

É R T E K E Z É S E K

A DEBRECENI M.KIR. TISZA ISTVAN TUDOMÁNYEGYETEM
ORVOSI VEGYTANI INTÉZETÉBOL.

Igazgató: Dr.Bodnár János egyetemi ny.r. tanár.

1944.

50. szám.

A BOR MEGHATÁROZÁSA MIKROMÓDSZEREKKEL ÉS AZOK ALKALMAZÁSA ÁSVÁNYVIZEKRE

Bölcsészeti doktori értekezés

írta

HEGEDÜS ANDRÁS
egyetemi gyakornok

Debrecen, 1944.

A-1471

E helyen is hálás köszönetemet fejezem ki Dr. Bodnár János professzor urnak végtelen jóindulatáért és önzetlen támogatásáért, amellyel tanulmányaimat és gyakornoki munkásságomat mindvégig irányította.

Ugyancsak megköszönöm Dr. Straub János intézeti tanár urnak munkám folyamán gyakorolt támogatását.



Bevezetés.

Hazai ásványvizek analiziseiben csak elvétve találjuk a bór mennyiségét feltüntetve és ezek az adatok is nagyrészt megbízhatatlanok. Hogy az ásványvizek bórtartalmának meghatározására ezideig nem fektettek nagy súlyt, annak magyarázatát nagyrészt abban találjuk meg, hogy a bór meghatározásra szolgáló régebbi módszerek igen körülményesek és igen hosszadalmasak. A meghatározáshoz 5-10 liter vízből kell kiindulni és az analízis folyamán sorra kerülő műveletek, bepárlás, szűrés, izzítás, stb. a bórsav illékony természeténél fogva számottevő veszteségeket okoznak. Manapság már birtokában vagyunk több titrimetriás, kolorimetriás és spektrálanalitikai meghatározási módszernek, amelyek segítségével igen kismennyiségű bór is gyorsan és pontosan meghatározhatunk.

Igy módunkban áll ezen eljárásokkal a bór elterjedését a természetben (talaj, víz, növényi és állati szervezetben, stb.) megállapítani. Manapság ugyanis még nem tudjuk, hogy a bór jelenléte az emberi és állati szervezetben föltétlenül

szükséges-e és ha igen, akkor mi a szerepe az anyagcserében. Azt megállapították, hogy a növények életében fontos szerepet tölt be és azoknál kis mennyiségű bór jelenléte föltétlenül szükséges. Bórban szegény talaj növényzete lassan fejlődik és betegségekre nagymértékben hajlamos (1). Nagy mennyiségű bór viszont mérgező hatásu, amint erre példa a bórban gazdag talajok erősen visszamaradt növényzete (Arizóna sivatag). Mivel a bór juvenilis eredetű, inkább mélyből előtörő magasabb hőmérsékletű vizek tartalmazzák nagyobb mennyiségben; míg felszíni vizekben csak kis mértékben fordul elő, de sohasem hiányzik belőlük, ami a növényzet szempontjából fontos. Legkedvezőbb az arány, ha 1-80 millió súlyrész föld, 1-2.5 súlyrész bórt tartalmaz. Kísérletekkel igazolták, hogy vízben oldódó bórvegyületek adagolásával (borax, bórszuperfoszfát, stb.) a növények ellenállóképességét betegségekkel szemben fokozni, vagy például a cukorrépa cukortartalmát növelni sikerül.

A bór jelenlétét az állati szervezetben Bertrand-Agulhon (2) és Hove-Elvehjem-Hart (3) mutatták ki. Azt találták, hogy minden állati szerv legalább nyomokban tartalmazza ezt az elemet. Kimutatták jelenlétét a tojásban, mégpedig a tojáshé-

hórjében körülbelül 10-szer nagyobb mennyiségben, mint a tojássárgájában. Megállapították, hogy a tej aránylag igen magas koncentrációban tartalmazza és hogy kis mennyiségű bór adagolásával a tej bórsavtartalma növelhető. A szervezetbe vitt bór legnagyobb része igen hamar a vizelettel távozik el, míg a bélsárban az adagolt bórnak csupán igen kis részét tudták kimutatni.

A növények börtartalma általában jóval magasabbnak bizonyult, mint az állati szerveké. Kis mennyiségű bór adagolásával elő tudták segíteni a patkányok növekedését, de már napi 1 mg bór adagolása patkányonként károsnak bizonyult és a megtermékenyítést akadályozta. Igen nagy mennyiségű bór az emberi szervezetre is mérgező hatással van, de aránylag nagyobb mennyiségben adagolható káros hatás nélkül. A szervezetbe jutva nagy mértékben fokozza a zsirelégést és megtámadja az idegrendszert. Hatását valószínűleg indirekt úton fejti ki, amennyiben a pajzsmirigy működését fokozza.

Mindezen adatok alapján valószínű, hogy az emberi szervezet zavartalan működésében a bórnak is szerepe van. Ezért szükségesnek tartom a bór előfordulását a természetben, így elsősorban az ivó- és ásványvizekben közelebbről tanulmányozni, mert

ennek ismerete is közelebb juttat minket azon kérdés megfejtéséhez, hogy a bór mint bioelem milyen szerepet tölt be az élőszervezet anyagcseréjében.

A bór mennyiségi meghatározását szolgáló mikroeljárások a következők:

1. Térfogatos meghatározás alkálimetrián.
Meghatározható 15-300 γ bór.
2. Kolorimetriás meghatározás kinalizarinnal,
karlaminnal és kromotróp 2B-vel. Meghatározható 0.2-40 γ bór.
3. Spektrálanalitikai meghatározás. Ez a módszer a legérzékenyebb, vele már pár század γ bór meghatározható.

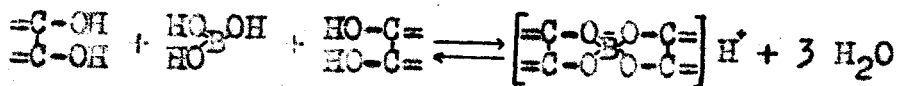
Mivel az irodalomból ismert gravimetriás eljárások nem mikromódszerek (4,5,6,7) azért ismertetésükre dolgozatomban nem térek ki.

1. A BÓR TÉRFOGATOS MEGHATÁROZÁSA.

A bórsav közvetlen titrálásának csekély gyakorlati jelentősége van a bórsav kis disszociációállandója miatt (0.1 mólis vizes oldatnál $K = 6 \cdot 10^{-10}$). A közvetlen titrálást csakán teljesen

közönbös sók nem zavarják, ezért rendszerint csak tiszta borsav-oldatoknál alkalmazható tájékoztató titrálás végett. Mivel a borsav gyenge sav, lúggal való közvetlen titrálása közönséges közönbösítési indikátorok jelenlétében nem ad megbízható eredményt. Közönbösítésnél a borsav mint egybázisu sav szerepel, vagyis $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_2HBO_3 , Na_3BO_3 típusu sók ilyenkor nem keletkeznek. A titrálás $p_{\text{H}} = 11.2$ -nél fejeződik be ($1 \text{ m } \text{H}_3\text{BO}_3 = 1 \text{ m } \text{NaOH}$), mely érték csökkenő koncentrációval és növekvő hőmérséklettel csökken. Ennek megfelelően közvetlen titráláskor $p_{\text{H}} = 11$ -nél színváltoztató indikátort kell használnunk, amilyen például a tropaeolin-0 és a nitramin (4).

Ha azonban a rosszul disszociáló borsavat valamilyen polioxivegyülettel jól disszociáló komplexsavvá alakítjuk és így titráljuk igen pontos eredményhez és egyben a legjobban bevált térfogatós mikromódszerhez jutunk. Régen ismeretes, hogy sok $=\text{COH}-\text{COH}=$ típusu vegyület, erős belső-komplexsav keletkezésével, a borsav disszociációját nagymértékben növeli.



Ilyenkor a bór, mint az az egyenletből is kitűnik, a megfelelő polioxivegyülettel negatív komplexionná egyesül. Egyensúlyi reakcióról lévén szó, a disszociáció függ a hozzáadott komponensek mennyiségétől és a hőmérséklettől, azaz a mannit tartalmu bórsavoldat savanyu jellege növekvő hígítással és növekvő hőmérséklettel csökken. A komplexsav képzéséhez legjobban bevált polioxivegyület egy polialkohol, a mannit. Vizben való rossz oldhatósága és drágasága miatt próbálták etilén-glükollal, glicerinnel, eritrittel, adonittal, dulcittal és szorbittal helyettesíteni, azonban egyik sem bizonyult olyan alkalmasnak mint a mannit. A glicerin olcsóbb ugyan, azonban lényegesen több kell belőle ami a térfogatot zavarólag növeli. Később rájöttek, hogy a mannit az oldathoz szilárdan is hozzáadható mivel oldhatósága bórsav jelenlétében nagy mértékben nő, mert a mannit-bórsav komplex sokkal jobban oldódik vízben mint a mannit, vagy a bórsav egymagában. A mannit ezenkívül sokkal tisztábban állítható elő mint a glicerín. A kereskedelemben "sionon" név alatt kapható, főleg szorbitból álló anyag csak makroeljárásoknál vált be előnyösen. A polialkoholok anhidridjei, mint mannid, isomannid, mannitan, dulcitan, stb. nem alkalmasak komplexsav

képzéséhez. A cukrok közül is soknak megvizsgálták hatását (xilóz, rhamnóz, mannóz, fruktóz, glükóz, invertcukor, zacharóz és laktóz) és legjobbnak a fruktóz bizonyult. Olcsóbb egy saját készítményű invertcukor, amelynek komplexsavképző hatása azonban szintén a benne levő fruktózra vezethető vissza, azaz minél nagyobb benne a fruktóz százalékos aránya, annál alkalmasabb. Érdekes, hogy polifenolok, mint pirokatechin és pirogallol éppen olyan mértékben növelik a bórsav disszociációját mint a mannit, de a p_H -nak nincsen az a meredek növekedése az ekvivalens pontnál mint a mannitnál és ezért a titráláshoz a polifenolok sem használhatók.

Elméleti megfontolások alapján megpróbálták a bórsav disszociációját jól disszociáló sókkal mint $LiCl$, $NaCl$, KCl , $CaCl_2$, Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $NaNO_3$ és KNO_3 növelni. Azt tapasztalták, hogy legjobban a $CaCl_2$, majd a $LiCl$ és legkevésbé a $NaCl$ növeli az aciditást, de a $CaCl_2$ -nál is csak úgy értek el jobb eredményt, ha azt ötvenszeres mennyiségben alkalmazták. Az indikátor színátcsapása azonban még ebben az esetben sem volt olyan éles, mint valamely polialkohol esetében. A komplexsav

képzéséhez tehát a mannit (esetleg szonon) és a fruktóz a legalkalmasabb. A mannit élesebb színátcsapást ad, tisztábban előállítható, a fruktóz olcsóbb.

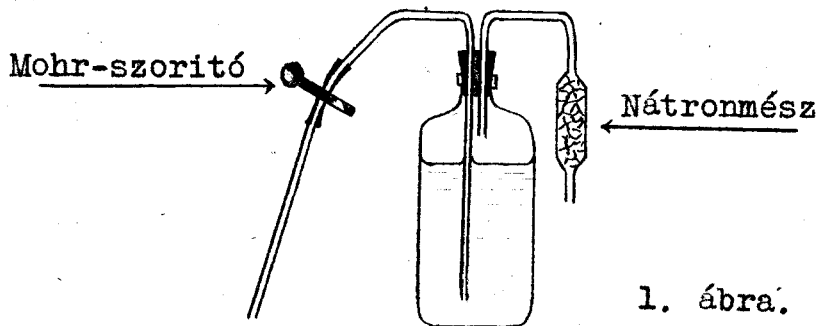
Indikátornak a fenolftalein 1%-os alkoholos oldata (lehet egy 3%-os alkoholos fenolftalein oldathoz 0.2% metilénkék is keverni) és mégjobban az α -naftolftalein 0.4%-os alkoholos oldata felel meg. Amint később látni fogjuk, az erős sav vagy lug közönbösítéséhez szükséges metilvörös jelenlétében az α -naftolftalein átcsapása jobban észlelhető mint a fenolftaleinné.

2.1. A bórsav térfogatos meghatározása törzsolatokban. Dolgozatomban csak a Sumuleanu és Botezatu (8) féle eljárással kívánok részletesen foglalkozni, mert a térfogatos módszerek közül ez a legegyszerűbb. A többi eljárás részletes leírása az irodalomban megtalálható (4). A meghatározáshoz szükséges reagensek a következők:

1. Fenolftalein-metilénkék alkoholos oldata.
2 g fenolftalein és 0.2 g metilénkék oldva 100 ml alkoholban.
2. Oktilalkohol.
3. Mannit 10%-os vizes oldata. Célszerű egy-két

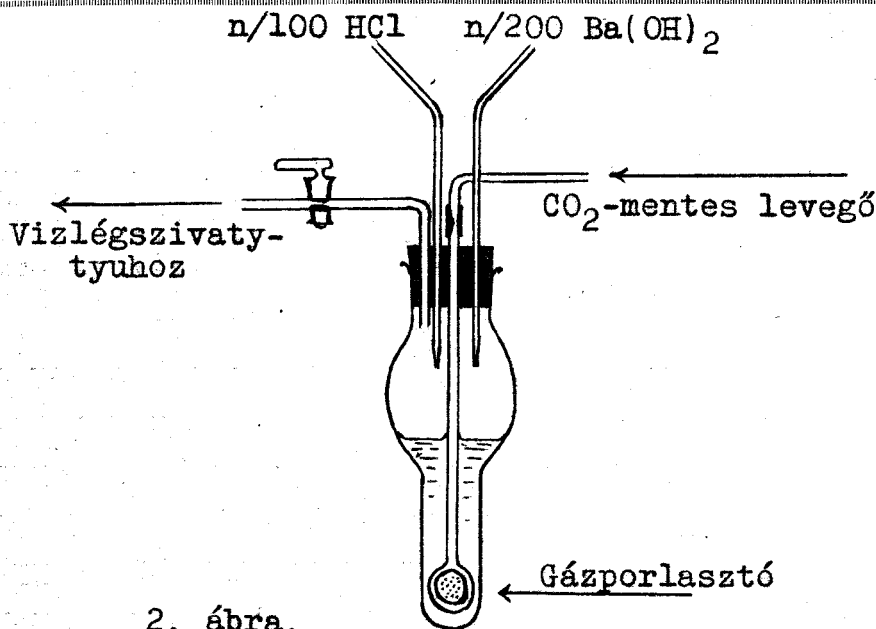
csepp kloroformot hozzáadni, mert ezáltal a mannit bomlását nagymértékben csökkenthetjük. A mannit lehetőleg „pro analysi” készítmény legyen.

4. $n/200 - n/500 \text{ Ba(OH)}_2$. Ennek készítése úgy történik, hogy 3-5 ml forrón telített báriumhidroxid oldatot szűrés után („pro analysi” készítmény) kiforralt desztilláltvízzel 500 ml-re higitunk. Titerét meghatározni, azaz használni csupán körülbelül egy napi állás után lehet. A fenti normalitások mellett, annál érzékenyebb a meghatározás, minél higabb az oldat. $n/500$ -nál higabb báriumhidroxid használata azért nem ajánlatos, mert a fenolftalein színátcsapása ebben az esetben már nem elég éles. A mérőoldatot az alábbi ábrán látható leparaaffinozott dugóval ellátott edényben tartjuk el.



5. $m/100$ bórsavoldat. Ezt minden meghatározás előtt $m/10$ bórsavoldatból hígítással készítjük, mert az ilyen híg bórsavoldat titere már néhány nap alatt észrevehetően csökken, ami valószínűleg az üveg lugosságára vezethető vissza. A $m/10$ bórsavoldatot 0.6184 g kristályos „pro analysi” (nach Sörensen) bórsav 100 ml vízben való feloldásával készítjük. Nem „pro analysi” készítményt szükséges előzőleg, legalább kétszeri átkristályosítással tisztítani. Ilyenkor teljes kiszűrités végett a finoman elporított anyagot, többszöri felkavarás közben, körülbelül két hétig kénsavas exszikátorban hagyjuk állni. A $m/100$ bórsavoldat titerének csökkenését kiküszöbölhetjük oly-módon, hogy a beállítást a később ismertetendő módon végezzük. Ebben az esetben jobb a $m/100$ oldatot pár kristályka $KHCO_3$ hozzáadásával készíteni.

A titrálásnál 1-4 ml törzsoldatot, amely 0.08-1.7 mg-nál több bórsavat (0.015-0.3 mg bórt) nem tartalmazhat, egy az alábbi ábrán látható titráló-tubusba viszünk, hozzáadunk 1-2 csepp fenolftalein-metilénkék, 1 csepp oktilalkoholt és 0.5 ml 10 %-os mannitoldatot. Ezután a tubust az ábrán



2. ábra.

Látható négyfuratu dugóra illesztjük és körülbelül 2 percig az oldaton erőteljesen széndioxidmentes levegőt szivatunk át. Ezután csökkentjük a levegő-áramot és a $n/200$ - $n/500$ báriumhidroxiddal addig titrálunk, míg az indikátor ibolyába át nem csap. Ha a fogyott lug ml-eit beszorozzuk a beállításnál kapott faktorok egyikével (T_1 vagy T_2), akkor megkapjuk a bórmenyiségét orto- vagy metabórsavban kifejezve.

Az eljárás praktikus volta abban rejlik, hogy a szénsav elűzését itt nem melegítéssel vé-

gezzük, mint a többi meghatározásoknál, hanem sokkal egyszerűbben, széndioxidmentes levegő átszivatásával. Ennek egyszerű megvalósítása végett a titrálást egy J.Lindner-től (9) származó, H.Lieb-H.G. Krainick (10) által tökéletesített és a fenti ábrán látható, négyfuratu dugóval zárható tubusban végezzük. A dugónak két furatában két 10 ml-es, 0.05 ml beosztású mikrobüretta foglal helyet, az egyikben $n/100$ sósav, a másikban $n/200$ - $n/500$ báriumhidroxid. A harmadik furatban van egy jeni G 1 mintájú 1 cm átmérőjű gásporlasztó, melyen keresztül a széndioxidmentes levegőt a tubusba szivatjuk. Végül a negyedik furatban egy derékszögben meghajlitott és csappal ellátott üvegcső foglal helyet, mely a légszivattyúhoz vezet. A széndioxidmentesítést 20-30 %-os KOH-dal töltött gásporlasztóedényen való átszivatással végezzük.

A báriumhidroxid beállításánál a titrálóedénybe 1 ml $m/100$ bórsavoldatot pipettázunk, hozzáadunk 0.5 ml mannitot, 1-2 csepp indikátort és 1 csepp oktilalkoholt. Ezután a titrálóedényt ráillesztjük a rögzített négyfuratu parafadugóra (célszerűbb gumidugót vagy még inkább teljesen üvegből készült, becsiszolt üveg-dugóval ellátott, ké-

szülékét használni) és körülbelül 1-2 percig erős áramban széndioxidmentes levegőt szivatunk át az oldaton, majd csökkentjük a levegőáram erősségét és a megfelelő burettából báriumhidroxiddal titrálunk mindaddig, míg az indikátor ibolyaszinbe át csap. Ebben az esetben a titrálást célszerű legalább 3-4-szer megismételni. Az erre a célra fogyott báriumhidroxid ml-eit jelöljük „a”-val.

Ez után megállapítjuk a mannit aciditását, ami a vakpróbával egyenlő. Ugyanugy járunk tehát el, mint fent, de nem pipettázunk a törzssoldatból. A mannit által fogyasztott báriumhidroxid ml-eit jelöljük „b”-val. A faktor kiszámítása ezek után a következő:

$$1 \text{ ml } m/100 \text{ H}_3\text{BO}_3 = 0.6184 \text{ mg H}_3\text{BO}_3 \approx 0.438 \text{ mg HBO}_2$$

tehát

$$T_1 = \frac{0.6184}{a-b} \text{ mg H}_3\text{BO}_3, \text{ vagy}$$

$$T_2 = \frac{0.438}{a-b} \text{ mg HBO}_2$$

Ügyelnünk kell arra, hogy a titráló-tubusba vitt oldatot, úgy beállításnál, mint a többi titrálásnál, titrálás és átszivatás előtt, mindig egyenlő (kb. 5 ml) térfogatra hígítsuk és hogy a

titrálást mindig egyformán erős lehetőleg szórt fényben végezzük, mert csak így lehet ugyanazt az átcsapási szint elérni. Így eljárva csak törzsoldatban, vagy esetleg teljesen közömbös sók jelenlétében dolgozhatunk.

Az eljárás igen pontos, mint azt az 1. Táblázatban látható eredményeink is igazolják. Ha a titrálendő oldat térfogata nem haladja meg az 5 ml-t, akkor még 15-20 y ór is megtitrálható.

Amint látjuk a fenti eljárás nem egyezik teljesen a Gumuleanu illetve Bötenatu-féle leírással, annál is inkább, mert az 3 eljárásuk csupán erős lugok és savak jelenlétében, illetve ásványvizekben levő bórsavra van kidolgozva. Kísérleteim folyamán azt tapasztaltam, hogy törzsoldatokban és teljesen semleges sók jelenlétében fent leírt módon dolgozhatunk legpontosabban. Hiszen lényegében csupán az indikátor megválasztásában van eltérés, mert ha egy indikátort használunk, jobb a fenolftalein-metilénkék, mivel az emberi szem kék fényre a legérzékenyebb.

1. Táblázat.
Törzsoldattal végzett meghatározások.

Polyóman	Kiadott H_3BO_3 mg-ban	Talált H_3BO_3 mg-ban	Eltérés	%-os hiba
1.	1.61	1.58	- 0.03	- 1.9
2.	1.20	1.21	+ 0.01	+ 0.8
3.	0.98	0.99	+ 0.01	+ 1.0
4.	0.86	0.86	-----	-----
5.	0.62	0.62	-----	-----
6.	0.54	0.53	- 0.01	- 1.9
7.	0.37	0.38	+ 0.01	+ 2.6
8.	0.24	0.24	-----	-----
9.	0.17	0.17	-----	-----
10.	0.09	0.09	-----	-----
Középértékben:			± 0.007	± 0.82

2.2. A bórsav térfogatoss meghatározása erős sav-
vak vagy lugok jelenlétében. A Guruleanu-kotezatu-
féle eljárást követtem, akkor, ha a bórsavat erős
savak illetve lugok jelenlétében titráltam. Ilyen-
kor a következő reagensekre van szükségünk:

1. Fenolftalein 1 %-os alkoholos oldata.
2. Metilvörös telített alkoholos oldata. Az ol-
dat készítéséhez 60 %-os alkohol szükséges.
3. Oktilalkohol.
4. Kénsav 10 %-os vizes oldata.
5. $n/100$ bórsav. Erősen lugos (savas) oldatoknál
előbb $n/10$, esetleg n sósavval (nátriumhid-
roxiddal) közelműveletünk csapagtatás végéből,
hogy a titrálandó oldat erős felhígulását el-
kerüljük, mert nagy térfogat esetében, mint
már említettem, a titrálás vége nem észlel-
hető pontosan. A reagensek elkészítéséhez je-
len esetben is „pro analysi” vegyszereket
használjunk.
6. Kb. $n/200$ báriumhidroxid.
7. $n/100$ bórsavoldat.

A titrálásnál (4, 7, 8) a vizsgálati oldat-
ból 0.5-4 ml-t a titrálótubusba pipettázunk. Ügyel-
nünk kell arra, hogy a térfogat lehetőleg mindig

kb. 5 ml legyen és hogy ebben a térfogatban a bór-mennyisége 15-300 γ között mozogjon. Az oldatot ezután egész gyengén lugossá tesszük, 3-4 csepp metilvörös jelenlétében megfelelő töménységi savat illetve lugot hozzácsepegtetve, lehetőleg úgy, hogy a térfogat a legminimálisabbal növekedjen. Ennek megtörténte után 3-4 csepp fenolftaleint vagy *d*-naftolftaleint és 1 csepp oktilalkoholt adunk az oldathoz, a titrálóedényt a dugóra illesztjük és körülbelül 2 percig erős áramban széndioxidmentes levegőt szivatunk át, majd a levegőáram erősségét csökkentjük és $n/100$ sósavval titrálunk mindaddig, míg a metilvörös gyengén rózsaszínű lesz. Ezután rövid ideig erősebben szivatunk, hogy a felszabadult széndioxid eltávozzon és a titrálóedény levétele után 0.5 ml mannitot adva az oldathoz, a titrálótubust újból visszahelyezzük és gyenge szivattás közben $n/200$ báriumhidroxiddal gyengén vörös színig titrálunk. Ha a fogyott báriumhidroxid ml-einek száma „c”, és a vakpróba titrálásához fogyott báriumhidroxid ml-einek száma „b”, akkor

$$(c-b) \cdot T_1 = H_3BO_3 \text{ mg}$$

$$(c-b) \cdot T_2 = H_2CO_3 \text{ mg}$$

az orto-, illetve a metabórsav mennyisége a kipi-

pettázott oldatban.

A faktort és a vakpróbát jelen esetben is ugyan úgy határozzuk meg, mint azt már az előbbi eljárásnál leírtam, azzal az eltéréssel, hogy itten 3-4 csepp metilvöröst és 3-4 csepp fenolftaleint adunk minden esetben az oldalhoz és a metilvörös gyengén narancsvörös színétől sárgán át a fenolftalein gyengén narancsvörös színéig titrálunk.

Egy meghatározás, kevés gyakorlat után, mindössze 4-5 percet vesz igénybe, ami széria meghatározásoknál igen nagy előnyt jelent. A meghatározást nagyobb mennyiségű hidrokarbonát, klorid és szulfát sem zavarja. Ami a vasat és alumíniumot illeti, kísérleteim megegyeznek a szerzőével, melyek szerint ez a két elem csak abban az esetben zavar, ha 5 mg-nál nagyobb mennyiségben van jelen egy literben. A hidrokarbonát és karbonát zavaró hatását legjobban úgy küszöbölhetjük ki, hogy az oldatot a mannit hozzáadása előtt erősen savanyúra titráljuk, erős áramban pár percig széndioxidmentes levegőt szivatunk át, majd báriumhidroxiddal visszastitráljuk míg a metilvörös színe épen sárgába átűt és miután $n/100$ sósavval gyenge narancsszínig titráltunk, hozzáadjuk a mannitot. Ezt az eljárási módot mindig jó követni.

2. Táblázat.

A kovasav befolyása a titrálásra.

Szám	Számított H_3BO_3 mg	Hozzáadott Si γ-ban	Talált H_3BO_3 mg	Hiba %-ban
1.	0.618	20	0.628	+ 1.6
2.	0.618	20	0.636	+ 2.9
3.	0.618	20	0.634	+ 2.5
4.	0.618	40	0.648	+ 4.8
5.	0.618	40	0.644	+ 4.2
6.	0.618	40	0.645	+ 4.3
7.	0.618	100	0.679	+ 9.8
8.	0.618	100	0.671	+ 8.5
9.	0.618	100	0.680	+10.0

mert így az átcsapási szín pontosabban beállítható. Ha a vas és aluminium literenként 5 mg-nál nagyobb mennyiségben van jelen és a vizsgálati oldat közepesen erős és gyenge savakat, mint foszfor-sav, kovasav, kénessav, organikus savak, fém-sók, ammoniumsók (hidrolízis folytán ezek is úgy hatnak mint gyenge savak), stb, vagy ezeknek megfelelő bázisokat, mint fémhidroxidok, szilikátok, ammónia, foszfátok, szulfitok, organikus savak sói, stb. tartalmaz, abban az esetben pontos eredmény elérése végett a borsavat ezen zavaró anyagoktól

meg kell szabadítani. A kovásav növekvő mennyiségének (az ásványvizeknél ezen sav mennyisége ugyan is egész tekintélyes lehet) zavaró hatását a 2. Táblázatban lévő meghatározásain is igazolják.

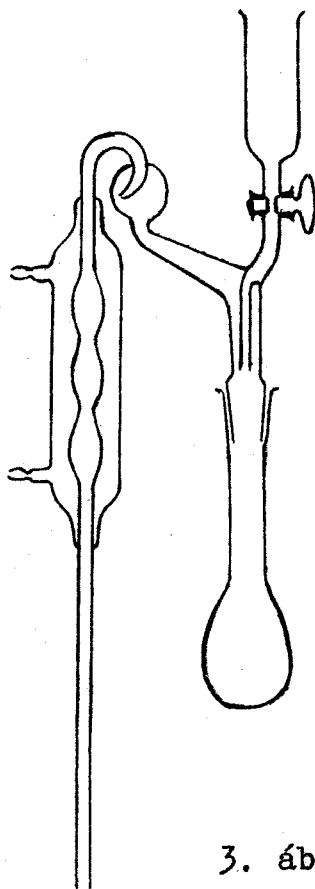
Érdekes hogy Sumuleanu és Botezatu akik a módszert épen ásványvizekre dolgozták ki, a kovásav zavaró hatásáról nem tesznek említést közleményükben.

23. A bórsav térfogatoss meghatározása gyenge savak illetve lúgok jelenlétében előzetes leválasztás után. A bórsav meghatározását zavaró ágenseket úgy lehet kiküszöbölni, hogy vagy a bórsavat választjuk el a zavaró ágensektől, vagy azokat a bórsavtól. Mivel az utóbbiak elválasztása csapadékos uton, lecsapás, dekantálás, forralás, stb. történik, mely műveletek mind igen sok hibaforrást rejtenek magukban, ezért erre a célra inkább az előbbi módot, azaz a desztillációs eljárást tartom megfelelőnek, amikor is a bórsavat metilesztere alakjában a zavaró anyagok mellől ledesztilláljuk. Ez előnyösebb azért is, mert így gyorsabban és pontosabban dolgozhatunk. Ennek megfelelően a csapadékos elválasztásra (11, 12, 13, 7) itt nem kívánok kitérni és csupán a metileszter alakjában, valamint egyes fémek esetében

az elektrolizissal való elválasztást ismertetem részletesen (4, 5, 6, 14, 15).

A bórsav átdesztillálása metileszter alakjában minden olyan esetben alkalmazható, amikor a bórsaveszter képződéséhez szükséges reakció-feltételek mellett (melegítés koncentrált kénssavval és metilalkohollal), más illanó savak vagy eszterek nem keletkeznek. Alkalmazható tehát szilikátok, foszfátok, fémsók, stb. jelenlétében, de nem véggezhető karbonátok, ammoniumsók, szulfitek, nitrátok, fluoridok, organikus vegyületek, stb. mellett, mert ilyenkor a zavaró anyagok vagy mint olyanok (szénsav, ammoniumsók, kénssav), vagy megváltozott alakban (salétromsav $\rightarrow$ nitrogén alacsonyabb oxigén savai; fluorhidrogén $\rightarrow$ szilíciumfluorhidrogén és bórfluorhidrogén; organikus vegyületek $\rightarrow$ organikus savak) a desztillátumba kerülnek és szintén titrálódnak. Ilyen esetekben különleges eljárásokhoz kell folyamodnunk, melyekre később szintén kitérek.

A desztillálást Schulek és Vastagh szerint (16) a 3. ábrán látható készülékben és az alábbi reagensekkel végezzük:



3. ábra.

1. $m/100$ bórsavoldat.
2. Koncentrált kónsav „pro analysi”.
3. Metilalkohol. Használat előtt az alkoholt „pro analysi” káliumhidroxid vagy kalcium-oxidról ledesztilláljuk, mert a kereskede-

lemben kapható legtisztább metilalkohol is szennyezve lehet bórral vagy organikus savakkal.

4. Káliumhidroxid „pro analysi in rotulis”.
5. Hidrogénperoxid „pro analysi”. A készítmény 30 %-os és foszforsavmentes legyen.
6. Metiloranzs. 0.1 %-os vizes oldata.
7. Forrkő. Az erre a célra használt mázolatlan porcellándarabkákat használat előtt vízzel és tömény salétromsavval többször főzzük, majd mossuk és kiizzaitjuk.

A 10-12 ml vizsgálati oldatot, melynek börtartalma 0.2-1 mg között lehet, egy a fenti ábrán látható készülék desztillálólombikjába pipettázunk (5 ml ásványvizet felhígítunk 10-12 ml-re) és a lökésszerű forrás elkerülése végett a lombikba 1-2 darabka durva forrkövet teszünk. Ezután a választótölcsérbe helyezzük a lehűtött kénsav-metilalkohol elegyet (100 ml metilalkohol + 7.5 ml koncentrált kénsav), ügyelve arra, hogy a desztillálás megkezdése előtt kénsav ne kerüljön a desztillálólombikba és a csiszolatok koncentrált kénsavval való megnedvesítése után a csapos tölcseért a desztilláló lombikra helyezzük. Felfogó-edénynek egy

V2A-fémtegelyt (17) vagy ezüsttegelyt használunk, melyben egy borsónagyságu (kb. 0.2 g), pár ml vízben oldott káliumhidroxid van. A tegelyt egy, a hűtőnek megfelelően átlukasztott óráüveggel fedjük be és ezen keresztül a hűtő végét a tegelyben levő lugba meritjük, majd gyenge lánggal ledesztilláljuk az elegyet ügyelve arra, hogy a lombik tartalma erős forrásba ne jöjjön. A desztillátumot a felfogóedényben levő lug teljes mértékben kell, hogy abszorbeálja. A desztillálás végét a nem kondenzáló metilétergőzök buborékolása, valamint a desztilláló lombikban fehér kénsavgőzök keletkezése jelzi. Ezután a hűtő végét kihuzzuk a felfogóedényben levő folyadékból, a lángot a lombik alól elvesszük, a hűtőt pár ml metilalkohollal átmossuk és 1-2 csepp metiloranzssal meggyőződünk arról, hogy a felfogóedényben levő desztillátum lugos maradt-e.

Legtöbb esetben egy desztillálás elegendő az összes borsaveszter áthajtására. Némelykor, különösen vas jelenlétében szükséges a desztillálást megismételni. Ilyenkor az első desztillálásnál visszamaradt és lehűtött elegyhez 50 ml metilalkoholt adva, a már leírt módon újból desztillálunk.

Az egyesített párlatokat 1-2 csepp 30 %-os foszfor-savmentes hidrogénperoxid hozzáadása után, vízfűtőn, erős forrás elkerülése mellett óvatosan bepároljuk. A maradékot megolvasztjuk. Az olvadéknak átlátszónak kell lennie, amit esetleg kevés finoman elporított káliumhidroxid hozzáadásával könnyen elérhetünk. A lugos olvadékot 2-3 ml vízzel felvesszük és a 2. ábrán látható titrálótubusba mossuk. A titrálás ugyanugy történik, mint ahogyan azt az erős savak vagy lugok jelenlétében történő titrálásnál már leírtam, azzal az eltéréssel, hogy desztillálás után kivétel nélkül mindig $n/200$ nátriumhidroxiddal titrálunk. Báriumhidroxiddal titrálni nem lehet, mert az a desztillátumban levő szulfáttal csapadékot ad, ami erősen zavar.

A készülékhez két egyforma esiszolatu, 100 illetve 250 ml-es Kjeldahl-kvarcelombik kell, mert a különböző üvegajtók legtöbbszörre bőrt is tartalmaznak.

Bár a különböző szerzők többféle savat (kén-sav, ecetsav, sósav, foszforsav) ajánlanak a desztilláláshoz, mégis a koncentrált kén-sav felel meg a legjobban, mert az egyben mint víz-elvonószer is szerepel és így a tömeghatás törvényének értelmé-

ben az eszterképződést nagy-mértékben kvantitatív-
vá teszi. Ezért kell sósav használásánál kalcium-
kloridot és foszforsav használásánál foszforpent-
oxidot a desztillálendő elegyhez keverni.

Ami az alkoholt illeti, a metilalkohol al-
kalmasabb, mint az etilalkohol, mert a metilborát
(Fp. = 68.7 fok) illékonyabb, mint az etilborát
(Fp. = 117.4 fok). Tapasztalatom szerint pontosabb
eredményeket kapunk, ha a desztillálást kétszer vé-
gezzük oly-módon, hogy a 100 ml metilalkoholt két
részletben alkalmazzuk, vagyis az első desztillá-
lásnál 60-70 ml-t, a másodiknál pedig 40-30 ml-t.

A hidrogénhiperoxid szerepe abban áll, hogy
a jelenlevő szulfitot szulfáttá oxidálja.

A káliumhidroxiddal való olvasztásnak célja,
hogy a desztilláláskor keletkező organikus anyago-
kat (formiát, stb.) elroncsoljuk. Ügyelnünk kell,
mert túl sok lug hozzáadása a felfogóedényben a
titrálást megnehezíti.

Vakpróba végzése okvetlenül szükséges, mi-
koris a fent említett műveleteket desztillált-viz-
zel végesszük el. Az ilyenkor kapott lugfogyasztást
levonásba helyezzük. Széria meghatározásoknál, u-
gyanazon reagensek használata mellett, elegendő

egy vakpróba elvégzése.

Alkáli- vagy alkáliföldfémek nitrátjai a titrálást nem zavarják. A fluorid csak 5 %-nál nagyobb mennyiségben zavar, mert ilyenkor a bór a desztillátumban részben, mint erős bórfluorhidrogénsav van jelen, mely már a bórsav titrálása előtt közömbösítődik. Ha a desztillálásnál kénsav helyett jégecetet használunk, akkor még nagyobb mennyiségű fluor sem zavar. A foszfát zavaró hatását úgy küszöbölhetjük ki, hogy azt titrálás előtt 10 %-os kalciumkloriddal lecsapjuk. Germánium észrevehetően csak nagyobb mennyiségben zavar.

Ha a szilícium mennyisége olyan nagy, hogy a desztillálás folyamán a savanyu elegyből kóvasav alakjában kiválik, akkor a kolloidálisan kiváló kóvasav bórsavat okludál, mely eszterképzéshez többé nem alkalmas. A desztillálást megszakítva ilyenkor az okludált bórsavat feltárással a kóvasavtól elválaszthatjuk, de ez rendszeren nagyobb-mérvű bórsav veszteséggel jár. Célszerűbb tehát a desztillációt nagyobb mennyiségű metilalkohol és kénsav jelenlétében megismételni.

Tul nagy mennyiségű organikus anyag jelenlétében a meghatározás előtt a vizsgálati oldatot

el kell roncsolni. Mivel ilyen eset ásványvizeknél nem fordul elő, ezért a roncsolási eljárás részletes leírását munkámban mellőzöm (4).

Egyes nehézfémek (Fe, Ni, Cu, Co) leválasztását elektrolitikusan is végezhetjük. Az elektrolízisnél gyengén kénsvavas közegben, 5 Amperes és 10-15 Voltos árammal, 30 fok alatt, kb. 30 perces elektrolízissel a zavaró nehézfémeket higany katódra választjuk le.

2.4. A bór térfogatos meghatározása ásványvizekben. Ásványvizekben levő bórsav meghatározására közvetlenül alkalmazhatjuk Summearny és Botezatu módszerét, ha a kóvasav mennyisége viszonyítva a bórsavéhoz az illető vízben bizonyos aránynál nem nagyobb. A meghatározásnál a vizsgálandó vízből 1-5 ml-t a 2. ábrán látható titrálótubusba pipetázunk (a kipipettázott víz 0.4-1.5 mg bórsavat tartalmazzon) és a titrálást ugyanúgy végezzük el, mint azt erős savak illetve lúgok jelenlétében már részletesen leírtam. Zavaros ásványvizeket célszerű meghatározás előtt megszűrni. A szűréssel még abban az esetben sem jár veszteség, ha igen nagy bórsavtartalmu vizekről van szó, mert a vízben jelenlevő bórsav mint azt az alábbi kísérleteim

is igazolják még ultraszűrőn is átmegy.

3. Táblázat.

Ásványviz neve	Szűrés előtt H_3BO_3 mg/l	Szűrés után H_3BO_3 mg/l	Különb- ség
1. Málnási Mária	1024.99	1009.86	-15.13
2. Cigelka Lajos	609.91	601.85	- 8.06
3. Tiszakürt	457.43	462.74	+ 5.31
4. Hebe 5	383.95	376.81	- 7.14
5. Hebe 1/2	378.60	387.62	+ 9.02

Ásványvizeknél a bórsav közvetlen titrálásánál az összes zavaró elemek közül bajt egyedül a néha igen nagy mennyiségben jelenlévő kovássav okozhat. Azt tapasztaltam, hogy ha az illető vízben a bórsav viszonya a kovássavhoz nem kisebb, mint 6:1-hez, akkor titrálással átlag 7 %-os hibán alul végezhető a meghatározás. Ha ellenben az arány 6-nál kisebb, úgy elválasztást kell végeznünk. Fent említett bórsav-kovássav arány a lugos ásványvizek nagy részénél nagyobb, mint 6, ezért ezeknél Sumuleanu eljárása közvetlenül is alkalmazható. Ha azonban a kovássav mennyisége aránylag nagyobb, akkor az elválasztást 1-4 ml vízből kiindulva, a már részletesen tárgyalt desztillációs eljárással végezzük.

4. Táblázat.

A kovácsav zavaró hatása ásványvizeknél.

Szám.	Ásványvíz neve.	Desztillálás nélküli H_3BO_3 mg/l	Desztillálásal H_3BO_3 mg/l	SiO_2 mg/l
1.	Málnási Mária	1024.99	1018.54	15
2.	Cigelka Lajos	609.91	580.56	42
3.	Tiszakürt	457.43	358.70	124
4.	Kovácsna Horgász	301.41	297.84	8
5.	Szolyva	134.24	126.93	20
6.	Salvator	45.74	11.28	49
7.	Luhí Margit	16.41	nyomok	29
8.	Giesshubli	13.71	nyomok	59
9.	Pápmási	8.49	nyomok	59

A 4. Táblázatban ismertetek egy pár általam végzett bórsavanalizist elválasztással és elválasztás nélkül, 1-4 ml-vizből kiindulva. Ezek az adatok is mutatják, hogy kis-mennyiségű kovasav nem befolyásolja az eredményt számottevő mértékben.

3.1. A BÓR KOLORIMETRIÁS MEGHATÁROZÁSA.

A titrimetriás eljárás nagyobb mennyiségű bórsav (ásványvizek) igen pontos meghatározására szolgál, azonban kis-mennyiségű bórsav esetében (növények, talajok) érzékenyebb és így a célnak jobban megfelel, a bórsav kolorimetriás meghatározása. Itt szóba jöhetnek antrakinonok, periódású hidroxillal rendelkező azofestékek és a kurkumin.

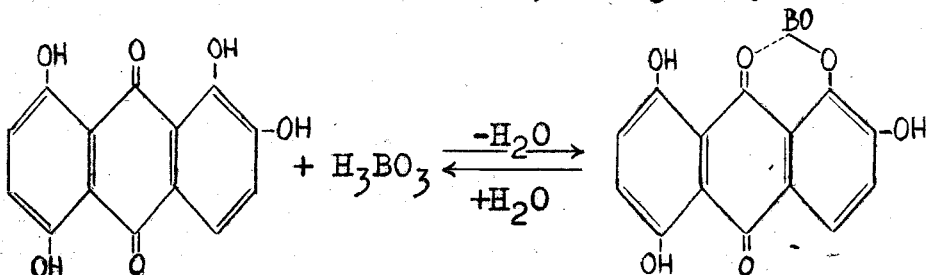
3.1.1. A bór kolorimetriás meghatározása kinázinnal. Egyes oxiantrakinonok tömény kénsavas közegben, bórsav hatására színváltozást mutatnak, amit úgy a kinonok identifikálására, mint a bór kimutatására, illetve meghatározására felhasználhatunk. Az 5. Táblázat (18) egy pár oxiantrakinon színváltozását tünteti fel bórsavval szemben. A táblázatból kitűnik, hogy különösen akkor, ha a fluoreszcencia jelenségeket is figyelembe vesszük, a célnak

5. Törlőzat. (F. Feigl, P. Krumholz)

Az oxiantrakinonok színátvesztése borsav hatására.

Antrakinonszármazék		Szín tömény kénsavban Borsav nélkül Borsavval	
1, -oxiantrakinon		sárga	narancs
2, -"		vörössárga	vörössárga
1, 2, -dioxiantrakinon		élénkvörös	ibolya
1, 3, -"		sárga	sárga
1, 4, -"		vörös	sárga fluoreszo.
1, 5, -"		vörös	vörössesibolya
1, 8, -"		vörössárga	vörös
2, 3, -"		barna	barna
2, 6, -"		vörös	vörös
2, 7, -"		vörös	vörös
1, 2, -"	-szulfosavas Na	vörössárga	vörös
1, 2, 3, -trioxiantrakinon		barna	ibolya, barna
1, 2, 4, -"	-"	narancs	élénkvörös
1, 4, 5, 8, -tetraoxiantrakinon		kék	kék
1, 2, 5, 8, -"	-"	ibolya	kék
1, -aminoantrakinon		zöld	barna
1, 2, -diaminoantrakinon		zöld	barna
Kromotróp 2B (azofesték)		kékesibolya	zöldeskék

legjobban az 1,2,5,8-tetraoxiantrakinon vagy kinalizarin felel meg. A reakció reverzibilis és a következő egyenlet alapján csak akkor megy végbe kvantitatíve a felső nyíl irányában, ha kellő mennyiségű vízelvonószer (kénsav) van jelen.



Kinalizarin(alizarinbordó)

Komplex eszter

Látjuk, hogy a reakció egy belsőkomplex-bórsaveszter képződésére vezethető vissza és hogy az 1,3-dioxi- és 1,4,5,8-tetraoxiantrakinon kivételével csak azok az oxiantrakinonok szenvednek színváltozást, amelyek hidroxilcsoporthoz ortoállásban ketocsoportot tartalmaznak. Megállapították, hogy a keletkező eszter szerkezete azonos az O.Dimroth és T.Faust által bórsavanhidridből, valamint hidroxil és ketocsoportot szomszédos helyzetben tartalmazó oxi- és aminoantrakinonokból előállított vegyületek szerkezetével (18).

A kénsavnak igen nagy szerepe van a reakci-

óban. Smith-szerint (4, 19) a kénsavas kinalizarin-oldat színváltozása bór hozzáadására csak a kénsav koncentrációjától függ. Az alábbi táblázat (Smith) 0.25 mg kinalizarin különböző töménységű kénsavas oldata 10 ml-ének a bórsav által előidézett színváltozását tünteti fel.

6. Táblázat.

Kénsavtartalom súly %-ban	Az oldat színe	A szín 0.01 g bór- sav hozzáadása után
99.5-97.5	kékesibolya	kék
94	vörösesibolya	kék
88-80	vörös	kék
78	vörös	kékesibolya
73-69	vörös	vörös
55	narancs	halványvörös
44	vörössárga	narancs

De nem csak a színváltozás, hanem a reakció érzékenysége is függ a kénsav töménységétől, amint a 7. Táblázatban (Smith) látható kísérletek, 0.05 mg kinalizarin 10 ml különböző töménységű kénsavas oldatával is bizonyítanak (19). A legnagyobb érzékenységet ezek szerint egy 92-94 %-os kénsav oldatban érünk el, amikor már 0.001 mg bórsav is

észrevehető színváltozást okoz, és a végső kék szín, 0.04 mg bórsav hatására keletkezik. 87.5 %-os kénsav is megfelel kolorimetrizálás szempontjából, de ebben az esetben 10 ml oldatban 0.005 mg bórsav az alsó és 0.25 mg a felső határ. Tehát ha kisebb mennyiségű (1-40 γ) bórsav meghatározásáról van szó, akkor töményebb (92-94 %-os), ha nagyobb mennyiségről (5-250 γ), akkor higabb (87.5 %-os) kénsavat használunk.

7. Táblázat.

Kénsavtartalom súly %-ban	Legkisebb bórsavmennyiség mg-ban Észrevehető szín- változáshoz	Végső kék szín előállításához
99.5	kb. 0.010	kb. 0.03
97.5	kb. 0.005	kb. 0.03
94-92	kb. 0.001	kb. 0.04
87.5	kb. 0.005	kb. 0.25
78	kb. 0.200	kb. 20.00

1-40 (5-250) γ bórsav, (azaz 0.2-7/1 40/ γ bór) meghatározásánál Smith leírása szerint (4) következő képen járunk el: Egy pipettával 1 (2) ml vizsgálandó vizes oldatot összehasonlító csőbe (esetleg kémcsőbe) viszünk, bürettából 9 (8) ml

koncentrált kénsavat engedünk. Mindkét oldathoz 0.5 ml 0.01 %-os kinalizarin, 9:1- (4:1) arányban vízzel hígított kénsavas oldatát adjuk és azzal jól elkeverjük. Amennyiben a vizsgálati oldatnál 5 percen belül vöröses-ibolya vagy kék-ibolya szín keletkezik, akkor, ha zavaró anyagok nincsenek jelen, bórsav jelenlétére következtethetünk. Tiszta kék szín 40 (250) γ illetve több bórsav jelenlétére mutat. Abban az esetben, ha vöröses-ibolya, vagy kék-ibolya színt észlelünk, azonos nagyságu összehasonlító csövekben törzsoldatból színskálát állítunk elő, az egész skálát 5 percig állni hagyjuk és ezután a vizsgálati oldatot a színskálával összehasonlítjuk. Ha a vizsgálati oldat színe a színskálának egyikével sem egyezik, akkor megfelelő mennyiségű törzsoldat kipipettázásával az azonos szint előállíthatjuk, vagy legalább is pontosabban megközelíthetjük. Így eljárva Smith szerint egész pontos eredményekhez juthatunk.

A koncentrált kénsav 98.5 súlyszázalékos (ingadozás legfeljebb 97.5-99.5 % között lehet) és nitrátmentes legyen. A különböző hígítású kénsav (9:1 vagy 4:1) előállításához is ugyanezt a töménységű kénsavat használjuk.

A hőmérséklet növekedése a kinalizarin oldat színét vöröses irányba tolja el és ezért ilyenkor a bórsav okozta színváltozás nem felel meg a szobahőmérsékleten előálló színváltozásnak.

A 9:1 (4:1) arányban hígított kénsav körülbelül 93 (87) súlyszázalék kénsavat tartalmaz. A kinalizarinos oldatot ugyancsak 9:1 (4:1) arányban hígított kénsavval készítjük úgy, hogy 0.0005 g kinalizarint 100 ml, megfelelő töménységű kénsavban oldunk.

Ha a bórsavat nem alkalmaztuk nagy feleslegben, akkor a színváltozás gyorsasága csökkenő kénsav-koncentrációval növekszik. Koncentrált kénsavban maradandó kékes-ibolya vagy kék színt, csak több órai állás után kapunk; 93 %-os savnál 5 perces állás elegendő és 87 %-osnál a színváltozás azonnal bekövetkezik. A színváltozás abban az esetben, ha nitrátok, kromátok, fluoridok és olyan anyagok, amelyek kénsavval nem színeződnek, ^(mincsenek jelen) bórsavra teljes mértékben specifikus. Egyetlen ismert fém sem gátolja meg a reakciót és ezért a kinalizarint, a bórnak ötvözetekben való meghatározására is használják.

A törzsoldatot lehetőleg úgy készítsük, hogy annak 1 ml.-ében 0.05 mg bór legyen.

A végső színárnyalat bármennyi ideig is állandó marad, ha gondoskodunk arról, hogy nedvesség-felvétel ne történjék.

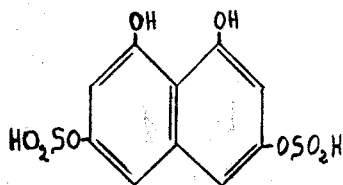
Az eljárással 1-40 (5-250) γ bórsav határozható meg. Ügyelni kell azonban arra, hogy a párhuzamos meghatározások kénsavkoncentrációja mindig azonos legyen, mert az oldat víztartalmának 5 %-os ingadozás kb. 5 γ bór eltérést okoz.

A vizsgálati oldat nem kell okvetlenül víz-es oldat legyen, lehet metilalkoholos is.

Én ezzel az eljárással behatóan nem foglalkoztam, mert fényelektromos fotometrizálásra nem találtam alkalmasnak; ugyanis kinalizarinnal dolgozva csupán szemmel észlelhető a színváltozás, de ez abszorpciós szempontjából csekély. Mivel ezt a hibát kromotróp 2B alkalmazásánál kiküszöböltem és a kurkuminos eljárást is sikerült tökéletesítenem, azért a kinalizarinnal való meghatározást csak a teljesség kedvéért közlöm.

3.2. A bór kolorimetriás meghatározása kromotróp 2B-vel. A bór kimutatása p-nitrobenzolazokromotrópsavval, az ugynevezett kromotróp 2B-vel A.S.Komarowsky és N.S.Poluektoff-tól ered (46,47,

48/. Ez a két szerző figyelte meg először, hogy bórsav hatására nem csak oxiantrakinonok koncentrált kénsavas oldata mutat színváltozást, hanem egyes azófestékek is. Valószínűleg itt is az oxiantrakinonokkal analog módon, egy belső komplex keletkezéséről van szó, az azófesték és a bórsav között. Míg az oxiantrakinonoknál az eszterképződéshez szükséges, hogy a festék szomszédos helyzetben egy hidroxil és kezo csoportot tartalmazzon, addig az azófestéknél a reakció legfontosabb feltétele az, hogy az illető azófestékben peri-állású hidroxil csoportok legyenek. Azt tapasztalták, hogy ennek a feltételnek eleget tesznek mindazon azófestékek, amelyek egyik komponensként kromotrópsavat tartalmaznak.

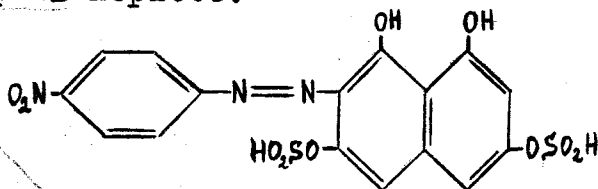


1,8-dioxinaftalin-3,6-diszulfosav vagy kromotrópsav.

Amint látjuk a kromotrópsavban megvan a két peri-állású hidroxil csoport. Az összes vizsgált festékek közül az eszterképződéséhez legalkalmasabbnak

a kromotróp 2B bizonyult.

A kromotróp 2B képlete:



Ezt a savanyu azofestéket legelőször Kuzel állította elő 1890-ben /49.50/. Előállításánál szerinte a következőképpen járunk el: egy 0°C-os sósavas p-nitroanilin oldatot kiszámított mennyiségű káliumnitrit oldattal diazotálunk. A keletkezett p-nitrobenzoldiazoniumkloridot ezután lassan, lehűtött, nátriumkarbonátban oldott, kromotrópsav oldathoz öntjük. A keletkezett festéket nátriumkloriddal való kisózás után lesszivatjuk és porcellán tányéron kiszáritjuk. Tisztítás végett vagy vízben oldjuk és még egyszer kisózzuk, vagy pedig jégecetben oldjuk és éterrel kirázzuk.

A kvalitatív reakció kivitelezésénél úgy járunk el, hogy a meglugosított bórsavas oldatot szárazra pároljuk, a maradékot még a forró edényben

fluorhidrogén illetve bórfluorid keletkezése foly-
tán a festékekkel nem reagál. Hogy ezen vegyületek
keletkezését megakadályozzuk, vagy teljesen el kell
tűzni a fluort, vagy koncentrációját annyira le kell
csökkenteni, hogy a fentemlitett vegyületek egyál-
talában ne, vagy csak lényegtelen kis koncentráci-
óban keletkezhessenek, ami a kimutatást már nem za-
varja. A fluor elűzése úgy történik, hogy a savanyú
vizsgálati oldatot főlegesen alkalmazott szilici-
um-dioxiddal melegítjük, amikor is a fluor (mint szili-
ciumfluorid) és a bórsav egy része is elillan, tehát
kvantitatív célokra az ilyen elválasztás sem felel
meg. Így még 0.5 γ bór kimutatható 2300-szoros ná-
triumfluorid mellett.

A reakciót kvantitatív célokra először A. Stettbacher alkalmazta (51, 52). Ő trágyákban ta-
lajokban és növényhamukban határozta meg így a
bórt. Közleményében megemlíti, hogy eljárásával
még 0.1 γ bór is pontosan meghatározható és hogy
a reakció igen specifikus, mert eddigi ismeretek
szerint azt csak a bór adja. Az ibolya színű kro-
motróp oldat növekvő bór mennyiségekkel mindinkább
kék lesz, míg végül erőteljes indigókékbe megy át.
A kolorimetriás meghatározáshoz sokkal megfelelőbb

az ibolyás-kék zóna és ezért a meghatározást célszerű 0-20 γ bór mennyisége között végezni. Természetesen 20-40 γ , sőt 60 γ bór is kolorimetrizálható, de az ilyenkor előálló szín különbségek sokkal nehezebben észlelhetők, mint 3-4 γ -nál. Ha a próba erőteljesen kék színű, akkor megfelelő arányban higitanunk kell. Stettbacher utal továbbá arra is, hogy minden bór-meghatározásnál történjen az bármilyen eljárás szerint, ügyelnünk kell arra, hogy a bór savanyu és közömbös közegben vizsgáljuk illan. Lugos közegben ez ugyan nem következik be, de ilyenkor bórmentes üveget, kvarcedényt, porcellánt, vagy platinát kell használnunk. Mivel a legtisztább alkálihidroxid is bórral van szennyezve, azért ilyenkor vakpróbát kell okvetlenül beállítani. Ez azért is fontos, mert mint később látni fogjuk a vas zavaró hatását luggal kell kiküszöbölni. Stettbacher meghatározásait izzított boraxból készült törzsoldattal előállított szinskálával végzi.

A meghatározás kivitele a következő: 50 ml-es Erlennmeyer-lombikba (a standard szinskálát is ilyenekben állítja be), pipettázza a megfelelő mennyiségű bórt tartalmazó vizsgálati oldatot, hozzáad 15 ml tiszta koncentrált kénsavat és direkt lán-

gon addig melegíti, míg kénsavgőzök keletkeznek. Ennek betartása fontos, mert ha gyengén melegítjük, akkor a hozzáadott kromotróp a bórral nem fog kvantitativ reagálni, míg ha erősebben melegítjük, akkor a forró kénsavval bór illan el, tehát mind két esetben kevesebb bórunk vissza. Oxidáló szerek jelenlétében melegítés előtt késhegynyi (0.02-0.05 g) szilárd hidrazinszulfátot adunk az oldathoz és a kénsavval gyengén összerázzuk. Ha viszont az oldat színes, akkor késhegynyi ammoniumperszulfátot adunk hozzá. Mivel a feleslegesen alkalmazott ammoniumperszulfát melegítés során teljesen elbomlik, utólagos redukálás hidrazinszulfáttal fölösleges. Az oldathoz lassu rázogatas közben 2.5 ml kromotróp oldatot adunk (0.05 g kromotróp 2B oldva 500 ml koncentrált kénsavban) és egy éjszakán át állni hagyjuk, hogy a megfelelő szín előálljon. Ez utóbbi folyamatot meggyorsíthatjuk úgy, hogy az oldatot szárító szekrényben 80-100°C-on melegítjük. A bór-kromotróp vegyület ugyanis még 105°C-on sem bomlik. Mivel a színek melegen világosabbak, mint hidegen, csak szobahőmérsékleten kolorimetrizálhatunk.

Stettbacher-szerint legcélszerűbb a reagens-

ből 2-2.5 ml-t használni, mert ilyenkor a színösszehasonlítás hamarabb és pontosabban történhetik, mint nagyobb mennyiségű reagens (5 ml) alkalmazásakor. A vizes bóroldatból, 17.5 ml kénsv esetében 0.1-2 ml-t használhatunk, mert ez az ingadozás a szín mélységére nincsen befolyással. 3 ml vizes bóroldatnál azonban valószínűleg a felhígulás folytán színvilágosodást észlelünk. A standardok színe kénsvavas exszikátorban portól és nedvességtől óva igen sokáig állandó marad.

Ha a vizsgálati oldat sókeverékektől nagyon színes, akkor a bórt bórtrimetileszter alakjában le kell desztillálni. Stettbacher a desztillátumot kvarcedényben fogja fel. Szerinte ez a reakció kvantitatív céloknak jobban megfelel, mint a kurkumínos, vagy a kinalizarínos.

Stettbacher eljárását Lange-Róth-féle fényelektromos fotométernél nem alkalmazhatjuk kolorimetrizáláshoz, mert a vakpróba színe (ibolya) és a bórt tartalmazó oldat színe (kék) között abszorpció %-ban, bármely szűrőt használva nincsen számottevő különbség. Mivel fotométerrel sokkal gyorsabban és pontosabban dolgozhatunk, ezt az eljárást fotometrálásra alkalmassá kívántan tenni. Ezt két

uton próbáltam megvalósítani. Vagy úgy, hogy valamilyen szín hozzákeverésével a vakpróba színét világosítom, a bőrt tartalmazóét pedig mélyítem; vagy pedig úgy, hogy egy olyan vegyszert adok a már kifejlődött színű oldathoz, amely a festéket elbontja, a bórsav-kromotróp vegyületet viszont meghagyja eredeti állapotában. Ilyen irányú kísérleteket végezve egyben ellenőriztem azt is, hogy a reakciót milyen ionok zavarják, mert Stettbacher cikkében erről nem tesz részletes említést. Megállapításom szerint a ferro vas, aluminium, réz, ammonium, nátrium, kálium, kadmium, arzén, magnézium, higany, nikkel, ezüst, ólom, stibium, ón, szulfát, szulfid, perszulfát, szulfocianid, foszfát, klorid, oxalát, ferrocianid kisebb koncentrációban a stroncium, bárium, kalcium, bromid, stb. nem zavarják. A kromi és a ferri ionok csak akkor, ha olyan nagy koncentrációban vannak jelen, hogy saját színükkel a színárnyalatot megváltoztatják. Permanganát a bórsav-kromotróp vegyületet elbontja és visszaállítja a festék eredeti ibolya színét. Szulfid jelenlétében kénkiválás folytán csapadék, vagy opalizálás keletkezik. Oxidáló szerek, mint nitrát, ferricianid, klorát, bromát, jodát, mangán-ion stb. sárgulást,

vagy elszíntelenedést idéznek elő.

Nitrit jelenlétében azt tapasztaltam, hogy míg a festék megbomlott és sárga lett, addig az eszter színe ibolyába ment át. Kisérleteimhez 0-3-5-10-20-30 γ bórral előidézett színskálát használtam. Amikor a szín már teljesen kialakult és az oldatok lehűltek, mindegyikhez egy csepp koncentrált káliumnitrit oldatot adtam. Míg a vakpróba színe azonnal átcsapott vörösbe és kb. 4 órán belül sárga lett, addig a bórt tartalmazó oldatok ugyan ennyi idő alatt vörösesibolya színűek maradtak, a bór koncentrációjától függően, és csak 1-2 napi állás után sárgultak meg. Ha az oldatokat a nitrit hozzáadása után melegítettem, a sárgulás pár percen belül bekövetkezett. Mivel az abszorpció-% különbség, vakpróba és a 30 γ bórt tartalmazó oldat között jóval nagyobb töményebb festék oldatot használva, azért én a továbbiakban 2 ml 0.0025 %-os kromotróp oldatot használtam. Továbbá azt tapasztaltam, hogy a szín kifejlődésének gyorsasága és intenzitása nem csak a hőmérséklettől, hanem a hozzáadott nitrit mennyiségétől is nagy mértékben függ.

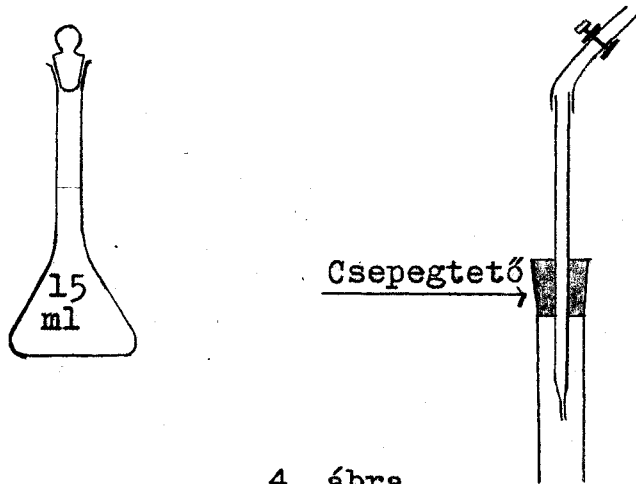
Mivel a kálium- és nátriumnitrit nagy mér-

tékben Higroszkópos, azokból mindig pontosan azonos töménységű oldat elkészítése nehézkes. Ezüstnitritből rossz oldhatósága miatt, nem lehet megfelelő töménységű oldatot készíteni. A nátriumkobaltinitrit azonban alkalmasnak bizonyult. Ennek a vegyületnek telített oldata Kramer és Tisdall-szerint készítve praktice mindig azonos töménységű és kb. egy hónapig hideg helyen eltartva nem változik összetétele (53).

A reagenst Kramer és Tisdall-szerint a következő képen készítjük: 25 g kristályos kobaltnitrátnak 50 ml vizes oldatához 12.5 ml jégecetet és 210 ml nátriumnitritet (120 g nátriumnitrit oldva 180 ml vízben) adunk. Azután az oldaton keresztül mindaddig szivattunk keresztül levegőt, míg az összes nitrózus gázok eltávoztak (kb. 1-2 óra). Az így készült oldat jég szekrényben 1 hónapig eltartható.

Ebből az oldatból megfelelő mennyiséget egy a negyedik ábrán látható finoman kihuzott, a másik végén gummicsővel és Mohr-szorítóval ellátott burettába viszünk. A Mohr-szorító segítségével a

cseppek leválásának gyorsaságát úgy szabályozhatjuk, hogy a csepp képződésideje minden meghatározásnál ugyanaz legyen, mert csak így kapunk azonos térfogatu cseppeket. A meghatározáshoz célszerűbb Erlenmeyer-lombik helyett, 15 ml-es jenai-mérőlombikot, becsiszolt üveg dugóval használni, mert így nem csak az esetleges térfogatingadozásokból eredő hibákat kerülhetjük el, hanem a kénsavgőzök fejlődését (különösen akkor, ha fekete háttérrel alkalmazzunk) is jobban észlelhetjük, és az oldatot is megóvhatjuk a levegő nedvességének hozzájutásától. A meghatározásánál ajánlatos mindig azonos térfogatu vizes oldatból kiindulni, mert a szín intenzitása különböző hígítás esetében ingadozást mutat.



4. ábra.

A meghatározáshoz szükséges reagenst és koncentrált kénsavat külön-külön egy F. Pregl (58) által módosított utántöltős és klórhálciumos csövekkel ellátott bürettában tartjuk el illetve mérjük ki.

A 8. Táblázatban feltüntetett meghatározásaimat ezek alapján a következőképen végeztem: Egy pipettával ml-enként 0.25 y bórt tartalmazó vizsgálati oldatból 1 ml-t, egy a 4. ábrán látható 15 ml-es jénai-mérőlombikba pipettáztam, majd hozzáadtam 10 ml pro analysi koncentrált kénsavat és azbeszt felett, szabad lángon kénsavgőzük fejlődéséig melegítettem. Ezután a fent említett bürettából 2 ml 0.025 %-os koncentrált kénsavas kromotróp oldatot engedtem a lombikba, koncentrált kénsavval a jelig kiegészítettem és félóra hosszat $80-100^{\circ}\text{C}$ -os szárítószekrényben állni hagytam. Lehűlés után hozzáadtam 1 csepp Kramer és Tisdall-szerint készített telített nátriumkobaltinitrit oldatot, jól összeráztam, 8 óra múlva (rendszerint egy éjszakán át) 1 cm széles kuvettába töltöttem és fehér fény mellett, összehasonlító oldatként vizet használva fotometráltam. A kiértékelést egy azonos módon törzsoldatból felvett extinkciós görbéről végeztem.

8. Táblázat.

Szám	Kiadott B γ-ban	Talált B γ-ban	Eltérés	%-os hiba
1.	1.5	1.6	+ 0.1	+ 6.67
2.	3.0	3.1	+ 0.1	+ 3.33
3.	6.4	6.3	- 0.1	- 1.56
4.	10.0	9.4	- 0.6	- 6.00
5.	14.3	15.0	+ 0.7	+ 4.80
6.	17.5	16.6	- 0.9	- 5.14
7.	20.2	21.0	+ 0.8	+ 4.00
8.	22.7	21.1	- 1.7	- 7.44
9.	24.0	25.6	+ 1.6	+ 6.68
10.	8.4	8.6	+ 0.2	+ 2.38
Középértékben:			± 0.7	± 4.80

3.2.1. A bór meghatározása kromotróp 2B-vel ásvány-
vizekben. Ásványvizeknél ugyanugy járunk el, mint
törzsoldatok esetében. A vizsgálandó ásványvizből
1 ml-t 15 ml-es jenai-mérőlombikba pipettázunk.
Figyelnünk kell arra, hogy a kipipettázott 1 ml-ben
25 γ bórnál ne legyen több, amit előzőleges tájé-
koztató meghatározás utáni higitással érhetünk el.
A lombikba pipettázott 1 ml ásványvizhez 10 ml

koncentrált kénsavat adunk és szabad lángon kénsav-
gőzök fejlődéséig melegítünk. Ezután egy Pregl ál-
tal módosított (58) klórkálciumoscsővel ellátott
bürettából 2 ml 0.025 %-os kénsavas kromotróp ol-
datot engedünk a lombikba, koncentrált kénsavval a
jelig feltöltjük és félóra hosszat 80-100°C-os szá-
rizószekrénybe helyezük. Lehűlés után hozzáadunk
1 csepp Kramer és Tisdall-szerint készített teli-
tett nátriumkobaltinitrit oldatot, jól összerázzuk,
és lehetőleg éjszakán keresztül kb. 8 óra hosszat
állni hagyjuk. Miután ez megtörtént, az oldatot
1 cm széles küvettaiba töltjük és fehér fény mel-
lett összehasonlító oldatként vizet használva fo-
tometrálnak. A leolvasást törzsoldattal felvett
extinkciós görbéről végezzük. Túl sokan nagy vas-
mennyiség és természetesen oxidáló szerek zavarják
a meghatározást. Idevonatkozó meghatározásaimat a
17. Táblázat tünteti fel.

3.2) A bór kolorimetriás meghatározása kurku-
minnal. A bórnak kurkuminnal való meghatározását
először 1902-ben A. Hebebrand-tól (20, 21, 22) ta-
láljuk részletesen leközölve. A gyengén meglugosi-
tott (Na_2CO_3) vizsgálati oldatot szárazra párolja,

majd 4.5 ml vízzel, 0.5 ml sósavval (1.19) feloldja, és átviszi egy reagens csőbe 15 ml alkohollal utánnamosva. Ehhez az oldathoz ad 15 ml sósavat (1.19) és 0.2 ml 0.1%-os alkoholos kurkumin oldatot. Az elegyet sötét helyen negyed-fél óráig állni hagyja és a keletkezett színt, amely a bórsav koncentrációjától függően barnássárgától szép rózsaszínig terjed, törzsoldatból (1%-os bórsav oldat) előállított színskálával összehasonlítja. Ez a módszer 1-5 mg bórsav jelenlétében a legmegbízhatóbb, de még 0.1 mg-ot is jelez. Nátriumklorid nem zavarja a meghatározást, de a vas nem csak a kvantitatív meghatározást, hanem a kvalitatív kimutatást is akadályozza. A bórnak kimutatása kurkuminnal először 1815-ben történt. A vas zavaró hatását Hebebrand nátriumhidroxiddal való leválasztással küszöböli ki és egyben hivatkozik arra, hogy a lug kismennyiségben szennyezve lehet bórral. Ugyancsak megjegyezi ezzel kapcsolatban, hogy a kereskedésbeli só 0.0003-0.0006% bórsavat tartalmaz. A színeződés szerinte labilis, lassan halványabb lesz, majd teljesen eltűnik. Különösen hamar bekövetkezik ez, ha a színes oldatot fény hatásának tesszük ki, vagy a hőmérsékletet emel-

jük. Ha a sósavas alkoholos keveréket, amelyben a reakció már lejátszódott 50°C -ra melegítjük, a rózsaszín helyett egy sárgább szín keletkezik és lehűlve újból helyreáll az eredeti állapot. Forrásig való melegítés után lehűtve azonban a rózsaszín már csak igen kis mértékben tér vissza. Hogy a hőmérséklet mennyire befolyásolja a szín intenzitását, azt nagyszerűen szemlélteti a koncentrált sósav hozzáadásánál felmelegedés folytán bekövetkező színváltozás sárga felé, amit csak két órai állással küszöbölhetünk ki. Ezen eljárás módosításával sikerült később Filippi-nek (23) már 0.02 mg bór által előidézett színváltozást is észrevenni.

9. Táblázat.

Sósavas kurkumin-oldat színének változása víz hatására.

	víz ml	szín
A 20 ml cc.HCl + 1 ml kurkuminos-oldat	---	kékes-vörös
B "-	5	vörös
C "-	10	világosabb-vörös
D "-	15	narancs
E "-	20	narancs-sárga
F "-	25	barnás-sárga

A bepárlás nélküli bórsavmeghatározást 1937-ben először Harald Schäfer (24) közli, aki abból a megfigyelésből indul ki, hogy a koncentrált sósav vagy kénsav által vörösre festett kurkuminoldat színe vízzel hígítva fokozatosan a sárgába megy át, mégpedig meghatározott kurkumin mennyiség illetve rétegvastagság mellett kb. a 9. Táblázat szerint.

Ha vízzel hígított kurkuminos-oldathoz bórsav törzsoldatot adunk, akkor színváltozást észlelünk vörös felé. Ez nem csak sósavas, hanem kénsavas és foszforsavas kurkumin-oldatnál is bekövetkezik, de az utóbbinál jóval nehezebben. Kvalitatív céloknak a táblázat szerint a C oldat, kvantitatívoknak az E felel meg a legjobban, mert ez utóbbi esetben bór hozzáadására a színátmenet sárgából vörösbe történik, míg a C oldatnál már kisebb mennyiségű bór hozzáadása is előidézi színváltozást, de világos vörösből vörösbe. Schäfer a meghatározásnál úgy jár el, hogy 1 ml bórsavoldathoz 1 ml koncentrált sósavat ad, ebből kipipettáz 0.02 ml-t és 0.01 ml 0.5 %-os ecetsavas kurkumin-oldatot ad hozzá. Az ismeretlen oldattal előállított csepp színét ismert bormennyiséget tartalmazó cseppek színével hasonlítja össze. Kb. ± 10 %-os hibával dol-

gozik.

A Hebebrand-féle eljárás nem mikromódszer, mert csak nagyobb bórmenyiség okoz észrevehető színváltozást, és az oldat túlságosan fluoreszkál ahhoz, hogy azt pontosan lehessen fényelektromos fotométerrel kolorimetrizálni. A Schäfer-féle eljárás szintén nem elég érzékeny ahhoz, hogy abból egy kimondott mikromeghatározási eljárást lehessen kidolgozni. A vakpróba és a maximális bórmenyiséget tartalmazó próba színe között igen kevés az abszorpció-% különbség, még az E oldat esetében is. Az ilyen magas savkoncentráció elég erősen megváltoztatja a kurkumin oldatot, ami kis abszorpció-%-ot eredményez; ha viszont a savkoncentrációt csökkentjük, akkor az oldat erősebben fog fluoreszkálni, ami az eljárást kolorimetrizálás szempontjából szintén alkalmatlanná teszi. Fluoreszkáló oldat ugyanis a fényelektromos fotometer galvanometerének erős ingadozását eredményezi.

Schäfer vizsgálataiból kitűnik, de az én megállapításaim is igazolják, hogy a kationok közül a Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, Al, NH_4 valamint az anionok közül a Cl , SO_4 , PO_4 , Br, oxalát, acétát és SiO_4 (nagy előny ásványvizeknél) nem zavar.

Nagyobb mennyiségben jelenlevő F a reakciót zavarja. Ha a fluor a bőrhez viszonyítva legalább ötszörös, vagy ennél nagyobb mennyiségben van jelen, okvetlenül le kell választani. Oxidáló szerek (nitrát, klorát, bromát, jodát, nitrit, stb.) elroncsolják a kurkuma-festéket és ezért jelenlétükben nem végezhető a meghatározás. Ti, Zr, Mo, Be, és W zavarják a meghatározást, mert reagálnak kurkuminnal, mégpedig

titán jelenlétében feketés-barna színeződést,
zirkónium jelenlétében intenzív narancs-sárga
színeződést,
molibdén jelenlétében piszkos-narancs színező-
dést,
wolfram jelenlétében halványfeketés vörös szí-
neződést és
berillium jelenlétében pedig vöröses-sárga szí-
neződést észlelünk.

A zirkonium-kurkuma reakciót alkálifoszfát, vagy fluorid hozzáadásával meggátolhatjuk, minden-
esetre utóbbinál ügyelni kell, mert nagyobb mennyi-
ségben alkalmazva zavar. Így eljárva körülbelül 15-
szörös zirkoniummennyiség jelenlétében is kivitelez-
hető a meghatározás. A legerősebb zavaróhatást a

titán fejti ki, amely ugyan a fluorid hozzáadásával kis mértékben csökkenthető, de azért leválasztása ajánlatosabb. A wolfrám és molibdén reakciója kurkuminnal csak igen kis mértékben érzékeny és ezért a meghatározásra nincsenek befolyással.

A Schäfer-féle módszer igen praktikusnak látszik, mert a reakciót bepárlás nélkül lehet végrehajtani, amely időmegtakarítást jelentene. Tapasztalatom szerint azonban, a vakpróba és a bórt tartalmazó oldat között (az erős savkoncentráció miatt) csupán két órai állás után áll be mérhető színkülömbiség. Ilyenkor ugyanis (igaz, erős fluoreszkálás mellett) a vakpróba vörös színe eltűnik, sárga lesz, míg a bórt tartalmazó oldat vörös színe megmarad és csak körülbelül 7-8 órai állás után tűnik el. A szín intenzitása tehát nagy mértékben függ az állás idejétől, ami szintén nehezíti a kolorimetrizálás kivitelezését; de eltekintve ettől az általam módosított és később leírt bepárlásos kurkuminos eljárással két órán belül 4-6, sőt több meghatározás is elvégezhető.

Megpróbáltam a Schäfer-féle módszert oly módon elvégezni, hogy 10 ml törzsgoldathoz, 1 ml 0.1 %-os kurkumint és azután 10 ml koncentrált sósavat

adtam. Eszrevethető javulást nem észleltem, még akkor sem, ha ugyanezt koncentrált kénsavval végeztem. Az abszorpció-% a párhuzamosok között nagy mértékben ingadozott és csak aránylag nagyobb bórmenyiség idézett elő pár fok abszorpció-% különbséget. Idevonatkozó kísérleteimet, valamint azt, hogy ezt a reakciót organikus savak (szalicilsav, oxálsav) katalizálják, a 10. Táblázat tünteti fel.

10. Táblázat.

Az állási-idő és organikus savak hatása a szín intenzitására Lange-Róth fotometerrel mérve A %-ban.

	Hozzáadott B γ-ban	A % 2 perces idő- közökben mérve.
1 ml kurkumin oldat + cc H_2SO_4	10	33,7, 33,4, 33, 32,8, 32,3, 31,7 31,2
1 ml kurkumin oldat + cc H_2SO_4 +3 csepp szalicilsávodlat	10	19,6, 19,5, 19,2 18,4, 18,3, 18, 17,5
1 ml kurkumin oldat + cc H_2SO_4	20	42,1, 41,5, 41, 40,6, 40, 39,4, 39,
1 ml kurkumin oldat + cc H_2SO_4 +3 csepp szalicilsávodlat	20	22, 21,8, 21,1, 20,4, 20, 18,8, 18,5

A vakpróba A %-a 31,5. Ennek értéke az állási-idő folyamán még sokkal rohamosabban csökken, mint a B-t tartalmazó oldatoké. Az A % rohamos csökkené-

se miatt így eljárva állandó szint nem kapunk, azaz fotometrizálni nem tudunk.

Mindezen kísérleteket koncentrált sósavban, kénsavban vagy alkoholban oldott kurkuminnal is elvégeztem és kielégítő eredményhez így sem jutottam. Ezek alapján a Schafer-féle eljárás alkalmaznának bizonyult ahhoz, hogy belőle pontos és használható mikroeljárást dolgozhassak ki a bór-sav meghatározására.

A bór kvantitatív meghatározása kurkumapapir segítségével is történhetik. Mint már említettem a bór kimutatása így módon igen régi eredetű, de az ilyen irányú meghatározásokra vonatkozólag csak az 1903-tól kezdve találunk először adatokat: Cassel, Gerrans (25, 26, 27), Gribb, Arnand (28), Bertrand, Agulhon (29, 30), Fendler (31, 32), Goske (33) és Skraup (34).

Fent említett írók által kidolgozott eljárások mind azon alapulnak, hogy sósavas-bóroldatba mártott kurkumapapir színét ismert mennyiségű bórt tartalmazó sósavas oldatba mártott kurkumapapir színével hasonlítják össze, 25 perces-3 órai állás után.

Goske és Skraup utal először arra, hogy a

luggal (nátriumkarbonát oldat) megcseppentett kurkumapapír kék színét is össze lehet hasonlítani, ami, sötétebb színről lévén szó a meghatározást érzékenyebbé teszi.

Cassal és Gerrans végzik a bepárlást először oxálsav jelenlétében. A keletkezett fukszinvörös maradékot etilalkohollal felveszik és ezen oldat színét hasonlítják össze ismert bórmentenységet tartalmazó és azonos módon előállított oldatok színével. Gribb és Arnand borkősavat használnak oxálsav helyett és egy kurkumát, borkősavat és alkoholt tartalmazó oldatba mártott szűrőpapírral kímlelnék (35). Scott és Webb (37) talajok bórsevtartalmának meghatározására metilborátos desztillálás után szintén kurkumát használnak. Részletesen foglalkoztak a bórnak kurkuminos meghatározásával G.Bertrand és L.Silberstein (38, 39) Naftel (40), L.Robinson (41), Allpert (42), Kar (43) és F.Laska és B.Rund (44).

Az irodalomban található bírálatok alapján (4) ezek az eljárások mind csak tulságosan nagy hibával végezhetők (20-30) el. Ezért jó eredmények előérése végett, a meghatározás metodikáján kellett változtatnom. Ilyen irányu kísérleteimhez

a fenti módszerek közül legmegbízhatóbbnak látszó Naftel-féle eljárásból indultam ki. Meghatározott mennyiségű börtörzsoldathoz 5 ml n/10 kalciumhidroxid szuszpenziót adtam és vízfürdőn szárazra pároltam. Mialatt a szárazmaradék lehűlt, a vízfürdő hőmérsékletét körülbelül 55°C -ra állítottam be. A maradékot 1 ml sósavas oxálsavoldattal (20 ml koncentrált sósav és 80 ml oxálsav telített vizes oldata) felvettem, majd 2 ml 0.1 %-os alkohols kurkuminoldatot adva hozzá, 55°C -on szárazra pároltam és ezután még 30 percig melegítettem. Lehűlés után 95 %-os alkohollal felvettem és szűrés vagy centrifugálás után Lange-Róth fényelektromos fotometerrel 1 cm széles kvettát és zöld színszűrőt használva kolorimetrizáltam. A különbség csupán abban állt, hogy Naftel, törzsoldatból előállított színskálával dolgozott, én pedig abszorpció % különbséget mértem. Meghatározásaimat a 11. Táblázat tünteti fel. A táblázat adataiból az látható, hogy Naftel előírása szerint eljárva (a szín intenzitást fotometerrel mérve) az eredmények nem pontosak. Bár szabad szemmel összehasonlítva alig látunk eltérést, az abszorpció % ingadozása mégis nagyon nagy-nak bizonyult.

11. Táblázat.

Az A % ingadozása Lange-Róth fotometerrel
mérve.

Szám	Kimért B mennyiség γ -ban	Mért A % összehasonlító oldat viz
1.	0	13.1, 12.1, 13, 12.7, 12, 13.3
2.	0.2	16.6, 17.3, 19, 16.1, 18.9, 17.1
3.	0.5	26.9, 28, 27.5, 29.7, 25.7, 29.5
4.	1	34, 39.8, 38.2, 37.5, 35.6, 38
5.	2	49, 52.4, 51.1, 49.4, 52.7, 51.4
6.	4	65, 61.9, 64.6, 66.3, 62.2, 65.8
7.	6	76.6, 75, 73.9, 77, 75.4, 75.7
8.	8	83.4, 82, 84.7, 84, 83, 85.1
9.	10	85, 81.9, 93, 84.6, 86, 85.4

Először az oldat fluoreszkálásában kerestem a hibát és ezért a szárazmaradékot más oldószerekkel próbáltam felvenni. Ezeket a kísérleteket a 12. Táblázat szemlélteti. Az oldószerek közül a táblázat szerint is a metil- és etilalkohol bizonyultak

a legjobbnak; én a kettő közül etilalkoholt használtam.

12. Táblázat.

Oldószerek hatása a színre és fluoreszcenciára.
(zöld szűrő)

Szám	Oldószer	Megjegyzés
1.	alkohol	vörös szín, gyenge fluoreszcencia
2.	3 sr. alkohol + 1 sr. éter	narancsvörös szín, fluoreszcencia
3.	50%-os ecetsav	narancs szín, igen erős fluoreszcencia
4.	CCl_4	vörös szín, gyenge fluoreszcencia
5.	kloroform	narancs szín, fluoreszcencia
6.	benzin	nem oldódik
7.	petroléter	nem oldódik
8.	20%-os sósav	narancs szín, igen erős fluoreszcencia
9.	50%-os kénsav	narancs szín, igen erős fluoreszcencia

Goske és Skraup valamint F.Michel (5) szerint a kurkuminos reakciót úgy lehet érzékenyebbé tenni, hogy a reakció végén keletkezett vörös színt lúggal, nátriumkarbonáttal vagy inkább ammóniumhid-

roxiddal zöldes-kókké változtatjuk. Ebből kiindulva megpróbáltam a 20 ml alkohollal felvett oldathoz 1 ml 5 %-os ammoniumhidroxidot adni és az így keletkezett színt kolorimetrizálni. Ez azonban nem volt célravezető. A lug hozzáadása ugyanis csak kvalitatív célokra teszi érzékenyebbé a reakciót, a szín mélyebb lesz, és jobban láthatóvá válik. Kvantitatív célokra azonban nem alkalmas, mert a színnéylülés nem arányos a bór mennyiségével, azaz a 11. Táblázatban látható abszorpció % ingadozás továbbra is megmarad sőt még növekszik. A keletkezett szín jóval labilisabb a vörös színnél, igen hamar halványodni kezd és 1-2 óra múlva teljesen eltűnik, csak a kurkuma oldat sárga színe marad vissza. Az oldat erősen fluoreszkál, sőt rövid időn belül benne lebegő pelyhes csapadék keletkezik.

A reagens mennyiségének megváltoztatása nincsen befolyással sem a meghatározható bór mennyiségére (0.1-8 γ), sem pedig a meghatározás hibae-redményére. Hiába alkalmaztam kétszeres, vagy háromszoros festék mennyiséget, 8 γ -nál több bórt meghatározni nem tudtam.

Kísérleteim szerint az oxálsav töménysége nem befolyásolja a szín intenzitást, mert már egész kis mennyiségű oxálsav kiváltja ugyanazt a hatást.

mint nagyobb mennyiségű. Itt tehát katalitikus hatásról van szó. Ezt a megfigyelést részben már a Naftel módszerének elvégzése is igazolja. Ha ugyanis Naftel leírása szerint jártam el és 80 ml hidegen telített oxálsavhoz 20 ml koncentrált sósavat adtam, akkor a keverék 1-2 percen belül zavarosodni kezdett és finom kristályokban oxálsav vált ki. Ilyen mennyiségek alkalmazásánál az arány oxálsav és sósav között tehát megbomlik. Ellenőrzésképpen végeztem olyan kísérleteket is, ahol a fentebb leírt uton előkészített oxálsav-sósav oldatot pár napig állni hagytam, azután szűrtem és a szűrletből használtam 1 ml-t (13. Táblázat, 1. csoport). Egy másik kísérlet sorozatban a szárazmaradékot 0.2 ml koncentrált sósavval vettem fel és azután adtam hozzá 1 ml telített oxálsavat (13. Táblázat, 2. csoport). A két kísérlet sorozat (1. és 2. csoport) között változás amint látjuk alig észlelhető.

Nem csökkent a 11. Táblázatban látható hiba akkor sem, ha a kolorimetrizálás előtt több ideig centrifugáltam, holott ezzel a fluoreszcenciát sikerült észrevehetően csökkenteni (13. Táblázat, 3. csoport). Lényeges javulás mutatkozott akkor, ha a kurkumin oldásához nem alkoholt, hanem jégecetet használtam (13. Táblázat, 4. csoport).

13. Táblázat.

A kísérleti körülmények megváltoztatása 2 y B jelenlétében.

1. csoport		2. csoport		3. csoport		4. csoport	
E	hiba	E	hiba	E	hiba	E	hiba
0.33	+0.01	0.343	-0.01	0.346	+0.053	0.275	-0.019
0.33	+0.01	0.301	-0.052	0.29	-0.003	0.295	+0.001
0.394	+0.054	0.338	-0.015	0.326	+0.033	0.282	-0.012
0.355	+0.015	0.38	+0.027	0.23	-0.063	0.345	+0.051
0.292	-0.048	0.405	+0.052	0.277	-0.016	0.272	-0.022
		<u>Középértékben:</u>					
0.34	±0.028	0.353	±0.031	0.293	±0.034	0.294	±0.021
		<u>maximális eltérés:</u>					
0.102		0.104		0.116		0.073	

Mivel az eredmények (%-os hiba) még így sem voltak kielégítőek, megpróbáltam oxálsav helyett más organikus savak katalitikus hatását is tanulmányozni, a 14. Táblázatban feltüntetett eredménnyel. A táblázatból látható, hogy a legjobban a tömény ecetsavban, illetve tömény ecetsav-oxálsav keverékében oldott kurkumin felel meg. A továbbiakban tehát úgy jártam el, hogy jégacetet oxálsavval telítettem, pár napi állás és rázogatós után szűrtem és ennek az oldatnak 100 ml-ét használtam 0.1 mg kurkumin feloldásához. A n/10 kalciumhidroxiddal bepárolt bórsav törzsoldatot 0.2 ml koncentrált sósavval felvettem, 2 ml fentebb leírt módon előkészített reagenst adtam hozzá, 55°C-on szárazrapároltam, majd 20 ml alkohollal felvéve centrifugáltam és fotometráltam.

A vízfürdőnek 55°C-ra való beállítása a második bepárlásnál azért fontos, mert magasabb hőmérsékleten (forró vízfürdő) a bór, etilborát alakjában elillan. Ezért például homokfürdőt erre a célra nem használhatunk. (Robinson). Ez a feltevés azonban csak arra az esetre vonatkozik, ha az etilborát képződéséhez szükséges vegyületek jelen vannak. Jégacetet alkalmazva oldószerként ez nem áll fenn,

14. Táblázat.

A bór kurkuminos reakciónál előidézett szín
organikus savak hatására.

Használt sav	Szín	Kolorimetrizá- láshoz való hasz- nálhatóság.
1. Szalicilsav	vörös	21.9 F
2. Oxálsav	vörös	19.2 T
3. Ecetsav	vörös	10.6 T ⁺⁺
4. Etilkénsavas Na	élőnkvörös	-----
5. Szulfoszalicilsav	vörös	20.9 F ⁺
6. Mandulasav	vörös	-----
7. Dithioszalicilsav	vörös	-----
8. Borkősav	vörös	10.3 F
9. Citromsav	vörös	2.0 F
10. o-aminobenzoessav	tégla-vörös	-----
11. Erjedési tejsav	vörös	-----
12. Csersav	karminvörös	20.9 T ⁺
13. Pirogallussav	sötétvörös	18.4 T ⁺
14. Almasav	vörös	12.0 F ⁺⁺
15. e-klorbenzoessav	karminvörös	-----
16. Propionsav	vörös	23.0 T ⁺⁺
17. Malonsav	karminvörös	16.7 F ⁺⁺
18. Jégcetben ol- dott kurkuminnal	sötétvörös	24.0 T ⁺
19. Sav nélkül	vörös	18.1 T ⁺

így nyugodtan használhatunk forró vízfürdőt, azaz magasabb hőmérsékletet is, ami nem csak nagy mértékben gyorsítja a meghatározás kivitelét, hanem a hiba %-ot is csökkenti. A¹⁴/táblázatban a számok jelentik az A-% különbséget Lange-Róth fotometerrel mérve, a vakpróba és 2 γ B között, 20 ml 95 %-os alkohollal való felvétel után. T=tiszta és F=fluoreszkál; minnél több + van a kitevőben annál tisztább, illetve annál inkább fluoreszkál az oldat (mannit és glicerín nem katalizálják a folyamatot, legalább is ilyen kis mennyiségű bór esetében, úgy hogy kolorimetrizálás szempontjából nem alkalmasak).

Metodikailag kifogásolható Naftel eljárásánál a fotometrizálás előtt szükséges centrifugálás, mert ez idővesztést okoz és hibaforrást rejt magában. Mivel a második bepárlás utáni alkohollal való felvételkor keletkező csapadék, a jelenlévő kalciumra vezethető vissza, azért megpróbáltam kalciumhidroxid helyett más lúgot alkalmazni. Robinson szerint natriumhidroxid erre a célra nem alkalmas, mert csökkenti a szín intenzitását. Állandó bórmenyiséget alkalmazva növekvő nátriumhidroxid mennyiség mellett, csupán bizonyos határig

észleltek színintenzitás csökkenést. Ha ezen a határon túl növelték a lug mennyiségét, a szín intenzitása nem változott. ~~En~~ káliumhidroxiddal, káliumkarbonáttal és báriumhidroxiddal végeztem kísérleteket. Előbbieknél alig volt vörösödés észlelhető, utóbbinál volt ugyan vörösödés, de jóval gyengébb, mint kalciumhidroxidnál. Megpróbáltam törzsoldattal dolgozva a luggal való bepárlást teljesen elhagyni és a vizsgálati oldathoz azonnal a reagenst adva a reakciós elegyet forró vízfürdőn bepárolni. Azt tapasztaltam, hogy így eljárva igen jó eredményeket kaptam és a szín intenzitása is így volt a legerősebb.

A bepárlást nyugodtan végezhetjük platina edény helyett porcellánban. Platina edényt csak abban az esetben kell használni, ha a meghatározandó bór mennyisége nagy térfogatban van jelen és azt meghatározás előtt lugos közegben kell bepárolni (savanyu közegben veszteségek mutatkoznak). Robinson utóbbi esetben bórmentes üveget használ, szerintem kvarc edény is megfelel.

Az alkoholos oldat színe három óráig állandó marad és csak azután kezd halványodni, míg eléri a kurkumin természetes színét, sötétben egy napig is állandó.

15. Táblázat.

Szám	Kiadott B γ-ban	Talált B γ-ban	Eltérés	%-os hiba
1.	0.2	0.2	-	-
2.	0.8	0.8	-	-
3.	1.5	1.5	-	-
4.	2.0	2.1	+ 0.1	+ 5.00
5.	3.5	3.7	+ 0.2	+ 5.87
6.	4.3	4.5	+ 0.2	+ 4.65
7.	5.0	4.9	- 0.1	- 2.00
8.	5.6	5.4	- 0.2	- 3.57
9.	6.6	6.9	+ 0.3	+ 4.54
10.	7.8	7.6	- 0.2	- 2.57
Középértékben:			± 0.13	± 2.82

Vakpróbát minden esetben be kell állítani, mert a reagensok szennyezve lehetnek bórral. Széria meghatározásoknál ezt elhagyhatjuk, ha előzőleg egy extinkciós görbét vettünk fel és az értékelést erről leolvasva végezzük. A kolorimetrizáláshoz mindig kimosott és kiszáritott kuvettát használjunk, mert a vizsgálati oldattal való átöblítés az alkohol gyors párolgása folytán szímmélyülést idéz elő.

Mindezeket figyelembe véve tiszta bóroldatban

a meghatározást a következőképen végezzük. A törzso-
ldatból 0-8 γ bórnak megfelelő mennyiséget lehető-
leg kiöntővel ellátott kvarctégelybe pipettázunk
(a kivett oldat mennyisége 2 ml-nél ne legyen több),
hozzáadunk 2 ml reagenst (0.1 g kurkuma oldva 100
ml oxálsavval telített jégecetben) és forró vízfür-
dőn szárazra pároljuk. Lehűlés után 20 ml 95-98 %-
os alkohollal felvesszük és 3 perces megvilágítás
után zöld szűrő alkalmazása mellett fotometráljuk.
Igy eljárva sikerült, amint az a 15. Táblázatból
is látható a meghatározás hibáját 10 % alá szoríta-
ni.

3.3.1. A bór meghatározása kurkuminnal ásványvizek-
ben. Az első kurkuminos kolorimetriás bórmeghatá-
rozást ásványvizekben Margaret D. Foster (36) végez-
te. Az irodalomban idevonatkozólag csak ez az egy
adat található. Közleményében metodikát nem közöl,
de más bírálatok (Fresenius, Sumuleanu 4, 8) alap-
ján meghatározása csak igen nagy hibával (20-30 %-
os hibával) végezhető. Utal arra, hogy az ásványvi-
zek hosszabb állás folyamán az üvegből bört oldhat-
nak ki, amiért is a vizsgálatot célszerű azonnal a
merítés után végrehajtani.

Az összes kvantitatív bórmeghatározások kö-

kül (a spektrálanalitikait kivéve) a kurkuminos a legérzékenyebb és az általam módosított formájában ásványvizek esetében is igen pontosan és közvetlenül (nagy előny a titrimetriás eljárással szemben) kivitelezhető. Egy előzetes tájékoztató meghatározás után az ásványvizből annyi ml-t veszünk a vizsgálat-hoz, hogy az 0-8 γ bórnak feleljen meg (sok bórt tartalmazó vizeknél meghatározott térfogatra hígítunk és mindig ügyelünk arra, hogy a kivett ásványviz térfogata 2 ml-nél nagyobb ne legyen). A próbát kiöntővel ellátott kvarc- vagy platinatégelybe mérjük, 2 ml reagens (0.1 g kurkuma oldva 100 ml oxálsavval telített tömény ecetsavban) hozzáadása után forró vízfürdön szárazra pároljuk és addig hagyjuk a vízfürdön, míg az ecetsav tökéletesen elillant, azaz szaga már nem észlelhető. A szobahőmérsékletre lehűlt maradvékot 20 ml 95-98 %-os alkohollal felvesszük, (az alkohol %-a azért fontos, mert növekvő vízkoncentráció növekvő fluoreszcenciát jelent) és teljes feloldódás után, 1 cm széles küvettában, zöld színszűrőt használva 3 perces megvilágítás után fotometráljuk. Az összehasonlító oldat desztillált viz. Az értékeket egy előzőleg ugyan azon reagensekkel felvett extinkciós görbéről olvassuk le.

16. Táblázat.

A bór-kurkuminos meghatározásának alkalmazása ásványvizseknél.

Ásványvíz neve	Talált B g-ban	Hozzáadott B g-ban	Kapott B g	Eltérés	%-os hiba.
Málnási Mária	3.5	2.4	6.0	2.5	+ 4.17
Cigelkai Lajos	5.0	2.4	7.2	2.2	- 8.33
Tiszakürti mélyf.	6.4	1.0	7.4	1.0	0.00
Salvator f.	1.2	3.5	4.5	3.3	- 5.71
Giesshubli	0.2	3.0	3.2	3.0	0.00
Pápatamási	0.1	4.6	4.9	4.8	+ 4.35

17. Táblázat.

Ásványvizek borsavtartalma mg/liter-ben; 1. közvetlen titrá-
lással, 2. desztillálás után titrálva, 3. kurkuminnal és 4.
kromotróp 23-vel.

Ásványvíz neve	1. csoport	2. csoport	3. csoport	4. csoport
Málnási Mária	1024.99	1018.54	1001.86	1011.60
Csigelkai Lajos	609.91	580.56	571.53	582.96
Tiszadarti mélyf.	457.43	358.70	365.78	360.67
Salvator f.	45.74	11.28	6.86	7.80
Giesshubli	13.71	nyomok	1.14	0.92
Piptanisí	3.49	nyomok	0.61	0.50

Az 1. és 2. csoport magyarázatát lásd 4. Táblázat 30-31 oldal.

Igy eljárva végeztem a 16. és 17. Táblázatban feltüntetett meghatározásaimat.

A reakciót oxidáló szerek gátolják, de ezek ásványvizekben rendes körülmények mellett nem fordulnak elő, és ha mégis, akkor oly minimális mennyiségben, hogy a meghatározást nem zavarják. Vizsgálataim során egy esetben sem találtam olyan vizet, ahol az oxidáló szerek zavaró hatását észlelhettem volna.

A reakciót zavaró fémek, mint Ti, Zr, Mo, W, és Be ásványvizekben, mint nyomelemek szerepelnek, így ezek mennyisége a bóróhoz képest, mely literenként 800 mg is lehet, oly minimális, hogy a meghatározásra zavaróhatással nincsenek. Egyedül olyan vizeknél tapasztaltam zavaróhatást, melyeknél a vas mennyisége igen nagy, azaz megközelíti vagy felülmúlja annak bórter tartalmát. Ilyenkor célszerű a vasat előzőleg szokott módon ammóniával lecsapni és a ferrihidroxid csapadék összecsonósodása után a meghatározáshoz az oldat tisztájából kívánt mennyiséget kipipettázni. Ilyen magas vastartalom azonban nagyon ritkán fordul elő.

A gyakorlatban ásványvizek bórsav meghatá-

rozásánál fentiek szerint legcélszerűbben úgy járunk el, hogy előbb Sumuleanu és Botezatu térfogatos módszerével határozzuk meg az ásványvizben lévő bórsavat. Ha az így elvégzett meghatározás alapján a víz bórsavtartalma legalább hatszor nagyobbak adódott, mint a kovasavtartalma, akkor a titrálással kapott eredményt elfogadhatjuk. Magasabb kovasavtartalom esetében azonban a meghatározást kurkuminnal vagy kromotróp 2B-vel végezzük, mert ezekkel az eljárásokkal hamarabb célhoz jutunk, mintha a bórsavat előbb leválasztjuk (Schulek és Vastagh szerint) és azután titráljuk.

4. A BÓR SPEKTRÁLANALITIKAI MEGHATÁROZÁSA.

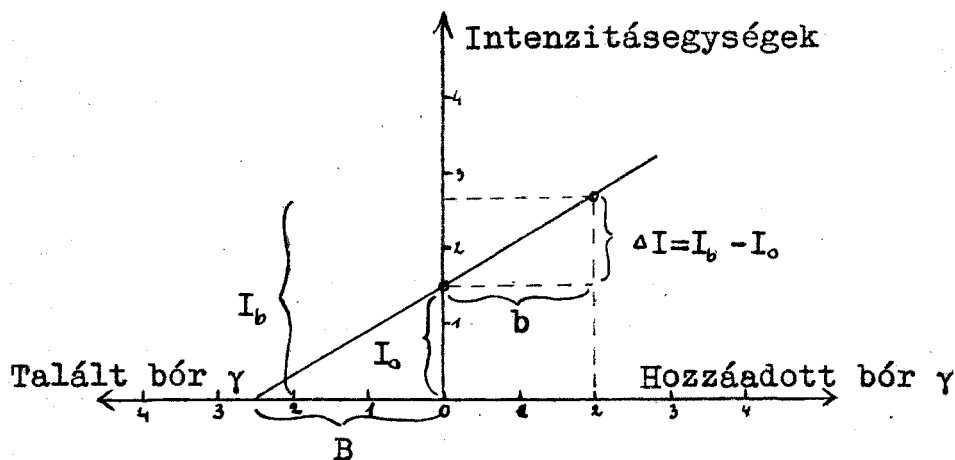
Stahl, McHargue és Calfee (54, 55, 56) a bór spektroszkopikus meghatározását oly módon végezték, hogy a metilborát zöld lángfestésének intenzitását mérték. Ez az eljárás azonban egyáltalán nem megbízható és körülményesebb, mint a már tárgyalt kolorimetriás illetve titrimetriás eljárás.

Igen kis mennyiségű bór esetében a spektrálanalitikai meghatározás előnyösebben használható, mint a kolorimetriás vagy a titrimetriás. Ásvány-

vizeknél már a kurkuminos és kromotróp 2B-s módszer is elég érzékenynek és pontosnak bizonyult, de ha olyan ásványvizek bórsavtartalmának meghatározásáról van szó, melyeknél a bórsav mennyisége literenként 50 γ alul van, abban az esetben a spektralanalitikai eljárást is alkalmazhatjuk. Minden esetre ilyen minimális bór mennyiségek pontos meghatározásánál már számolnunk kell azzal a ténnyel, hogy a víz állás folyamán az üvegből bört old ki. Az irodalomban található adatok alapján tehát röviden ismertetem ennek a meghatározásnak is a lényegét, annál is inkább, mert főleg növényi és állati szervek vizsgálatánál ez az eljárás igen nagy szolgáltatást tehet. A meghatározáshoz elegendő 100 mg anyag és mivel előzetes hígvasztás vagy kémiai előkészítés felesleges, az egész művelet nem vesz igénybe többet, mint egy órát. A hiba maximálisan $\pm 10\%$ és a meghatározható legkisebb bór mennyiség pár század γ .

A meghatározás alapjául a bórspektrum 2497.733 és 2496.778 Å hullánghosszúsága, két erős intenzitású vonala szolgál. Ezen vonalak intenzitása pár γ bór esetében arányos a jelenlévő bór mennyiségével. Foster és Horton (57, 4) szerint eljárva előbb meghatározzuk a lemért anyag bór vonalai-

ezek intenzitását (I_0) és azután a lemért anyag plusz egy hozzáadott ismert mennyiségű bőr vonalainak az intenzitását (I_b). Az intenzitás növekedése



5. ábra.

ezek szerint $I_b - I_0 = \Delta I$, mely megfelel a hozzáadott bőr mennyiségének. A leolvasás az 5. ábra szerint történik, ahol „b” a hozzáadott, „B” pedig a vizsgálati anyagban talált bőrt jelenti. Matematikailag a keresett bőr mennyiségét alábbi egyenletek értelmében számíthatjuk ki:

$$\frac{\Delta I}{I_0} = \frac{b}{B} \quad \text{vagy} \quad B = b \cdot \frac{I_0}{\Delta I}$$

Mivel az egyenletben csak az intenzitások viszonya szerepel, nem szükséges az abszolút intenzitások meghatározása, hanem csak a relatív intenzitásoké, amit egy hozzákevert standard anyag segítségével érhetünk el.

Foster és Horton szerint a vizsgálati anyagból kétszer 100 mg-ot torziós mérlegen lemérünk és egy réz mozsárban finomra eldörzsölünk. Mind két próbához 0.1 ml beosztású, kihuzott végű pipettával 0.04 ml aranyklorid oldatot (100 γ arany ml-enként) és 0.04 ml lithiumtartarát oldatot (50 mg lithiumtartarát ml-enként) adunk. Az arany a vonatkoztatási anyag, melynek $2427.9 \text{ \AA}$ hullámhosszu vonala a $2497.7 \text{ \AA}$ hullámhosszu bórvonalhoz viszonyítva, mint vonatkoztatási vonal minden követelménynek megfelel. A lithiumtartarát kötőanyagul szolgál, amely megakadályozza az első szikraátcsapásnál fellépő anyagvesztéseket. Fentemlitett két reagens hozzáadása után az egyik próbához 0.05 ml borax-oldatot adunk (10 γ bór ml-enként), mind két mozsár tartalmát alaposan összekeverjük (rossz homogenizálás igen nagy hibákat rejthet magában), a próbákat aluminium elektródákra visszük és csökkentett nyomás mellett exsikátorban beszáritjuk.

Az elektróda egy olyan aluminium lemez, melynek élei 2.5, 1.3 és 0.1 cm. Ennek közepére visszük az anyagot és szétterjedését paraffinnal akadályozzuk meg. Részletesebb utasításokat, mint említettem az eredeti munkában találunk (57).

Ásványvizben való bór meghatározáshoz a megfelelően higitott víz szárazmaradékát használjuk, amikoris vagy a rézmozsárban, vagy közvetlenül az elektrodán végezzük a bepárlást.

5. ÖSSZEFOGLALÓ.

1) Munkámban a bórsav térfogatossághatározására szolgáló Sumuleanu és Botezatu féle eljárást beható tanulmány tárgyává tettem. Idevonatkozó kísérleteim szerint a módszer minden további nélkül alkalmazható tiszta bóroldatoknál, valamint erős savak vagy lugok jelenlétében. Az eljárással 0.08-1.7 mg bórsav, azaz 15-300 γ bór ± 0.82 %-os hibával határozható meg.

Az ásványvizekben lévő bórsav meghatározást Sumuleanu és Botezatu minden esetben közvetlenül végzik. Ellenőrző vizsgálataim során azonban kitűnt, hogy az eljárást a kovasav jelenléte

zavarja és a közvetlen titrálással csak abban az esetben kapunk használható értékeket, ha a vizsgálandó vízben a bórsav viszonya kóvasavhoz kb. 6:1-hez. Ha az arány hatnál nagyobb, a titrálás kb. 7 %-os hibával elvégezhető; ha ellenben az arány hatnál kisebb akkor szükséges az igen nagy pozitív hiba miatt a bórt elválasztani, vagy más módszert (kurkuminos, kromotróp 2B-s) alkalmazni.

Az elválasztást legcélszerűbben Schulek és Vastagh szerint végezhetjük oly módon, hogy a bórt, bórtrimetileszter alakjában átdestilláljuk.

2) Vizsgálataim szerint hamarabb célhoz vezet, ha a destilláláson alapuló elválasztás helyett kolorimetriás eljárást alkalmazunk. Ilyen esetben a Sumuleanu-Botezatu-féle térfogatos módszerrel kapott értékek csak tájékoztató jelleggel bírnak és a tulajdonképeni meghatározás (esetleg megfelelő higitás után) kinalizarinnal, kromotróp 2B-vel vagy kurkuminnal történik.

a) A kinalizarinos eljárással Smith szerint 5-250 γ bórsav, azaz 1-40 γ bór elég pontosan meghatározható. Ennél az eljárásnál egyedül csak az kifogásolható, hogy a színek összehasonlítása szabad szemmel történik.

b) A kolorimetriás meghatározást célszerűbb a kinalizarinos reakció helyett, az először Stettbacher által alkalmazott és később általam módosítva módosított, valamint fényelektromos fotométerre is kidolgozott kromotróp 2B-s eljárással végezni. Az általam kidolgozott módszerrel 0-25 γ bórt átlag ± 4.80 %-os hibával határozhatunk meg.

c) A bór kolorimetriás meghatározása még előnyösebben kurkuminnal végezhető. Míg ezzel az eljárással az irodalomból ismert adatok alapján csak 10-30 %-os hibával dolgozhattunk, addig az általam módosított formájával 0-8 γ bórt, átlag ± 2.82 %-os hibával határozhatunk meg.

Olyan ásványvizeknél tehát, amelyeknél a kovásvav jelenléte a bór térfogatos meghatározását csak elválasztás után teszi lehetővé, pontosabban és gyorsabban végezhető a bór meghatározása kromotróp 2B-vel vagy kurkuminnal. Ugyancsak ezen kolorimetriás eljárásokhoz kell folyamodnunk akkor is, ha a vizsgálandó ásványvíz bórtartalma 3 mg/liter-nél kisebb.

3) Igen kis mennyiségű (kevesebb mint 50 γ literenként) bór meghatározását ásványvizeknél spektrálanalitikai eljárással is végezhetjük, mert

míg a kurkuminos és kromotróp 2B-s eljárást ilyenkor csak bepárlás után alkalmazhatjuk, addig a spektrálanalitikai módszerrel még ilyen minimális bórmenyiségek esetében is közvetlenül az ásványvizből kiindulva végezhetjük a meghatározást.

6. I R O D A L O M.

- 1) Karl Scharrer: Biochemie der Spurenelemente. Berlin 1941.
- 2) C.r.acad. Sci. Paris 155, 243. (1912).
- 3) Amerc. J. of Physiol. 127, 689. (1939).
- 4) R.Fresenius und G.Jander: Handbuch der analytischen Chemie. III. Teil. Band III. Berlin 1942.
- 5) Z.f.anal. Chem. 26, 18. (1837).
- 6) Z.f.anal. Chem. 26, 364. (1887).
- 7) Hegedüs A.: Bórsavmeghatározások ásványvizekben. (Pályamunka. Jelige: III. periodus). Debrecen, Orvosi Vegytani Intézet 1711/1941-42.
- 8) Mikrochemie, 21, 75. (1936).
- 9) Z.f.anal. Chem. 66, 340. (1925).
- 10) Mikrochemie. 2, 373. (1931).
- 11) Z.f.anorg. Chem. 142, 257. (1925); Z.f.anal. Chem. 67, 68. (1925).
- 12) Z.f.agew. Chem. 2, 549. (1920); Z.f.anal. Chem. 42, 120. (1903); 55, 599. (1916); Bull. soc. chim. de France (4) 21, 97. (1917); Journ. Ind. Eng. Chem. 6, 817. (1914).
- 13) E.Barnes, B.Bleyer, J.Grossfeld: Handbuch der Lebensmittelchemie. Wasser und Luft. III. Teil

Berlin 1940-41.

- 14) Journ.f.prakt. Chem. 99, 1. (1919); Z.f.anal. Chem. 61, 381. (1922).
- 15) Journ. Americ. Chem. Soc. 30, 1691. (1908); Z.f.anal. Chem. 59, 171. (1920).
- 16) Z.f.anal. Chem. 84, 167. (1931); 87, 165. (1932).
- 17) Z.f. Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde 39, 178. (1935).
- 18) Pregl-Festschrift. 77. 1929.
- 19) The Analyst. 60, 735. (1935).
- 20) Z.f. Unters.d. Nahrungs-u. Genussm. 5, 55.721. 1048. (1902).
- 21) Z.f.anal. Chem. 42, 129. (1903).
- 22) A.Rüdigsüle: Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente. Band VI. Bern 1929.
- 23) Chemical Abstracts 901. (1915).
- 24) Z.f.anal. Chem. 110, 11. (1937).
- 25) The Chemical News 87, 27. (1903).
- 26) The Analyst. 28, 36. (1903).
- 27) Z.f.anal. Chem. 45, 457. (1906).
- 28) Analyst 31, 147. (1906).
- 29) Comptes rendus de l'Académie des Sciences 157, 1433. (1913).

- 30) Bulletin de la Société chimique de Paris 7, 92.
(1910).
- 31) Z.f. Untes.d. Nahrungs-u. Genussm. 11, 140.
(1906).
- 32) Apothetische Zeitung 20, 757, 765, 777, (1905).
- 33) Z.f. Unters. d. Nahrungs-u. Genussm. 10, 242.
(1905).
- 34) Monatshefte f. Chemie 30, 773. (1910).
- 35) Gmelins H. der anorg. Chem. System-nummer 13,
38. (1926).
- 36) Ind. engin. Chem. Analytical Edition. 1, 27.
(1929).
- 37) Ind. engin. Chem. Analytical Edition. 4, 180.
(1932).
- 38) Bull. Soc. chim. France. 3, 875. (1936); 4,
1147. (1937).
- 39) Ann. Inst. Pasteur. 59, 442. (1937).
- 40) Ind.engin. Chem. Analytical Edition. 11, 407.
(1939).
- 41) The Analyst. 64, 324. (1939).
- 42) The Industrial Chemist and Chemical Manufactu-
rer. 12, 3. (1941).
- 43) Metals and Alloys. 9, 175. (1938).
- 44) Chemicé Listy pro vedu a prumysl. 31, 406.
(1937).

- 45) Mikrochemie. 29, 63. (1941).
- 46) Mikrochemie. 14, 317. (1933-34).
- 47) Z.f.anal. Chem. 102, 283. (1935).
- 48) F. Feigl: Qualitative Analyse mit Hilfe von
Tüpfelreaktionen. Leipzig 1938.
- 49) D.R.P. 69095 (1890).
- 50) K. Heumann: Die Anilinfarben und ihre Fabrika-
tion. IV. 978. (1903).
- 51) Chemiker Zeitung 72, 646. (1938).
- 52) Mitt. aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersu-
chung und Hygiene 29, 201. (1938); 34, 90.
(1943).
- 53) Fresenius-Jander: Handbuch der analytischen
Chemie. Teil III. Band Ia. Berlin 1940.
- 54) Z.f.anal. Chem. 83, 340. (1931); 101, 348.
(1935).
- 55) Latvijas. Univ. Raksti. Chem. Ser. 1, 401.
(1930).
- 56) Ind.engin. Chem. Analytical Edition. 4, 385.
(1932); 9, 288. (1937).
- 57) Pr. Roy. Soc. London. Ser. B. 123, 422. (1937).
- 58) A. Friedrich: Die Praxis der quantitativen or-
ganischen Mikroanalyse. 173. Leipzig 1933.

E K 5781/1951 CY SZ