

Tabelle 2.

Art der Lupinen	Methode Ge- sundheitsamt Thoms ohne Auswaschen	Methode Ge- sundheitsamt Thoms mit Auswaschen	Methode nach Saba- litschka Zaher	Methode nach Mach-Lederle			Aus der Differenz berechnet	Aus dem Gewicht des geglühten Niederschlages berechnet mit Faktor	
	0/0	0/0	0/0	Niederschlag getrocknet bei 120° g	Niederschlag geglüht g	Differenz g	0/0	0,1744 0/0	0,2475 0/0
Rote Lupinen 1	1,5297	0,5233	1,7613	0,3494	0,2699	0,0795	1,59	0,9412	1,336
Rote Lupinen 2	1,5247	0,5005	1,7558	0,3503	0,2716	0,0787	1,474	0,9474	1,344
Rote Lupinen 3	1,6241	0,5128	1,7285	0,3514	0,2733	0,0741	1,482	0,9672	1,372
Rote Lupinen 4	1,6036	0,4841	1,7285	0,3228	0,2501	0,0727	1,454	0,8725	1,240
Gelbe Lupinen 1	1,2603	0,7172	1,0788	—	—	—	—	—	—
Gelbe Lupinen 2	1,2405	0,6453	1,1036	0,1386	0,1022	0,0364	0,728	0,3564	0,506
Gelbe Lupinen 3	1,199	0,7460	1,0788	0,1511	0,1218	0,0293	0,586	0,4247	0,603
Gelbe Lupinen 4	—	0,6398	1,0515	0,1260	0,0998	0,0262	0,524	0,3480	0,494
Weißer italien. Lupinen 1	2,252	0,8675	2,9413	0,6612	0,4890	0,1822	3,644	1,7050	2,420
Weißer italien. Lupinen 2	2,296	0,8794	2,8690	0,6838	0,5077	0,1761	3,522	1,7700	2,512
Weißer italien. Lupinen 3	2,4636	0,8819	2,7726	0,6554	0,5040	0,1514	3,028	1,7670	2,494
Weißer Lupinen a. Palästina ⁴	—	—	2,8570	0,6577	0,5119	0,1458	2,916	1,7850	2,533

dener Alkaloide in den beiden Varietäten. Die rote Lupine ist nur eine Abart der blauen und verhält sich daher genau wie letztere. Erwähnt sei hier auch noch, daß wir bei der Analyse von Lupinensamen frischer Ernte nach dem ursprünglichen Reichsgesundheitsamt-Thoms-Verfahren beim Ausschütteln mit Wasser immer starke Emulsionsbildung beobachteten, die die Ausführung des Verfahrens sehr erschwerte. Am häufigsten beobachteten wir diese Erscheinung bei blauen Lupinen. Wir führten diese Emulsionsbildung auf die Anwesenheit von Schleimstoffen zurück, eine Annahme, die wir bei der Alkaloidgewinnung im Großen aus den Entbitterungswässern bestätigt fanden; auch hier bewirkten diese kolloidal gelösten Substanzen kaum zu überwindende Schwierigkeiten.

Die vergleichenden Untersuchungen der drei zu prüfenden Methoden wurden dann immer mit demselben Ausgangsmaterial ausgeführt, und zwar wieder an roten Lupinen, gelben und weißen italienischen Lupinen. Die Ergebnisse sind in der obenstehenden Tabelle 2 zusammenge stellt. Bei der Prüfung nach dem Verfahren Mach-Lederle haben wir die Silicowolframatniederschläge sowohl bei 120° getrocknet, als auch dieselben erst nach Ausglühen gewogen. Der Alkaloidgehalt ist einmal aus der Differenz zwischen dem bei 120° getrockneten Niederschlag und dem ausgeglühten berechnet, als auch aus dem Gewicht des ge glühten Niederschlages unter Benutzung des Faktors 0,1744 für Lupanin oder 0,2475 für Lupinin.

Die in der letzten Tabelle niedergelegten Zahlenwerte bestätigen wieder das Auftreten großer Verluste an Alkaloiden, die durch das Auswaschen der Äther-Chloroformauszüge eintreten. Die Zahlen zeigen des weiteren, daß man von dem gleichen Ausgangsmaterial ganz verschiedene Alkaloidwerte erhält, wenn man die oben angeführten drei Alkaloidbestimmungsmethoden benutzt. Es erscheint uns daher wünschenswert, bei allen Alkaloiden der Lupinen anstrebt, konnten wir aus Lupinenfuttermitteln das angewandte Untersuchungsverfahren anzugeben. Das in neuester Zeit von Mach⁴⁾ bekanntgegebene Verfahren, welches eine Trennung des mit Wasserdampf flüchtigen von den nicht flüchtigen Alkaloiden der Lupinen anstrebt, konnten wir aus äußeren Gründen nicht in den Kreis unserer Untersuchungen einbeziehen, doch behalten wir uns vor, unsere Erfahrungen mit dieser Methode in einer weiteren Mitteilung zu veröffentlichen. [A. 153.]

Säurebestimmung im Sauerfutter.

Von Dr. W. U. BEHRENS, Landwirtschaftliche Versuchsanstalt,
Leipzig-Möckern.
(Eingeg. 21. Juni 1926.)

Über die Methodik der Bestimmung der freien organischen Säuren im Sauerfutter gehen die Ansichten der auf diesem Gebiet arbeitenden Wissenschaftler weit auseinander. Man ist sich wohl nur darin einig, daß eine Titration des wässrigen Futterextraktes mit Phenolphthalein als Indicator nicht geeignet ist, die für das Sauerfutter charakteristischen Fettsäuren und Oxysäuren zu erfassen. Alle Stoffe, die innerhalb des Gebietes von $p_H = 4$ (der Reaktion guten Sauerfutters) und $p_H = 8$ (dem Beginn des Phenolphthaleinumschlags) ihre Ionisation ändern, wie z. B. viele Aminosäuren und gewisse Kohlehydratsäuren, verbrauchen ebenfalls Lauge, und bei ihrer Gegenwart im Futterextrakt werden die Titrationswerte viel höher, als dem Gehalt des Futters an freien Fettsäuren und Oxysäuren entspricht. Auch der Ersatz des Phenolphthaleins durch einen anderen Indicator bringt prinzipiell keinen Fortschritt, ganz abgesehen von der Unschärfe des Umschlags, die in der Zusammensetzung des zu titrierenden Systems begründet ist. Ich schlage daher vor, von einer direkten Bestimmung der freien Säure durch Titration überhaupt abzusehen und dafür von jeder zu ermittelnden Säureart die Gesamtmenge (= freier + gebundener Anteil) und ferner die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung zu bestimmen. Mittels einfacher Formeln kann dann die in freier Form vorhandene Menge berechnet werden.

Die flüchtigen Fettsäuren (Essig- und Buttersäure) bestimmt man gewöhnlich nach Wiegner und Magasanik¹⁾ durch Wasserdampfdestillation. Die Lösung wird vorher zur Ermittlung der gesamten flüchtigen Säure mit Phosphorsäure versetzt. Eine Destillation ohne Mineralsäurezusatz zur Bestimmung der freien Essig- und Buttersäure liefert unrichtige Werte. Sobald nämlich eine kleine Menge flüchtiger Säure abdestilliert ist, wird die Lösung etwas alkalischer. Nun entspricht jeder Wasserstoffionenkonzentration ein bestimmtes Verhältnis zwischen freier und gebundener Säure (s. unten). Ein Teil der wohl in jedem Sauerfutter vorhandenen freien Milchsäure geht daher bei der Destillation in die gebundene Form über und setzt dabei aus dem essigsäuren Salz eine gewisse Essigsäuremenge in Freiheit. Die neu gebildete Essigsäure geht nun beim weiteren Verlauf der Destillation auch teilweise mit über. Diese Umsetzung

⁴⁾ F. Mach, Über die Bestimmung der Alkaloide in Lupinen. Landw. Versuchsstat. 104, 226 [1925].

¹⁾ Mitt. d. Schweizer Gesundheitsamtes 10, 156 [1919]; Biedermanns Zentralblatt der Agrikulturchemie 51, 140 [1922].

wirkt sich dahin aus, daß die letzte Fraktion zuviel titrierbare Säure enthält und dadurch ein zu niedriger Gehalt an Buttersäure vorgetäuscht wird. Da Essig- und Buttersäure etwa gleich starke Säuren sind, muß das Verhältnis von freier zu gesamter Essigsäure dem Verhältnis von freier zu gesamter Buttersäure ungefähr gleich sein. Die Wasserdampfdestillation liefert Werte, die dieser Beziehung nicht genügen ^{1a)}. Eine noch genauere Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren ermöglicht eine von mir ausgearbeitete Methode ²⁾, die sich auf die Verschiedenheit der Ätherlöslichkeit dieser Säuren gründet und die gleichzeitige Bestimmung der Essig-, Propion-, Butter-, Valerian- und Capronsäure gestattet.

Die im wässrigen Futterextrakt vorhandenen nicht-flüchtigen organischen Säuren wie Milchsäure, Bernsteinsäure u. a. lassen sich isolieren, indem die mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzte Lösung mit reinem Äthyläther in einem sogenannten Perforator ³⁾ extrahiert wird. Die Extraktion erfordert etwa zwei Tage. Der ätherische Extrakt wird dann nach Zusatz eines gleichen Teiles Wasser unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert, hierauf wird deutlich alkalisch gemacht, der Äther abgeköcht, mit Phosphorsäure angesäuert und die flüchtige Säure durch Wasserdampfdestillation bestimmt. Die Differenz aus beiden Werten ergibt die nichtflüchtige organische Säure, die größtenteils aus Milchsäure besteht. Auch nach dem Extraktionsverfahren läßt sich die freie Milchsäure ebensowenig unmittelbar bestimmen wie die freie flüchtige Säure bei der Wasserdampfdestillation.

Für die Charakterisierung eines Sauerfutters ist ferner die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration des wässrigen Auszugs sehr wertvoll. In der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Leipzig-Möckern findet dabei eine Chinhydronelektrode und eine neue Meßbrücke ⁴⁾ Verwendung, die eine direkte Ablesung der p_H -Zahl gestattet. Die ganze Bestimmung dauert nur wenige Minuten. Die vorhandene freie Säure kann dann rechnerisch gefunden werden.

In einer Lösung, die z. B. Natriumacetat und freie Essigsäure enthält, sind folgende Ionen und Moleküle vorhanden: Natriumion, Acetat-ion, undissoziiertes Natriumacetat, undissoziierte Essigsäure, Wasserstoffion. Die Konzentrationen dieser Ionen müssen folgendem Gleichgewicht genügen:

$$[\text{Undissoz. Essigsäure}] \cdot K = [H^+] \cdot [\text{Acetat}^-]$$

K ist die Dissoziationskonstante der Essigsäure. Da die absolute Konzentration des Wasserstoffions in den Silofutterextrakten sehr klein ist — eine Lösung mit $p_H = 4$ ist 0,00001-prozentig bezüglich des Wasserstoffions — so besteht die „freie“ Säure praktisch nur aus undissoziierter Säure, und da ferner das Acetat sehr weitgehend ionisiert ist, kann die „gebundene“ Säure dem Acetation gleichgesetzt werden ⁵⁾. Man gelangt dann zu der Beziehung:

$$[\text{Freie Essigsäure}] \cdot K = [H^+] [\text{Gebundene Essigsäure}];$$

$$[\text{Freie Essigsäure}] : [\text{Gesamt-Essigsäure}] = [H^+] : ([H^+] + K).$$

Das Verhältnis der freien zur gesamten Säure ist also eine eindeutige Funktion der Wasserstoffionenkonzentra-

tion. Für jede Säure gilt eine derartige Gleichung. K beträgt

$$\begin{aligned} \text{für Buttersäure} & 1,48 \cdot 10^{-5} \\ \text{für Essigsäure} & 1,82 \cdot 10^{-5} \\ \text{für Milchsäure} & 13,8 \cdot 10^{-5}. \end{aligned}$$

Es enthält z. B. ein Extrakt 0,015 % Buttersäure, 0,045 % Essigsäure und 0,092 % Milchsäure und es beträgt die p_H -Zahl 4,72; dann ist

$$[H^+] = 10^{-p_H} = 1,91 \cdot 10^{-5}$$

und es ist der Gehalt an

$$\begin{aligned} \text{freier Buttersäure: } & 0,015\% \cdot 1,91 : (1,48 + 1,91) = 0,0085\% \\ \text{freier Essigsäure: } & 0,045\% \cdot 1,91 : (1,82 + 1,91) = 0,03\% \\ \text{freier Milchsäure: } & 0,092\% \cdot 1,91 : (13,8 + 1,91) = 0,011\%. \end{aligned}$$

Zur Erleichterung der Rechnung diene folgende Tabelle:

p_H	Freie Säure													
	Freie + gebundene Säure													
	3,6	3,8	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4	5,6	5,8	6,0	
Buttersäure	0,94	0,91	0,87	0,81	0,73	0,63	0,52	0,40	0,30	0,21	0,15	0,10	0,06	
Essigsäure	0,93	0,90	0,85	0,78	0,69	0,58	0,46	0,35	0,26	0,18	0,12	0,08	0,05	
Milchsäure	0,65	0,53	0,42	0,31	0,22	0,15	0,10	0,07	0,044	0,028	0,018	0,011	0,007	

Mit Hilfe dieser Zahlen ist es andererseits näherungsweise möglich, aus dem durch Wasserdampfdestillation bestimmten Gehalt einer Lösung an freier und gebundener Säure die p_H -Zahl zu berechnen; man verwendet dann am besten nur die Titrationswerte der ersten mit und ohne Zusatz gewonnenen Fraktion oder man berücksichtigt nur den Gehalt an freier und gebundener Essigsäure. Enthält ein Futter nach einer Literaturangabe 0,33 % freie und 0,17 % gebundene Essigsäure, so beträgt das Verhältnis der freien zur gesamten Essigsäure 0,66 und die p_H -Zahl berechnet sich nach der Tabelle zu etwa 4,45.

Eine gewisse Fehlerquelle für die Richtigkeit dieser Berechnungen besteht nur in der oben gemachten Annahme, daß die fettsauren und milchsäuren Salze völlig dissoziiert sind. Immerhin handelt es sich ja um Lösungen, die meist noch verdünnter als $\frac{1}{100}$ normal sind, wenn man wie üblich einen Teil Futter mit 10 Teilen Wasser extrahiert. Übrigens glaube ich, daß man in Zukunft auf die Messung der p_H -Zahl ein immer größeres Gewicht legen wird und daß dadurch die Bestimmung oder Berechnung der freien Essigsäure usw. überflüssig wird. Dieser Aufsatz und die obige Tabelle haben dann vor allem die Aufgabe, den Übergang von den alten zu den neuen Vorstellungen zu erleichtern. [A. 170.]

Richtigstellung.

zu dem Aufsatz von Dr. K. Illig, Berlin-Wilmersdorf, **Elektroosmotische Verfahren in der Technik**, vgl. Z. ang. Ch. 39, S. 1085.

Zu diesem Aufsatz erhalten wir folgende Berichtigung: In der Anlage II im Deutschen Arzneibuch, V. Aufl., findet sich ein Verzeichnis der Reagentien und volumetrischen Lösungen, die zur Prüfung der Arzneimittel erforderlich sind. In diesem Verzeichnis ist auf Seite 586 des D. A. B. V. folgender Text unter dem Stichwort „Kaliumpermanganatlösung“ verzeichnet: „Wenn bestimmte Konzentrationsverhältnisse nicht vorgeschrieben sind, so ist eine Lösung von 1 Teil Kaliumpermanganat in 999 Teilen Wasser zu verwenden.“

Im allgemeinen sind im Text des D. A. B. V. keine Angaben über Konzentrationsverhältnisse der zur Verwendung kommenden Reagentien genannt, da diese aus dem Verzeichnis der oben genannten Anlage II ersichtlich sind.

Dr. F. Heynen, Potsdam.

^{1a)} Bei Gegenwart von Ammoniak wird ein zu hoher Gehalt an Buttersäure gefunden.

²⁾ Vgl. Z. analyt. Ch. 1926 (im Erscheinen).

³⁾ Apparate siehe u. a. Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genußmittel 17, 315 [1909].

⁴⁾ Beschreibung erscheint demnächst.

⁵⁾ Abgesehen von Fettsäureestern.