auszuschalten, die gasförmige Salzsäure direkt in das in einer Platinschale befindliche reine destillierte Wasser leitete. Nicht anders verhielt sich Salzsäure, die ich aus Chlorammonium bzw. aus Kochsalz herstellte, welche vorher zur Reinigung aus wässriger Lösung mit Alkohol gefällt waren.

Diese Umstände veranlaßten mich, die, wie oben erwähnt, beabsichtigten Versuche aufzugeben.

Daß nicht nur Salzsäure allein borsäurehaltig ist, geht daraus hervor, daß ich auch mit 10⁰/o-iger Schwefelsäure eine Borsäurereaktion erhielt. Bei diesem Versuch betrug die Steighöhe der Flüssigkeit etwa 30 cm; die untersten 9 cm waren rein gelb, von da an war der Streifen zunächst rotbraun, dann hellrot, dann wieder rotbraun. Beim Übersättigen mit Ammoniak wurde die hellrote Zone deutlich blau.

Selbst 10⁰/o-ige Essigsäure lieferte bei etwa 15 cm Steighöhe eine etwa 2 mm breite hellrötliche Grenzzone, die sich mit Ammoniak graublau färbte.

In anderen Reagenzien, wie Natronhydrat und Natronlauge, hat bereits A. Hebebrand¹⁾ Borsäure nachgewiesen.

Um Mißverständnissen vorzubeugen, möchte ich jedoch ausdrücklich hervorheben, daß eine Täuschung durch borsäurehaltige Reagenzien ausgeschlossen ist, wenn man, wie von mir oben angegeben, mit Vergleichslösungen arbeitet, welche dieselben Reagenzien, die für die Herstellung des Auszuges verwendet wurden, in den gleichen Mengenverhältnissen enthalten, wie dieser.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1902, 5, 1044.

Über die Empfindlichkeit der Borsäure-Reaktion mit Kurkumapapier.

Von

L. Wolfrum und Joh. Pinnow.

Mitteilung aus dem Chemischen Staats-Laboratorium zu Bremen.

Als gelegentlich der Prüfung einer Salzfleischprobe, die verdächtig war, mit Borsäure konserviert zu sein, mit Kurkumapapier die Borsäure-Reaktion sehr schwach, man durfte wohl sagen, nur mit Mühe erkennbar ausfiel, glaubten wir uns die Frage vorlegen zu müssen, ob bei Ausführung des Versuches ein Versehen begangen war, oder ob nur Spuren Borsäure sich im Fleische fanden und wie geringe Mengen nach den Vorschriften sich noch nachweisen ließen, die dem Schlachtvieh- und Fleischbeschau-gesetz beigegeben sind, bzw. welche Umstände die Empfindlichkeit der Reaktion beeinflussen. Systematische Versuche über die Empfindlichkeit der Borsäure-Kurkumin-reaktion sind schon zu wiederholten Malen unternommen. M. Ripper¹⁾ gab an, daß die Empfindlichkeit der Reaktion wesentlich gesteigert werde durch einen größeren Überschuß von Salzsäure zu der zu prüfenden Lösung (2 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gew. auf 10 ccm Wasser); bei Verwendung von 0,1 bis 0,5 ccm Säure auf 10 ccm Wasser und 10 mg Borsäure hatte er noch keine Rotfärbung er-

¹⁾ Weinbau und Weinhandel 1888, 6, 331.

halten können. Demgegenüber betont P. Kulisch¹⁾, dem wir wohl die eingehendsten Versuche über diese Frage verdanken, daß schon mit 0,1 ccm Salzsäure deutliche Reaktion, mit 0,5 ccm das Maximum der Rotfärbung erhalten wurde. Nach den Beobachtungen dieses Autors genügt es, wenn die Flüssigkeit ausgesprochen sauer ist; doch empfiehlt auch er, eher größere als zu geringe Salzsäuremengen anzuwenden; bei Anwendung derselben Borsäurelösung und verschiedener Salzsäuremengen finde man fast keinen praktisch in Betracht kommenden Unterschied, wofern die Flüssigkeit überhaupt nur sauer sei und man die Färbung in dem Augenblicke beobachte, wenn das Papier eben trocken werde; die vornehmlichste Wirkung der Säure sieht er in größerer Haltbarkeit der Färbung²⁾, dagegen mahnt er wiederholt, bei der Prüfung auf Borsäure vor allen Dingen darauf zu achten, daß man eine möglichst konzentrierte Lösung derselben anwendet. Unzweckmäßig fand er die Verwendung eines nur ganz schwach gefärbten Kurkumapapieres, da dann auch die durch Borsäure beobachtete Färbung weniger stark sei. Der nachteilige Einfluß schon kleiner Mengen von Alkalichloriden soll erst dann eintreten, wenn in dem Papier freie Säure nicht mehr vorhanden ist. Nach V. Lenher und J. S. C. Wells³⁾ läßt sich mit Kurkumapapier Borsäure noch in einer Konzentration von 1 Tl. B_2O_3 auf 10000 Tle. Wasser deutlich erkennen. H. N. Morse und D. W. Horn⁴⁾ haben Borsäure bei einmaligem Eintauchen des Kurkumapapierstreifens noch in einer Lösung von 1:59000 und bei vier- bis fünfmaligem Eintauchen in einer Verdünnung von 1:143000 nachgewiesen.

Unsere Versuche erstreckten sich auf Empfindlichkeit der Reaktion, ihre Beeinflussung durch Konzentration der Salzsäure, Digestionsdauer, Gesamtmenge der Flüssigkeit, Zusatz von Kochsalz und Tierkohle, Art des verwendeten Kurkumapapiers und auf die etwaige Erschöpfung der Lösung. Zu den Versuchen diente Kurkumapapier von de Haën und von Merck und eine 3- bzw. 0,3 o/o-ige Boraxlösung. Der Borax war frisch umkrystallisiert und unter öfterem Umschäufeln in einer mit Papier locker bedeckten Platinschale an der Luft belassen, bis sein Gewicht nicht mehr abnahm⁵⁾; der Borax erwies sich als frei von Sulfaten und Chloriden. Mit dem Gemisch bestimmter Mengen Boraxlösung, 25 o/o-iger Salzsäure und Wasser wurden Kurkumapapierstreifen von 1 cm Breite und 6 cm Länge die nachstehend angegebene Zeit digeriert unter zeitweiligem Umschwenken der Lösung (nach je $\frac{1}{2}$ bis 1 Minute), damit der Streifen mit immer frischer Lösung in Berührung kam und zwischen den Borsäurekonzentrationen im Streifen und in der Lösung volles Gleichgewicht sich herstellte. Wir trockneten die Streifen auf einem Uhrglase auf dem siedenden Wasserbade und ließen sie, nachdem die beim Trocknen auftretende Farbenänderung beendet schien, höchstens noch 10 bis 30 Sekunden lang auf dem Uhrglase liegen, um sicher zu sein, den endgültigen Farbenton getroffen zu haben. Bei der Entfernung der Streifen vom Uhrglase wurde darauf geachtet, daß sie strömender Wasserdampf nicht traf und daß sie nicht zu langé mit den Fingern in

¹⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1894, 147.

²⁾ Nach G. Fendler (Apoth.-Ztg. 1905, 20, 757) tritt die Reaktion um so deutlicher und schärfer auf, je mehr Salzsäure zugegen ist.

³⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 1899, 21, 417,

⁴⁾ Amer. Chem. Journ. 1900, 24, 105.

⁵⁾ Vergl. E. Rimbach, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1893, 26, 164.

Berührung blieben; denn es kommen bei den folgenden Versuchen nur sehr geringe Mengen Borsäure in Betracht, die leicht in einer das Resultat beeinträchtigenden Weise schon durch die natürliche Feuchtigkeit der Finger vermindert werden können. Um vergleichbare Färbungen zu erhalten, mußten wir die Streifen nebeneinander tränken und trocknen, da die Färbung bald zurückgeht. Streifen, die $\frac{1}{2}$ Stunde an der Luft gelegen, sind zum Vergleiche nicht geeignet; man kann sich nicht nach dem Vorschlage von A. Gassend¹⁾ Vergleichstypen aufbewahren.

I. Versuche mit Kurkumapapier von de Haën.

a) Einfluß der Konzentration der Salzsäure.

1. Je 0,5 ccm Boraxlösung von 3 % ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10 \text{H}_2\text{O}$, entsprechend 1,1 % B_2O_3) wurden mit 15 ccm Wasser und 0,1, 0,5, 1 und 2 ccm 25 %-iger Salzsäure gemischt und unter zeitweiligem Umschwenken 5 Minuten lang in jeder Lösung ein Streifen Kurkumapapier belassen (Versuche No. 1—4). Die Nummern der Streifen entsprechen der Reihenfolge, in welcher die Zusammensetzung der Mischungen vorstehend angegeben ist. Die Borsäurekonzentration betrug 1 Tl. B_2O_3 auf etwa 3000 Tl. Wasser. Zwischen No. 3 und 4 ließ sich kein Unterschied in der Farbenstärke wahrnehmen, No. 2 war etwas schwächer, No. 1 bedeutend schwächer gerötet.

2. Je 2 ccm 0,3 %-ige Boraxlösung wurden mit 13, 12, 11 und 10 ccm Wasser und 1, 2, 3 und 4 ccm 25 %-iger Salzsäure gemischt (Versuche No. 5—8); die Digestionsdauer betrug 5 Minuten. Zwischen den Färbungen von No. 6—8 war ein anderer Unterschied nicht wahrzunehmen, als daß das Rosa der Streifen No. 7 und No. 8 etwas leuchtender als das von No. 6 war. Streifen No. 5 mochte gut $\frac{3}{4}$ der Farbenstärke von No. 6—8 aufweisen. Die Konzentration betrug 1 Tl. B_2O_3 auf 7300 Tle. Wasser.

3. Je 0,5 ccm 0,3 %-ige Boraxlösung wurden mit 1, 2, 4, 6 und 8 ccm 25 %-iger Salzsäure und 14, 13, 11, 9 und 7 ccm Wasser gemischt (Versuche No. 9—13); die Digestionsdauer betrug 3 Minuten. Die Borsäurekonzentration war 1 Tl. B_2O_3 auf 28000 Tle. Wasser. Von No. 9 nach 10 und von No. 10 nach 11 wurde ein gleicher wenn auch an sich schwacher Anstieg der Rötung beobachtet; die Streifen No. 11 bis 13 waren gleich gefärbt.

4. Der vorige Versuch wurde mit 0,2 ccm Boraxlösung, entsprechend einer Borsäurekonzentration von 1 Tl. B_2O_3 auf 70000 Tle. Wasser wiederholt (Versuche No. 14—18). Die Farbenskala stieg von No. 14—16 stärker an als von No. 9—11 (in der vorhergehenden Versuchsreihe) und selbst zwischen No. 16 und 18 war ein geringer Unterschied zu erkennen.

Zur Neutralisation des Natrons im Borax bei Versuch No. 1 waren erforderlich 0,0029 g HCl, angewandt wurden 0,028 g HCl. Die Lösung war demnach ausgesprochen sauer, was auch ihr Verhalten zu Kongopapier bewies. Da die Rötung des Kurkumapapieres mit der Vermehrung der Salzsäure beträchtlich zunahm, genügt es nicht, wie Fresenius²⁾ vorschreibt, die Lösung nur schwach anzusäuern. Auch der vor-

¹⁾ Bolletino Farmaceutico 1892, 5, 51.

²⁾ Vergl. Fresenius, Anleitung zur qualitativen Analyse. 1874, S. 219.

stehend mitgeteilten Ansicht von Kulisch über die Bedeutung der Salzsäurekonzentration können wir in ihrem ersten Teile nicht beipflichten. Indessen ist das Ergebnis unserer Versuche in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Kulisch, der bei einem Gehalt von 2,2% Salzsäure das Maximum der Färbung feststellte, während wir für die konzentriertere Lösung 1,7%, für die nächstverdünntere 3,5% Salzsäure als ausreichend fanden. Hinsichtlich der Bewertung der Salzsäurekonzentration möchten wir uns daher lieber der Auffassung von Ripper anschließen, wenn wir auch einen Salzsäuregehalt der Lösung von 2% im allgemeinen für genügend erachten.

Durch eine wortgetreue Befolgung der amtlichen Vorschrift, Lösen der Asche in Salzsäure (welcher Konzentration?), dürfte ein Vorteil kaum erzielt werden, sofern nur die Menge des Pökelsalzes dazu zwingt, für die völlige Lösung der Asche größere Mengen Säure zu gebrauchen; diese können nur durch ihren Wassergehalt wirken; dessen Wert ist aber bekanntlich eingeschränkt durch die Fähigkeit des Salzsäuregases, Kochsalz auszufällen. Man würde daher den durch Vermehrung der Säure erzielten Vorteil durch Verdünnen der Lösung mehr als aufheben. Jedenfalls muß aber der Salzsäure noch ein anderer Einfluß zugeschrieben werden als der, lediglich das Natron zu binden und die Borsäure in Freiheit zu setzen; darauf weist schon die weitgehende Bedeutung einer Steigerung der Salzsäurekonzentration bei Gegenwart geringerer Mengen Borsäure hin. Während mit 1 ccm Salzsäure bei 1 Tl. B_2O_3 auf 3000 Tle. Wasser die Maximalwirkung erzielt wurde, ließ sich bei 1 Tl. B_2O_3 auf 70000 Tle. Wasser noch eine Zuuahme der Reaktionsstärke bei einer Vermehrung über 4 ccm Salzsäure hinaus feststellen. Doch dürfte nicht oder nur in geringem Grade dieser Einfluß in einer Reaktionsbeschleunigung zu suchen sein, wie z. B. bei der Inversion der Saccharose oder bei der Verseifung des Methylacetats durch Wasser. Denn in diesem Falle müßte mit geringen Mengen Salzsäure während längerer Digestion derselbe Effekt erzielt werden, wie mit größeren Mengen bei kürzerer Digestionszeit; dies ist aber, wie die folgenden Versuche zeigen, nicht der Fall.

Ein Streifen Kurkumapapier (No. 19) wurde mit der Lösung 1 Tl. B_2O_3 :9000 Tle. bei einer Konzentration der Salzsäure von 0,28% getränkt; andere Streifen (No. 20 bis 24) wurden 1, 2, 4, 8 Minuten bzw. $1\frac{1}{2}$ Stunden in der Lösung belassen. Die Färbung der Streifen No. 19 bis 21 war wohl erkennbar, jedoch etwas schwächer als die der Streifen No. 22—24, zwischen deren Rotfärbung ein Unterschied sich nicht wahrnehmen ließ; sie blieb aber bedeutend hinter der Rotfärbung solcher Streifen zurück, die mit größeren Mengen Salzsäure bei gleicher Borsäurekonzentration behandelt waren.

Zieht man weiter in Betracht, daß C. E. Cassal und H. Gerrans¹⁾ eine magentarote Verbindung aus Borsäure, Kurkumin und Oxalsäure dargestellt haben, die durch Alkali blau gefärbt und durch Wasser in großem Überschuß zerstört wird, so dürfte man kaum fehlgehen in der Annahme, daß auch die Salzsäure mit Borsäure und Kurkumin in eine durch Wasser dissoziierbare Verbindung eintritt, deren Dissoziationsgrad sich nach dem Massenwirkungsgesetz regelt und durch die Vermehrung der Salzsäure vermindert wird.

¹⁾ Chem. News 1903, 87, 27.

b) Einfluß der Digestionsdauer und der etwaigen Erschöpfung
der Lösung.

Mit Gemischen aus 0,3 ccm 3 0/0-iger Boraxlösung, 1 ccm Salzsäure und 15 ccm Wasser (1 Tl. B_2O_3 : 5000 Tle. Wasser) wurden Kurkumapapierstreifen etwa 3 Sekunden, ferner 1, 2, 4 und 10 Minuten lang (No. 25—29) digeriert; mit den Lösungen, mit denen die Streifen 1 Minute und länger in Berührung geblieben waren (No. 26, 27, 28, 29), wurden neue Streifen je 4 Minuten lang digeriert (No. 30—33). Die Streifen No. 26—33 unterschieden sich nicht voneinander, No. 25 war etwas schwächer gefärbt.

Dasselbe Ergebnis lieferte eine in genau der gleichen Weise angestellte Versuchsreihe mit 1 ccm 0,3 0/0-iger Boraxlösung, 1 ccm 25 0/0-iger Salzsäure und 15 ccm Wasser (1 Tl. B_2O_3 : 15000 Tle. Wasser) (No. 34—41). No. 34 war hierbei nicht nennenswert schwächer gefärbt, als No. 35—41.

Auch als in 17 ccm des gleichen Gemisches 5 Streifen Papier hintereinander unter fortwährendem Schwenken je 2 Minuten digeriert wurden, ließ sich eine Abweichung in der Stärke der Reaktion nicht feststellen (Versuche No. 42—46).

Es genügt nach diesen Versuchen eine Digestionsdauer von 1 Minute; eine bemerkenswerte Abnahme der Borsäurekonzentration, geschweige eine Erschöpfung der Lösung wird durch die Kurkuminreaktion nicht erreicht, desgleichen auch keine Anhäufung der Borsäure durch noch so lange fortgesetzte Digestion. Durch das Massenwirkungsgesetz in Verbindung mit der Dissoziationstheorie und der Lehre von der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Medien läßt sich das geschilderte Versuchsergebnis deuten. An diese Deutung reißen sich weitere Schlüsse, deren Richtigkeit das Experiment bestätigt hat. Denn analoge Verhältnisse wird man beobachten beim Durchmischen der ätherischen Lösung einer schwachen, in Äther leicht, in Wasser schwer löslichen Base, z. B., Anilin, mit geringen Mengen der verdünnten wässerigen Lösung einer schwachen, in Wasser leicht, in Äther unlöslichen Säure. Das Anilin wird sich zwischen Wasser und Äther verteilen gemäß seinem Verteilungskoeffizienten, und daneben wird der Säuregehalt die Fähigkeit des Wassers, Anilin aufzunehmen, steigern, aber nicht über eine durch die Säurekonzentration und die Hydrolyse des Salzes bedingte Grenze hinaus. Wir werden gebundenes Anilin, freie Säure und freies Anilin in wässriger Lösung haben, die miteinander im Gleichgewicht stehen müssen, während andererseits das Verhältnis zwischen der Konzentration des freien Anilins im Wasser und der des Anilins im Äther der Verteilungskoeffizient regelt. Die Säure kann nicht mehr Base binden als ihrer völligen Sättigung entspricht, bei geringerem Gehalt der wässerigen Lösung an Base, bedingt durch schwächere Konzentration der ätherischen Lösung, wird sich mehr und mehr die Hydrolyse des Salzes geltend machen. Andererseits wird man der Sättigung der Säure wegen der nur allmählich zurückgedrängten Hydrolyse sich nur sehr langsam nähern und daher wird die Anilinkonzentration der wässerigen Lösung der in der ätherischen Lösung nicht proportional sein. — Wegen der geringen Mengen wässriger Lösung und ihrer Säurearmut kann so bald eine Erschöpfung der ätherischen Lösung sich nicht bemerkbar machen.

Die Rolle des Wassers übernimmt in unserem Falle das Papier, die der Säure das Kurkumin und die des Anilins die Borsäure. Aus diesem Parallelismus ergeben sich nachstehende Folgerungen: In Anbetracht des Umstandes, daß nur wenig Borsäure mit der Flüssigkeit vom Papier selbst aufgesaugt wird, die Menge des Kurkumins

gering ist und die Borsäure-Kurkumin-Salzsäureverbindung leicht dissoziiert, können nur geringe Bruchteile Borsäure der Lösung durch die einzelnen Streifen entzogen werden und kann alsbald eine Erschöpfung der Lösung nicht eintreten. Ferner kann die Färbung des Papiers dem Borsäuregehalt nicht proportional sein; über eine bestimmte Borsäurekonzentration hinaus wird die Färbung, für die allein die Kurkuminmenge maßgebend ist, während für die Aufnahme auch die Papierfaser in Betracht kommt, sich nicht nennenswert steigern lassen. Der Mangel an Proportionalität wird sich insbesondere bei solchen Lösungen zeigen, die dem Streifen Rötungen erteilen, die der Maximalfärbung wenig nachstehen. Die Menge der Flüssigkeit wird bei 10 ccm und mehr auf die Intensität der Reaktion keinen Einfluß haben. Endlich wird eine Vermehrung der Borsäurekonzentration kräftiger gefärbtem Papier gegenüber sich noch geltend machen, wenn mit schwächer gefärbtem keine Reaktionssteigerung mehr zu erzielen ist.

Daß eine über eine gewisse Grenze hinausgehende Färbung des Papiers die Reaktionsempfindlichkeit nicht mehr erhöht, dürfte wohl daran liegen, daß schwache Rotfärbungen durch reichlichere Mengen Kurkumin leichter verdeckt werden.

Diese Anschauungen wurden durch die nachstehenden Versuche bestätigt.

c) Empfindlichkeitsgrenze der Borsäure-Reaktion.

Salzsäurekonzentration 1,6 bis 1,7%; 1 Teil B_2O_3 auf 79000, 31000, 16000, 7400 und 3000 Teile Wasser; Flüssigkeitsmenge 16 bis 18 ccm; Digestionsdauer $3\frac{1}{2}$ Minuten (Versuche No. 47—51): No. 47 zeigte nur noch schwache, aber immerhin erkennbare Reaktion; die Konzentrationssteigerung zwischen Versuch No. 50 und 51 bot keine beachtenswerte Kräftigung der Rotfärbung. Die Grenze der Reaktionsempfindlichkeit wurde also, in ziemlicher Übereinstimmung mit Morse und Horn (l. c.) bei 1:79000 beobachtet.

d) Einfluß der Menge der Lösung und der Verteilung der Reagenzien auf größere Flüssigkeitsmengen.

Versuch	0,8%-ige Boraxlösung	25%-ige Salzsäure	Wasser
No. 52	0,5 ccm	1 ccm	15 ccm
" 53	1 "	1 "	15 "
" 54	1 "	1 "	30 "
" 55	1 "	2 "	30 "
" 56	2 "	2 "	30 "

Digestionsdauer 2 Minuten. Die Färbungen von No. 52 und 55 und die von No. 53 und 56 waren gleich stark. Die Gesamtmenge der Flüssigkeit ist demnach auf das Ergebnis ohne Einfluß. No. 54 blieb hinter No. 52 und 55 zurück. Es kommt demnach nicht nur auf die Menge der Salzsäure, wie man nach den Ausführungen von Kulisch glauben sollte, sondern auch auf ihre Konzentration an.

e) Beeinflussung der Reaktionsempfindlichkeit durch Kochsalz.

Die Versuche No. 48 bis 50 wurden sofort nach diesen in der Weise wiederholt, daß 5 ccm Wasser durch das gleiche Volumen gesättigter Kochsalzlösung ersetzt wurden (Versuche No. 57 bis 59). Die Reaktionsstärke war durch die Gegenwart von Kochsalz nicht nennenswert herabgesetzt.

f) Beeinflussung der Reaktionsempfindlichkeit durch Tierkohle.

Da bei der Veraschung von Fleisch und Fetten zur Prüfung auf Borsäure das Auftreten von Kohle nie ganz vermieden werden dürfte, wurden Boraxlösungen 5 Minuten vor dem Einlegen der Kurkumapapierstreifen mit je 0,3 g Tierkohle digeriert und dann in diesen Lösungen (Versuche No. 60 bis 62) wie in gleich konzentrierten, von Tierkohle freien Lösungen (Versuche No. 63 bis 65) die Streifen zwei Minuten belassen. Die Konzentrationen betrugen 1 Teil B_2O_3 auf 30 000 Teile (No. 60 und 63), bzw. auf 15 000 (No. 61 und 64) und auf 8000 Teile Wasser (No. 62 und 65). Zwischen No. 61 und 64 bzw. No. 62 und 65 war ein Unterschied nicht festzustellen; No. 60 mochte $\frac{3}{4}$ der Farbintensität von No. 63 aufweisen. Kein wesentlich anderes Ergebnis wurde erhalten, als die Verdünnung noch weiter getrieben, die Boraxlösung 5 Minuten vor dem Ansäuern mit der Tierkohle digeriert und gleich nach dem Ansäuern der Kurkumapapierstreifen eingesenkt wurde.

Versuch	Auf 1 Tl. B_2O_3	Digestionszeit	
No. 66	74 000 Tle. Wasser	Kurzes Eintauchen	mit Tierkohle
„ 67	74 000 „ „	2 Minuten	
„ 68	30 000 „ „	2 „	
„ 69	74 000 „ „	Kurzes Eintauchen	ohne Tierkohle
„ 70	74 000 „ „	2 Minuten	
„ 71	30 000 „ „	2 „	

Weder die Streifen No. 68 und 71 noch die Streifen No. 67, 69 und 70 ließen Unterschiede wahrnehmen; allein No. 66 war schwächer als 67, 69 und 70 gefärbt. Schon eine Digestionsdauer von 2 Minuten beseitigt die vielleicht einmal störende Wirkung der Kohle. Bedenkt man, daß bei der Prüfung von Salzfleisch auf Borsäure kaum jemals mehr als 10 bis 15 ccm Flüssigkeit erhalten werden dürften, sofern man nur für völlige Sättigung der Lösung Sorge trägt, so müssen unter Berücksichtigung des Umstandes, daß 30 g Fleisch verascht werden, noch 0,0007 % B_2O_3 mit Sicherheit sich nachweisen lassen (vergl. Vers. No. 47) und muß andererseits mit 0,01 % B_2O_3 eine der maximalen wenig nachstehende Färbung erhalten werden (Versuch No. 50 und 51). Wie weiter untenstehende Versuche zeigen, scheint mit 0,04 % B_2O_3 das Maximum erreicht zu werden. Zur quantitativen Ermittlung empfehlen wir das kolorimetrische Verfahren nicht; es kann höchstens zu der gutachtlichen Äußerung dienen, daß die Borsäuremenge eine gewisse Grenze nicht über- und eine andere nicht unterschreitet.

II. Versuche mit Kurkumapapier von Merck.

a) Einfluß der Konzentration der Salzsäure.

2 ccm 0,3 %-ige Boraxlösung; 0,5, 1, 2 und 4 ccm 25 %-ige Salzsäure, 14,5, 14, 13 und 11 ccm Wasser; Digestionsdauer $2\frac{1}{2}$ Minuten; Borsäurekonzentration demnach 1 Teil B_2O_3 : 7700 Teile Wasser (Versuche No. 72 bis 75). No. 73 bis 75 waren gleich stark gefärbt, No. 72 zeigte etwa $\frac{2}{3}$ der Rötung.

b) Einfluß der Digestionsdauer und der etwaigen Erschöpfung der Lösung.

10 ccm 0,3 %-ige Boraxlösung und 10 ccm 25 %-ige Salzsäure wurden mit Wasser zu 100 ccm aufgefüllt; Borsäurekonzentration 1 Teil B_2O_3 auf 9000 Teile Wasser; Diges-

tionsdauer 5 Sekunden, 1, 2, 4 und 8 Minuten (Versuche No. 76 bis 80). Streifen No. 76 war an der Seite, die dem Uhrglase abgekehrt war, etwas schwächer gefärbt; die übrigen Streifen ließen an der nach oben gekehrten Fläche und sämtliche Streifen an der Unterseite einen Farbenunterschied nicht erkennen.

In einem Gemisch von 1 ccm 0,3 %iger Boraxlösung, 1 ccm 25 %iger Salzsäure und 15 ccm Wasser (Borsäurekonzentration: 1 Teil B_2O_3 : auf 15 000 Teile Wasser) wurden nacheinander 5 Streifen je 2 Minuten belassen; Farbenunterschiede ließen sich nicht feststellen (Versuch No. 81 bis 85). Auch das weitaus kräftiger gefärbte Merck'sche Papier erniedrigt nicht alsbald in erkennbarem Grade die Konzentration der Lösung, geschweige, daß es diese erschöpft.

c) Empfindlichkeit der Borsäure-Reaktion.

Salzsäurekonzentration 1,7 %, Borsäurekonzentration: 1 Teil B_2O_3 auf 145 000 bzw. 73 000, 29 000, 14 500, 7300, 2900 Teile Wasser; Digestionsdauer $3\frac{1}{2}$ Minuten (Versuche No. 86 bis 91). Nr. 86 zeigte stellenweise am Rande kaum merkliche Färbung, No. 87 besaß deutlich rot gefärbten Rand, zwischen No. 90 und 91 war eine deutliche Steigerung der Reaktionsstärke wahrzunehmen. Die Grenze der Reaktionsempfindlichkeit wurde wieder bei 1 : 80 000 beobachtet wie im Versuch No. 47. Wie vorausszusehen war, ließ sich mit dem kräftiger gefärbten Merck'schen Papier durch Erhöhung der Borsäurekonzentration eine weitergehende Steigerung der Reaktionsstärke erzielen als mit Papier von de Haën.

d) Einfluß der Menge der Lösung und der Verteilung auf größere Flüssigkeitsmengen.

Versuch	0,3 %ige Boraxlösung	25 %ige Salzsäure	Wasser
No. 92	0,5 ccm	0,5 ccm	15 ccm
" 93	0,5 "	1 "	14,5 "
" 94	1 "	1 "	14 "
" 95	1 "	1 "	30 "
" 96	1 "	2 "	29 "
" 97	2 "	2 "	28 "

Digestionsdauer $2\frac{1}{2}$ Minuten. Die Farbenskala wird gegeben durch das Schema: No. 92 und 95 schwächer als No. 93 und 96 und diese schwächer als No. 94 und 97.

e) Beeinflussung der Reaktionsempfindlichkeit durch Tierkohle.

Eine Versuchsreihe, die diesen Einfluß erläutern sollte (No. 98 bis 103), wurde in gleicher Weise wie die Reihe No. 66 bis 71 durchgeführt; sie lieferte nur insofern ein abweichendes Ergebnis, als bei einer Borsäurekonzentration von 1 : 74 000 und Gegenwart von Tierkohle nach kurzem Eintauchen mit Sicherheit keine Reaktion mehr zu beobachten war. Liegen nur geringe Spuren Borsäure vor, so dürfte eine zwei Minuten lange Digestion sich empfehlen, aber auch genügen. Demnach haben die Versuche mit Merck'schem Papier fast das gleiche Ergebnis geliefert, wie die Versuche mit Papier von de Haën.

Man könnte sich versucht fühlen, auf die physikalisch-chemische Deutung zu verzichten und die Beziehungen zwischen Farbenstärke und Konzentration einfach da-

durch zu erklären, daß das Papier aus einer konzentrierteren Lösung mehr Substanz aufsauge und gemäß den aufgenommenen Mengen erst beim Trocknen die Reaktion zustande komme. Diese Deutung erklärt nicht, daß keine Proportionalität besteht zwischen den Konzentrationen 1 Teil B_2O_3 auf 29000, 14500, 7300, 4800 und 3600 Teile Wasser und den ihnen entsprechenden Farbenstärken (Versuche No. 104 bis 108) und die Färbung sich allmählich einem Grenzwert nähert, statt daß dieser bereits bei 1 Teil B_2O_3 auf 7300 Teile Wasser erreicht wäre. Erst mit einer Lösung 1:3600 wurde etwa eine doppelt so starke Rotfärbung wie mit 1:14500 erzielt. Ebenso wenig wird durch die rein mechanische Auffassung erklärt, daß die Steigerung der Salzsäurekonzentration sich um so mehr geltend macht, je verdünnter die Borsäurelösung ist; müßten doch gerade in diesem Falle schon geringe Mengen Salzsäure für die Erzielung der vollen, der Borsäurekonzentration angemessenen Farbenstärke genügen, wenn der Umsatz ein jederzeit vollständiger, von einem Dissoziationsvorgange unabhängiger wäre. Auch dürfte das kräftiger gefärbte Merck'sche Papier nicht mehr Borsäure aufnehmen und intensivere Reaktion, geschweige denn eine größere Gradation aufweisen, als das Papier von de Haën unter Bedingungen, bei denen dieses noch nicht die stärkste Rötung erreicht, gleichsam gesättigt ist, wenn nur die mit der Lösung vom Papier aufgesaugt Mengen Borsäure und Salzsäure wirkten und die Reaktion erst beim Trocknen zustande käme¹⁾. Endlich haben auf die Zerstörung — soll wohl heißen „Dissoziation“? — der Borsäure-Kurkumin-Oxalsäureverbindung durch einen großen Überschuß von Wasser bereits Cassal und Gerrans (l. c.) hingewiesen, und ein ähnliches Verhalten der Salzsäureverbindung anzunehmen, liegt wohl nahe. Wahrscheinlich ist in dem Kurkumapapier, wie es aus der Reaktionsflüssigkeit genommen wird, bereits eine gelbe, wasserhaltige Verbindung gebildet; diese verliert beim Trocknen Wasser unter Farbenumschlag. Ist die Borsäuremenge nicht zu gering und die Salzsäure ziemlich konzentriert, so kann schon der noch feuchte Streifen die rote Farbe aufweisen; die Borsäure-Kurkumin-Salzsäureverbindung tritt durch dieses Verhalten an die Seite dem Kupfer- und Kobaltchlorid, die außer beim Erhitzen auch bei Zugabe starker Säure zur wässerigen Lösung die Farbe der wasserfreien Verbindung annehmen.

Für die praktische Ausführung der Reaktion dürfte es sich empfehlen, die Vorschrift der amtlichen Anweisung dahin abzuändern, daß die Asche mit möglichst wenig Wasser bis zur Lösung der Alkalichloride und -karbonate erhitzt wird, dann die Lösung mit starker Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 oder noch besser 1,19 angesäuert und obendrein mit 1 bis 2 ccm Säurevermischt wird und man den Streifen 1 bis 2 Minuten auf dem Gemisch schwimmen lasse. Wollte man die Asche streng nach dem Wortlaute der Vorschrift geradezu in unverdünnter Säure vollständig lösen, so liefe man Gefahr, infolge der geringen Lösungsfähigkeit der Salzsäure für Kochsalz durch übermäßige Verdünnung die Reaktion zu stören und, wenn die zum Teil geschmolzene Asche dem Lösen in der Kälte widersteht, beim Erhitzen Borsäure zu verjagen. Mögen auch die Verluste schwerlich praktisch ins Gewicht fallen, so eignen sie sich doch, dem Chemiker das Zutrauen zur eigenen Arbeit zu mindern und ihn mit einem Gefühl der Unsicherheit zu behaften.

Kohle und Kochsalz stören den Borsäurenachweis mit Kurkumapapier nicht in nennenswertem Grade; es erübrigt sich daher, die Asche weiß zu brennen. Dagegen

¹⁾ Für diese Versuche dienten Borsäurekonzentrationen von 1:7300 bis 1:730.

haben wir in Übereinstimmung mit Prof. Kreis und O. v. Spindler¹⁾ Borsäureverluste beim Veraschen feststellen können. Wurde 1,5 ccm der 0,3 %-igen Boraxlösung 30 g frisch gehacktem magerem Rindfleisch beigemischt, etwa $\frac{1}{2}$ Stunde später das Fleisch wie üblich verascht und die Asche, wie vorstehend beschrieben, behandelt, so fiel, wenn zum gleichen Volumen mit der Vergleichsflüssigkeit aufgefüllt war, die Reaktion nicht stärker aus, als ob nur 0,5 ccm Boraxlösung genommen wären. Bei Zusatz von 0,5 ccm Boraxlösung zum Fleisch erreichte die Farbintensität nicht ganz die mit 0,2 ccm Lösung direkt erhaltene und mit 0,2 ccm Lösung wurde nach dem üblichen Verfahren auch trotz 14-stündiger Digestion keine Reaktion erhalten; hier führte erst eine Verfeinerung des Verfahrens zum Ziel.

Der Färbung des Papiers möchten wir keine zu große Bedeutung beimessen; mäßig gefärbtes läßt indessen die Reaktion reiner hervortreten.

Neuerdings hat A. Goske²⁾ ein Verfahren angegeben, das sich durch Bequemlichkeit auszeichnet und es ermöglicht, noch äußerst geringe Borsäuremengen aufzufinden, und wer Reagentien auf ihre Reinheit prüfen oder Mineralien untersuchen will, dem wird die Goske'sche Abänderung der Prüfung auf Borsäure sehr willkommen sein. Sie besteht bekanntlich darin, daß man einen längeren Streifen Kurkumapapier in die Borsäurelösung eintauchen läßt. Das Wasser der im Streifen aufgestiegenen Lösung verdunstet vornehmlich an dessen oberem Ende, neues Wasser und neue Borsäure wird aufgesaugt und im weiteren Verlaufe dieses Vorganges die Borsäure angereichert, da durch die nach dem oberen Ende hin allmählich zunehmende Konzentration und die Strömungsrichtung im Streifen ihr die Rückkehr zur Lösung durch Diffusion versperrt ist. Wenn man bedenkt, daß ein Streifen Kurkumapapier von der Größe von 1 cm Breite und 6 cm Länge nur 0,08 g Wasser aufsaugte, so genügt es, sofern von der durch Kurkumin gesteigerten Aufnahmefähigkeit des Streifens für Borsäure abgesehen wird, daß innerhalb des obersten Centimeters 0,15 ccm Wasser verdunsten, um die Empfindlichkeit der Reaktion auf das Zehnfache zu steigern. Die Goske'sche Methode, die Borsäure anzureichern, ist der von Morse und Horn (l. c.) geübten in gleicher Weise überlegen, wie das Extrahieren einer Lösung mit Äther im Partheil'schen Apparat dem Ausschütteln mit immer neuen Äthermassen. Für die Prüfung von Fleisch und Fetten auf Borsäure gemäß dem Schlachtvieh- und Fleischbeschau-gesetze möchten wir diese überaus empfindliche Reaktion nicht empfehlen³⁾. Es besteht die wohlbegründete Befürchtung, daß manche Chemiker den zweiten Teil der Goske'schen Abhandlung, der zur Vorsicht mahnt, bei der Verwertung der Reaktion, weil auch Koch-(Pökel-)salz und Natriumpräparate Spuren Borsäure enthalten⁴⁾, nicht beobachten und, da sie die hervorragende Verfeinerung der Borsäurereaktion durch Goske nicht abzuschätzen wissen, Fleischproben beanstanden, die nur 0,001 % B_2O_3 und

¹⁾ Diese Zeitschrift 1905, 10, 479.

²⁾ Diese Zeitschrift 1905, 10, 242.

³⁾ Mit Borsäurelösungen 1:160000 erhielten wir auf 1 cm Länge kräftige Rosafärbung. Die übliche Ausführung der Reaktion hatte ein negatives Resultat ergeben.

⁴⁾ G. Fendler (Apoth.-Ztg. 1905, 20, 868) vertritt die Ansicht, daß Spuren Borsäure in das Fleisch gelangen können, ohne daß man sagen könne, daß dieses absichtlich oder fahrlässig geschehen sei, zumal es zweifelhaft erscheine, ob es ein völlig borsäurefreies Kochsalz überhaupt gebe.

weniger enthalten. Und doch haben schon Emmerich's¹⁾ Untersuchungen dargetan, daß so geringe Mengen zur Konservierung des Fleisches völlig unzureichend sind. Welcher Exporteur wird aber völlig wirkungslose Mengen Borsäure seiner Ware beimischen, nur damit sie beanstandet werde? Die Prüfung nach dem Schlachtvieh- und Fleischbeschaugesetz ermöglicht es noch 0,001 % B_2O_3 zu erkennen; dieser Grad von Reaktionsempfindlichkeit darf als ausreichend angesehen werden, zumal die mit Borsäure konservierten Waren weitaus mehr enthalten. Die verständnislose Anwendung der Goske'schen Methode dürfte weder von ihrem Erfinder noch von den Regierungen gebilligt werden, da sie nur zu einer nicht beabsichtigten Belästigung des Handels führen würde.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1888, 12, 1244. — Beythien und Hempel (diese Zeitschrift 1899, 2, 842) haben 1,12 und 1,17 % Borsäure im amerikanischen Pökelfleisch gefunden; Polenske (Arb. Kaiserl. Gesundh.-Amt 1902, 19, 167) hat in den äußeren Schichten amerikanischen Schweine-schinkens 2 %, im Innern 0,7 % Borsäure ermittelt.

Über die Titration der Borsäure.

Von

Gunner Jörgensen.

Vor kurzem hat Herr Dr. A. Beythien in dieser Zeitschrift¹⁾ eine Mitteilung über die Borsäuretitration veröffentlicht, in welcher er meinen Faktor 850 scharf kritisiert. Er nötigt mich hierdurch zu einer Richtigstellung, denn wenn man seinen Aufsatz liest, muß man den Eindruck gewinnen, daß die von mir ermittelten Werte unrichtig seien. Zu diesem Schlusse geben meine Zahlen aber durchaus keinen Anlaß, denn während mein Faktor, wie ich²⁾ angegeben habe, aus Versuchen berechnet ist, die mit zwischen 0,25 und 1 g schwankenden Borsäuremengen ausgeführt sind, geht Herr Dr. Beythien von geringeren Mengen Borsäure aus, nämlich von 0,1 bis 0,4 g; die Größe des Faktors ist aber, wie bekannt, von der Konzentration der Borsäurelösung abhängig.

Betrachtet man die von mir gefundenen Zahlen näher, so erkennt man leicht, daß ich drei Versuchsreihen mit bekannten Konzentrationsverhältnissen ausgeführt habe, nämlich Reihe I mit No. 3—6, Reihe II mit No. 8—12 und Reihe III mit No. 14—20.

In jeder dieser Reihen ist eine gleichartige Variation des Borsäuretiters je nach der Konzentration der Lösungen deutlich wahrnehmbar, und die Schwankungen sind nur deshalb so groß, weil ich — und zwar absichtlich — die Konzentrationsverhältnisse in hohem Maße variiert habe. Vergleicht man meine Zahlen bei denselben Konzentrationen mit denen, die Herr Dr. Beythien mitteilt, so ist die Übereinstimmung eine genügende, denn die Zahlen (ccm N.-Lauge für 1 Gramm-Molekül = 62 g H_3BO_3) sind folgende:

¹⁾ Diese Zeitschrift 1905, 10, 283.

²⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1897, 5.