für ihre persönlichen Arbeiten und Studien und unterstützte sie in der liebenswürdigsten Weise als guter Rathgeber. Auch Techniker und Forscher vom Auslande haben gelegentlich bei Kjeldahl gearbeitet und in kürzerer oder längerer Zeit von seiner Einsicht Belehrung gezogen.

Im Jahre 1890 wurde Kjeldahl Mitglied der dänischen Gesellschaft der Wissenschaften, 1892 Mitglied der Gesellschaft der Wissenschaften in Christiania, und in demselben Jahre wurde ihm der Titel Professor verliehen. 1894 wurde er Doctor honoris causa an der Kopenhagener Universität und 1892 erhielt er das Ritterkreuz des Danebrogordens.

In den letzten zwei Jahren war Kjeldahl leidend, eine Art Depression, eine Form von Gehirnermüdung, machte es ihm schwer, systematisch zu arbeiten. Nach längerem Erholungsaufenthalte im Süden und in Norwegen schien eine Besserung einzutreten. Während eines Aufenthaltes in Tisvilde auf Seeland starb er plötzlich beim Baden am 18. Juli 1900. Ein Herzschlag unterbrach das Leben des nur 51-jährigen Mannes. Schon in früheren Jahren hatte Kjeldahl ab und zu an geistiger Ermüdung gelitten und war zeitweise dadurch beim Arbeiten gehindert. In derartigen Perioden fühlte er wohl die Entbehrung einer regelmässigen, einen Zwang bietenden Lehrthätigkeit, welche erfrischend und aufstachelnd wirken könnte neben der ganz ungebundenen Thätigkeit im Laboratorium; sicher würde Kjeldahl vorzüglichem Erfolg als akademischer Lehrer gehabt haben. Die Lebhaftigkeit seines beweglichen Geistes, sein Reichthum an Ideen und originellen Einfällen, sowie seine grosse Liebe für Kunst und Belletristik haben einen nicht geringen Theil seiner Kräfte in Anspruch genommen, und dieser Umstand, in Verbindung mit einer etwas zarten Constitution, machte ihm eine ununterbrochene, zielbewusst fleissige Forscherthätigkeit unmöglich. Er war reich begabt und besass ein feinführendes Gemüth; Arbeitsmensch war er nicht, Streber am allerwenigsten. So konnte die Summe seiner Arbeiten nicht besonders gross werden; was er geleistet hat, ist aber von wirklichem Werthe. Die Wissenschaft verliert in Kjeldahl einen originellen Forscher, welcher seinem kleinen Vaterlande eine Zierde war; die Schaar seiner Freunde betrauert den Verlust einer feingebildeten, edlen Persönlichkeit, die Alle liebten, welche das Glück hatten, den Verstorbenen näher zu kennen.

Pflanzenphysiologisches Laboratorium d. kgl. landw. Hochschule zu Kopenhagen.

December 1900.

W. Johannsen.