

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Mikro-Elementaranalyse organischer Borverbindungen

Von Dr. HUBERT ROTH

Kaiser Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie

Eingeg. 17. Juni 1937

#### I. Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

Werden Borverbindungen nach *J. v. Liebig* verbrannt, so erhält man zwar richtige Wasserstoffwerte, die Kohlenstoffwerte hingegen liegen tiefer als die Theorie. Als Ursache werden die Bildung von Borcarbiden wie auch Kohlenstoffeinschlüsse in der zurückbleibenden Borsäure angeführt. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die Borverbindungen mit Bleichromat und Kupferoxyd gemischt zu verbrennen. Da auch diese Zusätze eine sichere Kohlenstoffbestimmung nicht gewährleisten, bevorzugt man heute den umständlichen Weg, den Kohlenstoff auf nassem Wege nach *Messinger* und den Wasserstoff nach *Liebig* zu bestimmen.

Die Erfahrung, daß bei der Mikro-Dumas-Methode auch das innige Mischen der Substanz mit Kupferoxyd und Bleichromat nicht immer die Bildung von Stickstoffkohle verhindert, ließ diesen Weg für die Mikro-CH-Bestimmung aussichtslos erscheinen. Ist nämlich die Zersetzung der Substanz so weit fortgeschritten, daß es bereits zur Bildung des Borsäureskeletts kommt, und dieses Einschlüsse enthält, so sind die festen Zusätze praktisch ohne weitere oxydative Einwirkung, da sie lediglich an den Berührungsflächen angreifen können. Ein anderer denkbarer Weg, das Bor z. B. mit Ammoniumfluorid zu entfernen, würde das Verzichten auf den Wasserstoffwert mit sich bringen. Auf der Suche nach einem Zusatz, der neben oxydierenden Eigenschaften auch im Bereiche der Verbrennungstemperatur eine flüssige Schmelze bildet, kamen wir auf das von *W. Schramm*<sup>1)</sup> empfohlene und später zur Analyse von schwer verbrennlichen Substanzen von

*J. Meyer* u. *H. Tischbierek*<sup>2)</sup> angewandte Vanadinpentoxyd. Dieses schmilzt bei 658° ( $\pm 5^\circ$ ) und geht dabei in eine braune Schmelze über, die durch teilweisen Übergang in niedrigere Oxyde eine stahlblaue, schillernde Farbe annimmt. Beim Abkühlen erstarrt die Schmelze zu einer dunklen Masse mit muscheligen Bruch. Beim Glühen im Sauerstoffstrom bildet sich nach *J. Meyer* u. *H. Tischbierek* Vanadinpentoxyd zurück.

Wie sich gezeigt hat, besitzt das Vanadinpentoxyd zwei ausgezeichnete Eigenschaften, welche die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in Borverbindungen nach *Liebig-Pregl* mit Sicherheit gestatten. Erstens entsteht eine gleichmäßige Lösungsschmelze und zweitens ist durch die Wirkung des Vanadinpentoxyds als „Übergangskatalysator“ die Oxydation so vollständig, daß z. B. auch Carbonatbildung verhindert wird. Deshalb benutzen wir schon längere Zeit mit gutem Erfolg zur CH-Bestimmung von Alkali- und Erdalkalisalzen auch bei borfreien Verbindungen nur noch Zusätze von Vanadinpentoxyd statt Kaliumbichromat. Das Vanadinpentoxyd besitzt außerdem den Vorzug, daß die Schmelze weder aus dem Schiffchen kriecht noch verspritzt.

Über Borverbindungen, die unzersetzt aus dem Vanadinpentoxydgemisch destillieren oder sublimieren, liegen noch keine Erfahrungen vor.

#### Ausführung:

Die in ein Platin- oder Porzellanschiffchen eingewogene Substanz wird mit zwei Spatelspitzen Vanadinpentoxyd überschichtet. Dann wird die Verbrennung ganz normal durch-

<sup>1)</sup> *W. Schramm*, Z. anorg. allg. Chem. **161**, 231 [1927].

<sup>2)</sup> *J. Meyer* u. *H. Tischbierek*, Z. analyt. Chem. **80**, 241 [1930].

Tabelle 1. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen.

Substanz	mg Subst.	mg H <sub>2</sub> O	mg CO <sub>2</sub>	% H		% C		Mol.-Gew.
				ber.	gef.	ber.	gef.	
Bordisäure Ammonium .....	4,953	1,84	10,105	4,02	4,16	55,83	55,67	300,92
	4,960	1,84	10,13		4,15		55,70	
Bordisäure Kalium .....	5,134	1,25	9,85	2,50	2,72	52,18	52,32	328,98
	4,778	1,15	9,16		2,69		52,28	
Bordisäure Blei .....	4,325	0,83	6,92	2,09	2,15	43,47	43,64	386,49
	4,712	0,96	7,53		2,28		43,58	
Bordisäure Barium .....	4,499	0,96	7,89	2,29	2,39	47,79	47,83	351,56
2-Oxy-5-methylacetophenon-bordifluorid .....	4,763	1,94	9,50	4,59	4,56	54,58	54,40	197,98
	4,450	1,85	8,92		4,65		54,67	
2-Oxy-5-chloracetophenon-bordifluorid .....	4,798	1,21	7,74	2,77	2,82	43,97	43,99	218,32
Bordisäure Magnesium + 5H <sub>2</sub> O .....	4,915	2,03	7,88	4,71	4,62	43,62	43,73	385,12
Bordicitronensäure*) .....	5,082	2,03	6,115	4,67	4,47	33,41	32,82	431
	4,438	1,79	5,325		4,52		32,74	

\*) Nicht ganz rein.

geführt. Das Vanadinpentoxyd (E. Merck) bewahrt man in einem Exsiccator über Phosphorpentoxyd auf, es bedarf keiner weiteren Reinigung. Nach der Bestimmung löst man das Vanadinpentoxyd durch Kochen mit 5 n-Lauge aus dem Schiffchen. Beispiele sind aus Tab. 1 ersichtlich.

## II. Die Bestimmung von Metallen.

Die Bestimmung eines Metalls als Sulfat bereitet insofern keine besondere Schwierigkeit, als das Bor einerseits mit Flußsäure das leicht flüchtige Borfluorid ( $\text{BF}_3$ ) und andererseits mit Methylalkohol und Schwefelsäure den Borsäuremethylester, der gleichfalls schon bei niedriger Temperatur abdestilliert, bildet. A. Rosenheim<sup>3)</sup> benutzt zur Entfernung des Bors Flußsäure, während P. H. Hermans<sup>4)</sup> das Abdestillieren als Borsäuremethylester bevorzugt. Nach beiden Verfahren wurde die Substanz vorher verascht und sodann das Bor aus schwefelsaurer Lösung entfernt. Für die Mikromethodik hat sich folgender Arbeitsgang als zweckmäßig erwiesen.

Ausführung der Bestimmung: Die in einem Platin-(Porzellan-) Tiegel (mit Deckel) eingewogene Substanz wird mit 2 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt, dann werden 0,5 cm<sup>3</sup> Methanol vorsichtig zugegeben. Der Tiegel wird ohne Deckel auf einen größeren Platindeckel gestellt und in einem Abstand von etwa 15–20 cm von unten mit der kleinen Flamme eines Bunsenbrenners erwärmt. Die Temperatur soll so geregelt werden, daß der Borsäuremethylester und der Alkohol in 10–15 min abdestilliert sind. Nun wird der Deckel auf den Tiegel gelegt und die Veraschung von oben herunter durchgeführt. Sollte der Rückstand auch nach festem Glühen des Tiegels noch nicht reines Sulfat erkennen lassen, so ist das Abrauchen mit einem Tropfen Schwefelsäure und 0,3 cm<sup>3</sup> Methylalkohol zu wiederholen. Auf diese Weise kommt man viel rascher zum Ziel, als wenn man durch öfteres Abrauchen nur mit Schwefelsäure reines Sulfat erhalten will, denn es treten allzu leicht Verluste durch Hochkriechen und Verspritzen der Schwefelsäure ein. Im allg. genügt es, einmal abzurauchen. Nur beim borsalicylsauren Blei mußte das Abrauchen wiederholt werden. Die Genauigkeit ist  $\pm 0,2\%$  (Tab. 2).

Tabelle 2. Metallbestimmung als Sulfat.

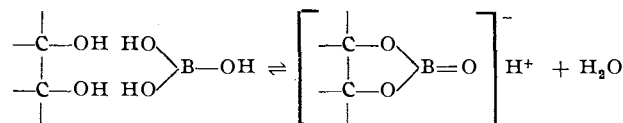
Substanz	mg Substanz	mg Sulfat	Metall	
			ber.	gef.
Bordisalicylsaures Kalium .....	7,215	1,945	12,14	12,10
	3,856	1,04		12,11
Bordisalicylsaures Barium .....	4,211	1,38	19,54	19,29
	4,338	1,43		19,40
Bordisalicylsaures Blei	5,207	2,035	26,81	26,70
Bordisalicylsaures Magnesium + 5 H <sub>2</sub> O .	5,000	0,824	3,16	3,33

## III. Die Bestimmung des Bors.

Die beim Aufschluß von organischen Verbindungen gebildete Borsäure bildet bekanntlich in wäßriger Lösung mit mehrwertigen Alkoholen komplexe Säuren, die sich unter Einhaltung gewisser Bedingungen gegen Phenolphthalein titrieren lassen. Die ersten Beobachtungen wurden von Biot<sup>5)</sup> gemacht. Von C. Magnanini<sup>6)</sup>, J. Böeseken<sup>7)</sup> und seinen Schülern wurde die Theorie der Bildung komplexer Borverbindungen eingehend behandelt. Böeseken konnte nachweisen, daß, sobald zwei oder mehrere Hydroxylgruppen zu-

gegen sind, die Leitfähigkeit besonders dann zunimmt, wenn die Hydroxyle „günstig“ im Raum orientiert sind, d. h. möglichst in einer Ebene liegen. Sonach ist bei drei- und mehrwertigen Alkoholen, wie Glycerin, Erythrit, Mannit und Glucose<sup>8)</sup> die Wahrscheinlichkeit einer günstigen sterischen Lage besonders groß.

Nach P. H. Hermans<sup>9)</sup> verläuft die Bildung der komplexen Säure bei Zusatz von mehrwertigen Alkoholen folgendermaßen:



Schon D. Klein<sup>10)</sup> und auch F. Donath u. J. Mayrhofer<sup>11)</sup> hatten mitgeteilt, daß eine an sich alkalisch reagierende Boraxlösung nach Zusatz von Mannit oder Glycerin sauer wird. Wird aber eine solche Lösung stark verdünnt oder erwärmt, so tritt wieder alkalische Reaktion ein, d. h. es tritt hydrolytische Spaltung des Komplexes ein. Diese Beobachtungen, die ich bestätigen kann, waren richtunggebend für die Arbeitsbedingungen zur Mikrotitration von Borsäure in stark verdünnten Lösungen. Es mußte somit ein zu großes Endvolumen vermieden werden, was in der praktischen Ausführung nur in gewissen Grenzen möglich ist. Die Titration von verschiedenen warmen Boraxlösungen zeigte, daß die Lösungen unbedingt auf Leitungswassertemperatur gekühlt werden müssen, denn sonst wird infolge Hydrolyse der Mannitborsäure immer zu wenig Alkali verbraucht.

Die ersten quantitativen Bestimmungen von Borsäure wurden unter Zusatz von Glycerin ausgearbeitet<sup>12)</sup>. Vadam<sup>13)</sup> empfahl, an Stelle des Glycerins Mannit zu verwenden. In sehr eingehenden Versuchen über den Verlauf der Titrationskurven unter Zusatz von verschiedenen höherwertigen Alkoholen konnte J. A. M. van Liempt<sup>14)</sup> zeigen, daß der Umschlag bei Mannit schärfer ist als bei Glycerin. Weitere Makrotitrationen von Borsäure unter Zugabe von Mannit wurden von A. Rosenheim<sup>15)</sup> und von P. H. Hermans<sup>16)</sup> mitgeteilt, wobei der Aufschluß der organischen Substanz mit Natriumcarbonat + Wasser bzw. mit konz. Lauge durchgeführt wurde. Die Lösungen wurden mit Säure (Methylrot) neutralisiert und nach Zusatz von Mannit die Borsäure (Phenolphthalein) titriert.

## Prinzip der Methoden.

a) Aufschluß. Die organische Substanz wird im Platintiegel mit Natriumcarbonat (wasserfrei) geschmolzen<sup>17)</sup>, die Schmelze in Salzsäure aufgenommen und nach dem Austreiben der Kohlensäure neutralisiert (Phenolphthalein). Zur gut gekühlten Lösung wird Mannit zugegeben und schließlich bis zur bleibenden Rosafärbung titriert. Genauigkeit ist  $\pm 0,2\%$ .

b) Abdestillieren als Borsäuremethylester. Dieses Verfahren findet, wie schon oben gesagt wurde, zur Bestimmung der Borsäure in Nahrungs- und Genußmitteln, wo die Borsäure in Lösung vorliegt, Anwendung<sup>18)</sup>.

<sup>8)</sup> Nach M. G. Mellon u. V. N. Morris (Ind. Engng. Chem. 16, 123 [1924]) eignet sich auch der billige Invertzucker. Wie jedoch J. J. Kolthoff zeigt, benötigt man etwa die zehnfache Menge im Vergleich zu Mannit; es wurde daher Mannit der Vorzug gegeben.

<sup>9)</sup> P. H. Hermans, Z. anorg. allg. Chem. 142, 83 [1925].

<sup>10)</sup> D. Klein, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 86, 826 [1878]; Bull. Soc. chim. France 29 [2], 195, 357 [1878].

<sup>11)</sup> E. D. Donath u. J. Mayrhofer, Z. analyt. Chem. 20, 379 [1881]; vgl. a. N. Dhar, Z. anorg. allg. Chem. 86, 197 [1914].

<sup>12)</sup> L. Barthe, J. Pharmac. Chim. 29 [5], 163 [1894]; M. Hövnik u. G. Spitz, diese Ztschr. 9, 549 [1896]; G. Jörgensen, ebenda 10, 5 [1897]. Zusammenfassende Abhandlung über Borsäurebestimmungen im allgemeinen: K. Windisch, Z. Nahr. u. Genußmittel 9, 641 [1905].

<sup>13)</sup> Vadam, J. Pharmac. Chim. [6] 8, 109 [1896].

<sup>14)</sup> J. A. M. van Liempt, Z. anorg. allg. Chem. 111, 151 [1920].

<sup>15)</sup> A. Rosenheim, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1337 [1924].

<sup>16)</sup> P. H. Hermans, Z. anorg. allg. Chem. 142, 107 [1925].

<sup>17)</sup> Da mir außer den als Beleganalysen angeführten Substanzen keine weiteren Borverbindungen zur Verfügung standen, wurden Gemische von Borax und Borsäure mit Harnstoff, Harnsäure, Pikrinsäure, Azobenzol,  $\beta$ -Amyronoxim, 9-d-Arabo flavin, Chinaldin-Jodmethylat, Brombenzoesäure und Sulfonal mit Soda aufgeschlossen.

<sup>18)</sup> O. v. Spindler, Chemiker-Ztg. 29, 582 [1905]; Gladding, J. Amer. chem. Soc. 20, 288 [1898]; Mandelbaum, Z. anorg. allg. Chem. 62, 364 [1909]; A. Rosenheim u. F. Leyser, ebenda 119, 11 [1921].

<sup>3)</sup> A. Rosenheim u. H. Vermehren, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1337 [1924].

<sup>4)</sup> P. H. Hermans, Z. anorg. allg. Chem. 142, 107 [1925].

<sup>5)</sup> Biot, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 14, 49 [1842].

<sup>6)</sup> C. Magnanini, Z. physik. Chem. Abt. A. 6, 60 [1890].

<sup>7)</sup> J. Böeseken, ebenda 113, 338 [1924]; Akad. Amsterdam Versl. 26, 3 [1917], 30, 216 [1921]; Recueil Trav. chim. Pays-Bas 40, 553 [1921]; Chem. Weekbl. 19, 207 [1922]; Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 2612 [1913], 56, 2411 [1923].

Es kann auch zur Borbestimmung in organischen Verbindungen benutzt werden, wenn man mit der Bildung des Methylesters sicher rechnen kann. Die Borsäure-Lösungen werden mit Schwefelsäure angesäuert, Methylalkohol zugegeben und der Borsäuremethylester in eine Vorlage, die mit verd. Lauge beschickt ist, abdestilliert. Nach dem Entfernen des Methylalkohols auf dem Wasserbad wird die Lauge neutralisiert und die Titration der Borsäure nach a) ausgeführt.

#### Ausführung der Bestimmung nach a):

5–10 mg Substanz werden in einen ausgeglühten Mikropatintiegel (ohne Deckel) eingewogen, mit etwa 150 mg Natriumcarbonat (geschmolzen) überschichtet und der Tiegel in einen Platinring<sup>19)</sup> gebracht. Nun beginnt man den Tiegel, um ein Verpuffen der Substanz zu vermeiden, vorsichtig von unten zu erwärmen und steigert allmählich die Temperatur, wobei die Soda zu schmelzen beginnt. Nach 3–5 min (kräftiges Glühen bis zur hellen Rotglut) entfernt man die Flamme und überzeugt sich, ob die Schmelze rein weiß ist; sonst muß das Glühen fortgesetzt werden. Zur Neutralisation der Soda bringt man den Tiegel in ein Titrierkölbchen aus Quarz von 100 cm<sup>3</sup> Inhalt, läßt aus einer Bürette 15 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$  Salzsäure zufließen und fügt 2–3 Tropfen einer 1%igen Phenolphthalein-Lösung hinzu. Zur rascheren Lösung des Natriumcarbonats erwärmt man das Kölbchen über kleiner Flamme. Da beim Erwärmen ein beträchtlicher Teil der Kohlensäure entweicht, genügt i. allg. die vorgelegte Säure; sonst muß noch etwas zugesetzt werden. Die nun saure Lösung wird mit  $\frac{n}{10}$  NaOH neutralisiert. Zum Austreiben der restlichen Kohlensäure säuert man mit einem Tropfen der  $\frac{n}{10}$  Salzsäure an, kocht 5–7 s (vom Beginn des Siedens) und neutralisiert mit  $\frac{n}{100}$  NaOH bis zur eben auftretenden Rosafärbung. Um beim Abkühlen der Lösung unter der Wasserleitung Aufnahme von Kohlensäure zu vermeiden, hat man das Titrierkölbchen sogleich mit einem Gummistopfen, der mit einem Natronkalkrohr versehen ist, zu verschließen. Zu der gut gekühlten Lösung werden 2 cm<sup>3</sup> einer kalt gesättigten Mannit-Lösung gebracht. Nach 3 min Stehen (verschlossen) wird die Borsäure mit  $\frac{n}{100}$  NaOH bis zur bleibenden deutlichen Rosafärbung titriert. Für das Gelingen der Bestimmung ist erforderlich, daß der Faktor der Lauge unter genau gleichen Bedingungen bestimmt wurde und die Mannit-Lösung neutral ist<sup>20)</sup>.

#### Ausführung der Bestimmung nach b):

In das in Abb. 1 abgebildete Rundkölbchen werden mit einem langstieligen Wägeröhrchen 5–10 mg Substanz gebracht und 3 cm<sup>3</sup> verd. Schwefelsäure ( $H_2O:H_2SO_4 = 2:1$ ) und 5 cm<sup>3</sup> Methylalkohol hinzugefügt. Unter das Kühlerende wird ein Quarzkölbchen von 100 cm<sup>3</sup> Inhalt, das mit 10 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$  NaOH beschickt ist, in der Weise gebracht, daß der Kühler etwa 0,5 cm eintaucht. Nun reguliert man den Sauerstoffstrom so, daß in 1–2 s eine Blase in der Vorlage hochsteigt. Sind etwa 5 cm<sup>3</sup> in die Vorlage übergegangen, läßt man vor dem Zugeben von weiterem Methylalkohol das Kölbchen zuerst im Sauerstoffstrom abkühlen, denn sonst steigt durch das plötzliche Abkühlen das Destillat im Kühler hoch. Sodann läßt man durch den Innenschlifftrichter 5 cm<sup>3</sup> Methanol zufließen und verfährt wie oben. Wurden in der Vorlage, nachdem man nochmals 5 cm<sup>3</sup> Methanol zugegeben hat, 3 Destillate von je 5 cm<sup>3</sup> gesammelt, so bringt man das Quarzkölbchen zur Entfernung des Methanols auf ein siedendes Wasserbad. Die zurückbleibende alkalische Lösung wird mit  $\frac{n}{10}$  Salzsäure schwach angesäuert (Phenolphthalein), ausgekocht, mit  $\frac{n}{100}$  NaOH neutralisiert und nach Zugeben von 2 cm<sup>3</sup> kalt gesättigter Mannitlösung die Borsäure nach a) titriert.

#### Berechnung:

$$\log \% B = \log \text{cm}^3 \frac{n}{100} \text{NaOH} + \log F + (1 - \log \text{Einwaage})$$

$$F = 10,84 \quad \log F = 0,3823$$

<sup>19)</sup> Pregl-Roth: Die quantitative organische Mikroanalyse, S. 169, Springer, Berlin 1935.

<sup>20)</sup> Der Mannit von E. Merck bedurfte keiner vorherigen Neutralisation.

Die Genauigkeit der erzielten Resultate ist aus Tab. 3 ersichtlich.

Tabelle 3. Borbestimmungen.

Substanz	mg Substanz	cm <sup>3</sup> $\frac{n}{100}$ NaOH	ber. % B	gef. % B
Borsäure .....	3,310	5,30	17,50	17,33
	3,138	4,97		17,14
	6,462	10,40		17,42*)
Borax + 10H <sub>2</sub> O ...	3,651	3,81	11,35	11,29
	4,056	4,27		11,39
	3,170	3,30		11,27*)
Bordisalicylsaures Ammonium .....	9,761	3,00	3,60	3,33
	9,550	3,04		3,47
Bordisalicylsaures Kalium .....	11,014	3,36	3,36	3,30
	8,995	2,61		3,14
Bordisalicylsaures Blei .....	8,871	3,33	2,80	2,84
Bordisalicylsaures Barium .....	8,295	2,33	3,08	3,04
	7,786	2,18		3,03
2-Oxy-5-methyl-acetophenon-bor-difluorid .....	7,943	4,03	5,47	5,49
	7,232	3,62		5,41
2-Oxy-5-chlor-acetophenon-bor-difluorid .....	8,042	3,63	4,96	4,89

\*) Nach Abdestillieren als Borsäuremethylester.

Den Stickstoff von Borverbindungen bestimmt man am zweckmäßigsten nach Kjeldahl. Trotz Mischens der Substanz mit Vanadinpentoxyd für die Dumas-Bestimmung konnten nicht immer brauchbare Ergebnisse erhalten werden.

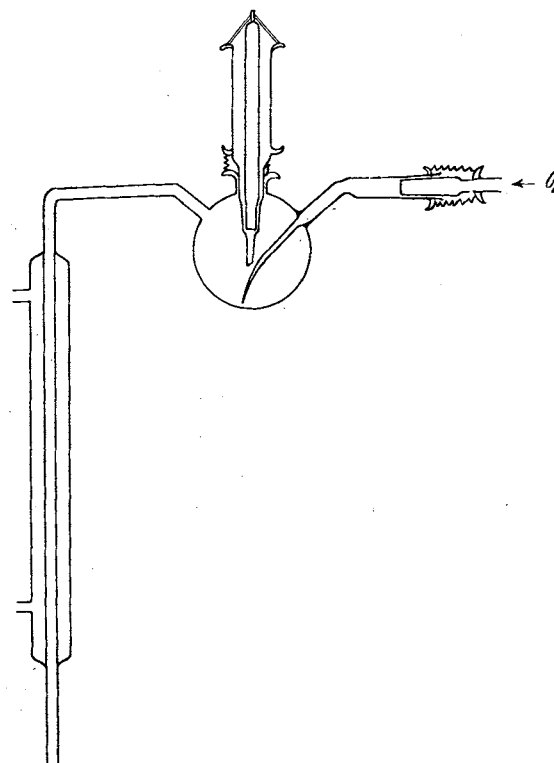


Abb. 1.

Den Herren Prof. J. Böseken und Prof. H. Meerwein danke ich für die freundliche Überlassung zahlreicher Borverbindungen bestens.

[A. 78.]