

Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung

95. BAND

NOVEMBER 1952

HEFT 5

Papierchromatographische Isolierung und colorimetrische Bestimmung des Bors in Mineralwässern.

Von

K.-E. QUENTIN*.

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des Balneologischen Institutes bei der Universität München.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 14. August 1952.)

Die Mineralwässer weisen im allgemeinen einen geringen Borsäuregehalt auf. Der Durchschnittswert beträgt nach den chemisch-statistischen Untersuchungen von HINTZ und GRÜNHUT¹ 2–10 mg/kg. In rein alkalischen Quellen, Natriumchloridwässern und insbesondere in Mutterlaugen kann der Borsäuregehalt allerdings bis über 2 g/kg ansteigen². Im Wasser wurde die Borsäure erstmals im Jahre 1784 von MARET³ aufgefunden. Später stellte FRESENIUS⁴ ihr Vorkommen auch im Mineralwasser des Wiesbadener Kochbrunnens fest und in der Folgezeit wurde sie dann als fast regelmäßig vorhandener Bestandteil der Mineralquellen gefunden und bestimmt.

Da die Borsäure weitaus schwächer als die Kohlensäure ist, kann sie neben dieser nur in freier undissoziierter Form zugegen sein. Lediglich in alkalischen Wässern besteht die Möglichkeit ihres Vorkommens als meta-Borat-Ion (BO_2^-). GRÜNHUT⁵ hat auf Grund des Verhältnisses der Dissoziationskonstanten von Kohlensäure und Borsäure die Auffassung bestätigen können, daß die Borsäure in Wässern hauptsächlich als meta-Borsäure (HBO_2) vorhanden ist. In dieser Form wird sie auch in der Analysenaufstellung einer sog. „Großen Heilwasseranalyse“ neben der meta-Kieselsäure (H_2SiO_3) unter den undissoziierten Stoffen aufgeführt.

Nachweis und Bestimmung der Borsäure.

Die gebräuchlichsten qualitativen Nachweise der Borsäure sind:

1. Die Grünfärbung der Alkoholflamme durch Borsäuremethylester⁶,
2. Die Rotbraunfärbung salzsaurer borsäurehaltiger Lösungen beim Eindampfen mit Curcumatinktur⁷.

* Für die unermüdliche Mitarbeit möchte ich auch an dieser Stelle Fräulein HANNELORE MERTEN danken.

¹ HINTZ, E., u. L. GRÜNHUT: Handbuch der Balneologie, Medizinischen Klimatologie und Balneographie. Hrsg. von E. DIETRICH u. S. KAMINER, Bd. I, S. 286. Leipzig: G. Thieme 1916.

² HINTZ, E.: Balneolog. Ztg. 18, 11 (1907).

³ MARET, E.: Nouvelles Mém. de l'Académie de Dijon 1784 in L. v. Crells Chem. Ann. I, 1790.

⁴ FRESENIUS, R.: Jahrbuch d. nassauischen Ver. f. Naturkunde 8, II, 94 (1852).

⁵ GRÜNHUT, L.: Z. physikal. Chem. 48, 569 (1904).

⁶ VAUBEL, W., u. E. BARTLET: Chemiker-Ztg. I, 629 (1905). — SCHLUMBERGER, H. E.: Bull. Soc. Chim. France 5, 194 (1866).

⁷ MERZ, V., u. W. WEITH: Ber. dtsch. chem. Ges. 6, 1518 (1873).

Der erstere Nachweis führt ohne vorhergehende Isolierung der Borsäure aus dem Wasser — beispielsweise durch Destillation mit Methylalkohol und Schwefelsäure — nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Auch die Reaktion mit Curcumatinktur ist ohne vorherige Aufarbeitung des Wassers nicht möglich, da verschiedene Stoffe wie Eisen(III)-Verbindungen, Nitrit, Nitrat, Jodid, Fluorid, Phosphorsäure und Kieselsäure Störungen verursachen¹.

Zur quantitativen Bestimmung der Borsäure soll, ohne auf die Entwicklung der Bestimmungsmethoden näher einzugehen, zusammenfassend nur soviel gesagt werden, daß insbesondere die Ermittlung in Gegenwart der zahlreichen anderen Bestandteile eines Mineralwassers stets mit einer längeren Aufarbeitung sowie erheblichem apparativen Aufwand verbunden ist. Die früher übliche Methode der gravimetrischen Bestimmung im Wasser nach GRÜNHUT² hat in neuerer Zeit vor allem dem Destillationsverfahren mit Methylalkohol und Schwefelsäure, anschließender Bindung an Mannit und titrimetrischer Bestimmung Platz gemacht³. GÜBEL-LITSCHER⁴ benutzte die konduktometrische Titration der Mannit-Borsäure für die Bestimmung kleiner Mengen. — Vielfach wird der Borsäuregehalt der Mineralwässer auch spektralanalytisch festgestellt. Neben der hierfür erforderlichen Einrichtung verlangt diese Bestimmung besondere Sorgfalt bei der Auswahl der Elektroden. Voraussetzung ist, daß keine Kohlelektroden — auch nicht aus ACHESON-Graphit — Verwendung finden, da diese stets einen geringen Borgehalt aufweisen⁵.

Experimenteller Teil.

1. Versuche zum qualitativen Nachweis der Borsäure.

Bei der Ausarbeitung neuerer Verfahren der Mineralwasseranalyse im hiesigen Institut wurde versucht, die Papierchromatographie zur Bestimmung der in geringen Mengen vorliegenden und daher oftmals nur unter großen Schwierigkeiten nachzuweisenden Bestandteile, zu denen auch die Borsäure gerechnet werden kann, heranzuziehen. Im Hinblick auf die ständig wachsende Zahl von Veröffentlichungen über die papierchromatographische Trennung anorganischer Ionen kann auf die Beschreibung des Verfahrens, das sich nicht von den in der organischen Chemie angewandten Methoden unterscheidet, weitgehend verzichtet werden.

Eine Trennungsmethode für Silicium, Molybdän und Bor, insbesondere in Stählen, auf papierchromatographischem Wege geben LACOURT und Mitarbeiter⁶ an. Sie benutzten die absteigende Papierchromatographie mit der Papiersorte WHATMAN Nr. 4 und entwickelten die Chromatogramme nur eine Stunde. Als Lösungsmittel verwendeten sie ein Gemisch aus Aceton, Salzsäure und 2-Butanol (vgl. S. 309, Anm. 1). Im Gegensatz zu dieser Arbeitsweise wurde versucht, die bequemere Methodik der aufsteigenden Chromatographie zu verwenden. Besonderes Augenmerk mußte dabei den störenden Ionen und Begleitstoffen geschenkt werden, um nach Möglichkeit das Verfahren ohne zeitraubende Aufarbeitung in der Mineralwasseranalyse verwenden zu können.

Eindimensionale papierchromatographische Trennungen werden hauptsächlich mit einem organischen Lösungsmittel in Mischung mit anderen organischen Flüssigkeiten oder Lösungen anorganischer Stoffe sowie mit Wasser durchgeführt. Außerdem ging man dazu über, neben einem solchen Lösungsmittelgemisch im Entwick-

¹ JANTSCH, G.: Bor. Handbuch der analytischen Chemie. Hrsg. v. R. FRESENIUS u. G. JANDER, Tl. 2, Bd. III, S. 11. Berlin: J. Springer 1944.

² GRÜNHUT, L.: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. Hrsg. v. J. KÖNIG, Bd. III/3, S. 679. Berlin: J. Springer 1918.

³ SCHULEK, E., u. G. VASTAGH: Z. analyt. Chem. 84, 167 (1931); 87, 165 (1932). — SUMULEANU, C., u. M. BOTEZATU: Mikrochem. 21, 75 (1936).

⁴ GÜBEL-LITSCHER, O.: Chemische Untersuchung von Mineralwässern, S. 153. Innsbruck: K. Wagner 1948.

⁵ WIBERG, E.: Bor. Handbuch der analytischen Chemie. Hrsg. v. R. FRESENIUS u. G. JANDER, Tl. III, Bd. III, S. 80. Berlin: J. Springer 1942.

⁶ LACOURT, A., GH. SOMMERREYNS u. M. CLARET: Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) 38, 444 (1951).

lungstrog einige Zeit vor dem Versuch noch ein Gefäß mit einer anderen Flüssigkeit aufzustellen, um damit eine für die angestrebte Trennung der wandernden Stoffe günstige Atmosphäre zu schaffen¹. Diese Anordnung wurde auch bei der papierchromatographischen Borsäurebestimmung berücksichtigt.

Die orientierenden Versuche wurden zunächst mit der Papiersorte Schleicher u. Schüll 2043 b ausgeführt. Als Testlösungen dienten:

1. Borsäurelösung, hergestellt aus 0,5716 g/l H_3BO_3 krist. pro anal. Merck, entsprechend 0,1 γ Bor in 0,01 ml,
2. Boraxlösung, hergestellt aus 0,4560 g/l $Na_2B_4O_7$, Borax fusus pro anal. Merck, entsprechend 0,1 γ Bor in 0,01 ml.

Die Lösungen gelangten salzsauer zur Anwendung. Die mit einer entsprechenden Mikropipette auf die Startlinie aufgetragenen Tropfen enthielten im Durchschnitt 5 γ Bor. Die Chromatogramme wurden in üblicher Weise nach der Streifenmethode² in geschlossenen Glaströgen 1 Std. nach dem Einstellen der Flüssigkeiten bei Zimmertemperatur aufsteigend entwickelt. Sämtliche benutzten Papiere erwiesen sich bei einer Überprüfung als borfrei.

Zur Sichtbarmachung der Borsäure nach der Entwicklung des Chromatogramms mußte ein geeignetes Besprühungsmedium verwendet werden. Borsäure gibt u. a. mit folgenden Reagentien eine Farbänderung: Curcumatinktur³, Alizarinrot S (1,2-Dioxyanthrachinonsulfosäure), Purpurin (1,2,4-Trioxanthrachinon)⁴, Chinalizarin (1,2,5,8-Tetraoxanthrachinon)⁵, Chromotrop 2B (p-Nitrobenzochromotropsäure)⁶, 1,1'-Dianthrind (Dianthrachinoylamin)⁷ und Carmin bzw. Carminsäure (Cochenillefarbstoff, Oxyanthrachinonderivat)⁸. Alle diese Reagentien außer Curcumatinktur werden in konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Da durch Besprühen mit einer derartigen Lösung das Papier zerstört werden würde, kam als Sprühreagens nur die Curcumatinktur in Frage. Über deren Verwendung für den Borsäurenachweis liegt eine umfangreiche Literatur vor⁹. Die verwendete Lösung wurde in Anlehnung an das von FEIGL¹⁰ angegebene Verfahren hergestellt.

Bei der Prüfung der Empfindlichkeit der Reaktion auf dem Papier 2043 b wurde in Übereinstimmung mit FEIGL eine Grenzemfindlichkeit der Tüpfelreaktion von 0,02 γ Bor ermittelt. Sprühversuche nach vierstündiger Entwicklung eines Borsäurechromatogramms ergaben bei scharfen Trennflecken jedoch eine Empfindlichkeitsgrenze von 0,1 γ Bor. Diese Verringerung der Empfindlichkeit stimmt weitgehend mit den Angaben von POLLARD und McOMIE¹¹ überein, die als Faustregel

¹ LACOURT, A., GH. SOMMEREYS, O. JACQUET u. G. WANTIER: Mém. prés. Soc. Chim. 18, 873 (1951). — LACOURT, A., GH. SOMMEREYS u. J. SOETE: Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) 38, 348 (1951). — BURSTALL, F. H., G. R. DAVIES, R. P. LINSTEAD u. R. A. WELLS: J. Chem. Soc. [London]. 1950 H. 2, S. 516. — LEDERER, M.: Science [Lancaster, Pa.] 110, 115 (1949).

² CRAMER, F.: Papierchromatographie S. 25, Weinheim: Verlag Chemie 1952.

³ LACOURT, A., GH. SOMMEREYS u. M. CLARET: Zit. S. 306, Anm. 6.

⁴ FEIGL, F., u. P. KRUMHOLZ: Mikrochem. Pregl Festschrift S. 77 (1929). — SZEBELLEDY, L., u. ST. TANAY: Z. analyt. Chem. 107, 26 (1936).

⁵ SMITH, G. S.: Analyst 60, 735 (1935); vgl. auch Anm. 4.

⁶ KOMAROVSKI, A. S., u. N. S. POLUEKTOV: Mikrochem. 14, 317 (1934). — STETTBACHER, A.: Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. 34, 90 (1943).

⁷ ELLIS, G. H., E. G. COOK u. O. BAUDISCH: Analyt. Chemistry 21, 1345 (1949).

⁸ ZORKIN, F. P.: J. angew. Chem. USSR 9, 1505 (1936). — HATCHER, J. T., u. L. V. WILCOX: Analyt. Chemistry 22, 567 (1950).

⁹ WELCHER, J.: Organic Analytical Reagents. 2. Ausg., Bd. IV, S. 397. New York: D. van Nostrand Company Inc. 1948.

¹⁰ FEIGL, F.: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 2. Aufl., S. 330. Leipzig: Akadem. Verlagsges. 1935.

¹¹ POLLARD, F. H., u. J. F. W. McOMIE: Endeavour 10, 40 (1951).

für eine noch eben sichtbare Färbung mit einem geeigneten Reagens nach Herstellung des Chromatogramms den vierfachen Wert der Tüpfelempfindlichkeit fanden. Versuche zur Erhöhung der Empfindlichkeit durch zusätzliches Besprühen mit Glycerin-Alkohol (1:2), Mannit, Wein- und Oxalsäure (5%ige Lösungen)¹ führten zu keinen besseren Ergebnissen. Dagegen konnte nach der Reaktion mit Curcuma durch anschließendes Besprühen mit 5%iger Salicylsäurelösung² in Chloroform eine Aufhellung des gelbbraunen Papierstreifens und ein stärkeres Hervortreten des hellroten Borfleckens beobachtet werden.

Die nachfolgende Tab. I vermittelt einen Überblick über die zur Anwendung gelangten Flüssigkeiten, über Laufzeit, Steighöhe der Entwicklungslösungen und der Borsäure sowie die R_f -Werte.

Tabelle I. Das Verhalten der Borsäure bei der Papierchromatographie mit verschiedenen Entwicklungsflüssigkeiten. (Papier: Schleicher u. Schüll 2043b.)

Entwicklungsflüssigkeit ³ Vol.-%	Zur Herstellung der Atmosphäre ³ benutztes Gemisch Vol.-%	Entwicklungszeit Std.	Steighöhe des Lösungsmittels cm	Steighöhe der Borsäure cm	R_f -Wert
95 Aceton 5 Salzsäure	—	7	18,5	13	0,70
95 Aceton 5 Salzsäure	95 Isobutylalkohol 5 Salzsäure	4	13,5	10,5	0,78
95 Aceton 5 Salzsäure	95 n-Butylalkohol 5 Salzsäure	4	13,5	10,5	0,78
95 Aceton 5 Salzsäure	95 n-Propylalkohol 5 Salzsäure	4	13	9	0,69
95 Aceton 5 Salzsäure	95 Amylalkohol 5 Salzsäure	4	15	10,5	0,70
95 Aceton 5 Salzsäure	95 n-Butylalkohol 5 Eisessig	3	14	12,5	0,89
95 Aceton 5 Eisessig	95 n-Butylalkohol 5 Eisessig	3	22,5	12,5	0,56
95 Aceton 5 Eisessig	95 n-Butylalkohol 5 Salzsäure	3	18,5	10,5	0,57
95 Phenol 5 Salzsäure	—	16	22	2	0,09
95 n-Butylalkohol 5 Salzsäure	—	4	12,5	7,5	0,55
95 n-Butylalkohol 5 Salzsäure 10%ig	—	4	12,5	7,5	0,55
70 n-Butylalkohol 30 Salzsäure 10%ig	—	4	12	8	0,67
95 n-Butylalkohol 5 Salzsäure	95 Aceton 5 Salzsäure	5	20	13,5	0,68
95 Äthylalkohol 5 Salzsäure	95 n-Butylalkohol 5 Salzsäure	4	12,5	8	0,64
80 Äthylalkohol 20 2n-Essigsäure	—	5	13	10,5	0,81
95 Methylalkohol 5 Salzsäure	95 n-Butylalkohol 5 Eisessig	4	15,5	11,5	0,74

¹ TANANAJEW, N. A., u. O. A. KULSKA: Ukrain. Chem. J. USSR 9, 1 (1934).

² MICHEL, F.: Mikrochem. 18, 48 (1935).

³ Alle verwendeten Reagentien waren entweder Lösungen pro anal. Merck oder Riedel de Haen oder wurden durch Destillation gereinigt. Unter „Salzsäure“ ist die konzentrierte Säure ($d = 1,19$) zu verstehen.

Aus den Versuchen ist zu ersehen, daß die Borsäure unter den jeweils herrschenden Bedingungen stets wandert. Deren Auswahl mußte also so getroffen werden, daß eine brauchbare Steighöhe mit zweckmäßigem R_f -Wert sowie eine gute Abgrenzung des Borsäurefleckens und hierdurch eine möglichst große Empfindlichkeit erzielt wird. Drei der angegebenen Verfahren erschienen besonders geeignet und wurden daraufhin nochmals überprüft und miteinander verglichen:

1. 95 ml Aceton + 5 ml Salzsäure mit einer Atmosphäre von 95 ml n-Butylalkohol + 5 ml Salzsäure¹.

2. 95 ml Aceton + 5 ml Eisessig mit einer Atmosphäre von 95 ml n-Butylalkohol + 5 ml Eisessig.

3. 95 ml Aceton + 5 ml Salzsäure mit einer Atmosphäre von 95 ml n-Propylalkohol + 5 ml Salzsäure.

Zu 1: Die Mischung erbrachte eine gute Steighöhe und einen deutlich abgegrenzten Fleck, der R_f -Wert mit 0,78—0,85 lag aber schon in Nachbarschaft zur Lösungsmittelfront.

Zu 2: Obwohl hier die größte Steighöhe mit einem günstigen R_f -Wert bei 0,55—0,60 erzielt wurde und eine schnelle Wanderung erfolgte, waren die Flecken verwaschen und über eine breitere Fläche verteilt.

Zu 3: Diese Mischung erschien am günstigsten, da eine Laufzeit von 3 Std. bereits eine Steighöhe von 15 cm erbrachte und der R_f -Wert bei 0,65—0,70 lag. Außerdem war der Borsäurefleck gut abgegrenzt.

Zur Auswahl des Papiers wurden weitere Versuche mit den Sorten Schleicher u. Schüll 589 g, 2040 b, 1102 und mit WHATMAN 1 durchgeführt. Diese Papiere erbrachten jedoch keine Verbesserung gegenüber 2043 b.

Dagegen führten Versuche mit dem zwar langsam laufenden, aber sehr scharf trennenden Papier Schleicher u. Schüll 2045 b zu guten Ergebnissen. Innerhalb einer Entwicklungszeit von 4 Std. konnte eine Steighöhe von 12—13 cm erzielt werden. Nach einer Ausdehnung dieser Zeit auf 8 Std. wurde eine Steighöhe von 15—16 cm erreicht. Nach Besprühen mit Curcumatinktur ergab die Borsäure eine scharfe Zone oder einen Fleck mit einer Steighöhe von 6,5—7,5 cm, gemessen vom Start, entsprechend einem R_f -Wert von 0,55—0,65. Bei Versuchen, den R_f -Wert möglichst gleichzuhalten, wurde vor allem der Einfluß der Temperatur als Grund für die Schwankungen festgestellt. Im Hinblick auf die noch erträgliche Schwankungsbreite und die Möglichkeit, stets ein Leitchromatogramm mitlaufen zu lassen, wurde von weiteren Versuchen in dieser Richtung Abstand genommen.

Zur Ergänzung wurde auch die absteigende Papierchromatographie in der Anordnung von BURSTALL und Mitarbeitern² versucht. Obwohl die Lösungsmittelfront einen um 1—2 cm weiteren Weg in der gleichen Zeit zurücklegte, änderten sich die R_f -Werte kaum. Es konnte aber häufig beobachtet werden, daß die Borsäureflecke nach dem Besprühen verwaschen waren. Außerdem erfordert die Methodik eine umständlichere Versuchsanordnung. Aus diesen Gründen wurde die aufsteigende Papierchromatographie für den Borsäurenachweis beibehalten.

In weiteren Versuchen sollte das Verhalten einer Reihe von Stoffen untersucht werden, die die Reaktion mit Curcumatinktur stören können (vgl. S. 306, Anm. 1). Die papierchromatographische Entwicklung erfolgte in dem Aceton-Salzsäuregemisch mit der Propylalkohol-Salzsäure-Atmosphäre. Es wurden einzeln und in Mischung folgende Stoffe zusammen mit der borsäurehaltigen Lösung entwickelt: Eisen, Nitrit, Nitrat, Jodid, Fluorid, Phosphorsäure und Kieselsäure. In den Mischungen betrug die Borsäuremenge 5 γ , der Zusatz an störenden Stoffen 10—30 γ .

¹ LACOURT, A., GH. SOMMEREYNS u. M. CLARET: (Zit. S. 306, Anm. 1 verwendeten ein Gemisch von 95 ml Aceton + 5 ml Salzsäure mit einer Atmosphäre von 2-Butanol (sek. norm. Butylalkohol) + 5 ml Salzsäure für ihre Trennungsversuche mittels absteigender Papierchromatographie.

² BURSTALL, F. H., G. R. DAVIES, R. P. LINSTAD u. R. A. WELLS: Zit. S. 307, Anm. 1.

Eisen wurde durch Besprühen mit Kaliumrhodanid, Jodid mit Wasserstoffperoxyd, Eisen(III)nitratlösung und Stärkelösung¹, Fluorid mit Alizarin-Zirkonitratlösung², Phosphat mit Ammoniummolybdat³, Silicat mit Ammoniummolybdat und Benzidinacetat⁴, Nitrit und Nitrat mit Diphenylaminschwefelsäure nachgewiesen⁵. Die letztere Reaktion wurde durch Tüpfeln des auf eine Glasplatte gelegten Papierstreifens mit dem Reagens durchgeführt. Wenn auch die Zerstörung des Papiers durch die Schwefelsäure in kurzer Zeit vor sich ging, so war doch mittels dieser empfindlichen Reaktion die Lage von Nitrit und Nitrat sofort zu erkennen. Bei diesen Versuchen ergab sich, daß alle obengenannten Stoffe mit Ausnahme des Silicates nach Entwicklung des Chromatogramms sich dicht an der Lösungsmittelfront befanden. Der R_f -Wert betrug für sie einheitlich 0,90—0,95. Silicat dagegen blieb am Start zurück oder wanderte nur ganz wenig bis zu einem R_f -Wert von 0,10. Diese Versuche zeigten, daß die Reaktion der Borsäure mit Curcuma durch obige Stoffe bei der papierchromatographischen Trennung nicht beeinflußt wird.

2. Halbquantitative Bestimmung des Bors.

Aus den bisherigen Versuchen mit Borsäurelösungen ergab sich die Möglichkeit, die Menge des Bors nach Besprühen mit Curcumalösung aus der Fleckengröße und der Farbintensität zu schätzen. Zu diesem Zweck wurden Vergleichschromatogramme mit 0,1 γ , 1 γ , 5 γ und 10 γ Bor entwickelt. Ein längeres Aufheben bereits besprühter Chromatogramme zu Vergleichszwecken empfiehlt sich nicht, da die Flecken bereits nach 24 Std. allmählich zu verblassen beginnen. Bei gleichzeitiger Entwicklung neben der Borsäurelösung von unbekanntem Gehalt ließ sich durch Vergleich feststellen, ob die Menge an Bor unter 0,1 γ bzw. zwischen 0,1 γ und 1 γ , 1 γ und 5 γ oder zwischen 5 γ und 10 γ lag. Mengen über 10 γ waren für diese Schätzungen zu hoch. Die Färbung war dann zwar sehr intensiv, verlief aber leicht auf dem Papier.

Außerdem wurde versucht, mit Hilfe des Elphor-Auswertungsgerätes und eines Planimeters⁶ die Bormengen an Hand der Fleckengröße und Farbtiefe nach Besprühen mit Curcumalösung und Salzsäure zu ermitteln. Dabei zeigte sich, daß infolge der oftmals unterschiedlichen Gelbbraunfärbung der Streifen und der dadurch bedingten Schwierigkeiten bei der Nullstellung sowie durch die für eine lichtelektrische Colorimetrierung ungünstigen Farbunterschiede zwischen dem gelbbraunen Farbton des Papiers und dem rotbraunen des Fleckens keine befriedigende Bestimmung der Bormengen möglich war.

3. Quantitative Bestimmung des Bors unter Verwendung des lichtelektrischen Colorimeters.

1. *Auswahl des Verfahrens und Aufstellung der Eichkurve.* Für die quantitative Bestimmung sehr kleiner Bormengen wurden die colorimetrischen Verfahren mit Curcumalösung⁷, Chinalizarin⁸ und Carminsäure⁹ einer Überprüfung unterzogen. Die Färbung mit Curcumalösung war zu schwach und auch nicht beständig.

¹ LEDERER, M.: Zit. S. 307, Anm. 1.

² KORENMAN, I. M.: Z. anorgan. Chem. **216**, 33 (1933). — DE BOER, J. H.: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 1071 (1925).

³ ZIMMERMANN, M.: Angew. Chem. **62**, 291 (1950).

⁴ FEIGL, F., u. P. KRUMHOLZ: Zit. S. 307, Anm. 4.

⁵ TILLMANS, J., u. W. SUTHOFF: Z. analyt. Chem. **50**, 473 (1911).

⁶ GRASSMANN, W., u. K. HANNIG: Naturwiss. **37**, 496 (1950). — GRASSMANN, W., K. HANNIG u. M. KNEDEL: Dtsch. med. Wschr. **11**, 333 (1950).

⁷ SCHÄFER, H.: Z. analyt. Chem. **110**, 11 (1937).

⁸ SMITH, G. S.: Zit. S. 307, Anm. 5.

⁹ HATCHER, J. T., u. L. V. WILCOX: Zit. S. 307, Anm. 8.

Mit Chinalizarin färbten sich Borlösungen mit 1—40 γ Bor von rötlich-violett nach blau. Die Farbänderungen waren mit dem Auge deutlich erkennbar und in eine Reihe proportional den ansteigenden Bormengen einzuordnen. Da es sich aber nicht um eine Farbvertiefung bzw. Farbaufhellung, sondern um eine Farbänderung handelte, war die Methode zur lichtelektrischen Colorimetrie wenig geeignet. Dagegen ergaben Carmin und Carminsäure bei Zusatz von Bor eine Farbvertiefung von rot nach dunkelrot. Die nachstehend beschriebenen Versuche wurden mit Carminsäure (Merck) durchgeführt. Bei der Aufstellung der Eichkurve im LANGE-Colorimeter nach der Ausschlagmethode waren die Extinktionen sehr klein. Nach

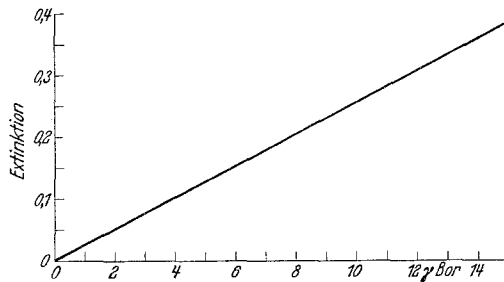


Abb. 1. Eichkurve für die Borbestimmung mit Carminsäure.

Vorschalten eines Multiflex-Galvanometers (Meßbereich 1:10) und Verwendung des Grünfilters sowie maßhaltiger KPG-Gläser mit 10 ml Inhalt konnte für den Bereich von 0—15 γ Bor eine Eichkurve (Abb. 1) aufgestellt werden. Die Nullstellung erfolgte mit Carminsäure, der statt der Borsäurelösung 2 ml Wasser zugesetzt wurden.

Bei Einstellung der Nullpunktstage befand sich im linken Glas Wasser, im rechten die Wasser-Carminsäurelösung (Blindwert). Für die Messung wurde dann jeweils die Wasser-Carminsäurelösung gegen die Bor-Carminsäurelösung ausgetauscht.

Tabelle 2. Ergebnisse colorimetrischer Borbestimmungen nach papierchromatographischer Entwicklung.

Borsäurehaltige Lösungen		Künstliches Mineralwasser mit Borsäurezusatz		Natürliches Mineralwasser mit Borsäurezusatz	
Bormengen					
gegeben γ	gefunden γ	gegeben γ	gefunden γ	gegeben γ	gefunden γ
6	5,8	5	5,2	7	6,8
6	6,3	5	5,3	7	6,9
5	4,7	4	3,9	6	5,7
4	4,3	4	4,3	5	5,2

2. Auswaschen des Bors aus dem Chromatogramm und colorimetrische Bestimmung. Für die nachfolgenden Untersuchungen kamen zur Anwendung:

1. Borsäurehaltige Lösungen,
2. Künstlich hergestellte Mineralwässer mit 8—10 g/kg festen gelösten Stoffen,
3. Natürliche Mineralwässer mit definiertem Borgehalt und Zusatz von Borsäure.

Die Chromatogramme wurden in der angegebenen Weise entwickelt. Nach Bestimmung der Lage des Bors durch Besprühen mit CurcumaLösung auf Vergleichs-chromatogrammen wurde der entsprechende Teil des Papierstreifens ausgeschnitten.

Das Auswaschen des Bors aus dem Papier gelang sehr gut mit der Methode der absteigenden Papierchromatographie¹. Nach verschiedenen Vorversuchen ergab sich, daß zum Auswaschen Wasser am besten geeignet ist. In den meisten Fällen genügte eine Auswaschzeit von 4 Std. Zur Überprüfung auf Borfreiheit wurde das Papierstreifen anschließend nochmals mit Curcumalösung und Salzsäure besprüht. Mit der wäßrigen Lösung erfolgte dann die colorimetrische Bestimmung.

Die Tabellenwerte zeigen, daß sich in allen Lösungen das Bor mit befriedigender Genauigkeit wiederfinden ließ. Sowohl die störenden Ionen als auch die starke Mineralisation der Wässer hatten keinen Einfluß auf die Borsäurebestimmung.

In Übereinstimmung mit der ermittelten Empfindlichkeit der Curcumareaktion konnte die qualitative Prüfung auf Bor bei einem Gehalt der Wässer von mindestens 1 mg/kg Bor ohne Eindampfen unmittelbar mit dem Wasser selbst vorgenommen werden. In diesen Fällen wurde mit der Mikropipette in wiederholtem Auftropfen insgesamt 0,1 ml Wasser (entsprechend 0,1 γ Bor) auf die Startlinie des Papiers gebracht.

4. Arbeitsvorschrift.

Reagentien: Curcumalösung: 10 g gepulverte Curcumawurzel werden mit 100 ml 70%igem Alkohol 2 Std. auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung extrahiert. Nach Filtration wird mit 70%igem Alkohol auf 100 ml aufgefüllt.

Carminsäurelösung: 50 mg Carminsäure pro anal. Merck werden in 100 ml konz. Schwefelsäure pro anal. gelöst und vor Gebrauch 24 Std. stehen gelassen.

Konz. Schwefelsäure pro anal.,

Konz. Salzsäure pro anal. (d 1,19),

Verd. Salzsäure pro anal. (d 1,06),

Aceton pro anal. (bzw. durch Destillation gereinigt),

n-Propylalkohol pro anal., (bzw. durch Destillation gereinigt).

1. *Qualitative Vorversuche*: In einen gut verschließbaren Glastrog wird als Entwicklungsflüssigkeit eine Lösung von 95 Vol.-% Aceton und 5 Vol.-% konz. Salzsäure gebracht. Ein besonderes Gefäß in dem Trog enthält ein Gemisch aus 95 Vol.-% n-Propylalkohol und 5 Vol.-% konz. Salzsäure zur Bildung der Atmosphäre. Auf Streifen des Papiers Schleicher und Schüll 2045 b werden mit einer Mikropipette unter wiederholtem Eintrocknen insgesamt 0,1 ml des zu untersuchenden Wassers aufgetragen und die so vorbereiteten Chromatogramme 4 Std. aufsteigend entwickelt. Nach Herausnahme aus dem Trog ist die Lösungsfront zu markieren und der Streifen an der Luft zu trocknen. Mit 2 verschiedenen Sprühhörchen erfolgt zunächst eine Besprühung mit der Curcumalösung und anschließend mit verdünnter Salzsäure. Die Streifen werden dann vor einem auf 100° C eingestellten geöffneten Trockenschrank aufgehängt. Nach einigen Minuten erscheint bei Anwesenheit von Bor ein rotbrauner Fleck mit einem R_f -Wert von etwa 0,60.

2. *Halbquantitative Bestimmung*: Mit der zu untersuchenden Lösung, die — wenn notwendig — nach den qualitativen Vorversuchen verdünnt oder auf ein bestimmtes Volumen eingedampft worden ist, läßt man auf gesonderten Streifen Borlösungen mit einem Gehalt von 0,1 γ , 1 γ , 5 γ und 10 γ Bor mitentwickeln. Nach der Sichtbarmachung des Bors mit Curcumalösung läßt sich durch Vergleich der Fleckengröße und Farbintensität der Borgehalt der unbekanntem Lösung abschätzen.

3. *Quantitative Bestimmung*: Nach den obigen Vorversuchen werden auf 5 verschiedenen Papierstreifen Tropfen aufgetragen, die etwa 5 γ Bor enthalten. Die Entwicklung erfolgt wie oben. 2 Streifen werden mit Curcumalösung und Salzsäure besprüht, um die Lage der Flecken festzustellen. Entsprechend der ermittelten Lage schneidet man den borhaltigen Teil der 3 Streifen so aus, daß sich die Borflecke im oberen Drittel des ausgeschnittenen Papierstückes befinden. Nach unten zum Startpunkt kann Papierlänge zugegeben werden, da die störenden Ionen in der Hauptsache an der Lösungsfront liegen. Die 3 Streifen werden pfeilartig zugeschnitten und nach der Methode der absteigenden Chromatographie mit doppelt dest. Wasser in kleine Schälchen 4 Stunden ausgewaschen. Anschließend ist jedes Streifenchen nochmals mit Curcumalösung auf Borfreiheit zu prüfen. Die drei erhaltenen Lösungen werden sodann zur Colorimetrie vorbereitet: Die auf 2 ml aufgefüllten Flüssigkeiten bringt man in kleine Bechergläser aus borfreiem Glas, setzt 2 Tropfen konz. Salzsäure und 10 ml konz. Schwefelsäure zu, läßt abkühlen und versetzt

¹ DENT, L. E., W. STEPKA u. F. L. STEWARD: Nature [London] **160**, 682 (1947). — MARTIN, A. J. P.: Symposium de Chromatographie. Brüssel 1949. — LACOURT, A., GH. SOMMEREYNS u. E. DE GEYNDT: Mikrochem. u. Mikrochim. Acta **36/37**, 312 (1951). — CRAMER, F.: Zit. S. 307, Anm. 2; daselbst S. 30.

schließlich mit je 10 ml der Carminsäurelösung. In gleicher Weise wird ein Blindversuch mit 2 ml doppelt dest. Wasser vorbereitet. Nach Vermischen bleiben die Lösungen 45 min stehen und werden dann im lichtelektrischen Colorimeter gemessen. Die aus den Extinktionen ermittelten Bormengen sind einer Eichkurve zu entnehmen.

Zusammenfassung.

Die Bestimmung der Borsäure in Mineralwässern ist mittels aufsteigender Papierchromatographie qualitativ, halbquantitativ und quantitativ ohne Vorbehandlung des Wassers möglich. Bei dem angegebenen Verfahren wird bei der Borbestimmung keine Beeinflussung durch störende Ionen und starke Mineralisation der Wässer beobachtet. Die quantitative Bestimmung nach dem Auswaschen der Chromatogramme erfolgt im lichtelektrischen LANGE-Colorimeter mit Carminsäure.

Quantitative Bestimmung des Arsens in mit aliphatischen oder aromatischen Arsinen begiftetem Fett.

Von

FRIEDRICH WATZINGER (Buenos Aires).

(Eingegangen am 18. Juni 1952.)

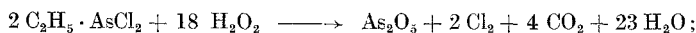
Zur quantitativen Bestimmung des Arsens in Fetten ist der Aufschluß bzw. die Zerstörung der Fettsubstanz nötig.

Die zur Mineralisierung von organischer Substanz übliche KJELDAHL-Methode ist aber zu einer Schnellbestimmung des Arsens nicht anwendbar, weil das Fett nur sehr langsam angegriffen wird, so daß sich dieses Verfahren viel zu zeitraubend gestaltet. Außerdem entstehen durch das heftige Spritzen des Reaktionsgemisches beim Erhitzen sehr leicht beträchtliche Substanzverluste.

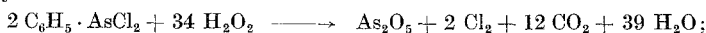
Wie zahlreiche, während des letzten Krieges vom Verfasser an der Städtischen Chemischen Untersuchungsanstalt Augsburg ausgeführte Versuche an mit arsenhaltigen Kampfstoffen begiftetem Speisefett¹ ergeben haben, können diese Schwierigkeiten ausgeschaltet werden, wenn man nach einer der beiden im folgenden angeführten Arbeitsmethoden vorgeht. Beide Verfahren laufen darauf hinaus, die oxydative Zerstörung nach KJELDAHL weitestgehend auf den arsenhaltigen Körper zu beschränken, d. h. die Hauptmasse der Fettsubstanz bei gleichzeitigem quantitativen Entzug des Arsens zu eliminieren. Als oxydierendes Reagens wird ausschließlich Perhydrol (Merck) verwendet. Die sonst bei der KJELDAHL-Methode übliche Anwendung von Katalysatoren wie Hg, CuO u. dgl. unterbleibt.

Die Zerstörung der Arsinen mittels Perhydrols kann durch folgende Brutto-Reaktionsgleichungen veranschaulicht werden:

Z. B. bei Äthylarsindichlorid;



bei Phenylarsindichlorid:



bei Diphenylarsincyamid:



¹ Verwendet wurden mit jeweils einem der Kampfstoffe „Dick“, „Clark II“ oder „Pffikus“ begiftete Schweinefettproben.