

# Eine verbesserte Methode zur Bor-Bestimmung

Von Dr. R. WICKBOLD und Dr. F. NAGEL

Aus dem Untersuchungslaboratorium der Chemischen Werke Hüls A.G., Marl

Eine schon früher entwickelte Quarzapparatur zur Verbrennung größerer Flüssigkeitsmengen kann auch zur Verbrennung organischer Bor-Verbindungen dienen, wenn man diese in einem brennbaren Lösungsmittel löst. Man kann auch wie üblich den Borsäure-methylester bilden und diesen durch die Verbrennungsapparatur leiten. Das entstehende Bortrioxyd wird in einer alkalischen Vorlage gesammelt und darin in bekannter Weise als Mannitborsäure titriert. Das neue Verfahren ist erheblich zeitsparender als die bisherigen.

Die Reaktionen des Bors bzw. der Borsäure bieten für die analytische Bor-Bestimmung nur wenige Möglichkeiten. Sieht man von den Verfahren ab, die auf Farbreaktionen beruhen und nur für geringe Bor-Gehalte geeignet sind, so bleibt eigentlich nur das von R. T. Thomson<sup>1)</sup> bereits 1893 publizierte Titrationsverfahren, das die Komplexbildung zwischen Borsäure und mehrwertigen Alkoholen (Glycerin, Mannit usw.) und die damit verbundene Aciditäts-Steigerung um etwa das Hundertfache ausnutzt. Man kombiniert diese Titration gern mit der Abtrennung von Borsäure aus Gemischen durch Destillation des sich leicht bildenden Methylesters<sup>2)</sup> und anschließende Verseifung mit Alkali. Sowohl die Titration als auch die Destillation sind in der Vergangenheit vielfach bearbeitet worden<sup>3)</sup>, so daß kaum noch wichtige Verbesserungen erwartet werden können.

Das kombinierte Verfahren ist von E. Schulek und G. Vastagh<sup>4)</sup> im einzelnen beschrieben worden. Es hat den Nachteil, daß die Destillation des Esters und seine anschließende Verseifung sehr zeitraubend sind. Man muß die alkalische Vorlagelösung zur Trockne bringen und den Rückstand mit Carbonat schmelzen, da nur so unerwünschte Nebenprodukte der Veresterung, insbesondere Ameisensäure, restlos zerstört werden. Für die gesamte Bestimmung benötigt man viele Stunden. W. H. Chapin<sup>5)</sup> konnte die Verseifung wesentlich abkürzen, indem er in Gegenwart von wasserfreiem Calciumchlorid anstelle von konzentrierter Schwefelsäure veresterte und so die Bildung saurer Nebenprodukte vermied. Wir fanden einen anderen Weg, der die gesamte Arbeitszeit noch weiter abkürzt. Hierüber soll berichtet werden.

Mit der in unserem Laboratorium entwickelten Quarzapparatur, die ursprünglich zur Verbrennung halogen-haltiger Substanzen für Halogen-Bestimmungen<sup>6)</sup> gedacht war, dann aber durch die Konstruktion eines sog. Saugbrenners<sup>7)</sup> auf die Verbrennung größerer Mengen organischer Flüssigkeiten zur Bestimmung von Chlor- und Schwefel-Spuren eingerichtet wurde, können organische Bor-Verbindungen schnell und quantitativ verbrannt werden. Wir verwenden den erwähnten Saugbrenner, der eine Kombination von Flüssigkeitszerstäuber und Knallgas-Brenner darstellt. Die organischen Bor-Verbindungen löst man in einem organischen Lösungsmittel (Methanol, Aceton o. ä.) und führt diese Lösung dem Brenner zu. Die Knallgas-Hilfsflamme färbt sich beim Durchgang der bor-haltigen Lösung intensiv grün. Sobald die Lösung aufgesaugt ist, wird mit reinem Lösungsmittel einige Male nachgespült. Dabei verschwindet die grüne Flammenfärbung, wodurch angezeigt wird, daß die gesamte Bor-Verbindung die Flamme passiert hat.

<sup>1)</sup> R. T. Thomson, J. Soc. chem. Ind. 12, 432 [1893].

<sup>2)</sup> F. A. Gooch, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 78/86/7, 167.

<sup>3)</sup> W. Fresenius u. G. Jander: Handbuch der analytischen Chemie, Dritter Teil, Band III, Springer-Verlag, Berlin 1942, S. 11ff.

<sup>4)</sup> E. Schulek u. G. Vastagh, Z. analyt. Chem. 84, 167 [1931].

<sup>5)</sup> W. H. Chapin, J. Amer. chem. Soc. 30, 1691 [1908].

<sup>6)</sup> R. Wickbold, diese Ztschr. 64, 133 [1952].

<sup>7)</sup> R. Wickbold, ebenda 69, 530 [1957].

Die Verbrennung liefert Kohlendioxyd, Wasser und Bortrioxyd, das mit den gasförmigen Produkten in die mit wässriger Natronlauge beschickte Vorlage geht. Nur sehr kleine Anteile setzen sich bereits an den wassergekühlten Wandungen des Flammenrohres ab. Man spült sie nach Beendigung der Verbrennung mit Wasser in die Vorlage. Da die Absorptionslösung auch Kohlendioxyd enthält, kocht man sie nach schwachem Ansäuern gegen Methylrot aus. Wir fanden keinen Anhaltspunkt für die in der Literatur zuweilen geäußerte Befürchtung, daß bereits bei dieser schwachen Acidität Borsäure-Verluste durch Kochen eintreten könnten. Man schließt dann die schon erwähnte alkalimetrische Titration der mit reichlich Mannit versetzten Lösung an.

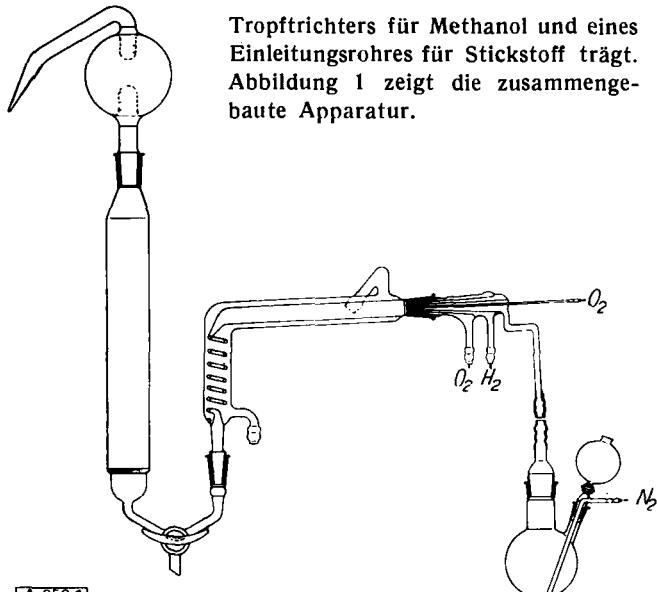
Die beschriebene Verbrennung nimmt kaum mehr als 10 Minuten in Anspruch. Die gesamte Bor-Bestimmung von der Einwaage bis zur Ausrechnung läßt sich in 45 bis 60 min erledigen. In Tabelle 1 sind einige Ergebnisse wiedergegeben: Die mit kristallisierten p. a. Borsäure erhaltenen Werte (Versuch 1–3) zeigen, daß keine Borsäure-Verluste, die man etwa durch Reaktion zwischen  $B_2O_3$  und dem erhitzten Quarz am glühenden Brennerkopf hätte erwarten können, eintreten. In weiteren Versuchen wurden 2 Borsäure-ester (Laborpräparate) verbrannt. Auch hier konnten befriedigende Resultate erzielt werden (Tabelle 1). Versuch 8 zeigt das Ergebnis der Verbrennung von präparativ gewonnenem Ammonium-tetraphenylo-borat, das in Aceton gelöst wurde.

Vers. Nr.	Substanz	Einwaage mg	berechnet mg B	gefunden mg B	% Abweichung
1	$H_3BO_3$ p. a.	104,3	18,25	18,28	+ 0,16
2	$H_3BO_3$ p. a.	167,4	29,29	29,33	+ 0,14
3	$H_3BO_3$ p. a.	203,9	35,67	35,74	+ 0,20
4	Borsäure-trioctenylester	1182,1	32,63	32,47	- 0,49
5	Borsäure-trioctenylester	1187,5	32,78	32,55	- 0,70
6	Borsäure-tributylester	217,2	10,21	10,28	+ 0,69
7	Borsäure-tributylester	134,4	6,31	6,33	+ 0,32
8	Ammonium-tetraphenylo-borat	372,5	11,95	12,01	+ 0,50

Tabelle 1. Verbrennung methanolscher Borsäure- bzw. Borsäure-ester-Lösungen

Die etwas größeren Abweichungen in den Versuchen 4 bis 8 sind möglicherweise auf eine nicht ganz formelreine Zusammensetzung der Laborpräparate zurückzuführen.

Es lag nun nahe, auch Borsäure-methylester direkt durch die Knallgas-Flamme zu schicken. Wir konstruierten einen an den Saugbrenner anzuschließenden Entwicklungskolben, der einen seitlichen Tubus zur Einführung des



A 950.1

Abb. 1. Kombinierte Apparatur zur Bor-Bestimmung

Man erwärmt die Substanz gegebenenfalls zunächst nur mit konzentrierter Schwefelsäure, um schädliches Wasser zu entfernen. Dabei ist der Kolben bereits mit der Apparatur, in der die Knallgas-Flamme brennt, verbunden. Sollte sich also etwas Borsäure verflüchtigen, so gelangt sie in die mit verdünnter Natronlauge gefüllte Vorlage. Ein mäßiger Stickstoff-Strom sorgt für den Abtransport des Wassers. Wenn erste Schwefelsäure-Dämpfe anzeigen, daß die Entwässerung beendet ist, läßt man einige Minuten abkühlen und gibt sodann Methanol aus dem Tropftrichter zu. Die Flamme wird dabei augenblicklich intensiv grün. Man regelt die Zugabe so, daß die Flamme nicht mehr als die Hälfte des Flammenraumes einnimmt. Ist die erste lebhafte Reaktion vorüber, so gibt man das gesamte Methanol (50 ml) in den Kolben und erwärmt ihn mit einem auf etwa 70 °C gehaltenen Wasserbad. Methylester und Methanol destillieren im Stickstoff-Strom relativ schnell durch die Flamme und verbrennen darin zu CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sobald die Esterbildung beendet ist, geht die Flammenfärbung von grün auf gelblich bis fahlblau zurück. Wann dieser Zustand eintritt, hängt von der Menge des vorhandenen Bors ab. In den meisten Fällen werden weniger als die zugesetzten 50 ml Methanol benötigt. Man destilliert zur Sicherheit noch einige Minuten und bricht dann die Verbrennung ab. Sollte ausnahmsweise mehr Methanol benötigt werden, so gibt man es aus dem Tropftrichter portionsweise (10 ml) nach.

Die Vorlagelösung, vermehrt um das Wasser, mit dem der Flammenraum der Apparatur gespült wurde, wird anschließend in einen Titrierkolben gegeben und gegen Methylrot mit Salzsäure eben angesäuert. Dann kocht man etwa 10 bis 15 min und vertreibt so die flüchtigen Säuren (CO<sub>2</sub>, gegebenenfalls auch etwas SO<sub>2</sub>). Danach neutralisiert man genau auf Methylrot-Umschlag (gerade gelb), versetzt mit Mannit und titriert mit 0,1 n Natronlauge, die absolut carbonatfrei sein muß, auf Phenolphthalein-Umschlag.

Daß man auf diese Weise auch organisch gebundenes Bor bestimmen kann, bewiesen wir mit dem Natrium- und Kaliumsalz der Tetraphenylo-borsäure H [B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]. Die Vorbehandlung mit konz. Schwefelsäure läßt die Substanz verkohlen. Ohne Rücksicht auf diese Rückstände wurde dann die Veresterung durchgeführt. Die leichten Unterwerte (Tabelle 2) scheinen allerdings darauf hinzu deuten, daß vielleicht etwas Bor im Rückstand festgehalten wurde. Es wird sich daher doch empfehlen, den Kohlenstoff durch Zugabe von Perhydrol zuvor restlos zu oxydieren.

Die Arbeitsweise läßt sich natürlich auch überall dort anwenden, wo man bisher schon die Destillation des Borsäure-methylesters ausübte, z. B. bei der Analyse von Gläsern. Hier fanden wir die Bemerkung<sup>8)</sup>, daß die Veresterung der Borsäure in Gegenwart von Kieselsäure Schwierigkeiten mache und daß man durch besondere Maßnahmen das Ausfallen des SiO<sub>2</sub> in flockiger Form ver-

Tropftrichters für Methanol und eines Einleitungsrohres für Stickstoff trägt. Abbildung 1 zeigt die zusammengebaute Apparatur.

Vers. Nr.	Substanz	Einwaage mg	berechnet mg B	gefunden mg B	Abweichung mg B	Dauer d. Verbrennung min
9	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> p. a.	51,2	8,96	8,98	+0,02	
10	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> p. a.	105,2	18,42	18,42	±0	10
11	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> p. a.	204,2	35,73	35,73	±0	
12	Borax p. a.	69,6	7,90	7,93	+0,03	
13	Borax p. a.	107,5	12,20	12,29	+0,09	
14	Borax p. a.	151,3	17,17	17,20	+0,03	
15	Borax p. a.	319,3	36,23	36,19	-0,04	
16	Na-Tetraphenyloborat	524,6	16,58	16,51	-0,07	30
17	K-Tetraphenyloborat	508,5	15,35	15,28	-0,07	

Tabelle 2. Bor-Bestimmungen unter Veresterung zum Borsäuremethylester und Verbrennen desselben

meiden müsse. Da diese Forderung wohl kaum zu verwirklichen ist, prüften wir zunächst an Hand unseres Verfahrens, wie weit aus einem Carbonat-Aufschluß eines Gemisches von Kaolin und Borsäure diese neben Kieselsäure wiedergefunden wird. Das Ergebnis war völlig unbrauchbar, aber aus einem anderen Grunde: Bis zum Schmelzen des Gemisches liegen Borsäure-Teilchen neben Carbonat-Teilchen vor, beide haben sich also noch nicht neutralisiert. So kann sich die freie Borsäure weitgehend verflüchtigen, ehe es zum Schmelzfluß kommt. Wir wogen daher anstelle von Borsäure-Natrium-tetraborat (Borax) ein und erhielten nunmehr vernünftige Ergebnisse (Tabelle 3). Sie zeigen,

Vers. Nr.	Einwaage Kaolin mg	Einwaage Borax mg	berechnet mg B	gefunden mg B	Abweichung mg B
18	350	153,3	17,40	17,42	+ 0,02
19	455	88,8	10,08	10,12	+ 0,04

Tabelle 3. Bor-Bestimmung in Kaolin-Borax-Mischungen

dass Borsäure in ausfallende Kieselsäure offenbar nicht merklich eingeschlossen wird. Danach analysierten wir drei bor-haltige Gläser, über deren wahren Bor-Gehalt wir jedoch keine zuverlässigen Angaben besitzen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 wiedergegeben:

Vers. Nr.	Glassorte	Einwaage mg	gefunden mg B	% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Literaturangaben <sup>9)</sup> % B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
20	Jenaer Geräteglas 20	1075,3	15,26	4,57	4,6
21	Pyrexglas	597,8	23,15	12,47	
22	Pyrexglas	687,2	26,52	12,42	11,8
23	Duranglas	612,2	20,57	10,81	
24	Duranglas	567,8	19,04	10,79	12

Tabelle 4. Bor-Bestimmung in Gläsern

Schließlich wurde die neue Methode angewendet, um den Bor-Gehalt in handelsüblichen Waschpulvern zu bestimmen. Bekanntlich setzt man diesen Produkten Natriumperborat als Bleichmittel zu. Seine Bestimmung ist auf direktem Wege auch nach extraktiver Abtrennung der waschaktiven Substanzen nicht möglich, da die stets in großer Menge vorhandenen kondensierten Phosphate stören. Wir erhitzten das Waschpulver mit konzentrierter Schwefelsäure, wobei der Kolben bereits mit der Apparatur verbunden war. Sobald Schwefelsäure-Nebel sichtbar wurden, setzten wir Methanol hinzu und destillierten den Ester ab. Die waschaktiven Substanzen schäumen nach dem Erhitzen mit Schwefelsäure nicht mehr und stören Veresterung und Destillation also nicht. Die Bestimmung dauert insgesamt 45 bis 60 Minuten. In zwei Waschpulvern des Handels, die 6 bis 8% Perborat enthalten sollen, fanden wir 6,1 bzw. 7,5% Natriumperborat.

Eingegangen am 31. März 1959 [A 950]

<sup>8)</sup> H. Römpf: Chemielexikon, 3. Aufl., Franckhsche Verlagshandlung, Stuttgart 1953.

<sup>9)</sup> E. Schulek u. G. Vastagh, Z. analyt. Chem. 87, 165 [1932].