

0,1 mg/l Calciumcarbonat aus Gips mit nachfolgender Filtration.

Wahrscheinlich werden die Zentren der Impfkristalle, an denen das weitere Wachstum ansetzt, teilweise durch die Fremdstoffen blockiert und somit inaktiviert.

### Zusammenfassung.

Die Abscheidung des Calciumcarbonats in der stabilen seifenresistenten Calcit-Form aus daran übersättigten etwa 10 Millimol Soda und wenige Millimol Kalk enthaltenden Lösungen, d. h. die Enthärtung von Gebrauchswässern mittels Soda, unterliegt mannigfachen Hemmungen.

Es wurde die Wirkung aller in Leitungswässern möglicherweise vorhandenen Bestandteile auf die Enthärtung untersucht. Die Bedingungen für einen möglichst raschen Ablauf der Enthärtung wurden festgestellt. Theoretisch am besten verläuft sie bei Verwendung möglichst kieselsäure-freier Soda unter Zusatz von 0,05—0,1 g/l feinteiligem, magnesia-freiem,

als Kristallkeim dienendem Calciumcarbonat und von 5 bis 10 mg/l Aluminiumoxyd in Form wasserlöslichen Salzes.

Der Umsetzung dieser theoretischen Erkenntnisse in die Praxis stehen noch erhebliche, außerhalb des Rahmens dieser Arbeit liegende Widerstände entgegen.

Eine geeignete Soda erhält man reproduzierbar durch Reinigung des technischen Produktes über Trona ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), ein geeignetes Calciumcarbonat ebenso durch Umsetzung von in Wasser suspendiertem magnesia-freiem Ätzkalk oder Gips mit in fester Form eingestreuter Soda. Durch die genannte Soda-Calciumcarbonat-Aluminiumsalz-Mischung gelingt es, die durch Magnesia-, Kieselsäure, wenige Milligramm Mangan oder Zink im Liter und (oder) Ölsuren hervorgerufene Hemmung der Enthärtung zu beseitigen.

Die in einem kombinierten Einweich- und Enthärtungsmittel vorhandene Wasserglas-Kieselsäure stört dann die Enthärtung nicht, wenn sie als erst nach deren Vollzug in Lösung gehendes Alkalisilicat, z. B. als teilweise entwässertes Natronwasserglas etwa der Formel  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,5\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  vorliegt.

Eingeg. 18. August 1944. [A. 46.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Über den Einfluß des Eisens bei der Bestimmung von Ascorbinsäure.

Von Dr. M. OTT Reichsuniversität Posen und E. MEISENBURG,

Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium der Firma Wilh. Schmitz-Scholl, Mülheim-Ruhr

Wie schon einmal in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> ausgeführt wurde, besteht die Möglichkeit, daß das Eisen bei der Bestimmung von Ascorbinsäure störend wirkt. Das dreiwertige Eisen setzt sich mit Ascorbinsäure unter Bildung von zweiwertigem Eisen und Dehydro-Ascorbinsäure um. Bei Anwesenheit von zweiwertigem Eisen neben Ascorbinsäure ergibt sich ein zu hoher Titrationswert bei der Bestimmung mit Dichlorphenol-Indophenol, wenn zu gleicher Zeit Oxalsäure zugegen ist; denn in deren Gegenwart entfärbt zweiwertiges Eisen wie Ascorbinsäure Dichlorphenol-Indophenol-Lösung. Da man damit rechnen muß, daß noch andere organische Säuren, die in Früchten vorkommen, ebenso wirken, wurden einige Versuchsreihen darüber angestellt.

Vorversuche mit einer durch schweflige Säure konservierten Apfelpülp zeigten, daß darin, offenbar aus Verarbeitung- oder Transportgeräten, Eisen in Lösung gegangen war, u. zw. lag das Eisen, wie erwartet werden mußte, ausschließlich in zweiwertiger Form vor. Überraschend war dagegen, daß auch nach dem Auskochen der schwefligen Säure und dem Trocknen der Pülp im Sprühturm das Eisen noch in zweiwertiger Form gefunden wurde.

Ein solches Apfelpulver diente zu den folgenden Modellversuchen. Mit 2%ig. Metaphosphorsäure wurde ein Extrakt hergestellt, der bei der Titration einen Verbrauch von  $2,0 \text{ cm}^3 \text{ m/}_{1000}$  Dichlorphenol-Indophenol hatte und diesem Extrakt wurden wechselnde Mengen Eisen (II)-Salz zugesetzt. Die Titration ergab die Werte der Tab. 1.

Zugesetztes Fe II in mg	Verbrauch der Farblösung $\text{cm}^3$	Verbrauch für zugesetztes Fe II $\text{cm}^3$	Zugesetztes Fe II wiedergefunden in mg	%
0,0	2,0	0,0	0,0	0,0
0,0538	2,5	0,5	0,0387	69,5
0,1674	3,5	1,5	0,116	69,3
0,279	5,0	3,0	0,232	83,2
0,558	8,7	6,7	0,526	94,3

Tabelle 1.

Ein entsprechender Versuch wurde mit einem metaphosphorsauren Extrakt von frischen Ebereschbeeren durchgeführt. (Tab. 2.)

Zusatz von $\text{m/}_{100}$ Fe II $\text{cm}^3$	Verbrauch an $\text{m/}_{1000}$ Dichlorphenol-Indophenol $\text{cm}^3$	Verbrauch für zugesetztes Fe II $\text{cm}^3$	Wiedergefunden Fe II %
0,0	5,80	0,0	0,0
1,0	6,45	0,65	77,4
3,0	8,10	2,30	82,2
5,0	9,70	3,90	92,8
10,0	13,40	7,60	90,5

Tabelle 2.

Um festzustellen, ob durch Oxalsäure eine bessere Erfassung des zugesetzten Eisens erfolgt, wurde zur Titration Oxalsäure beigegeben. (Tab. 3).

Titrationsergebnis von  $10 \text{ cm}^3 \text{ Fe (II)-Lösung}$  mit Oxalsäure: 8,40.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 54, 170 [1941].

Zusatz von $\text{m/}_{1000}$ Fe $\text{cm}^3$	Verbrauch von Dichlorphenol-Indophenol $\text{cm}^3$	Verbrauch für zugesetztes Fe II $\text{cm}^3$
0,0	5,70	0,0
5,0	9,40	3,60
10,0	13,30	7,50

Tabelle 3.

Aus diesen Zahlenreihen möchte man den Schluß ziehen, daß das zweiwertige Eisen in Anwesenheit der Fruchtsäuren der verwendeten Früchte genau so mit Dichlorphenol-Indophenol zur Reaktion gebracht wird wie durch den Zusatz von Oxalsäure. Verschiedene Beobachtungen ließen jedoch auch die Möglichkeit zu, daß die Metaphosphorsäure an der Miterfassung des Eisens die Schuld trägt. Deshalb wurde eine weitere Versuchsreihe in dieser Richtung angesetzt. (Tab. 4.)

	Verbrauch von $\text{m/}_{1000}$ Dichlorphenol-Indophenol $\text{cm}^3$
1. Für $20 \text{ cm}^3 \text{ n/}_{10000}$ Fe in 2%iger HPO . . . . .	1,80 sogleich Beginn des Farbumschlages
2. Für $20 \text{ cm}^3 \text{ n/}_{10000}$ Fe in 1%iger HCl nach Zusatz von $2 \text{ cm}^3$ gesättigter Oxalsäure-Lösung . . . . .	1,80
3. Für $20 \text{ cm}^3 \text{ n/}_{10000}$ Ascorbinsäure in 1%iger HCl . . . . .	1,80
4. Für $20 \text{ cm}^3 \text{ n/}_{10000}$ Ascorbinsäure und $20 \text{ cm}^3 \text{ n/}_{10000}$ Fe in 1%iger HCl . . . . .	1,80
5. Für $20 \text{ cm}^3 \text{ n/}_{10000}$ Ascorbinsäure und $20 \text{ cm}^3 \text{ n/}_{10000}$ Fe in 2%iger HPO . . . . .	3,60

Tabelle 4.

Dieser Versuch wurde mit dem gleichen Ergebnis wiederholt. In Gegenwart von Metaphosphorsäure (2%ig. Lösung) läßt sich das zweiwertige Eisen bei der Titration mit Dichlorphenolindophenol tatsächlich nicht von der Ascorbinsäure unterscheiden. In 1%iger salzsaurer Lösung von zweiwertigem Eisen dagegen tritt sofort Farbumschlag ein. Der Endpunkt ist jedoch nicht scharf, sondern „zieht“ ausgesprochen, so daß bei zu langsamer Titration Fehlanalysen entstehen können. Eine gegenseitige Beeinflussung von Eisen und Ascorbinsäure, etwa im Sinne einer Förderung der Reaktion des Eisens mit Dichlorphenol-Indophenol in Gegenwart von Ascorbinsäure, findet offenbar nicht statt. Somit ist also die Bestimmung der Ascorbinsäure in metaphosphorsauren Lösung bei Untersuchungsmaterial, das auch Eisen enthalten kann, zu verwerfen. Die Titration muß in diesen Fällen in salzsaurer Lösung vorgenommen werden. Die Konzentration der Salzsäure muß möglichst niedrig gewählt werden, weil sonst der Farbstoff zerstört wird. Bedauerlicherweise gibt die Titration der Ascorbinsäure mit Dichlorphenol-Indophenol in salzsaurer Lösung keinen so scharfen und klaren Endpunkt wie in metaphosphorsauren Lösung. Es soll daher in der nächsten Mitteilung über eine neue Methode der Bestimmung der Ascorbinsäure neben Eisen die Rede sein.

Inwieweit nun auch die Fruchtsäuren, wie Weinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, in ähnlichem Sinne wie Metaphosphorsäure und Oxalsäure störend wirken, soll ebenfalls in einer der nächsten Mitteilungen untersucht werden.

Eingeg. 11. April 1944. [A. 21.]