

Über Papierionophorese bei Spannungsgefällen von 50 V/cm.

2. Mitteilung¹: Untersuchung von organischen Boratkomplexen.

Von
H. Michl.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 27. März 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1952.)

Die erste Mitteilung¹ behandelte Ionophoreseversuche auf Filtrierpapier bei einem mittleren Spannungsgefälle von 50 V/cm. Es wurde gezeigt, wie man mit der dort beschriebenen Apparatur Trennungen von Aminosäuren, Polypeptiden¹, Glykoproteinen², Proteinen³, organischen Säuren¹ und auch anorganischen Ionen¹ durchführen kann.

Die folgende Arbeit behandelt: 1. die elektrophoretische Zerlegung von Gemischen organischer Verbindungen mit benachbarten OH-Gruppen über ihre Boratkomplexe⁴ und 2. einige Zusammenhänge zwischen der Struktur dieser Verbindungen und ihren ionophoretischen Eigenschaften. Die Existenz derartiger Komplexe ist seit langem bekannt und Böeseken⁴ hat sie — hauptsächlich mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen — eingehend untersucht. Zur Zerlegung von Substanzgemischen wurden die Boratkomplexe erst in jüngster Zeit verwendet. So konnten Kohlenhydrate in Boratpuffern an Ionenaustauschern zurückgehalten und damit voneinander und von anderen Substanzen getrennt werden⁵. In ähnlicher Weise wurden bei der Papierchromatographie Borate zur

¹ H. Michl, Mh. Chem. **82**, 489 (1951).

² H. Michl, K. Riedl und F. Wessely, Mh. Chem. **82**, 539 (1951).

³ H. Michl, Mh. Chem. **83**, 210 (1952).

⁴ J. Böeseken, Advances in Carbohydrat Chemistry **4**, 189 (1949).

⁵ J. X. Khym und L. P. Zill, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2399 (1951). — L. Jaenicke und K. Dahl, Naturwiss. **39**, 87 (1952).

Herabsetzung der R_f -Werte von Ribosiden verwendet⁶. Erst in allerletzter Zeit — die Arbeit wurde mir erst nach Abschluß der experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Mitteilung bekannt — hat *Jaenicke* Boratkomplexe zur ionophoretischen Zerlegung von Zuckern verwendet⁷. Die von ihm eingehaltenen Versuchsbedingungen — niedriges Spannungsfälle und lange Versuchszeiten (6 bis 8 Stdn.) in einem Boratpuffer von pH 11 (irrtümlich ist pH 9,2 angegeben) — scheinen die Gefahr von sekundären Reaktionen nicht völlig auszuschließen.

Für die vorliegende Arbeit wurde eine neue Apparatur entwickelt⁸. Diese wird den besonderen Verhältnissen, nämlich relativ hohen Stromstärken und teilweise stark alkalischen, verhältnismäßig konzentrierten Puffern, besonders gerecht. Die erforderlichen Versuchszeiten liegen zwischen 20 und 30 Min. Die Apparatur vermeidet elektroosmotische Strömungen. Sie umgeht auch den Kontakt der Kühlflüssigkeit mit dem Filtrierpapierstreifen, was im vorliegenden Falle die Untersuchung der Phenole verhindert hätte. Die Kühlung ist trotzdem sehr wirksam und kann in einfachster Weise auf jede gewünschte Temperatur eingestellt werden. Mit dieser Apparatur wurden folgende Ergebnisse erzielt:

I. Trennung von Gemischen.

1. Kohlenhydrate.

Kohlenhydrate wandern nur oberhalb einer bestimmten Boratkonzentration (z. B. bei Borax über 0,08 m) und über einem bestimmten pH (etwa 9) als einheitliche Bande. Unterschreitet man diese Konzentration bzw. verwendet man Puffer mit einem niedrigeren pH, so wandert nur ein Teil des Kohlenhydrats; der Rest bleibt auf der Ausgangsstellung zurück. Eine Steigerung der Boratkonzentration oder des pH über die angegebenen Werte — etwa durch die Verwendung von NaBO_2 ⁹ — bot keinerlei Vorteile; wegen der Gefahr von Sekundärreaktionen wurde daher von dessen Verwendung abgesehen.

Die Trennmöglichkeiten der Methode gehen aus der rechten Spalte der Tabelle I hervor. Es sind dort die scheinbaren Ionenbeweglichkeiten (Definition:¹⁰) in $\text{qcm V}^{-1}\text{sec.}^{-1}$ einiger Kohlenhydrate bei der Wanderung in einer 0,08 m Boraxlösung angegeben.

⁶ *S. S. Cohen* und *D. B. M. Scott*, *Science* (New York) **111**, 543 (1950). — *I. A. Rose* und *B. S. Schweigert*, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 5903 (1951).

⁷ *L. Jaenicke*, *Naturwiss.* **39**, 86 (1952).

⁸ Nach einem Vortrag des Verfassers auf der Generalversammlung des Vereines Österreichischer Chemiker am 3. 11. 1951.

⁹ *Y. Tsuzuki*, *Bull. chem. Soc. Japan* **16**, 23 (1941).

¹⁰ *R. Weber*, *Helv. chim. Acta* **34**, 2031 (1951).

Tabelle 1.

Kohlenhydrat	Scheinbare Ionenbeweglichkeit in $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1} \text{V}^{-1} \cdot 10^5$ (Schleicher-Schüll 602 h, Benetzungsgrad 100%, 10° C)	
	in 0,08 m Boraxlösung	in 0,08 m Borax 0,3 m Borsäurelösung
L(+)-Arabinose	7,0	4,2
Bang-Polysaccharid ¹¹	3,6	—
D(—)-Fruktose	5,7	3,7
D(+)-Galaktose	6,4	4,0 2 Komponenten
D(+)-Glukose	5,9	3,7 verwischt
Laktose	2,3	nicht nachweisbar
Maltose	1,7	nicht nachweisbar
D(+)-Mannose	4,5	1,8 2 Komponenten
L(+)-Rhamnose	2,7	nicht nachweisbar
D(—)-Ribose	5,1	3,3
Saccharose	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar
L(—)-Sorbose	5,6	3,5
D(+)-Xylose	6,5	4,6 2 Komponenten
Boration	{ in 0,1 NaCl, 0,02 NH ₃ 16	

Galaktose
Arabinose
Mannit
Tannin

Maltose
Mannose
Glycerin

Saccharose
Rhamnose
Glykol

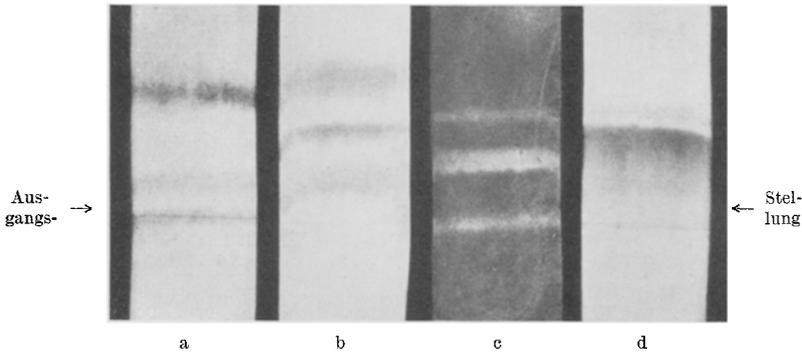


Abb. 1.

Zwei Beispiele für Trennungen geben Abb. 1a und b: 1a zeigt eine Trennung von ungefähr äquivalenten Mengen von Saccharose, Maltose und D(+)-Galaktose (von unten nach oben). 1b bringt eine Aufteilung von L(+)-Rhamnose, D(+)-Mannose und L(+)-Arabinose bei einem Überschuß von L(+)-Rhamnose und D(+)-Mannose. Man sieht, daß auch in diesem Fall, obwohl die überwiegenden Zucker naturgemäß breitere Bande geben, eine einwandfreie Trennung zu erzielen war.

Der 2. Teil der Tabelle 1 gibt Aufschluß, welche Zucker leichter als die anderen Auftrennungen in eine wandernde und eine nicht wandernde

Komponente geben. Diese Erscheinung kann man folgendermaßen deuten: In der Lösung liegt ein Gleichgewicht zwischen α - und β -Form — die je nach dem Kohlenhydrat der cis- oder trans-Stellung des glykosidischen OH entsprechen — vor. Zur Komplexbildung ist nur die cis-Form befähigt. Diese wird daher wandern, während die trans-Form, die keinen Komplex bilden kann, auf der Ausgangsstellung zurückbleibt.

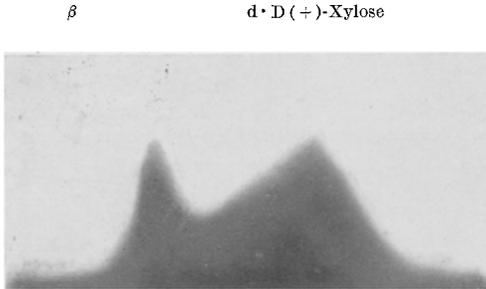


Abb. 2.

Die Auftrennung wird um so deutlicher sein, je langsamer sich das Gleichgewicht zwischen der cis- und der trans-Form einstellt. Die quantitativen Verhältnisse bei einer solchen Auftrennung zeigt Abb. 2 für eine frisch bereitete Lösung von D(+)-Xylose. Die Auswertung erfolgte mit der Zylinderlinsen-Keilmethode³.

Man kann durch Ionophorese in Boraxlösung auch Polysaccharide, Röstdextrine und ähnliche Verbindungen, sofern sie 2 benachbarte OH-Gruppen aufweisen, trennen. So gelang es z. B., die Ionenbeweglichkeit eines Polysaccharides aus *Brucella abortus Bang*¹¹ zu bestimmen (Tabelle 1) und seine Einheitlichkeit darzulegen.

2. Mehrwertige Alkohole.

Tabelle 2.

Alkohol	Scheinbare Ionenbeweglichkeit in $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1} \cdot 10^5$ (S. S. 602 h, Benetzungsgrad 100%, 10° C)	
	in 0,08 m Boraxlösung	in 0,08 m Borax 0,3 m Borsäurelösung
Glykol	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar
Glycerin	3,5	nicht nachweisbar
Mannit	6,0	3,7

Die Borsäureverbindungen mehrwertiger Alkohole lassen sich besonders gut trennen, da bei ihnen die verschiedenen Isomeriemöglichkeiten wie bei den Kohlenhydraten (z. B. α - und β -Form) wegfallen. Abb. 1c zeigt eine Trennung der drei tabellierten Alkohole.

¹¹ L. Schmid und H. Michl, Mh. Chem. 82, 271 (1951).

3. *o*-Phenole.

Tabelle 3.

Phenol	Scheinbare Ionenbeweglichkeit in $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1} \cdot 10^5$ (S. S. 602 b, Benetzungsgrad 100%, 10°C in 0,11 m Borax 0,04 m Natriumsulfit)
Brenzkatechin.....	5,9
Gallussäuremethylester.....	5,8
Protokatechualdehyd.....	5,7
Pyrogallol.....	5,5
Tannin (Hauptkomponente) ..	5,8

Wie man sieht, lassen sich *o*-Phenole leicht von den anderen Phenolen, die keine Wanderung zeigen, abtrennen. Voneinander lassen sie sich jedoch schwerer trennen, da die Beweglichkeiten sehr ähnlich sind. Recht gut sind auch Gerbstoffgemische zu zerlegen, Abb. 1 d zeigt die

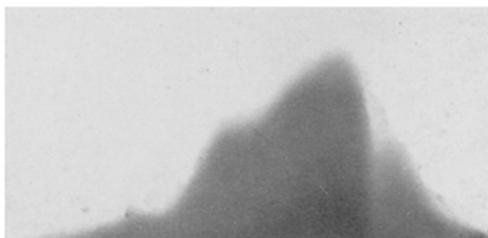


Abb. 3.

Trennung und Abb. 3 die quantitative Bestimmung eines käuflichen (nicht näher charakterisierten) Tanninpräparats.

II. Zusammenhänge zwischen Struktur und ionophoretischen Eigenschaften.

Bis jetzt wurden nur die rein analytischen Anwendungsmöglichkeiten der Ionophorese von Boratkomplexen gezeigt. Im folgenden soll nun versucht werden, aus den ionophoretischen Eigenschaften der Boratkomplexe auch Schlüsse auf den Aufbau dieser Verbindungen zu ziehen.

Die Ionenbeweglichkeit des Komplexions wird 1. von der *Anzahl* seiner *Ladungen* und damit von der *Zahl* der im Komplex gebundenen *Borationen*, 2. von der *Stärke* des Komplexes und 3. in geringerem Ausmaß von der *Größe* des Moleküls abhängen.

Zunächst soll untersucht werden, ob man die Unterschiede in der Ionenbeweglichkeit durch eine verschiedene Zahl der im Komplex gebundenen Borationen erklären kann. Nach dieser Annahme wandert der Mannit deshalb fast doppelt so schnell als das Glycerin; weil er ja 2mal soviel zur Komplexbildung befähigte OH-Gruppen zur Verfügung hat. Für die dem Mannitkomplex ähnlichen Ionenbeweglichkeiten der

Hexosenboratkomplexe müßte man dann analoge Annahmen machen. Dem stehen jedoch folgende Gründe entgegen:

Sind im Mannit oder in einem der Hexosenkomplexe 2 Borationen gebunden, so kann man auch Komplexe mit nur einem Boration erwarten. Das wird besonders dann der Fall sein, wenn man das Gleichgewicht durch Herabsetzen der Boratkonzentration zugunsten des letzteren verschiebt. Im Ionophoresediagramm wird man in einem solchen Fall zwei verschiedenen schnell wandernde Banden — die dem Hexosenmono- bzw. Diboratkomplex entsprechen — sehen. Stellt sich jedoch das Gleichgewicht zwischen beiden Komplexen genügend rasch ein, so wird man nur eine (unscharfe) Bande beobachten können, doch wird diese je nach der Lage des Gleichgewichtes entsprechend langsamer wandern. Derartige Erscheinungen konnten nie nachgewiesen werden, obwohl zahlreiche Versuche in dieser Richtung gemacht worden sind.

Bei Glykosiden ist sicher eines der 2 möglichen boratbindenden OH-Gruppenpaare blockiert. Es ist also eine etwa halb so große Beweglichkeit zu erwarten wie beim nichtsubstituierten Kohlenhydrat. In Wirklichkeit zeigen Glykoside — von einigen wohlbegründeten Ausnahmen (z. B. denen der L-Rhamnose, D-Mannose) abgesehen — keine merkliche Beweglichkeit.

Zur Erhärtung dieser Befunde wurden außerdem die Boratkomplexe von Mannit, D-Galaktose und D-Glukose (die beiden letzteren erstmalig) in Form ihrer Natriumsalze in Substanz hergestellt. Sie sind weiße, kristalline Pulver, etwas hygroskopisch und zersetzen sich allmählich unter Braunwerden über 260°. Aus Äquivalentgewichtsbestimmungen und dem Gehalt an Bor geht eindeutig hervor, daß das Verhältnis Kohlenhydrat zu Borat wie 1:1 ist.

Damit braucht man auch die Möglichkeit, daß ein Borat von zwei Kohlenhydraten gebunden wäre — bei dem System Mannit—Borsäure soll z. B. dieser Komplex vorliegen¹² — nicht berücksichtigen. Diese Annahme scheint auch auf Grund von ionophoretischen Befunden nicht vertretbar zu sein, da bei der Untersuchung von Kohlenhydratgemischen niemals die Bildung gemischter Komplexe beobachtet werden konnte.

Aus diesen Ergebnissen kann man folgern, daß das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen möglichen Boratkomplexen eindeutig auf der Seite des Monoboratkomplexes liegt. Die verschiedene Ionenbeweglichkeit der Boratkomplexe kann also nicht auf die unterschiedliche Anzahl der im Komplex gebundenen Borationen zurückzuführen sein, sondern muß eine andere Ursache haben. Wie oben angeführt, kann dafür noch die Molekülgröße und die Stärke des Komplexes in Frage kommen. Der Einfluß der Molekülgröße ist bei den Monosacchariden

¹² Vgl. S. D. Ross und A. J. Catotti, J. Amer. chem. Soc. 71, 3563 (1949).

erwartungsgemäß gering. Es muß also in erster Linie die Stärke des gebildeten Komplexes für die Beweglichkeit verantwortlich sein. Die quantitative Beziehung zwischen Ionenbeweglichkeit und Komplexitätskonstante soll im folgenden untersucht werden.

Die apparente Ionenbeweglichkeit einer partiell dissoziierten Verbindung bzw. eines Komplexes ist proportional dem Dissoziationsgrad¹³

$$v = \alpha_1 u_1 + \alpha_2 u_2. \quad (1)$$

(v = apparente Wanderungsgeschwindigkeit, α_1, α_2 = Bruchteile an Ionen mit den Beweglichkeiten u_1, u_2 .) Für den Komplex gilt nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$K = \frac{[\text{KH} \cdot \text{B}]^-}{[\text{KH}][\text{B}]^-}. \quad (2)$$

(K = Komplexitätskonstante, $[\text{KH} \cdot \text{B}]^-$ = Konzentration des Komplexes, $[\text{KH}]$ = Konzentration an Kohlehydrat, $[\text{B}]^-$ = Konzentration des Borations.) Betrachtet man die Boratkonzentration als konstant:

$$K_B = \frac{[\text{KH} \cdot \text{B}]^-}{[\text{KH}]} \quad (3)$$

oder mit dem Dissoziationsgrad α :

$$K_B = \frac{1 - \alpha}{\alpha}. \quad (4)$$

Eingesetzt in (1):

$$v = (1 - \alpha) u_{\text{KHB}^-} + \alpha u_{\text{KH}}$$

oder, da $u_{\text{KH}} = 0$:

$$v = \frac{K_B}{K_B + 1} u_{\text{KHB}^-}.$$

Es scheint also grundsätzlich möglich zu sein, die Gleichgewichtskonstanten auf diesem Wege zu berechnen. Absolute Werte kann man aber nicht erwarten, da man unter anderem bei der Papierelektrophorese keine absoluten Werte für die Ionenbeweglichkeit erhält, da ferner die in der obigen Konstante K_B steckende Boratkonzentration zufolge der komplexen Natur der Borate schwer zu bestimmen wäre¹⁴ und weil die Beweglichkeit des *nicht* zerfallenen Komplexes nicht bekannt ist. Setzt man die letztere näherungsweise gleich der unter vergleichbaren Bedingungen erhaltenen Beweglichkeit des schnellsten Borations (Tabelle 1), so erhält man z. B. für Mannit eine K_B von 0,59 und für Glycerin eine von 0,28.

Die Konstante K_B ist proportional der Bildungsgeschwindigkeit des Komplexes und verkehrt proportional seiner Zerfallsgeschwindigkeit.

¹³ A. Tiselius in E. Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. III, Teil B, S. 645. 1929.

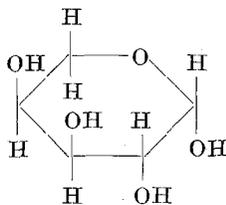
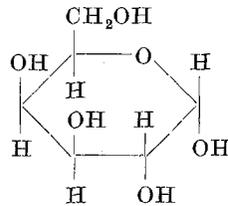
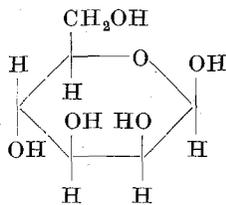
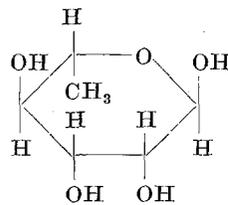
¹⁴ J. E. Thygesen, Z. anorg. Chem. **237**, 101 (1938).

Die letztere wird für die Zuckeralkohole und Kohlenhydrate annähernd gleich sein. Die Bildungsgeschwindigkeit und damit die Komplexitätskonstante ist dann ein Ausdruck für die Anzahl der günstigen Stellungen der OH-Gruppen zur Komplexbildung. Betrachtet man die einzelnen Komplexe unter diesem Gesichtswinkel, so ergibt sich folgendes Bild:

Glycerin wird infolge der freien Drehbarkeit eine bestimmte Anzahl Möglichkeiten zur Komplexbildung haben. Bei Mannit drückt die doppelt so große Konstante K_B erwartungsgemäß die doppelte Möglichkeit der Komplexbildung infolge der 2mal 2 benachbarten OH-Gruppen aus.

Bei D-Galaktose, D-Glukose, D-Xylose, D-Fruktose und L-Sorbose sind in einer genügend konzentrierten Boraxlösung das glykosidische OH und das OH am nächsten C-Atom benachbart, entsprechend der α -Form bei D-Galaktose, D-Glukose und D-Xylose. Dies folgt a) aus der einheitlichen Wanderung der Kohlenhydrate. Nur bei einer zu niedrigen Boratkonzentration oder einem zu kleinen pH-Wert tritt eine Auftrennung in eine wandernde und eine nicht wandernde Komponente — siehe oben — ein. b) Die Methylglykoside zeigen — soweit sie untersucht werden konnten — keine nachweisbare Wanderung. Es ist also wirklich das glykosidische OH, das an der Komplexbildung beteiligt ist. Dieses hat — wie sich rein empirisch feststellen läßt — einen besonders fördernden Einfluß auf die Komplexbildung. Das mag sterisch bedingt sein, da das O-Atom des Ringes keine Substituenten trägt und daher das Boration weniger abschirmt.

L-Arabinose (I) besitzt zusätzlich zu den beiden benachbarten OH-Gruppen am C-Atom 1 und 2, zwei auf der anderen Seite des Ringes am C-Atom 3 und 4; die Ionenbeweglichkeit ist die größte von allen untersuchten Zuckern.

I. β -L-Arabinose⁴II. α -D-Galaktose⁴III. β -D-Mannose⁴IV. α -L-Rhamnose⁴

Bei der D-Galaktose (II) wirkt sich die bis auf das C-Atom 6 gleiche Konfiguration wohl infolge der Abschirmung durch die $-\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe weniger aus.

Mehr als eine dem glykosidischen OH benachbarte OH-Gruppe bewirkt eine Herabsetzung der Ionenbeweglichkeit bei D-Mannose (III) und D-Ribose. In dem System D-Mannose—Borsäure tritt die Komplexbildung überwiegend an den alkoholischen OH-Gruppen der C-Atome 2 und 3 einer α -(trans)-D-Mannofuranose ein⁴. Bei dem Boratkomplex scheint dagegen das *glykosidische* OH an der Komplexbildung beteiligt zu sein, da das Methylmannosid — wo dieses ja blockiert ist — wesentlich langsamer wandert als das freie Kohlenhydrat.

Sehr auffällig ist die geringe Ionenbeweglichkeit der L-Rhamnose (IV). Da das Methylglykosid fast die gleiche Beweglichkeit aufweist wie das freie Kohlenhydrat, kann das Boration nur an die beiden alkoholischen OH-Gruppen am C-Atom 2 und 3 gebunden sein. L-Rhamnose ist wahrscheinlich das einzige der untersuchten Kohlenhydrate, bei dem in der Boratlösung die trans-Form (hier die α -Form⁴) überwiegt.

Man kann sich vorstellen, daß man aus dem ionophoretischen Verhalten von Polysaccharid-Boratkomplexen Hinweise auf ihren Aufbau erhalten kann. Versuche in dieser Richtung werden durchgeführt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die ionophoretische Untersuchung von Verbindungen mit benachbarten OH-Gruppen in Boratlösungen folgende Ergebnisse zeigte:

1. Gemische solcher Verbindungen können qualitativ und bei Vorhandensein einer geeigneten Farbreaktion auch quantitativ innerhalb 1 bis 2 Stdn. bei einem Materialverbrauch von etwa 100 γ bestimmt werden.

2. Die untersuchten Borat-Kohlenhydratverbindungen konnten als Verbindungen von 1 Kohlenhydrat mit 1 Borat angegeben und unabhängig davon auch in Substanz isoliert werden.

3. Die erhaltenen Ionenbeweglichkeiten stimmen mit denen auf Grund des sterischen Aufbaues der Kohlenhydrate zu erwartenden zufriedenstellend überein.

Experimenteller Teil.

Beschreibung der Apparatur (Querschnitt siehe Abb. 4)⁸:

Der Filtrierpapierstreifen (1) ist zwischen zwei Kühlflächen aus Aluminium gepreßt, die mit isolierenden Lack-Nylonschichten überzogen sind. Diese Kühlflächen bestehen aus je zwei Aluminiumplatten (2, 3), die längs des Randes mit Gummi (4) abgedichtet sind. Die Kühlflüssigkeit wird zwischen den beiden Platten durchgesaugt, durch den Unterdruck werden diese aufeinandergepreßt und halten so verläßlich dicht. Zuzufolge der hohen Wärmeleitfähigkeit des Aluminiums erfolgt der Wärmeaustausch sehr rasch. Jede gewünschte Temperatur kann durch Saugen von entsprechend vorgewärmter

Kühlflüssigkeit eingestellt werden. Der Filtrierpapierstreifen (1) befindet sich nicht in unmittelbarem Kontakt mit der Pufferlösung (5) in den seitlichen Puffergefäßen, sondern ist durch eine Membran (6) von diesen getrennt. Dadurch wurde schlagartig der Dochteffekt³ und die elektroosmotische Strömung auf ein Mindestmaß reduziert. Die Membran darf dem elektrischen Strom keinen Widerstand entgegensetzen, noch darf sie, wie etwa poröse Massen, selbst elektroosmotische Strömungen hervorrufen. Diesen Anforderungen entsprechen nahtlose Dialysierschläuche aus Zellophan, die über die Zuleitungen geschoben werden. Die Puffergefäße sind durch die Stromschlüsse (8) mit den reversibel arbeitenden Elektroden (7) verbunden. So kann mit Sicherheit jede Verunreinigung des Puffers mit Elektrolysenprodukten vermieden werden.

Vorbereitung des Filtrierpapierstreifens. Ein Filtrierpapierstreifen Schleicher-Schüll 602 h wird, wie in der ersten Mitteilung beschrieben¹, mit

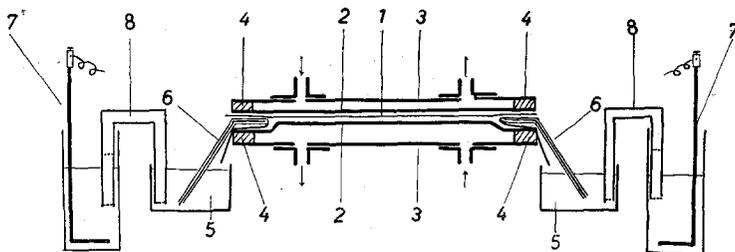


Abb. 4.

Puffer getränkt und abgepreßt (Benetzungsgrad¹⁰ 100%). Dann trägt man die Substanz mit Hilfe eines feinen Marderhaarpinsels auf, legt den Streifen in die Apparatur, verschraubt diese und schaltet den Strom ein.

Versuchsbedingungen bei Abb. 1a und b. Puffer: 0,08 m Boraxlösung. Mittleres Spannungsfälle und Stromstärke: 44 V/cm, 8 mA. Versuchsdauer 15 Min. Temp. 10°. Anfärbung: saures Aniliphthalat¹⁵.

Abb. 1c (mehrwertige Alkohole) wie oben, nur Anfärbung mit Bleitetraacetat in Benzol¹⁶.

Abb. 1d und Abb. 3 (Tannin). Lösungsmittel: 0,11 m Borax, 0,04 m Natriumsulfit. Mittleres Spannungsfälle und Stromstärke: 40 V/cm, 12 mA. Zeit und Temperatur wie oben; angefärbt mit 0,5% alkohol. FeCl₃.

Die Phenole wurden unter den gleichen Bedingungen untersucht, der Nachweis erfolgte mit gasförmigem NO₂¹⁷.

Abb. 3 (Xylose). Puffer: 0,08 m Borax, 0,3 m Borsäure. Mittleres Spannungsfälle und Stromstärke: 44 V/cm, 8 mA. Alles andere wie bei 1a und b.

Darstellung der Hexosenboratkomplexe. 0,02 Mole Hexose und 0,1 Mole Borsäure wurden unter Umschütteln und gelindem Erwärmen in 100 ml 96%igem Äthanol gelöst. Dann wurden unter Umschütteln 0,002 Äquivalente

¹⁵ S. M. Partridge, Nature (London) 164, 443 (1949).

¹⁶ J. G. Buchanan, C. A. Decker und A. G. Long, J. chem. Soc. London 1950, 3162.

¹⁷ K. Riedl, unveröffentlichte Versuche.

einer alkohol. NaOH-Lösung hinzugefügt und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt. Das Filtrat versetzte man langsam unter Umschütteln mit 0,008 Äquivalenten alkohol. NaOH und saugte nach 1 Std. den ausgefallenen kristallinen Niederschlag ab. Nach dem Trocknen über Silikagel wurde das Äquivalentgewicht und der Borgehalt nach *Hermans* bestimmt¹⁸: Ausbeute 1,8 g.

Äquivalentgewicht (Durchschnittswert): Ber. für $C_6H_{11}O_7BNa$ 228,8.
Gef. 225.

Borgehalt: Ber. 4,7. Gef. 4,9.

Das Äquivalentgewicht der ersten Fällung lag bei 210. Die Verwendung von Natriumäthylat statt NaOH ergab analoge Ergebnisse.

¹⁸ *P. H. Hermans*, Z. anorgan. allg. Chem. **142**, 83 (1925).