schäftlichen Mittheilungen. Als Ort der nächstjährigen Versammlung bringt er Rüdesheim in Vorschlag.

Dr. Heckmann hält Rüdesheim für ungeeignet und schlägt Coblenz vor.

Dr. Holtz empfiehlt die Versammlung mit dem internationalen Kongress für angewandte Chemie in Berlin zu vereinigen.

Prof. Fresenius schlägt Wiesbaden vor.

Der Vorsitzende bittet dem Vorschlag von Dr. Heckmann zuzustimmen und die nächste Versammlung in den Tagen zwischen dem 1. und 10. August in Coblenz abzuhalten. Es erhebt sich dagegen kein Widerspruch.

Es folgte der Vortrag:

Ueber Menge und Bestimmung der Borsäure in Vegetabilien.

Von

Dr. A. Hebebrand in Marburg.

Die Borsäurefrage hat neuerdings das Interesse der Nahrungsmittelchemiker, Hygieniker und Producenten von Nahrungsmitteln lebhaft in Anspruch genommen. Dank dem energischen Vorgehen der Reichsregierung wird das Verbot der Verwendung von Borsäure zur Konservirung von Fleischwaaren am 1. Oktober d. J. in Kraft treten und dadurch einem unhaltbaren Zustande der Rechtsunsicherheit ein Ende gemacht werden. Dem Nahrungsmittelchemiker, der im Sinne des Nahrungsmittel-Gesetzes den Zusatz schädlicher Konservirungsmittel zu Nahrungsmitteln beanstandet, wird die neue Bestimmung einen Rückhalt gewähren.

Während man sich früher wegen der Umständlichkeit und Ungenauigkeit der Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Borsäure wohl vielfach bei der Untersuchung von Nahrungsmitteln damit begnügte, die Anwesenheit der Borsäure qualitativ festzustellen, wird nunmehr die quantitative Bestimmung dieses Konservirungsmittels unerlässlich sein. Bei gerichtlichen Verhandlungen wird der Richter Angaben über die Menge der in einem beanstandeten Nahrungsmittel vorhandenen Borsäure verlangen. Dieses Verlangen ist um so mehr berechtigt, als durch zahlreiche Untersuchungen festgestellt wurde, dass die Borsäure im Pflanzenreiche weit verbreitet ist. Bereits im Jahre 1857 wurde sie von Wittstein und Apoiger[1]) als Bestandtheil der Früchte von Maesa picta erkannt und in der Folge von vielen Forschern[2]) im Weine aufgefunden. Schon E. Hotter[3]), welcher den Gehalt einiger Früchte an Borsäure bestimmte, betont die Nothwendigkeit der quantitativen Bestimmung dieser Säure zur Beurtheilung von Nahrungsmitteln.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 1857, **103**, 362.

[2]) Vergl. K. Windisch, Arb. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1898, **14**, 391.

[3]) Landw. Vers.-Stat. 1890, **38**, 437; Zeitschr. Nahrungsm., Hyg. u. Waarenkunde 1895, **9**, 1.

Bis vor einigen Jahren war man bei der quantitativen Bestimmung der Borsäure hauptsächlich auf die Verfahren von Stromeyer[1]), von Rosenbladt[2]) und von Gooch[3]) sowie deren Abänderungen angewiesen. K. Windisch[4]) hat noch im Jahre 1898 die Bestimmung der Borsäure in Fruchtsäften nach dem kombinirten Verfahren von Rosenbladt und Stromeyer ausgeführt. Die Umständlichkeit dieser Methode erhellt schon aus dem Umstande, dass zur vollständigen Ueberführung der Borsäure in ihren Methylester eine 7—10-malige Destillation erforderlich war. Dazu kommt, dass die Bestimmung der Borsäure als Borfluorkalium nicht als einwandfrei zu betrachten ist.

Die vermehrte Verwendung der Borsäure zur Konservirung von Nahrungsmitteln drängte zur Anwendung einfacherer und genauerer Methoden. L. Barthe[5]) und nach ihm Jörgensen[6]) verdanken wir ein einfaches Verfahren der titrimetrischen Bestimmung der Borsäure und L. C. Jones[7]) eine jodometrische Methode. Ueber die Brauchbarkeit der titrimetrischen Methoden liegen mehrere Arbeiten vor, welche sich theils für theils gegen dieselben aussprechen. Es scheint jedoch, als ob die Methode von Jörgensen recht brauchbare Ergebnisse lieferte, vorausgesetzt, dass bei ihrer Ausführung die Phosphorsäure entfernt wird. Nach diesem Verfahren ist u. a. im Reichsgesundheitsamte[8]) bei den Bestimmungen der Borsäure im Harn gearbeitet worden.

Auf einem anderen Princip beruht das von A. Partheil[9]) gelegentlich der letzten Naturforscherversammlung in Hamburg mitgetheilte Verfahren. Die Borsäure ist etwas in Aether löslich, verflüchtigt sich aber nicht mit den Aetherdämpfen im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure. Auf diesen Eigenschaften der Borsäure beruht das Partheil'sche Bestimmungs-Verfahren, über welches Erfahrungen aus der Praxis noch nicht vorliegen.

Im Anfange dieses Jahres habe ich[10]) ein kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung der Borsäure veröffentlicht. Dieses Verfahren beruht auf der Bildung der eigenthümlichen Verbindung der Borsäure mit dem Curcumafarbstoff in stark alkoholisch-sauerer Lösung. Die allgemein bekannte, für die Borsäure so charakteristische Reaktion mit dem Curcumafarbstoff ist bisher nur zum qualitativen Nachweise der Säure benutzt worden. Sie kann aber auch unter genauer Einhaltung bestimmter Bedingungen zur quantitativen Bestimmung der Borsäure verwerthet werden. Bezüglich der Ausführung des kolorimetrischen Verfahrens

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 1856, **100**, 82; vergl. auch Zeitschr. analyt. Chem. 1886, **25**, 204.
[2]) Zeitschr. analyt. Chem. 1887, **26**, 18.
[3]) Analyst 1887, **12**, 93 und 132.
[4]) Arb. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1898, **14**, 391.
[5]) Journ. Pharm. Chim. 1894, [5] **29**, 163; Chem.-Ztg. 1894, **18**, Rep. 71.
[6]) Nordisk farm. Tidskr. 1895, 213; Zeitschr. angew. Chem. 1897, 5.
[7]) Zeitschr. anorg. Chem. 1899, **21**, 169; diese Zeitschrift 1900, **4**, 580.
[8]) Arb. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1902, **19**, 110.
[9]) Diese Zeitschr. 1901, **4**, 1172.
[10]) Diese Zeitschr. 1902, **5**, 55.

verweise ich auf meine frühere Mittheilung. In derselben habe ich kurz angedeutet, dass das Verfahren auch auf seine Verwendbarkeit zur Bestimmung der in den Vegetabilien enthaltenen kleinen Mengen Borsäure geprüft werden soll. Von vornherein erscheint hier ein kolorimetrisches Verfahren am meisten angebracht, da bei den häufig geringen Mengen der zu bestimmenden Borsäure andere Verfahren versagen werden.

Von meinen diesbezüglichen Untersuchungen möchte ich heute Einiges über das Verfahren der Bestimmung der Borsäure in Fruchtsäften mittheilen. Es zeigte sich bald, dass diese Bestimmung nicht so einfach auszuführen ist, wie die Bestimmung der zur Konservirung von Fleisch, Milch und Margarine verwendeten Borsäure[1]). Um Verluste beim Veraschen der Fruchtsäfte zu vermeiden, neutralisirte ich diese anfangs mit Natronhydrat. Nach einer Reihe von Versuchen stellte es sich aber heraus, dass Natronhydrat aus zweierlei Gründen zu diesem Zwecke nicht gut verwendbar ist. Einmal dauert die Veraschung in Folge der Bildung der in der Glühhitze schmelzenden und Kohle einschliessenden Soda zu lange und zweitens erwies sich das Natronhydrat selbst als borsäurehaltig. Diese letztere Beobachtung bewog mich, verschiedene mir zur Verfügung stehende Präparate von Natronhydrat und Natronlauge auf ihren Borsäuregehalt nach dem kolorimetrischen Verfahren zu prüfen. Die Laugen wurden bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Salzsäure versetzt und das beim Eindampfen erhaltene Kochsalz mit wenig Salzsäure und Alkohol behandelt. Das alkalisch gemachte Filtrat wurde dann eingedampft und der Abdampfrückstand nochmals mit Salzsäure und Alkohol ausgezogen, worauf das alkalisch gemachte Filtrat wiederum eingedampft und der nur noch wenig Kochsalz enthaltende Abdampfrückstand stark geglüht wurde. Nach der Abscheidung des Eisens, welches in mehr oder weniger grosser Menge in allen Natronpräparaten enthalten war, wurde der Rückstand der kolorimetrischen Prüfung unterworfen. Es wurden erhalten für „Natronhydrat alcohole depuratum" von zwei bekannten Firmen 5—7 mg Borsäure in 100 g, für reinstes Natronhydrat aus Natrium 1 mg Borsäure in 100 g und für eine stickstofffreie 30 %-ige Natronlauge, welche zur Destillation bei den Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungen dient, 2 mg Borsäure in 100 ccm. Eine Probe Handels-Soda enthielt dagegen nur 0,6 mg Borsäure in 100 g.

Nach diesen Ergebnissen war es naheliegend, auch das Kochsalz in den Bereich der Untersuchung zu ziehen. Es zeigte sich, dass Stassfurter Rohsalz, ein ziemlich reines gemahlenes Steinsalz mit 99,5 % Chlornatrium, nur geringe Spuren Borsäure enthielt, während der Gehalt mehrerer Salinen-Salze zwischen 0,6 und 3 mg Borsäure in 100 g Salz schwankte. Dieser Befund erscheint mir für die Nahrungsmittel-Kontrolle von Bedeutung. Er zeigt, dass der blosse qualitative Nachweis der Borsäure in Nahrungsmitteln unter Umständen zu Trugschlüssen Veranlassung geben kann. Aber auch bei der quantitativen Bestim-

[1]) Diese Zeitschr. 1902, 5, 55.

mung der Borsäuregehalte stark sauerer Fruchtsäfte, welche ziemlich grosse Mengen Natron zur Neutralisation verbrauchen, bildet der Borsäuregehalt des Natrons eine Fehlerquelle, welche bei dem geringen Gehalt der Früchte an Borsäure wohl in Betracht kommt.

Ich verwendete daher zu meinen weiteren Untersuchungen zum Veraschen an Stelle des Natrons essigsauren Kalk. Dieses Salz ist bereits vor langen Jahren von Wackenroder zum Veraschen organischer Substanzen vorgeschlagen und in den letzten Jahren von mehreren Forschern, welche sich mit der Vervollkommnung der Aschenanalyse beschäftigten, empfohlen worden. Zunächst war festzustellen, ob beim Eindampfen wässeriger Lösungen von Borsäure, essigsaurem Kalk und organischen Substanzen und darauffolgendem Glühen Verluste an Borsäure eintreten oder nicht. Die mit Citronensäure und Fruchtsäften ausgeführten Versuche ergaben, dass ein Verlust an Borsäure unter diesen Bedingungen nicht stattfindet.

Nachdem die Fehlerquelle, welche bei der Verwendung von borsäurehaltigem Natron zum Veraschen von Vegetabilien zu zu hohen Zahlen führen kann, auf diese Weise ausgeschlossen war, zeigten weitere Versuche, dass bei der kolorimetrischen Bestimmung der Borsäure noch ein zweiter Faktor zu berücksichtigen ist, nämlich der Eisengehalt des Untersuchungsmaterials. Geringe Mengen Eisenchlorid beeinträchtigen die Farbenreaktion mit Curcumin, grössere Mengen heben sie ganz auf. Bei meinen früheren Untersuchungen über die Bestimmung der Borsäure in Fleisch, Milch und Margarine konnte diese Fehlerquelle keine Rolle spielen, da bei der von mir befolgten Arbeitsweise kein Eisen oder nur sehr geringe Spuren in dem Reaktionsprodukt enthalten sind. Anders ist es bei der Untersuchung der Asche von Vegetabilien, besonders Früchten, welche reich an Eisen sind. Bei einem stark eisenhaltigen Apfelmus z. B. trat selbst nach Zusatz von verhältnissmässig grossen Mengen Borsäure die Farbenreaktion mit Curcumin nicht ein. Bei der Untersuchung der Salz- und Natronproben verursachte der Eisengehalt, welchen selbst das reinste Präparat aus metallischem Natrium zeigte, eine schnelle Zersetzung des Borsäure-Curcuminfarbstoffes.

Auch die so oft in der Praxis ausgeführte qualitative Prüfung auf Borsäure in salzsaurer Lösung mit Curcumapapier wird durch die Gegenwart von Eisenchlorid beeinflusst. Es ist möglich, dass das von K. Windisch beobachtete Fehlen von Borsäure in einzelnen Weinproben darauf zurückzuführen ist, dass der stärkere Eisengehalt dieser Weine das Auftreten der Farbenreaktion verhindert hat. Auch die von Callison[1]) bei seinen Versuchen gemachte Beobachtung, dass einige Pflanzen borsäurefrei waren, während andere, welche auf demselben Boden gewachsen waren, sich borhaltig erwiesen, ist vielleicht auf die Beeinflussung der Borsäure-Curcuminreaktion durch den höheren Eisengehalt dieser Pflanzen zurückzuführen.

[1]) Bull. Assoc. Belge Chim. 1890, **4**, 21; Zeitschr. Nahrungsm.-Unters., Hygiene und Waarenk. 1895, **9**, 1.

Nach den gemachten Erfahrungen war also eine Abscheidung des Eisens vor der kolorimetrischen Prüfung nothwendig. Am einfachsten geschieht die Trennung durch Behandeln der salzsauren Lösung der Asche mit wenig reiner Natronlauge. Auch durch direktes Auskochen der Pflanzenasche mit Natronlauge wird derselben die Borsäure entzogen, doch erfordert diese Operation längere Zeit, da der etwas gesinterte Glührückstand einhüllend auf die Borate wirkt. Man verfährt nach meinen bisherigen Beobachtungen am besten folgendermaassen:

25—50 g des zu untersuchenden Pflanzentheiles durchtränkt man gründlich mit 5 ccm einer 10 %-igen Lösung von essigsaurem Kalk und einer genügenden Menge Wasser, dampft zur Trockene und verascht. Die kohlenfreie Asche löst man in möglichst wenig Salzsäure, macht darauf mit reinster Natronlauge schwach aber deutlich alkalisch, so dass man sicher ist, dass alles Eisen ausgefällt ist, kocht das Gemisch, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit kochendem Wasser gut aus. Das Filtrat dampft man ein, nimmt den Rückstand mit 5 ccm verdünnter Salzsäure auf, giebt die Lösung in ein Reagensglas, spült die Platinschale mit 15 ccm absolutem Alkohol nach, fügt 15 ccm konc. Salzsäure (spec. Gew. 1,19) hinzu, kühlt das warm gewordene Gemisch ab und versetzt es darauf mit genau 0,2 ccm einer 0,1 %-igen Curcuminlösung (Merck). Die nach mindestens ¼-stündigem Stehenlassen im Dunkeln eingetretene Färbung vergleicht man dann auf einer weissen Unterlage mit in derselben Weise frisch hergestellten Kontrolllösungen, welche je nach der Stärke der bei der Probe eingetretenen Färbung 0,1—10 mg Borsäure enthalten. Die geringsten Spuren Borsäure geben sich auf diese Weise beim Vergleich mit einem blinden Versuche zu erkennen. Der Farbton ist je nach der Menge der Borsäure hellbraun bis schön rosafarben. Es empfiehlt sich, nicht mehr als 10 mg Borsäure der kolorimetrischen Prüfung zu unterwerfen.

Neuerdings benutze ich zur kolorimetrischen Prüfung auf Borsäure von der Firma Dr. Siebert & Kühn in Cassel bezogene praktische Röhrchen, über welche ich vor Kurzem[1]) eine kleine Mittheilung veröffentlicht habe, auf welche hier verwiesen sei.

Nach dem beschriebenen Verfahren habe ich eine systematische Untersuchung über die Verbreitung der Borsäure begonnen. Dieselbe ist leider aus Mangel an Zeit und in Folge der geschilderten Schwierigkeiten, welche anfangs zu überwinden waren und welchen eine ganze Reihe von Versuchen zum Opfer fiel, noch nicht weit gediehen. Einige Zahlen möchte ich aber dem oben bereits Mitgetheilten hier noch zufügen.

In je 1 l Kirschsaft von saueren wie von süssen Kirschen fand ich nur 4 mg Borsäure, während K. Windisch nach dem kombinirten Verfahren von Rosenbladt-Stromeyer die zehnfache Menge gefunden hatte. In 1 l Stachelbeersaft fand ich 10 mg, in 1 l Apfelsinensaft 4 mg, in 1 l

[1]) Diese Zeitschr. 1902, 5, 721.

Citronensaft 6 mg Borsäure. Diese Mengen sind sehr gering und spielen gegenüber denjenigen, welche zur Konservirung von Nahrungsmitteln genommen werden, keine Rolle.

Ueber meine weiteren, die Verbreitung der Borsäure betreffenden Untersuchungen hoffe ich demnächst berichten zu können.

Diskussion.

Prof. Partheil hält das Verfahren wohl als Ausleseverfahren, nicht aber vor Gericht für verwendbar, da die Fehler bei der geringen zur Verwendung kommenden Materialmenge zu stark multiplicirt würden. Er empfiehlt sein in Gemeinschaft mit Rose ausgearbeitetes Verfahren.

Dr. Holtz glaubt, dass in Zukunft eine quantitative Bestimmung der Borsäure überflüssig werden und die qualitative Prüfung genügen dürfte.

Dr. Hebebrand weist den Einwand Prof. Partheil's zurück, dass bei seinem Verfahren zu geringe Materialmengen verwendet würden; er verwende ebensoviel Margarine oder Fleisch u. s. w. wie Prof. Partheil. Dr. Holtz gegenüber glaubt er, dass gerade die quantitative Borsäurebestimmung in Zukunft nöthig sein werde.

Prof. Partheil hält seine Bedenken aufrecht, dass die von Dr. Hebebrand verwendete Materialmenge zu klein sei; er arbeite in der Praxis mit 500 g Margarine. Das Verfahren ist folgendes:

Die direkte gewichtsanalytische Bestimmung der Borsäure in Nahrungsmitteln.

Von

A. Partheil und **J. Rose.**

Vor Jahresfrist veröffentlichten wir eine neue gewichtsanalytische Bestimmung der Borsäure, über welche auch in dieser Zeitschrift[1]) kurz berichtet worden ist. Da die Ausführung einer solchen Bestimmung kaum mehr Mühe macht, als eine einfache Fettbestimmung, da fernerhin inzwischen für eine Anzahl von Nahrungs- und Genussmitteln die Verwendung von Borsäure oder Boraten als Konservirungsmittel in Deutschland verboten, in anderen Ländern auf ein bestimmtes Maass beschränkt worden ist, so erscheint es nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, dass die Methode zur quantitativen Bestimmung der Borsäure in Nahrungsmitteln sehr geeignet ist.

Wir bedienen uns zur Ausführung der Bestimmung des auf S. 1050 abgebildeten Perforations-Apparates (Fig. 58), der von der Firma C. Gerhardt, Marquarts Lager chemischer Utensilien in Bonn bezogen werden kann.

In das spiralförmig gewundene Rohr wird durch Eingiessen in die den Kühler tragende Oeffnung die mit Salzsäure sauer gemachte Borsäurelösung gebracht, die höchstens bis zur Kugel reichen darf; dann giebt man vorsichtig so viel frisch rektificirten Aether hinzu, dass der durch die Borsäurelösung perlende Aether die Kugel nahezu anfüllt, beschickt das gewogene Kölbchen mit etwa 20 ccm des gleichen Aethers und erhitzt nun auf dem Wasserbade oder

[1]) Diese Zeitschrift 1901, 4, 1172.