

Über die Stickstoffbestimmung in Lebensmitteln nach Kjeldahl und den Einfluss des Katalysators im besondern

Autor(en): **Hadorn, H. / Jungkunz, R. / Biefer, K.W.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und
Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **44 (1953)**

Heft 1

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982842>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Über die Stickstoffbestimmung in Lebensmitteln nach Kjeldahl und den Einfluss des Katalysators im besondern

Von *H. Hadorn, R. Jungkuz* und *K. W. Biefer*
(Laboratorium V.S.K., Basel)

I. Einleitung

Die Zuverlässigkeit der Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl* ist in der letzten Zeit öfters bestritten und die Verbrennung vielfach abgeändert worden. Speziell der Selenkatalysator, welcher die Verbrennungszeit angeblich stark verkürzt, soll zu unrichtigen Resultaten führen. Cyclisch gebundener Stickstoff, wie er beispielsweise in den Aminosäuren Histidin, Tryptophan, Prolin und Oxyprolin vorliegt, wird bei Verwendung des Selenkatalysators nur unvollständig in Ammoniakstickstoff übergeführt. Es werden daher in diesen Aminosäuren viel zu niedrige Stickstoffgehalte gefunden.

Bei Lebensmitteln, in welchen die cyclischen Aminosäuren nur einen gewissen Teil des Gesamtstickstoffes ausmachen, muss mit entsprechend kleineren Verlusten gerechnet werden, welche möglicherweise vernachlässigt werden könnten. In der vorliegenden Arbeit soll zunächst eine kurze Übersicht, welche keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, über die recht umfangreiche Literatur der Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl* gegeben werden. An Modellsubstanzen und an einigen Lebensmitteln sollen dann die vorgeschlagenen Modifikationen überprüft werden, um festzustellen, wie gross die jeweiligen Analysenfehler sind. Schliesslich soll eine einfache, allgemein anwendbare Methode beschrieben werden, welche bei Lebensmitteln brauchbare, gut reproduzierbare Resultate liefert.

II. Literaturübersicht

Seit dem Bekanntwerden der *Kjeldahl*-Stickstoffbestimmungsmethode ¹⁾ im Jahre 1883 ist schon in zahlreichen Arbeiten versucht worden, die recht komplizierten Vorgänge bei der Aufschliessung der organischen Substanz abzuklären. Die Methode wurde speziell zur Bestimmung des Proteinstickstoffes entwickelt.

In den letzten Jahren haben verschiedene Autoren ²⁾³⁾ versucht, festzustellen, welches die Ursachen der immer wieder auftretenden Stickstoffverluste sind. Durch geeignete Zusätze bei der Verbrennung sollte die lange Aufschliessungszeit (in extremen Fällen 8—16 Stunden) wesentlich verkürzt werden. In der Literatur sind zahlreiche Modifikationen des Aufschlusses beschrieben worden. *Kirk* ⁴⁾ gibt in seinem Übersichtsreferat eine Zusammenfassung der wichtigsten Arbeiten. Wir

haben in Tabelle 1 die Aufschlussbedingungen einiger bekannterer Vorschriften zusammengestellt. Den verschiedenen Zusätzen kommt eine recht unterschiedliche Bedeutung zu.

Tabelle 1
Katalysator und Aufschlussbedingungen nach verschiedenen Autoren

Autor	Katalysator	Einwaage	cm ³ H ₂ SO ₄	Aufschlusszeit
Selenkatalysator I	1 g eines Gemisches von 100 K ₂ SO ₄ + 10 CuSO ₄ + 1 Se	bis 1 g	5—10	bis chromgrün
Selenkatalysator II ³⁷⁾ nach Lebensmittelbuch	2 g eines Gemisches von 100 K ₂ SO ₄ + 10 CuSO ₄ + 2 Se	bis 1 g	15—20	bis chromgrün
Lebensmittelbuch 2. rev. Auflage ⁶⁾	10 g K ₂ SO ₄ + 1 g CuSO ₄	2—3 g	20	bis grün
<i>Kjeldahl</i> ³⁸⁾	0,7 g HgO + 0,1—0,3 g CuSO ₄	0,7—3,5 g	20—30	bis farblos ca. 2 Std.
<i>Gunning</i> ⁵⁾³⁸⁾	10 g K ₂ SO ₄ + 0,1—0,3 g CuSO ₄	0,7—3,5 g	15—25	bis grün
<i>Kjeldahl-Wilfarth-Gunning</i> ³⁸⁾	15—18 g K ₂ SO ₄ + 1 g CuSO ₄ + 0,7 g HgO	0,7—3,5 g	25	bis grün ca. 2 Std.
<i>Arnold und Wedemeyer</i> ²⁹⁾	20 g K ₂ SO ₄ + 1 g CuSO + 1 g HgO	ca. 1,0 g	25	bis rein smaragdgrün
<i>Willits und Mitarbeiter</i> ²⁵⁾	15 g K ₂ SO ₄ + 0,6 g HgO	höchstens 30 mg N	25	3 Stunden
<i>Sarudi-Leopold</i> ³³⁾	10—15 cm ³ 30 % H ₂ O ₂	0,5—1 g	3—5	15-20 Min.

1. Neutralsalzzusatz

Als erster hat *Gunning* ⁵⁾ den Zusatz von Kaliumsulfat zum Aufschluss empfohlen. Auch das Schweiz. Lebensmittelbuch 2. Auflage ⁶⁾ schrieb ein Gemisch von Kaliumsulfat und Kupfersulfat vor. Neutralsalzzusätze bezwecken eine Erhöhung des Siedepunktes der Schwefelsäure. Es werden hauptsächlich Kalium- oder Natriumsulfat verwendet, die sich bis heute als die gebräuchlichsten eingebürgert haben. Noch besser soll nach *Friedrich* ⁷⁾ sekundäres Kaliumphosphat sein. Dieses sowie ein Zusatz von Phosphorsäure wird bei der Mikromethode mit Vorteil angewendet.

2. Schwefelsäuremenge

*Self*⁸⁾ macht die Mitteilung, dass für die Verbrennung von 1 Teil Kohlenhydrat die 7—8fache Menge Schwefelsäure erforderlich ist. Fetthaltige Substanzen benötigen dagegen noch mehr Schwefelsäure. Für je 1 Teil Fett sind 18 Teile Schwefelsäure notwendig. Der anzuwendenden Menge Kaliumsulfat sind Grenzen gesetzt, weil durch zuviel Kaliumsulfat der Siedepunkt so stark erhöht werden kann, dass Stickstoffverluste eintreten. Es ist auch zu berücksichtigen, dass ein Teil der Schwefelsäure zur Bildung von saurem Sulfat verbraucht wird. Um Stickstoffverluste zu vermeiden, soll immer ein ziemlicher Überschuss an unverbrauchter Schwefelsäure im Reaktionsgemisch vorhanden sein⁸⁾. Welches die optimalen Verhältnisse zwischen organischer Substanz, Neutralsalz- und Schwefelsäuremenge sind, wurde durch *Gunning*⁵⁾, *Phelps*⁹⁾ und *Alcock*¹⁰⁾ beschrieben.

3. Katalysatoren

Zur Beschleunigung des Aufschlusses sind zahlreiche Katalysatoren empfohlen worden. *Wieninger* und *Lindenmann*¹¹⁾ verwendeten zuerst ein selenhaltiges Reaktionsgemisch, welches zudem noch Quecksilbersulfat enthielt. Später¹²⁾ wurde das Reaktionsgemisch durch Weglassen des Quecksilbersulfates «entgiftet».

Die Literaturangaben über die Wirkung von Schwermetallen und anderen Zusätzen sind recht unterschiedlich. *Osborne* und *Willkie*¹³⁾ studierten ungefähr 40 verschiedene Metalle auf ihre Brauchbarkeit als Katalysatoren und fanden Quecksilber am geeignetsten für Proteinverbrennungen, gefolgt von Tellur, Titan, Eisen und Silber. Selen, Molybdän, Vanadium und Wolfram sind nur bei Substanzen brauchbar, die weniger rigorose Bedingungen erheischen¹⁴⁾¹⁵⁾¹³⁾. Die Bedeutung des Selens als Beschleuniger ist, seit der Einführung durch *Lauro*¹⁶⁾ in Amerika, verschiedentlich kritisch untersucht worden. *Patel* und *Sreenivasan*¹⁷⁾ berichten über die bedeutende Zersetzungsbeschleunigung des Selens, heben jedoch hervor, dass parallel mit der Zersetzung sich auch oxydative Vorgänge abspielen, die dann zu nicht unbedeutenden Stickstoffverlusten führen. Nach anderen Autoren lässt sich das Ende der Umsetzung nicht genau fixieren, weil das Reaktionsgemisch bereits klar sein kann, bevor aller Stickstoff zu Ammonsulfat umgesetzt ist¹⁸⁾¹⁹⁾²⁰⁾²¹⁾. Dies ist auch der Grund, warum verschiedene amerikanische Autoren³⁾²²⁾²³⁾ die Verwendung von Selen als Katalysator ablehnen. Die Stickstoffverluste nehmen im allgemeinen mit steigenden Selenmengen zu²⁴⁾.

*Willits*²⁵⁾ und Mitarbeiter haben die Wirkung von Quecksilber- und Selenkatalysatoren eingehend an einer Modellschubstanz (Nikotinsäure) studiert und den Reaktionsverlauf graphisch dargestellt. Sehr geringe Selenzusätze geben keine raschere Verbrennung und die gleichen Resultate wie ohne Selen. Grössere Mengen Selen beschleunigen die Reaktion, führen jedoch zu Stickstoffverlusten. Das Reaktionsgemisch erscheint klar, bevor der gesamte Stickstoff in Ammoniak

übergeführt ist. Es muss folglich nach dem Klarwerden noch eine bestimmte Zeit weiter erhitzt werden. Zu langes Erhitzen führt jedoch zu Stickstoffverlusten. Bei hohen Kaliumsulfatzusätzen und grossen Selenmengen sind die Verluste bei langer Erhitzungsdauer merklich grösser als bei kurzer Verbrennungszeit. *Willits* und Mitarbeiter schlagen daher vor, auf Selen ganz zu verzichten und mit einem Katalysator, bestehend aus HgO und K₂SO₄, zu verbrennen. Die Menge des angewandten HgO ist nicht von grosser Bedeutung. Beim Weglassen von Hg-Salzen bleibt jedoch der Aufschluss unvollständig, und der ringgebundene Stickstoff wird nicht quantitativ erfasst.

Zu ähnlichen Folgerungen kamen *Reith* und *Wansink* ²⁶⁾, welche mit cyclischen Aminosäuren als Modellsubstanzen Versuche angestellt haben. Endlich sei noch erwähnt, dass auch *Hadorn* und *Jungkunz* ²⁷⁾ bei Piperinbestimmungen mit dem Selenkatalysator Schwierigkeiten hatten. Von reinem Piperin wurden nur 80—90 % des theoretischen Stickstoffgehaltes gefunden. Das austitrierte Destillat wies einen auffallenden Pyridingeruch auf, woraus geschlossen werden kann, dass die Spaltung des heterocyclischen Ringes nicht quantitativ erfolgte. Sie verwendeten deshalb die von *Härtel* und *Will* ²⁸⁾ empfohlene Modifikation von *Arnold* und *Wedemeyer* ²⁹⁾ mit HgO und erzielten damit gute Resultate.

In neuester Zeit hat *Zinnecke* ³⁰⁾ über eine interessante Modifikation berichtet. Bei einer Anzahl stickstoffhaltiger Verbindungen wurden zu niedrige N-Gehalte gefunden, weil der fehlende Stickstoff in elementarer Form entwich. Er führte daher den *Kjeldahl*-Aufschluss in einer geschlossenen Apparatur unter Kohlen säureatmosphäre durch. Die neben CO₂ entstehenden Gase wie SO₂ und CO wurden beseitigt und der Stickstoff in einem Azotometer, das zur Absorption des Kohlendioxyds mit Kalilauge beschickt war, aufgefangen und gemessen.

4. Zusätze von Oxydations- und Reduktionsmitteln

Durch Zugabe von Oxydationsmitteln, wie Kaliumpermanganat, Persulfat usw., wurde versucht, die Verbrennungsdauer herabzusetzen. Es ist jedoch bei deren Anwendung Vorsicht am Platz, da elementarer Stickstoff entstehen kann, wodurch ebenfalls Verluste eintreten.

Ein Oxydationsmittel, das mehrfach empfohlen wurde, ist Wasserstoffsuperoxyd ^{31) 32) 33) 34)}. *Friedrich*, *Kuhaas* und *Schnurch* ³⁵⁾ verwenden als ringsprengendes Reduktionsmittel Jodwasserstoffsäure. Im Gegensatz dazu findet *Jonnard* ²⁰⁾, dass Jodwasserstoffsäure ringgebundenen Stickstoff nicht voll zu erfassen vermöge. *Lundin* und Mitarbeiter ³⁶⁾ beschrieben eine Schnellmethode, bei welcher die Oxydation in einer Mischung von Schwefelsäure und Phosphorsäure unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd erfolgt. Als Katalysatoren verwenden sie Kupfer, Quecksilbersulfat und Kaliumsulfat.

III. Eigene Versuche

Zuerst haben wir einige Modellversuche mit den reinen Aminosäuren Tyrosin und Tryptophan angestellt. Nach Literaturangaben sollen bei Aminosäuren mit cyclisch gebundenem Stickstoff bei Verwendung des Selenkatalysators besonders grosse Stickstoffverluste beobachtet werden. Schliesslich haben wir die verschiedenen Modifikationen des *Kjeldahl*-Aufschlusses an proteinreichen Lebensmitteln, wie Hühnereiweiss, Milchpulver und Trockenvollei, überprüft.

1. Modellversuch mit reinen Aminosäuren

Wie bereits *Reith* und *Wansink* ²⁶⁾ gezeigt haben, liefert der Aufschluss mit Selenkatalysator bei zahlreichen Aminosäuren zu niedrige Werte. Diese Befunde konnten durch eigene, in Tabelle 2 wiedergegebene Versuche bestätigt werden.

Tabelle 2
Modellversuche mit Aminosäuren

Modellsubstanz	Katalysator	Einwaage	Er- hitzungs- zeit*) Minuten	Theoret. N-Gehalt %	% N gefunden %	N-Aus- beute in % der Theorie
Tyrosin	<i>Selenkatalysator II</i> 2 g	0,2093	60+30	7,73	7,72	99,8
		0,2030	60+30		7,727	99,9
Tyrosin	<i>Katalysator nach Willits und Mitarbeitern</i> 3,0 g K ₂ SO ₄ 0,1 g HgO	0,2375	45+30	7,73	7,73	100,0
		0,2560	45+30		7,70	99,6
Tryptophan	<i>Selenkatalysator II</i> 2 g	0,0930	60+30	13,72	12,83	93,5
		0,0890	60+30		12,55	91,4
Tryptophan	<i>Katalysator nach Willits und Mitarbeitern</i> 3,0 g K ₂ SO ₄ 0,1 g HgO	0,0790	45+30	13,72	13,64	99,3
		0,1184	60+30		13,63	99,2

*) Die erste Zahl gibt die Zeit an, welche erforderlich war, bis das Reaktionsgemisch farblos erschien, die zweite bezieht sich auf die Nacherhitzung.

Beim Tyrosin, welches wohl einen aromatischen Ring, aber kein cyclisch gebundenes Stickstoffatom enthält, fanden wir mit dem Selenkatalysator II den theoretischen Stickstoffgehalt.

Dagegen sind die Stickstoffverluste bei der Verbrennung von *Tryptophan* (1 heterocyclisch gebundenes N-Atom) unter Verwendung von Selenkatalysator

recht beträchtlich (6,5—8,6 %). Es ist also unzweifelhaft der cyclisch gebundene Stickstoff, welcher bei Gegenwart von Selen nicht quantitativ erfasst wird. Bei Verwendung von Quecksilberoxyd und Kaliumsulfat nach *Willits* und Mitarbeitern wurden sowohl bei Tyrosin als auch bei Tryptophan brauchbare, nahezu theoretische Resultate erhalten.

2. Versuche an Lebensmitteln

Wir haben anschliessend einige der in der Literatur beschriebenen Modifikationen des *Kjeldahl*-Aufschlusses an verschiedenen Lebensmitteln nachgeprüft. Dazu benutzten wir zunächst getrocknetes Hühnereiweiss als Vertreter eines Lebensmittels mit hohem Proteingehalt. Als zuckerhaltige Substanz wurde Magermilchpulver, welches zirka 50 % Lactose enthält, gewählt. Ferner wurde schliesslich als ziemlich fettreiches Lebensmittel noch ein Volleipulver in unsere Versuchsreihe einbezogen. Eiweissarme Substanzen, wie etwa Malzextrakt, sind für derartige vergleichende Untersuchungen weniger geeignet, da die Unterschiede erwartungsgemäss nicht so stark in Erscheinung treten oder unter Umständen innerhalb der Versuchsfehler liegen. Die nach den verschiedenen Modifikationen gefundenen Resultate sind in den Tabellen 3 bis 5 zusammengestellt. Sie schwanken je nach Aufschlussmethode innerhalb ziemlich weiter Grenzen. Da die beobachteten Unterschiede beim Eiweiss am ausgeprägtesten sind, sollen die Resultate anhand dieses Materials besprochen werden.

a) Selenhaltige Katalysatoren

Wir haben für unsere Versuche zwei etwas verschiedene selenhaltige Katalysatormischungen verwendet. Die Mischung I wurde einem alten Entwurf für das Lebensmittelbuch entnommen. Die Mischung II, welche mehr Selen enthält, ist im Nachtrag ³⁷⁾ zum Kapitel «Diätetische Nährmittel» (Malzextrakte) veröffentlicht worden. Diese Katalysatoren sind ähnlich zusammengesetzt wie das bekannte Reaktionsgemisch nach *Wiener* ¹²⁾.

Mischung I	Mischung II ³⁷⁾	Gemisch nach <i>Wiener</i> ¹²⁾
K ₂ SO ₄ 100	K ₂ SO ₄ 100	Na ₂ SO ₄ 100
CuSO ₄ · 5H ₂ O 10	CuSO ₄ · 5H ₂ O 10	CuSO ₄ · 5H ₂ O 1,6
Se 1	Se 2	Se 1,6

Bei Verwendung von selenhaltigen Katalysatoren fanden wir fast durchwegs niedrigere Resultate als mit quecksilberhaltigen.

Wie bereits mehrfach erwähnt, ist der Aufschluss bei Verwendung von kupferhaltigen Selengemischen nach dem Grünwerden der Lösung noch nicht

Tabelle 3

Hühnereiwass, fein pulverisiert, lufttrocken (Wassergehalt 9,37 %)o)

Versuch Nr.	Katalysator	Einwaage g	H ₂ SO ₄ cm ³	Erhitzungszeit	Protein-gehalt (N x 6,25) %
1	Selen-Katalysator I	0,2305	5	15 Min. bis grün	75,78
2	1 g einer Mischung von	0,2515	5	15 Min. bis grün	76,58
3	100 T. K ₂ SO ₄	0,1900	5	30 Min. bis grün + 30 Min.	77,46
4	10 T. CuSO ₄	0,2196	5	40 Min. bis grün + 20 Min.	77,66
5	1 T. Se	0,2123	5	40 Min. bis grün + 20 Min.	78,31
6		0,1654	5	20 Min. bis grün + 30 Min.	77,81
7		0,1830	5	20 Min. bis grün + 30 Min.	77,74
8		0,2240	5	20 Min. bis grün + 30 Min.	78,17
9		0,2123	5	40 Min. bis grün + 20 Min.	77,86
				Mittel	77,86
10	Selen-Katalysator II	0,1873	5	15 Min. bis grün + 30 Min.	78,76
11	2 g einer Mischung von	0,1635	5	15 Min. bis grün + 30 Min.	78,72
12	100 T. K ₂ SO ₄	0,2617	5	15 Min. bis grün + 30 Min.	78,60
13	10 T. CuSO ₄	0,2615	5	15 Min. bis grün + 30 Min.	78,52
14	2 T. Se	0,2288	5	15 Min. bis grün + 30 Min.	78,44
				Mittel	78,61
15	Alte Lebmittelb -Meth.	0,2025	5	45 Min. bis grün + 30 Min.	77,63
16	0,2 g CuSO ₄ 2 g K ₂ SO ₄	0,1700	5	45 Min. bis grün + 30 Min.	77,51
				Mittel	77,57
17	Gunning	0,2144	5	30 Min. bis grün + 30 Min.	78,20
18	2 g K ₂ SO ₄	0,2130	5	30 Min. bis grün + 30 Min.	78,14
19	0,04 g CuSO ₄	0,2342	5	30 Min. bis grün + 30 Min.	77,94
20		0,1900	5	30 Min. bis grün + 30 Min.	78,34
				Mittel	78,15
21	Offiz. Kjeldahl	0,1745	5	75 Min. bis grün + 30 Min.	77,28
22	0,2 g HgO 0,1 g CuSO ₄	0,2157	5	75 Min. bis grün + 30 Min.	77,20
				Mittel	77,24
23	Kjeldahl-Wilf -Gunning	0,2020	5	15 Min. bis grün + 30 Min.	79,40
24	3 g K ₂ SO ₄ 0,2 g CuSO ₄ 0,1 g HgO	0,2460	5	15 Min. bis grün + 30 Min.	79,35
				Mittel	79,37
25	Gunning-Arnold	0,2089	5	20 Min. bis grün + 30 Min.	79,25
26	4 g K ₂ SO ₄ 0,2 g CuSO ₄ 0,2 g HgO	0,2234	5	20 Min. bis grün + 30 Min.	78,92
				Mittel	79,08
27	Willits	0,2215	5	20 Min. bis farblos	79,37
28	3 g K ₂ SO ₄	0,2302	5	20 Min. bis farblos	79,30
29	0,1 g HgO	0,1660	5	20 Min. bis farblos	79,65
30		0,2400	5	20 Min. bis farblos + 30 Min.	79,49
31		0,2088	5	20 Min. bis farblos + 30 Min.	79,50
32		0,2207	5	30 Min. bis farblos + 30 Min.	79,10
33		0,1625	5	30 Min. bis farblos + 30 Min.	79,30
34		0,2100	5	30 Min. bis farblos + 20 Min.	79,59
35		0,1083	7	30 Min. bis farblos + 30 Min.	79,39
36		0,1013	10	30 Min. bis farblos + 30 Min.	79,43
37		0,1135	5	30 Min. bis farblos + 30 Min.	78,91
38		0,0835	5	30 Min. bis farblos + 30 Min.	79,16
				Mittel	79,35
39	Sarudi-Leopold	0,1895	5	40 Min. bis klar + 10 Min.	78,50
40	10 cm ³ H ₂ O ₂	0,2458	5	40 Min. bis klar + 10 Min.	78,22
41		0,2138	5	40 Min. bis klar + 10 Min.	77,97
				Mittel	78,23
42	Willits-Katalysator	0,1858	5	30 Min. bis klar + 10 Min.	79,78
43	+ H ₂ O ₂	0,2613	5	30 Min. bis klar + 10 Min.	79,38
44	10 cm ³ H ₂ O ₂	0,2094	5	30 Min. bis klar + 10 Min.	78,73
45		0,2016	5	30 Min. bis klar + 10 Min.	79,11
				Mittel	79,25

Tabelle 4
Magermilchpulver (Wassergehalt 6,81 %)o)

Versuch Nr.	Katalysator	Einwaage g	cm ³ H ₂ SO ₄	Erhitzungszeit	Proteingehalt in % der Trockensubstanz
1	Selen-Katalysator I	0,5364	5	15 Min. bis grün + 15 Min.	36,71
2	1 g	0,5532	5	15 Min. bis grün + 15 Min.	36,87
3		0,5494	5	15 Min. bis grün + 15 Min.	36,90
4		0,5172	5	15 Min. bis grün + 15 Min.	36,75
5		0,5050	5	30 Min. bis grün + 30 Min.	36,84
6		0,4712	5	30 Min. bis grün + 30 Min.	36,69
7		0,4162	5	30 Min. bis grün + 15 Min.	36,97
8		0,4141	5	30 Min. bis grün + 15 Min.	37,33
				Mittel	36,88
9	Alte Lebensmittelbuch-	0,3100	5	60 Min. bis grün + 30 Min.	37,19
10	Methode	0,3127	5	60 Min. bis grün + 30 Min.	37,38
	2 g K ₂ SO ₄ 0,2 g CuSO ₄ · 5H ₂ O			Mittel	37,29
11	Gunning	0,3310	5	45 Min. bis grün + 30 Min.	37,31
12	2 g K ₂ SO ₄ 0,04 g CuSO ₄ · 5H ₂ O	0,3955	5	45 Min. bis grün + 30 Min.	37,25
				Mittel	37,28
13	Offiz. Kjeldahl	0,4935	5	75 Min. bis grün + 30 Min.	36,37
14	0,2 g HgO 0,1 g CuSO ₄ · 5H ₂ O	0,3375	5	75 Min. bis grün + 30 Min.	36,28
				Mittel	36,30
15	Gunning-Arnold	0,5358	5	20 Min. bis grün + 30 Min.	37,86
16	4 g K ₂ SO ₄ 0,2 g CuSO ₄ · 5H ₂ O 0,2 g HgO	0,5336	5	20 Min. bis grün + 30 Min.	37,99
				Mittel	37,92
17	Willits	0,3615	5	40 Min. bis farblos	37,67
18	3 g K ₂ SO ₄	0,3653	5	45 Min. bis farblos	37,87
19	0,1 g HgO	0,4040	5	30 Min. bis farblos + 30 Min.	38,05
20		0,4312	5	30 Min. bis farblos + 30 Min.	37,84
21		0,3132	5	30 Min. bis farblos + 30 Min.	37,82
22		0,4465	5	30 Min. bis farblos + 30 Min.	37,92
23		0,3870	5	30 Min. bis farblos + 30 Min.	37,67
24		0,4650	5	30 Min. bis farblos + 30 Min.	37,86
25		0,4185	5	30 Min. bis farblos + 30 Min.	37,60
				Mittel	37,76

beendet. Wird das Erhitzen unterbrochen, sobald die Lösung klar erscheint, was gewöhnlich nach 15—20 Minuten der Fall ist, so findet man beim Eiweiss um 2,7 bis 3,5 % zu niedrige Proteingehalte (Tabelle 3, Versuche 1 und 2). Bei Parallelbestimmungen werden grosse Schwankungen beobachtet, da im Moment, wo die Lösung klar erscheint, der Aufschluss naturgemäss nicht immer genau gleich weit fortgeschritten ist. Erhitzt man dagegen nach dem Grünwerden noch während 15—20 Minuten weiter, so steigen die Proteingehalte merklich an. Die Werte bleiben jedoch bei Verwendung von Selenkatalysatoren immer noch um 0,7 bis 1,5 % hinter den mit dem Quecksilberkatalysator erhaltenen zurück.

Der Selenkatalysator II, von welchem wir für jede Bestimmung 2 g verwendeten, ergab etwas höhere Werte als der Katalysator I, von welchem wir pro Aufschluss 1 g benutzten. Die bessere Stickstoffausbeute mit dem Katalysator II

Tabelle 5
 Volleipulver (Wassergehalt 4,6 %)

Versuch Nr.	Katalysator	Einwaage	cm ³ H ₂ SO ₄	Erhitzungszeit	Protein- gehalt (N x 6,25) %
1	Selen-Katalysator I	0,2848	7	60 Min. bis grün + 20 Min.	46,66
2		0,3302	7	90 Min. bis grün + 30 Min.	46,72
3		0,3397	7	90 Min. bis grün + 30 Min.	46,47
4	Selen-Katalysator II	0,3345	5	60 Min. bis grün + 30 Min.	46,47
5		0,2843	5	60 Min. bis grün + 30 Min.	46,53
				Mittel	46,57
6	Willits 3 g K ₂ SO ₄ 0,1 g HgO	0,3960	5	50 Min. bis farblos	47,20
7		0,4028	5	50 Min. bis farblos	47,14
8		0,3468	7	60 Min. bis farblos + 30 Min.	47,20
9		0,2970	5	40 Min. bis farblos + 30 Min.	47,35
10		0,3580	5	40 Min. bis farblos + 30 Min.	47,42
				Mittel	47,26
11	Sarudi-Leopold 10 cm ³ 30% H ₂ O ₂	0,2568	5	55 Min. bis farblos + 10 Min.	46,47
12		0,3847	5	50 Min. bis farblos + 10 Min.	46,60
13		0,3032	5	50 Min. bis farblos + 10 Min.	46,61
14		0,3570	5	60 Min. bis farblos + 20 Min.	46,39
15		0,3600	5	60 Min. bis farblos + 20 Min.	46,21
				Mittel	46,46
16	Willits-Katalysator + H ₂ O ₂ 7 cm ³ 30% H ₂ O ₂	0,3300	5	45 Min. bis farblos + 10 Min.	47,38
17		0,2580	5	60 Min. bis farblos + 15 Min.	47,34
18		0,2760	5	60 Min. bis farblos + 15 Min.	47,29
19		0,3050	5	60 Min. bis farblos + 15 Min.	47,21
				Mittel	47,31

ist vermutlich auf den grösseren Kaliumsulfatgehalt des Reaktionsgemisches zurückzuführen (Siedepunkterhöhung).

b) Kupfersulfat-Kaliumsulfatkatalysator

Nach der Methode *Gunning* sowie derjenigen des alten Lebensmittelbuches (2. Auflage) wird nur Kupfersulfat und Kaliumsulfat als Katalysator verwendet. Wie zu erwarten war, ist der Aufschluss auf diese Weise unvollständig. Wir fanden mit diesen Zusätzen bei Hühnereiweiss um rund 1 % zu niedrige Resultate. Ohne Quecksilberkatalysator ist es nach unseren Erfahrungen nicht möglich, den gesamten Stickstoff darin quantitativ zu erfassen.

c) Quecksilberhaltige Katalysatoren

Wir haben verschiedene quecksilberhaltige Katalysatormischungen zu unseren vergleichenden Untersuchungen verwendet. Nach der offiziellen *Kjeldahl*-Methode der Association of official Agricultural Chemists (A.O.A.C.), bei welcher nur HgO und CuSO₄ zugesetzt werden, erhielten wir zu niedrige Werte, ähnlich wie mit dem Selenkatalysator. Nach den andern Modifikationen (*Wilfarth-Gunning*, *Gunning-Arnold* und *Willits* und Mitarbeitern), bei welchen neben Quecksilber auch noch Kaliumsulfat zugegeben wird, fanden wir durchwegs

höhere, annähernd richtige Resultate. Um die organische Substanz innert nützlicher Frist vollständig aufzuschliessen, scheint demnach neben Quecksilber auch ein Zusatz von Kaliumsulfat unerlässlich zu sein. Die zusätzliche Verwendung von Kupfersulfat neben Quecksilber und Kaliumsulfat, wie es die Methode *Wilfarth-Gunning* vorschreibt, ist ohne Einfluss auf die Resultate und beschleunigt die Reaktion nach unseren Beobachtungen nicht merklich. Aus diesem Grunde schlagen wir vor, kein Kupfersulfat zuzusetzen. Die von *Willits* und Mitarbeitern ursprünglich angegebenen Reagenzienmengen haben wir auf $\frac{1}{5}$ reduziert, um sie so für die angenehmere Halbmikromethode anwenden zu können. Die Substanzmenge wurde allerdings nicht im gleichen Verhältnis herabgesetzt, woraus sich jedoch keinerlei Schwierigkeiten oder Nachteile ergaben.

d) Versuche mit HgO- und Se-haltigem Katalysator

Anlässlich einer Sitzung der Lebensmittelbuch-Kommission wurde von Herrn Dr. Wyler (E.G.A) die Anregung gemacht, dem *Willits*-Katalysator geringe Mengen Selen (10 % der HgO-Menge) beizufügen, wie dies von gewissen amerikanischen Autoren vorgeschlagen wird. Dadurch soll die Verbrennungszeit wesentlich abgekürzt werden, ohne dass Stickstoffverluste entstehen.

Wir haben daher noch weitere vergleichende Versuche mit selenfreien und selenhaltigen Katalysatoren durchgeführt, welche in der Tabelle 6 wiedergegeben sind.

Tabelle 6

Versuche mit selenfreiem und Se- und HgO-haltigem Katalysator

Substanz	Willits-Katalysator (ohne Selen)			Se- und HgO-haltiger Katalysator		
	Einwaage	Erhitzungs- zeit *)	Resultat	Einwaage	Erhitzungs- zeit *)	Resultat
		Minuten			Minuten	
Tryptophan	0,1428	40 + 0	96,45	0,1471	26 + 0	95,03
Tryptophan	0,1225	45 + 30	99,52	0,1265	30 + 30	98,35
Tryptophan	0,1330	80 + 30	98,88	0,1386	40 + 40	98,59
Tryptophan	0,1479	65 + 45	99,15			
Hühnereiweiss, lufttrocken	0,1884	18 + 0	79,09	0,1862	9 + 0	79,07
	0,1788	30 + 0	79,13	0,1822	18 + 0	79,11
Hühnereiweiss + 0,3 g Glucose	0,1766	26 + 0	79,27	0,1785	12 + 0	79,04

*) Die erste Zahl gibt die Zeit an, welche erforderlich war, bis das Reaktionsgemisch farblos erschien, die zweite bezieht sich auf die Nacherhitzung.

Bei Verwendung des kombinierten Se- und HgO-haltigen Katalysators erscheint das Reaktionsgemisch bei gleicher Erhitzung in der halben Zeit farblos

und klar. Bei Tryptophan muss man von diesem Moment an auf jeden Fall noch weiter erhitzen, weil sonst um 4 bis 5 % zu niedrige Werte gefunden werden. Durch längeres Erhitzen steigt die Ausbeute, die N-Gehalte erreichen allerdings beim selenhaltigen Katalysator nicht ganz den Wert, welchen man mit dem selenfreien *Willits*-Katalysator erhält. Bei cyclisch gebundenem Stickstoff sind demnach selbst bei minimem Selenzusatz geringe Verluste (0,5—1 %) zu verzeichnen.

Bei Hühnereiweiss dagegen findet man praktisch den gleichen Stickstoffgehalt, gleichgültig ob mit dem selenfreien *Willits*-Katalysator oder aber mit dem kombinierten Katalysator verbrannt wird. Die Reaktionszeit wird bei Selenzusatz auch hier auf die Hälfte herabgesetzt, was bei Serienuntersuchungen von Vorteil ist.

In der Praxis wird man für die Stickstoffbestimmung in Lebensmitteln ohne Bedenken den kombinierten selenhaltigen Katalysator verwenden können, weil die cyclischen Aminosäuren in der Regel nur in relativ geringen Mengen vorhanden sind. Wie die Beispiele am Hühnereiweiss zeigen, liegen die Unterschiede gegenüber dem Se-freien HgO-Katalysator nach *Willits* innerhalb der Versuchsfehlergrenze.

e) *Verhältnis von Substanz- und Schwefelsäuremenge*

Da nach Literaturangaben das Mengenverhältnis von Schwefelsäure und angewandeter Substanz von Einfluss auf die Resultate sein soll, haben wir dieses in einigen Versuchen variiert. Die Menge des Katalysators betrug in allen Fällen 3 g. Wie aus den Versuchen 30—36 in Tab. 3 hervorgeht, findet man die gleichen Proteingehalte, gleichgültig ob man 0,1 g Eiweiss mit 10 cm³ Schwefelsäure oder 0,24 g mit nur 5 cm³ Schwefelsäure verbrennt. Es ist demnach nicht nötig, einen übermässig grossen Schwefelsäureüberschuss anzuwenden. Die in der endgültigen Vorschrift (siehe Methodik) angegebenen Mengen genügen, um die Substanz vollständig aufzuschliessen und Stickstoffverluste zu vermeiden.

f) *Einfluss des Weitererhitzens nach dem Klarwerden*

Bei verschiedenen Aufschlussverfahren (z.B. selenhaltige Katalysatoren) ist es notwendig, nach dem Klarwerden des Reaktionsgemisches noch eine gewisse Zeit weiter zu erhitzen, weil sonst zu niedrige Stickstoffgehalte gefunden werden. *Reith* und *Wasink* ²⁶⁾ haben gefunden, dass bei verschiedenen reinen Aminosäuren, selbst bei Verwendung von Quecksilber und Kaliumsulfat, noch längere Zeit weiter erhitzt werden muss, um den Stickstoff annähernd quantitativ zu erfassen.

Beim Aufschluss von Lebensmitteln mit dem *Willits*-Katalysator ist dies nicht erforderlich. Der gesamte Stickstoff ist in Ammoniumsulfat übergeführt, sobald die Lösung klar und farblos erscheint, wie die nachstehenden Versuche zeigen.

Wir verwendeten dazu Casein, weil dieses relativ viel cyclische Aminosäuren enthält und die Unterschiede hier besonders deutlich zum Vorschein kommen sollten.

Versuche mit Lab-Casein: Trockensubstanz = 90,8 %
Asche = 8,37 %

Die Verbrennung erfolgte mit $5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 3 \text{ g K}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ g HgO}$.

Einwaage	Erhitzungszeit		% Casein (N x 6,4)
	bis farblos	nacherhitzt	
0,1525 g	1/2 Std.	0	77,61 %
0,1910 g	1/2 Std.	0	77,70 %
0,1490 g	1/2 Std.	2 1/2 Std.	77,32 %
0,1703 g	1/2 Std.	2 1/2 Std.	77,39 %

Durch 2 1/2stündiges Weitererhitzen werden nicht höhere, sondern etwas niedrigere Proteingehalte gefunden, was vermutlich auf eine minime Verflüchtigung von Ammoniumsulfat zurückzuführen ist.

g) Aufschluss unter Zusatz von Wasserstoffsperoxyd

Durch Zusatz von Wasserstoffsperoxyd kann die Zerstörung der organischen Substanz beschleunigt werden. *Sarudi*³³⁾ hat eine Methode beschrieben, bei welcher er die Verbrennung mit relativ wenig Schwefelsäure (5 cm^3) und wechselnden Mengen H_2O_2 ($10\text{--}15 \text{ cm}^3$) in kurzer Zeit ohne Katalysator vornimmt. *Leopold*³⁴⁾ hat später gezeigt, dass nach dieser Methode zu niedrige Werte gefunden werden. Eine gewisse Nacherhitzung der klaren Lösung sei notwendig, um den gesamten Stickstoff zu erfassen. Wir haben nach der von *Leopold* modifizierten Methode gearbeitet. Diese ist allerdings etwas umständlicher, da man vor jedem neuen H_2O_2 -Zusatz das Reaktionsgemisch abkühlen lassen und in der Regel mehrmals weiter erhitzen muss, bis die Lösung endgültig farblos bleibt. Nach unseren Befunden liefert aber auch diese modifizierte *Sarudi-Leopold*-Methode zu niedrige Proteingehalte (Tabelle 3 Versuche 39—41).

Richtige Resultate fanden wir jedoch, sobald wir bei der Verbrennung mit Wasserstoffsperoxyd den Quecksilberkatalysator zufügten (Tabelle 3 Versuche 42—45). Quecksilber scheint auch hier unerlässlich zu sein, um die letzten Reste von cyclisch gebundenem Stickstoff zu erfassen. Eine ins Gewicht fallende Verkürzung der Aufschlusszeit wird durch den Zusatz von Wasserstoffsperoxyd in der Regel nicht erreicht. Bei fettreichen Lebensmitteln dagegen, z.B. Volleipulver, welche sich sehr langsam verbrennen lassen und viel Schwefelsäure verbrauchen, wirkt ein Zusatz von Wasserstoffsperoxyd günstig und beschleunigt die Verbrennung.

In diesem Zusammenhang sei auf die interessante Arbeit von *Lundin* und Mitarbeiter³⁶⁾ hingewiesen, welche bei ihrer Schnellmethode ebenfalls mit Wasserstoffsperoxydzusatz bei Gegenwart von Quecksilber, Kupfer und Kaliumsulfat verbrennen.

IV. Methodik

Prinzip: Der Aufschluss der organischen Substanz erfolgt durch nasse Verbrennung mit konz. Schwefelsäure und einem Katalysatormischung, bestehend aus Kaliumsulfat und Quecksilberoxyd und Selen. Zur Bestimmung des gebildeten Ammoniaks wird mit Natronlauge-Thiosulfatlösung versetzt und destilliert, worauf das Ammoniak acidimetrisch bestimmt wird.

Reagenzien:

Konz. Schwefelsäure, spez. Gewicht 1,84

Katalysatormischung. 100 g pulv. Kaliumsulfat, 3 g pulv. Quecksilberoxyd und 0,3 g Selen werden im Mörser gut gemischt.

Natronlauge-Thiosulfatlösung. 100 cm³ 50 %ige Natronlauge werden mit 25 cm³ 8 %iger Thiosulfatlösung gemischt.

Misch-Indikator. 40 mg Methylrot und 10 mg Methylenblau werden in 100 cm³ 95 %igem Alkohol gelöst.

Ausführung: Die Einwaage richtet sich nach dem Proteingehalt des zu untersuchenden Materials; sie schwankt in der Regel zwischen 0,2 und 1 g Trockensubstanz. Der Stickstoffgehalt der abgewogenen Probe sollte 25 mg N nicht übersteigen. Die Substanz wird in einem 100-cm³-*Kjeldahl*-Kolben mit 3 g Katalysatormischung, einigen Glasperlen und 5 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt. Bei grösseren Einwaagen oder fettreichen Substanzen fügt man etwas mehr Schwefelsäure (6—10 cm³) zu. Die Öffnung des Kolbens wird mit einem Trichter oder einer gestielten Glaskugel lose verschlossen. Es ist darauf zu achten, dass die Substanz vor dem Erhitzen gut mit H₂SO₄ durchtränkt ist, damit kein Anbrennen derselben erfolgen kann. Dann erhitzt man den Kolben vorsichtig mit kleiner Flamme. Falls die Mischung stark schäumen sollte, fügt man 1—2 mg Stearinsäure bei, worauf der Schaum zusammensinkt. Die Flamme wird so reguliert, dass die Schwefelsäure schwach kocht und keine grossen Mengen Schwefelsäure (SO₃-Dämpfe) abdestillieren, weil sonst Stickstoffverluste eintreten könnten. Man erhitzt so lange, bis das Reaktionsgemisch vollständig klar und farblos erscheint, was in der Regel nach 20—30 Minuten der Fall ist *). Sobald der Aufschluss beendet ist (klare, farblose Lösung), lässt man den Kolben erkalten und verdünnt mit ca. 20 cm³ Wasser. Zur Destillation des Ammoniaks eignet sich besonders gut die Apparatur nach *Parnass-Wagner*; es kann aber auch jede andere Destillationsapparatur benützt werden. Man spült die verdünnte Aufschlussflüssigkeit quantitativ in die Appa-

*) Bei fettreichen Substanzen, welche sehr langsam verbrennen, kann man den Aufschluss etwas beschleunigen, indem man am Anfang, nachdem sich die Substanz in der Schwefelsäure gelöst hat, vorsichtig und portionenweise 5—10 cm³ reines 30 %iges Wasserstoffsperoxyd zusetzt und vorsichtig erhitzt. Die Hauptmenge der organischen Substanz wird dadurch in kurzer Zeit oxydiert.

ratur, macht mit Natronlauge-Thiosulfatlösung alkalisch (in der Regel genügen 15—20 cm³) und destilliert in eine Vorlage mit 20 cm³ 0,1n-HCl oder H₂SO₄. Bei geringen Ammoniakmengen (entsprechend 5—10 cm³ n/10 HCl) braucht man keine Säure vorzulegen. Man kann direkt in eine Vorlage mit 10—20 cm³ Wasser destillieren. Wenn das Ammoniak quantitativ übergetrieben ist, was je nach Apparatur und Stickstoffmenge 2—5 Minuten erfordert, wird die Destillation unterbrochen, die Vorlage mit 1—2 Tropfen Indikator versetzt und mit 0,1n- oder 0,05n-NaOH titriert. Der Umschlag ist sehr scharf. Die Farbe des Misch-Indikators ist im sauren Gebiet rötlich, im Äquivalenzpunkt farblos und im alkalischen Gebiet grün.

Zur Prüfung der Reagenzien auf Reinheit wird ein Blindversuch mit 5 cm³ Schwefelsäure, 3 g Katalysator und 0,1—0,2 g Glucose ausgeführt.

$$\begin{aligned} \text{Berechnung: } 1 \text{ cm}^3 \text{ 0,1n-HCl} &= 1,4008 \text{ mg N} \\ &= 8,755 \text{ mg Protein (N} \cdot 6,25) \end{aligned}$$

Anmerkung. Erst während der Drucklegung dieser Arbeit sind wir auf das Referat einer Publikation von zwei britischen Forschern gestossen, welche eine ganz ähnliche standardisierte Methodik des *Kjeldahl*-Aufschlusses beschreiben wie wir.

Nach *Middleton* und *Stuckey*³⁹⁾ ist es wesentlich, die Menge der zum Aufschluss benötigten Schwefelsäure festzulegen, unter Berücksichtigung des Anteiles, der während des Erhitzens zur Oxydation der organischen Substanz verbraucht wird und als SO₂ entweicht. Zur Berechnung der Schwefelsäuremenge wird eine Formel, sowie eine Tabelle angegeben.

1 g von	verbraucht cm ³ konz. H ₂ SO ₄
Kohlenhydrat	4,0
Fett	9,7
Protein	4,9

Die Arbeitsvorschrift von *Middleton* und *Stuckey* lautet:

«Man wägt soviel Probe ein, dass bei der Titration 20—30 cm³ 0,1n-Säure verbraucht werden, versetzt mit 3 g wasserfreiem Natriumsulfat, 0,3 g stickstofffreiem Quecksilberoxyd und 6 cm³ und der oben berechneten Menge stickstofffreier Schwefelsäure. Enthält die aufzuschliessende Substanz Halogen, so erhitzt man sie mit Schwefelsäure 15 Minuten lang vor der Zugabe von Quecksilberoxyd und Natriumsulfat. Das Gemisch wird dann 2 Stunden lang in leichtem Sieden gehalten, bis es farblos geworden ist.»

Zusammenfassung

1. Es wird eine kurze Literaturübersicht über die verschiedenen Modifikationen des *Kjeldahl*-Aufschlusses gegeben.
2. Diverse Katalysatoren wurden an Modellsubstanzen und einigen Lebensmitteln ausprobiert. Dabei konnten die in der Literatur mehrfach erwähnten Stickstoffverluste bei der Verwendung des Selenkatalysators bestätigt werden. Die besten Resultate erhält man mit quecksilberhaltigen Gemischen.

3. Für die Stickstoffbestimmung in Lebensmitteln kann ohne Bedenken ein kombinierter HgO- und Se-haltiger Katalysator verwendet werden. Dieser hat den Vorteil, dass die Verbrennung viel rascher beendet ist, ohne dass nennenswerte Stickstoffverluste auftreten. Bei fettreichen Substanzen empfiehlt sich ein Zusatz von H₂O₂.
4. Eine als zuverlässig befundene, für Lebensmittel allgemein anwendbare Halbmikromethode wird beschrieben und empfohlen. An Stelle des unangenehmen Natriumsulfids wird für die Destillation eine Natronlauge-Thiosulfatlösung benutzt.

Résumé

1. La littérature concernant les diverses modifications apportées à la destruction de la matière organique selon *Kjeldahl* est brièvement passée en revue.
2. Divers catalyseurs ont été essayés avec des substances types et avec quelques denrées alimentaires. Ces essais ont confirmé les indications de la littérature quant aux pertes en azote fréquemment observées lors de l'emploi de catalyseurs au sélénium. On obtient les meilleurs résultats avec des mélanges de catalyseurs contenant du mercure.
3. Pour le dosage de l'azote dans les denrées alimentaires on peut se servir sans crainte d'un catalyseur mixte au sélénium et à l'oxyde de mercure (HgO). Celui-ci offre l'avantage d'accélérer fortement la destruction de la matière organique et de ne donner pratiquement pas lieu à des pertes d'azote. Une addition d'eau oxygénée est recommandée lorsqu'on a affaire à des aliments riches en graisse.
4. On décrit et recommande, pour les denrées alimentaires, une semimicro-méthode qui est d'emploi général. Le sulfure de sodium, peu agréable, est remplacé — pour la distillation — par une solution mixte de soude caustique et de thiosulfate de sodium.

Summary

The literature on the various modifications of the *Kjeldahl* method for the determination of nitrogen is briefly reviewed. Various catalyst mixtures have been tested. It has been found that a catalyst mixture composed of selenium and mercuric oxide gives the best results for the destruction of the organic matter of foodstuffs. In the presence of much fat an addition of hydrogen peroxide is recommended. A semimicro *Kjeldahl* method of general use for foodstuffs is proposed and includes the use of a solution containing sodium hydroxide and sodium thiosulfate instead of the usual sodium sulfide.

Literatur

- 1) *J. Kjeldahl*: Medd. Carlsberg Lab. **2**, 1 (1883); Z. Anal. Chem. **22**, 366 (1883).
- 2) *A. C. Chibnall, M. W. Rees und E. F. Williams*: Biochemical Journal **37**, 354 (1943).
- 3) *R. B. Bradstreet*: Chemical Review **27**, 331 (1940); Industrial and Engineering Chemistry Anal. Ed. 3, **12**, 657 (1940).
- 4) *Kirk*: Analytical Chemistry **22**, 354 (1950).
- 5) *J. W. Gunning*: Z. Anal. Chem. **28**, 188 (1889).
- 6) Schweiz. Lebensmittelbuch II. rev. Auflage Seite 9 (1909).
- 7) *A. Friedrich*: Mikrochem. **13**, 114 (1933).
- 8) *P. A. W. Self*: Pharmaceutical Journal **88**, 384 (1920).
- 9) *J. Phelps et al.*: Journ. Assoc. Off. Agric. Chem. **3**, 218 (1919).

- 10) R. S. Alcock: *Analyst* **71**, 223 (1946).
- 11) F. M. Wieninger und M. Lindenmann: *Wochenschrift für Brauerei* **46**, 406 (1929);
F. M. Wieninger: ebenda **50**, 134 (1933).
- 12) F. M. Wieninger: ebenda **53**, 251 (1936); *Z. Anal. Chem.* **112**, 363 (1938) und
Z. Anal. Chem. **134**, 248 (1951/52).
- 13) R. A. Osborne und J. B. Willkie: *Journ. Ass. Off. Agric. Chem.* **18**, 604 (1935).
- 14) R. A. Osborne und A. Krasnitz: ebenda **16**, 107 (1933) und **17**, 339 (1934).
- 15) J. Milbauer: *Z. Anal. Chem.* **111**, 397 (1938).
- 16) M. F. Lauro: *Industrial and Engineering Chemistry Anal. Ed.* **3**, 401 (1931) und
Oil and Soap **10**, 1949 (1933).
- 17) S. M. Patel und R. Sreenivasan: *Anal. Chem.* **20**, 63 (1948).
- 18) A. C. Chibnall, M. W. Rees und E. F. Williams: *Biochemical Journal* **37**, 354 (1943).
- 19) R. S. Dalrymple und G. B. King: *Ind. and Engin. Chem. Anal. Ed.* **17**, 403 (1945).
- 20) R. Jonnard: ebenda **17**, 246 (1945).
- 21) R. L. Shirley und W. W. Becker: ebenda **17**, 437 (1945).
- 22) Davis und Wise: *Cereal Chem.* **10**, 488 (1933).
- 23) R. Sreenivasan und U. Sadisivan: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **11**, 314 (1939).
- 24) W. W. Illarionow und N. A. Ssolowjewa: *Z. Anal. Chem.* **100**, 328 (1935).
- 25) C. O. Willits, M. R. Coe und C. L. Ogg: *Journ. Ass. Off. Agric. Chem.* **32**, 118
(1949).
- 26) J. F. Reith und E. J. Wansink: *Chem. Weekblad* **43**, 803 (1947).
- 27) H. Hadorn und Rob. Jungkuntz: *Pharm. Acta Helv.* **26**, 25 (1951).
- 28) F. Härtel und R. Will: *Z.U.N.G.* **14**, 567 (1907).
- 29) Arnold und Wedemeyer: *Z. analyt. Chem.* **31**, 526 (1892).
- 30) F. Zinnecke: *Z.U.L.* **94**, 103 (1952).
- 31) F. C. Koch und T. L. Meelin: *Am. Soc.* **46**, 2066 (1924).
- 32) C. F. Poe und F. Schafer: *Dairy Sci.* **18**, 733 (1935).
- 33) I. Sarudi v. Stetina: *Z.U.L.* **82**, 453 (1941).
- 34) H. Leopold: *Z.U.L.* **86**, 221 (1943).
- 35) A. Friedrich, E. Kuhaas und R. Schnurch: *Z. physiol. Chem.* **216**, 68 (1933).
- 36) H. Lundin, J. Ellburg und H. Riehm: *Z. anal. Chemie* **102**, 161 (1935).
- 37) Malzextrakte, Nachtrag zum Kapitel «Diätetische Nahrungsmittel» des Lebensmittel-
buches, diese Mitt. **41**, 113 (1950).
- 38) *Official Methods of Analysis of the Association of official Agricultural Chemists*
(A.O.A.C.), Washington 7. Edition (1950).
- 39) G. Middleton und R. E. Stuckey: *J. Pharmacy Pharmacol.* **3**, 829 (1951). The
British Drug Houses Ltd., London. Referat: *Ztschr. analyt. Chem.* **137**, 377 (1953).