

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 <sup>1a)</sup>. Eine noch genauere Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren ermöglicht eine von mir ausgearbeitete Methode <sup>2)</sup>, 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 <sup>3)</sup> 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 <sup>4)</sup> 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 <sup>5)</sup>. 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 milchsauren 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.

<sup>1a)</sup> Bei Gegenwart von Ammoniak wird ein zu hoher Gehalt an Buttersäure gefunden.

<sup>2)</sup> Vgl. Z. analyt. Ch. 1926 (im Erscheinen).

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

<sup>4)</sup> Beschreibung erscheint demnächst.

<sup>5)</sup> Abgesehen von Fettsäureestern.