

erforderlichen Mengen abstumpfender Zusätze ohne weiteres selbst empirisch ermitteln.

Auf unsere Bitte hat Herr Stud. E. Baars im hiesigen chemischen Institut nach der obigen allgemein gehaltenen Vorschrift eine Jodkaliumlösung von ihm unbekannter Konzentration titriert und beim ersten Versuche sofort den richtigen Wert von 0,3597 bis 0,3598 g KJ (theoretisch 0,3599 g) gefunden, obwohl er mit mäsanalytischen Methoden noch kaum näher vertraut war.

Unverständlich muss nach diesen Erfahrungen die Angabe bleiben, dass ein Überschuss von Borax, durch den doch die Säurestufe noch immer weiter herabgedrückt wird, unschädlich sein soll.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die exakte Titration von freiem Jod, sowie von Jodidjod, nach der verbesserten Methode von Müller und Wegelin keinerlei Schwierigkeiten bietet, falls man nur die azidimetrische Reaktion der Versuchslösung zwischen den Säurestufen 6,5 und 7,5 hält. Auch die Qualität des Umschlages lässt dann nichts zu wünschen übrig.

Wir stimmen übrigens Washburn vollkommen darin bei, dass es aus den von ihm erörterten Gründen zweckmäßiger ist, die als günstig bekannte Säurestufe durch Borat- oder Phosphatmischungen herzustellen, als durch Bikarbonat + Kohlensäure.

Marburg a. L., Abteilung für physikalische Chemie  
beim Chemischen Institut der Universität.

## Über die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.

### (2. Mitteilung.)

Von

Otto Nolte, Göttingen.

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> hatte ich gezeigt, dass bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ein Zusatz grösserer Mengen organischer Substanz von verschiedenem Einfluss bei der Ammoniakbildung sein kann, je nach der Art der zu zersetzenden Substanz. Es wurden so drei Gruppen unterschieden:

A. Stoffe, welche leicht und gleichmäßig zersetzt werden, und bei denen eine grosse Menge organischer Substanz keinen sichtbaren Einfluss ausübt.

<sup>1)</sup> Diese Ztschrft. 54, 259 (1915).

B. Stoffe, welche schwieriger zersetzt werden; teilweise wirkt der Zuckerzusatz schädigend auf die Stickstoffumwandlung.

C. Stoffe, welche schwierig zersetzt werden, und bei denen ein Zuckerzusatz fördernd wirkt bei der Ammoniakbildung.

Es sollte nun weiter untersucht werden, wodurch diese Wirkung bei Zuckerzusatz bedingt wird; dabei sind verschiedene Fälle möglich:

1. Das bei der Zersetzung des Zuckers sich bildende Schwefeldioxyd,
2. oder das gebildete Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd,
3. oder aber die bei der Oxydation des Zuckers entstehenden Säuren oder andere Produkte bilden die Ursache der beobachteten Erscheinung.

Zunächst wurde der erste Fall geprüft, und zwar in der Weise, dass der Zucker durch anorganische Stoffe ersetzt wurde, die aber ebenfalls Schwefeldioxyd aus Schwefelsäure bilden. Es wurde bei der Aufschliessung der Stoffe wie vorher verfahren, und anstelle des Zuckers wurde zunächst Quecksilber verwandt und zwar je 13 g; das Resultat war folgendes:

	a) ohne Hg		b) mit Hg	
Koffein . . . .	28,78 ‰	14,60 ‰	19,05 ‰	17,03 ‰ 13,23 ‰
Harnsäure . .	33,08 ‰	6,11 ‰	8,55 ‰	8,22 ‰ 6,96 ‰

Es zeigte sich also ein ganz gewaltiger Stickstoffverlust, der folgende Ursachen haben konnte:

1. Durch das gebildete Schwefeldioxyd hätte der Verlust verursacht werden können.
2. Das Quecksilbersulfat oder Quecksilberoxyd oder -sulfid hätte beim Destillieren mit Lauge das gebildete Ammoniak infolge der Bildung von komplexen, gegen Lauge beständigen Verbindungen zurückhalten können.
3. Die hohe Konzentration der Lösung beim Aufschluss hätte einen Stickstoffverlust verursachen können<sup>1)</sup>.

Von diesen drei Möglichkeiten kommt wahrscheinlich die dritte in Betracht. Das Schwefeldioxyd kann nicht die Ursache des grossen Stickstoffverlustes gewesen sein, denn sonst hätten Zucker- und Kupferzusatz (siehe später) dasselbe verursachen müssen wie hier das Quecksilber. Auch die zweite Möglichkeit kann nicht den Stickstoffverlust verursacht haben, denn es wurde stets bei der Destillation genügend Kaliumsulfid zugesetzt, um alles Quecksilbersalz in Quecksilbersulfid zu verwandeln. Ausserdem wurde noch eine Ammoniumsulfatlösung destilliert

<sup>1)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 18, 325. Causse, Bull. soc. chim. de France (8) 13, 636.

a) ohne Zusatz und b) mit Zusatz von 20 g Quecksilbersulfat, wobei keine Störung zu bemerken war:

a) ohne b) mit 20 g Quecksilbersulfat  
Ammonsulfat 39,20 ccm<sup>1)</sup> 39,30 ccm 39,25 ccm 39,20 ccm 29,30 ccm 29,20 ccm,

Es scheidet also auch diese Ursache aus, so dass nur noch die letzte Möglichkeit bliebe. Dieses wurde noch dadurch wahrscheinlicher gemacht, dass eine neue Ammonsulfatlösung nach Kjeldahl aufgeschlossen wurde a) ohne, b) mit 13 g Quecksilber, wobei sich ein grosser Ammoniakverlust zeigte:

a) ohne b) mit 13 g Quecksilber  
Ammonsulfat 49,80 ccm 49,80 ccm 39,00 ccm 27,70 ccm 26,70 ccm 19,50 ccm.

Infolge dieser Eigenartigkeit nahm ich Abstand von der Verwendung des Quecksilbers und benutzte zur Erzeugung von Schwefeldioxyd aus Schwefelsäure 7 g Kupferblech<sup>2)</sup>. Zunächst wurde wieder eine Ammonsulfatlösung nach Kjeldahl aufgeschlossen unter Zusatz von Kupfer:

a) ohne b) mit Kupfer  
Ammonsulfat 73,30 ccm 73,30 ccm 73,30 ccm 73,30 ccm 73,20 ccm 73,20 ccm.

Es machte sich hier nicht der störende Einfluss geltend wie beim Zusatz von Quecksilber, so dass nun die zu prüfenden Stoffe unter Zusatz von 7 g Kupfer nach Kjeldahl aufgeschlossen wurden. Den Erfolg zeigt folgende Übersicht:

Substanz	a) ohne Kupfer		b) mit Kupfer				theor.
1. Harnsäure . . .	33,31 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	33,28 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	33,05 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	32,99 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	32,95 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	32,94 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	33,34 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
2. Koffein <sup>3)</sup> . . .	28,30 »	27,96 »	27,90 »	27,90 »	27,20 »	—	28,87 »
3. Silbercyanid <sup>3)</sup> .	10,17 »	10,20 »	10,15 »	10,11 »	—	—	10,46 »
4. Silbercyanat <sup>3)</sup> .	9,05 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	9,05 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	9,07 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	9,10 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	9,13 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	9,34 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
5. Pyridinhydrochlorid . . . . .	viel Pyridin		nicht zu titrieren				
6. Trimethylaminhydrochlorid . .	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	—	—
	45,30	45,20	45,10	45,20	45,20	—	—

<sup>1)</sup> Die Zahlen geben hier wie im folgenden die verbrauchten Kubikzentimeter Säure an.

<sup>2)</sup> Ich möchte nicht verfehlen, Herrn Prof. Süchting-Münden für die Überlassung des Kupfers zu danken, zumal eine Beschaffung in dieser Zeit grosse Mühe gemacht haben würde.

<sup>3)</sup> Die Substanzen waren reine Reagenzien von Kahlbaum, sie enthielten wahrscheinlich Spuren von Wasser.

Substanz	a) ohne Kupfer		b) mit Kupfer				theor.
7. Antipyrin . . .	10,14 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	10,11 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	10,37 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	10,11 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	10,58 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	10,35 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	14,90 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
8. Tetramethylammoniumhydrobromid . . . . .	4,20 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	2,47 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	5,52 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	3,09 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	2,47 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,58 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	9,03 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
9. Methylindol . .	10,53 »	10,53 »	9,94 »	9,93 »	10,04 »	10,15 »	10,69 »

Harnsäure, Koffein, Silbercyanid zeigen beim Zusatz von Kupfer ähnliche Erscheinungen wie beim Zuckerzusatz; sie erleiden Stickstoffverluste.

Silbercyanat, Trimethylaminhydrochlorid, Pyridinhydrochlorid verhalten sich ebenfalls genau wie bei Zuckerzusatz; die Ammoniakumwandlung wird beschleunigt, besonders interessant ist beim Trimethylamin wie beim Pyridin diese leichtere Umwandlung in Ammoniak, welche allerdings beim Pyridin noch nicht vollendet war, doch war deutlich eine grössere Menge durch den Geruch in dem Falle wahrzunehmen, wenn kein Kupfer zugesetzt wurde.

Methylindol erfährt eine Verzögerung der Ammoniakbildung bei Kupferzusatz, während bei Zuckerzusatz eine Beschleunigung der Stickstoffumwandlung festgestellt werden konnte. Beim Antipyrin ist gerade das Gegenteil der Fall; doch da Antipyrin wegen der eigenartigen Stickstoffbindung ganz unregelmäßige Werte ergibt, so scheidet es bei dieser Betrachtung aus. Ganz eigenartig ist das Verhalten des Tetramethylammoniumhydrobromides, welches so merkwürdig unregelmäßige Zahlen ergibt, während doch seiner Natur wegen eine glatte Umwandlung zu erwarten wäre, zumal sich ein naher Verwandter des quaternären Ammoniumsalzes, das Betaïnhydrochlorid, so leicht und regelmäßig zersetzen lässt.

Aus den angegebenen Tatsachen folgt, dass bei der Zersetzung gewisser organischer Stoffe das sich bildende Schwefeldioxyd von einigem Einflusse auf die Ammoniakbildung ist.

Im Anschluss an diese Analysen wurden noch einige ausgeführt, bei denen das Kupfer durch Schwefel ersetzt wurde; doch bildete sich hierbei nur wenig Schwefeldioxyd, ein Teil des Schwefels sublimierte fort. Das Ergebnis zeigt die folgende Zusammenstellung.

	a) ohne		b) mit Schwefel		
1. Harnsäure . .	33,31 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>		33,15 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	33,06 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	33,04 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
2. Koffein . . .	28,80 „		28,71 „	28,69 „	—
3. Ammonsulfat .	91,10 ccm	91,20 ccm	91,10 ccm	91,20 ccm	91,20 ccm

## Nachtrag zur 1. Mitteilung:

Es wurden auf die in der 1. Mitteilung beschriebene Art noch einige Substanzen geprüft, beziehungsweise nachgeprüft. Dabei ergab sich:

Substanz	a) ohne Zucker		b) mit Zucker					theoretisch
1. Silbercyanid . . .	10,19 ‰	10,16 ‰	10,15 ‰	10,14 ‰	—	—	10,46 ‰	
2. Silbercyanat . . .	9,02 »	—	9,06 ‰	9,05 »	9,04 ‰	9,08 ‰	9,34 »	
3. Tetramethylammoniumhydrobromid . . .	5,13 »	5,33 ‰	4,69 »	2,52 »	6,44 »	3,22 »	9,03 »	
	5,68 »	4,29 »	5,12 »	0,60 »	0,58 »	4,35 »	—	
4. Äthylaminhydrochlorid . . . . .	47,40 ccm	47,45 ccm	47,60 ccm	47,45 ccm	47,50 ccm	—	—	
5. Diäthylaminhydrobromid . . . . .	54,40 ccm	54,40 ccm	54,40 ccm	54,30 ccm	54,45 ccm	54,50 ccm	—	

Es gehört also das Silbercyanid zur Gruppe B, während Silbercyanat der Gruppe C einzuordnen wäre. Interessant ist es, zu beobachten, dass ein Zuckerzusatz die Umwandlung von Diäthylamin in Ammoniak erleichtert, so dass es in eine Gruppe mit dem Trimethylamin und Pyridin gehört; ebenfalls gehört wohl das Äthylamin in diese Gruppe. Von dem quaternären Ammonsalz gilt das oben Gesagte.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Göttingen, Agrikulturchem. Institut.

## Laboratoriumspresse.

Von

A. Gawalowski.

Eine Laboratoriumspresse, frei von Metallteilen, wie dies mitunter bei gewissen sauer reagierenden Materialien erwünscht ist, habe ich anlässlich meiner seiner Zeit begonnenen und nunmehr der Beendigung nahenden Arbeiten über Säftebestandteile der «Atropa belladonna» konstruiert<sup>1)</sup>. Ihre wesentlichen Teile sind die zwei aus zähem Hart-

<sup>1)</sup> Diese Presse kann ein anstelliger Laborant selbst herstellen; wer aber fertigen Bezug vorzieht, dem empfehle ich August Zensch in Wiesbaden, J. M. Kranich in Mellenbach, Thüringen, D. Drucker in Butschowitz (Mähren), die Holzsägewerksleitung in Zadlowitz bei Loschitz-Müglitz (Mähren). A. G.