

## DER NACHWEIS KLEINER MENGEN BORSÄURE IM GLAS.

Von

H. GRAVESTEIN und A. W. F. MIDDELBERG.

Aus dem Mikrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Delft.

(Eingelangt 9. Juli 1936.)

Bei der Fabrikation elektrischer Glühlampen wird der Kontakt des aus der Birne herausragenden Zuleitungsdrahtes mit dem in der Birne befindlichen Draht (an dem der eigentliche Glühfaden festgeklemmt ist) durch ein Stückchen Manteldraht bewerkstelligt, der an die beiden ersten Drähte angelötet und in den kleinen Lampensockel eingeschmolzen ist.

Dieser Manteldraht, der aus einem Eisen-Nickelkern mit einer Umhüllung aus Kupfer-Zink-Nickel-Manganlegierung besteht, ist mit einer dünnen Schicht Borax versehen. Im Lampensockel sitzen also zwei solche Drähtchen, die nicht länger als 4 mm sind. Auf je 1 cm Manteldraht befindet sich 0,05—0,1 mg Borax.

Da nun in Hinsicht auf eine besondere Untersuchung nur ein Drähtchen aus einem Lampensockel benutzt werden durfte, war von vorneherein klar, daß höchstens Borax von 4 mm Draht für den analytischen Nachweis zur Verfügung stand. Ferner war zu berücksichtigen, daß sowohl beim Anlöten des Manteldrahtes an den Zuleitungsdraht, als auch beim Einschmelzen des Drahtes in den Lampensockel Boraxverlust eintritt.

Die Methode zum Nachweis der Borsäure mußte daher die Erfassung von Borsäuremengen unter 0,01, möglichst 0,001 mg ermöglichen.

Der noch auf dem Manteldraht befindliche Borax wird nach dem Einschmelzen teilweise durch das Glas des Lampensockels in der

nächsten Umgebung des Drahtes absorbiert und ist darum dort zu suchen.

Zuerst sind Versuche mit Sodaschmelzen von Kieselsäure bei einem Zusatz von 0,01 mg Borsäure angestellt worden.

Aus der Schmelze wurde auf bekannte Weise die Borsäure als Methyl- oder Äthylester verflüchtigt, worauf nach Zerstörung des Esters versucht wurde, mittels der Kurkumareaktion oder durch eine charakteristische Kristallisation die Borsäure nachzuweisen.

Dieser Nachweis mißglückte.

Nun hat der Erstgenannte bei serienweiser Untersuchung borsäurehaltiger Gläser folgendes gefunden:

Gewisse Umstände machten es notwendig, die auf dem Wasserbad vorgenommene Verdampfung der mit Salzsäure angesäuerten Lösung der Schmelze zwecks Ausscheidung der Kieselsäure in Porzellanschalen vorzunehmen, die mit Uhrgläsern zugedeckt waren. Nach vollkommenem Auftrocknen des Schaleninhaltes und nach Verdampfen des am Uhrglas hängenden Tropfens zeigte sich, daß je nach der Menge anwesende Borsäure Bildung von Borsäurekristallen in stärkerem oder geringerem Maße auf dem Uhrglas stattgefunden hatte.

Auf Grund dieser Erscheinung wurde nun versucht, den Nachweis sehr geringer Borsäuremengen durchzuführen.

Die ersten in dieser Richtung angestellten Versuche mißlangen. Der beschriebene Eindampfungsprozeß wurde mit einer Kieselsäureschmelze wiederholt, die auf je 18 mg Kieselsäure 0,01 mg Borsäure enthielt. Die Schmelze wurde in kleinen, halbrunden Schälchen mit Ausguß von 4 cm gebracht, das mit einem, mit der Rundung nach unten aufgelegten Uhrglas bedeckt wurde.

Ebenso gelang es nicht, aus Boraxlösungen (Mengen von etwa 0,01 mg Borsäure), nach Ansäuern mit Salzsäure, die Borsäure zur Kristallisation auf dem Uhrglase zu bringen.

Es war anzunehmen, daß die Dampfausströmung durch den Ausguß des Schälchens zu stark war, wodurch die kleine Menge Borsäure doch mit dem Wasserdampf mitgerissen wurde.

Es wurde daher versucht, die Verdampfung zu drosseln und nach erfolgter Kondensation der Flüssigkeit auf dem Uhrglas die Dampfausströmung möglichst abzuschwächen.



Für diesen Versuch ging man von einer Boraxlösung aus, die 10 g  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  je 1 Liter enthielt, d. h. 6,48 g Borsäure ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), woraus durch Verdünnung zwei Lösungen A und B hergestellt wurden, die 0,648 bzw. 0,0648 g Borsäure als Borax per Liter enthielten.

Für die Verdampfung der angesäuerten Boraxlösung wurde nachstehend beschriebener Erhitzungstisch benützt.

Auf dem Stativ eines Mikrobrenners wurde mittels einer Schraube (s. Abb. 1) eine viereckige Nickelplatte von  $5 \times 5$  cm und 1,5 cm

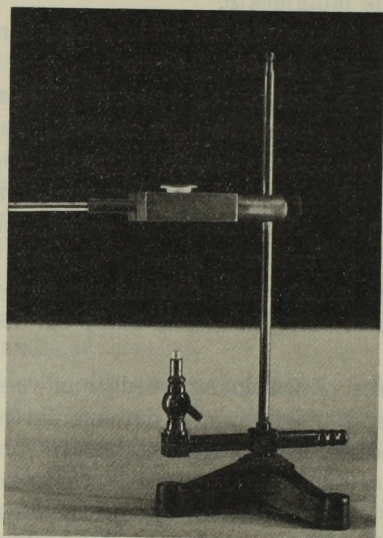


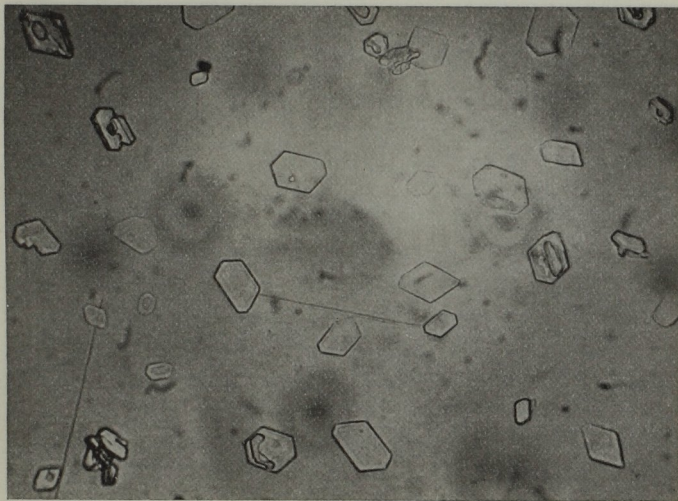
Abb. 1.  $V = 0,25 \times$ .

Dicke festgeklemmt, mit einer bis zur Mitte gehenden Bohrung in der Dicke der Platte zur Aufnahme eines Thermometers für Temperaturkontrolle. Da diese Platte auch zur Sublimation von einem Objektivglas aus dienen mußte, wurde für die Verdampfungsversuche exzentrisch eine konische Höhlung gebohrt, worin ein Porzellantiegelchen mit Innendurchmesser von 12 mm und 8,5 mm Höhe so untergebracht werden konnte, daß 2—3 mm des Randes über die Erhitzungsfläche herausragten.

In das Tiegelchen führt man mit feiner Meßpipette 0,01 cm

Flüssigkeit A bezw. B gleich  $6,5 \gamma$  und  $0,65 \gamma$   $H_3BO_3$  ein, säuert mit einem kleinen Tropfen konzentrierter Salzsäure an (Platindraht), worauf das Tiegelchen in die konische Höhlung des Erhitzungsblocks gesetzt wird, dessen Temperatur auf  $70$  bis  $96^\circ C$  gehalten wird.

Ein etwa  $2$  cm messendes, sorgfältig gereinigtes Uhrglas wurde direkt mit der Rundseite nach unten auf das Tiegelchen gesetzt und solange darauf gelassen, bis der kondensierte Tropfen Flüssigkeit ganz verdampft war.



Mikrogramm 1.  $V = 360 \times$ . Borsäure verflüchtigt bei  $70^\circ C$ .

Unter diesen Bedingungen wurde eine sehr starke Borsäurekristallisation auf dem Uhrglase beobachtet. Je niedriger die Temperatur bei der Verdampfung war, umso besser waren die Kristalle ausgebildet; je höher die Temperatur und je schneller die Verdampfung, umso weniger schön ausgebildete Kristalle (Mikrogramm 1 und 2).

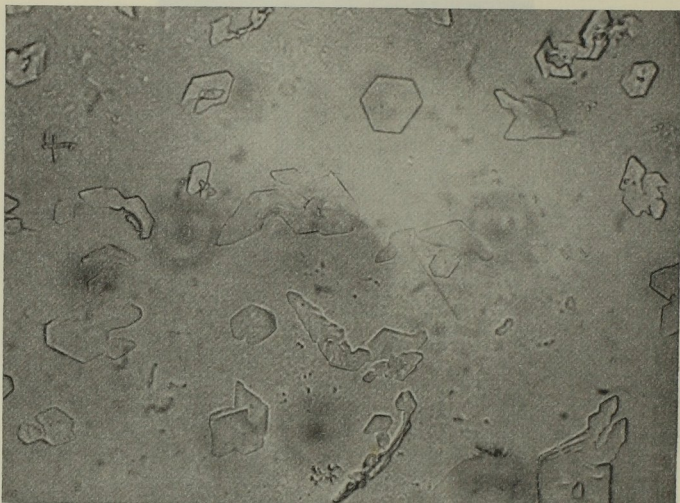
Borsäure kristallisiert triklinisch-pinakodial und tritt bei langsamer Verdampfung verdünnter Lösungen meistens in dünnen, nach der Pinakoidfläche entwickelten Plättchen auf. Man sieht dann



mehr oder minder regelmäßige Sechsecke, Trapeze, Rauten und bisweilen Dreiecke (s. Mikrogramm 1 und 2), die manchmal gruppenweise parallel ineinander geschoben sind.

Aus Lösungen mit viel Borsäure kristallisierend, werden diese Plättchen dicker, auch sind Kristalle anwesend, die, wenn auf anderen Flächen liegend, dann einen mehr rechteckigen Umriß aufweisen und zu langen, parallel-verwachsenen Gruppen ausgewachsen sind (s. Mikrogramm 3).

Die Doppelbrechung der Borsäure ist ziemlich stark, doch wird



Mikrogramm 2.  $V = 360\times$ . Borsäure verflüchtigt bei  $96^{\circ}$  C.

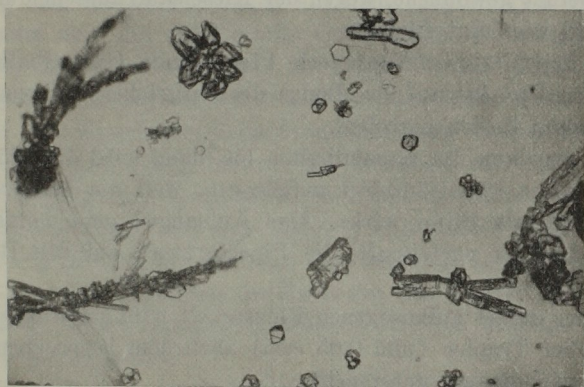
man bei Betrachtung der dünnen pinakoidalen Plättchen (die man hauptsächlich bei Anwesenheit kleiner Borsäuremengen zu sehen bekommt) zwischen gekreuzten Nikols vollständige Auslöschung beobachten, die bei Drehung des Objektisches bestehen bleibt.

Die erste Bisectrix tritt nämlich nahezu senkrecht auf der Pinakoidfläche aus, und der Winkel zwischen den beiden optischen Achsen ist nur  $\text{plm } 10^{\circ}$  groß.

Will man sich doch davon überzeugen, daß die dünnen Plättchen tatsächlich doppelbrechend sind, dann kann man mittels eines

Extrakondensers stark konvergierendes Licht durch die Kristalle fallen lassen, wodurch die Doppelbrechung wahrnehmbar wird, oder man macht einen leichten Riß über das Präparat, wodurch mehrere Kristalle zerbrochen werden und mehrere Stückchen anders orientierte Lagerung erhalten und einige Kristalle umbiegen, so daß die Doppelbrechung jetzt zwischen gekreuzten Nikols zu sehen ist. Doppelbrechung wird man allein sofort bei dicken pinakoidischen Plättchen wahrnehmen.

Man beobachtet in diesem Fall dann ferner, daß die pinakoidischen Plättchen bei Drehung des Objektisches keine Auslöschung



Mikrogramm 3.  $V = 100\times$ . Borsäure kristallisiert aus einer konzentrierten Lösung. Die Kristalle liegen in der gesättigten Lösung.

zeigen, vielmehr immer im dunklen Feld hell bleiben, weil das durchfallende Licht niemals vollkommen parallel ist.

Nach den orientierenden Versuchen mit den Flüssigkeiten A und B und noch stärker verdünnten Lösungen, aus denen hervorging, daß  $0,1 \gamma \text{ H}_3\text{BO}_3$  nachgewiesen werden kann, sollte nun festgestellt werden, ob es möglich ist, in Glas, das eine kleine Menge Borsäure enthält, auf diese Weise Borsäure zu finden.

Hierfür wurden in einem Platinlöffelchen 20 mg Kieselsäure mit der dreifachen Menge Soda geschmolzen.

In einer Versuchsreihe wurde der Soda-Kieselsäuremischung vor dem Schmelzen 0,01 ccm Borsäurelösung gleich  $6,5 \gamma$  Borsäure zu-



gesetzt, während bei der zweiten Reihe Schmelzen ohne Boraxzusatz durchgeführt wurden. Das Schmelzen wurde mit einem gewöhnlichen Bunsenbrenner ausgeführt. Nach gutem Durchschmelzen der Masse und ihrer Abkühlung kann mit einem Platindraht der Schmelzkuchen losgestochen werden. Er wurde in ein Porzellantiegelchen mit 16 mm Innendurchmesser und 12 mm Höhe gebracht und in drei Tropfen Wasser aufgelöst, worauf mit Glasstäbchen oder Pipette solange konzentrierte Salzsäure tropfenweise zugesetzt wird, bis die Lösung stark sauer reagiert. Hierzu braucht man höchstens einen Tropfen Salzsäureüberschuß.

Der derart gewonnene, wegen der Kieselsäureausscheidung dicke Brei wird wie folgt filtriert:

Eine feinspitziige ausgezogene Pipette mit Gummiballon wird durch den Brei bis auf den Boden des Tiegelchens bei zusammengeklebtem Ballon gestoßen.

Läßt man nun den Gummiballon los, dann wird die Flüssigkeit beinahe ganz kieselsäurefrei aufgesogen, weil die ausgeschiedene Kieselsäure als Filter wirkt. Das Aufsaugen geht langsam vor sich und es ist vorteilhaft, die Pipette stark auf den Boden zu drücken.

Von der derart aufgesogenen Flüssigkeit wird jeweilig ein nicht allzugroßer Tropfen (plm 0,05 ccm) nach dem besprochenen Verfahren auf Borsäure untersucht.

Bei der Reihe Untersuchungen, in denen kein Borax vor dem Schmelzen zugesetzt worden war, wurde solcher (6,5  $\gamma$  Borsäure als Borax) nach Auflösen und Ansäuerung der Schmelze zugesetzt, worauf die Flüssigkeit mit der Pipette abgesogen und auf Borsäure untersucht wurde.

Die Ergebnisse schwankten stark: in einigen Fällen wurde keine Borsäure gefunden, in anderen Fällen wohl.

Es hat sich herausgestellt, daß verschiedene Faktoren störend wirken, nach deren Ausschaltung aber der Nachweis von Borsäure gut gelang.

1. Die Salzsäure muß sehr rein sein und darf namentlich keine Ammoniumsalze enthalten, da diese die Kristallisation ungünstig beeinflussen und schließlich unerkennbar machen. Frische Salzsäure, die nicht bei Ammoniak gestanden hatte, hat sich gut bewährt.

2. Die für das Abwischen der Uhrgläser benützten Wischtücher wurden immer fettig befunden.

Die Gläser, auf denen die Borsäure aufgefangen wird, müssen darum nach Reinigung mit dem Tucho mit der Rundung nach unten kräftig über dem Mikrobrenner erhitzt werden, da sich sonst später kleine hinderliche Tropfen einstellen.

3. Sofort nach Verdampfung des letzten kleinen Flüssigkeitsrestes vom Uhrglas muß dieses vom Tiegelchen abgenommen und der Beschlag mikroskopiert werden, da sich sonst auch die Borsäure verflüchtigt. Läßt man den von 6,5  $\gamma$  Borsäure erhaltenen Beschlag eine bis zwei Stunden auf dem Erhitzungstisch stehen, dann findet man ihn größtenteils verflüchtigt. Die angefressenen Kristalle, die so aussehen, als ob Stücke heraus gefallen wären (Mikrogramm 2), weisen schon auf Verflüchtigung hin.

4. Bei den Kieselsäure-Schmelzen, bei denen vorher Borax zugesetzt war, stellte sich heraus, daß Borsäure von der mit Salzsäure abgeschiedenen Kieselsäure festgehalten wurde.

Dieser Übelstand ließ sich dadurch ausschalten, daß man die angesäuerte Lösung der Schmelze eine halbe bis eine ganze Stunde stehen ließ. Ein Tröpfchen der dann mit der Pipette abgesogenen Flüssigkeit lieferte erwiesenermaßen stets eine kräftige Bildung von Borsäurekristallen.

5. Man soll nicht durch Lüften des Uhrglases die Verdampfung des Tropfens beschleunigen, da sich die Borsäure mit dem Wasser-Salzsäuredampf verflüchtigt.

Die Verdampfung des Tropfens soll nur durch Diffusion, durch die Spalten zwischen dem Uhrglas und der Tiegelwand stattfinden.

Um Borsäure im Lampensockel nachzuweisen, geht man wie folgt vor:

Vorausgesetzt werden darf, daß der Borax des Manteldrätchens wenigstens teilweise in seiner nächsten Umgebung vom Glas absorbiert wird.

Um nun beim Schmelzen möglichst wenig Glasballast zu haben, wird der plattgekniffene Teil des Lampensockels, in dem die Manteldrätchen sitzen, an beiden Seiten möglichst weit abgeschliffen, so daß nur  $\frac{1}{2}$  mm Glas beiderseits des Drahtes verbleibt, worauf mit dem Glasmesser aus dem derart gewonnenen Schleif-



plättchen eine kleine Säule von rund  $8 \times 1 \times 1$  mm geschnitten wird, worin das Manteldrähtchen in der Mitte sitzt. Dieses Glassäulchen wird dann in einem Diamantmörserchen fein pulverisiert und das Glaspulver nach Entfernung des plattgeschlagenen Drähtchens in dem Platinlöffelchen mit seiner dreifachen Menge Soda geschmolzen, worauf die Schmelze laut Vorstehendem auf Borsäure untersucht wird.

Es zeigte sich nun, daß ein Tröpfchen der angesäuerten Schmelze eine kräftige Borsäurekristallisation ergab.

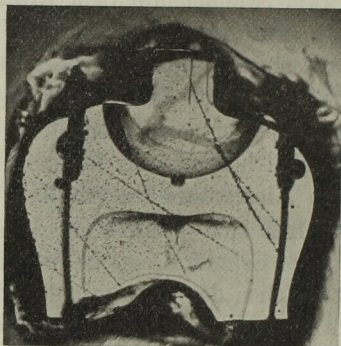


Abb. 2.  $V = 3 \times$ .

In Abbildung 2 ist eine Vergrößerung des plattgekneiffenen Teils eines Lampensockels dargestellt.

Man sieht aus diesem Bilde, daß hier Glas von drei Teilen zusammenkommt, nämlich solches vom Pumpenstengelchen, von der Flansche (dem kleinen Kelch) und dem Stielchen, worin die Stützdrähtchen für den eigentlichen Glühfaden eingeschmolzen werden.

Laut Abbildung 2 liegen die Manteldrähtchen ganz in dem Glas der Flansch, was mit Rücksicht auf Kontrolluntersuchungen wichtig ist.

Herr MIDDELBERG hat dann untersucht, ob man sich mit Hilfe dieser Methode ein Bild über die im Glas anwesende Borsäuremenge verschaffen kann.

Er stellte dazu Schmelzen von abgewogenen Glasproben mit bekanntem Borsäuregehalt her, die je nach diesem Gehalt zwischen 1—10 mg schwankten.

Die Schmelzen wurden dann möglichst gleichförmig behandelt, Wasser und Salzsäure mit Meßpipette bis zu stark saurer Reaktion zugesetzt, und darauf ließ man sämtliche derart behandelte Schmelzen gleichlang eine halbe Stunde stehen, ehe die Flüssigkeit mit der Pipette abgesogen wurde.

Von dieser abgesogenen Lösung wurde dann 0,01—0,05 ccm behandelt und der gewonnene Beschlag mit solchem aus Standardboraxlösungen verglichen. Man mikroskopiert vorzugsweise mit 100facher Vergrößerung.

Am besten sorgt man dafür, daß die Beschläge nicht mehr als 0,01 mg — besser weniger — Borsäure enthalten. Derart ist es gelungen, in Gläser mit einem von 1—4% schwankenden Borsäuregehalt den Gehalt bis auf 0,25% genau zu schätzen.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß diese Methode für den Nachweis von Borsäure stets dann benützlich ist, wenn keine anderen flüchtigen festen Bestandteile mit dem Dampf übergehen.

Ammoniumsalze können stets durch Verdampfen mit Alkali ausgeschieden werden.

Organische Stoffe werden am besten durch Schmelzen mit Soda und Salpeter vor Verflüchtigung der Borsäure zerstört.