Zur Frage der Bedeutung des Fluors für die Zähne

Autor(en): **Fellenberg, Th. von**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **39 (1948)**

Heft 1-3

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-982106

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Zur Frage der Bedeutung des Fluors für die Zähne

Von *Th. von Fellenberg*

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes)

1. Einleitung

Eines der allgemein verbreiteten Elemente, welches aber nur in wenigen Mineralien in beträchtlicher Menge vorkommt, ist das Halogen Fluor. Seine Hauptmineralien sind Flußspat, CaF_2, Kryolith, Na_3AlF_6, und Fluorapatit, $3[Ca_3(PO_4)]_2CaF_2$. Spuren von Fluor finden sich wohl in nahezu allen Gesteinen, Wässern, pflanzlichen und tierischen Stoffen. Es entweicht aus den Vulkanen und findet sich daher auch in der Atmosphäre in kleinen Mengen. Daher enthalten auch die Gewässer aus vulkanischen Gegenden erhöhte Fluormengen. Wie beispielsweise Jod ubiquitär ist, so trifft dies für das Fluor nahezu ein. Immerhin wurde es vergebens in Eisen, Meteoreisen und in magmatischen Sulfiden gesucht, während es beispielsweise in Steinmeteoriten vorkommt.

In welcher Form das Fluor in den Gesteinen vorhanden ist, lässt sich nicht mit Bestimmtheit sagen, möglicherweise in Form der 3 genannten Mineralien, falls es sich nicht einfach um Adsorptionsverbindungen des Fluorions an irgendwelche Verbindungen handelt.

Über die biologische Bedeutung des Fluors konnte man sich lange Zeit keine genauere Rechenschaft geben. *Gautier* und *Clausmann* [1]) haben in gross angelegten Untersuchungen festgestellt, dass es nicht nur in den Knochen und Zähnen vorkommt, was schon vorher bekannt war, sondern dass es sich auch in den Haaren und Nägeln vorfindet und durch diese eliminiert wird. Kleine Fluormengen fanden diese Autoren auch in Blut, Milch und allen tierischen Organen sowie in Pflanzen, und zwar hauptsächlich in den grünen Pflanzenteilen.

Zähne mit hohem Fluorgehalt werden im allgemeinen weniger von Karies befallen, als solche mit niedrigem Fluorgehalt. Bei allzu hohem Gehalt zeigen sich dann allerdings Schäden an den Zähnen, die aber nichts mit Karies zu tun haben und sich hauptsächlich in einer Streifung oder in Flecken des Schmelzes zu erkennen geben und daher von den amerikanischen Forschern «mottled enamel» (gefleckter Schmelz) genannt werden. Auch schwere Knochenschädigungen können die Folge zu hoher Fluorgehalte des Trinkwassers sein. *Christiani* [2]) untersuchte die Fluorschädigungen, die durch fluorhaltige Abgase einer Aluminiumfabrik entstanden waren, und führte auch Fluorfütterungsversuche durch. Er nennt die durch Fluor entstandene Krankheit Fluorose, zeigt, dass sie nicht mit Osteomalazie identisch, sondern eine Kachexie ist, die auch bei Verabreichung relativ kleiner Dosen schliesslich, oft erst nach Jahren, zum Tod führt.

Das Fluor kann aber nicht nur, wie das bei der Bildung der Zähne geschieht, auf dem Blutweg in den Zahn gelangen. Amerikanische Forscher haben eine Methode entwickelt, um durch nachträgliche Bepinselung der Zähne mit Fluoriden den Zahnschmelz mit Fluor anzureichern und kariesresistent zu machen. Obschon dieses Ziel nicht ganz erreicht wird, so soll sich doch eine um ca. 30 % gesteigerte Resistenz erzielen lassen.

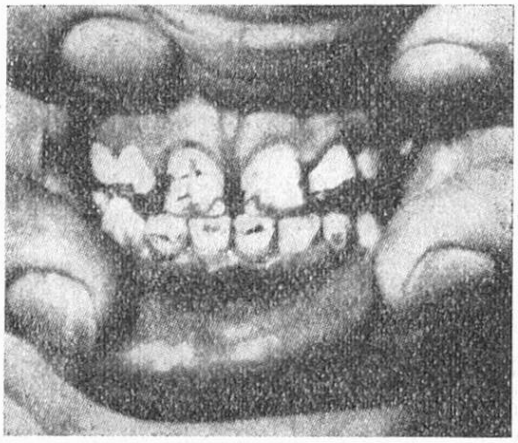

Abbildung 1
Hochgradig gefleckter Zahnschmelz
(nach Handbook of Nutrition 1943, American Med. Ass., Chicago)

Der menschliche Zahn ist im wesentlichen aufgebaut aus der mit Schmelz überzogenen Krone, aus dem Dentin oder Zahnbein und aus der Wurzel. Durch die Wurzelkanäle reichen Gefässe und Nerven in die Pulpahöhle mit der aus Bindegewebe bestehenden Pulpa.

Der Schmelz besteht aus sehr dicht liegenden Prismen von Apatit, die von einer keratinartigen Eiweißsubstanz, dem Schmelzprotein, umgeben sind. Das von feinsten Kanälen durchsetzte Dentin und die Wurzel bestehen ebenfalls im wesentlichen aus Apatit; die Struktur ist aber hier eine andere, auch ist in diesen Teilen bedeutend mehr organische Substanz, als im Schmelz.

Dem Festwerden des Schmelzes bei seiner Reifung entspricht auch eine Steigerung der Resistenz gegen Säuren. Das ist sehr wichtig, weil die Karies anfänglich bedingt wird durch Auflösung des Schmelzprismas durch Säure.

Kovaliv und *Held* [3]) haben gezeigt, dass die Aufnahme des Fluors durch den Zahnschmelz in vitro ausserordentlich rasch vor sich geht und dass von sehr kleinen Fluormengen nahezu gleichviel aufgenommen wird wie von grössern Mengen. Diese Autoren zeigten auch, wie sehr die Resistenz gegenüber Säuren durch die Fluorbehandlung gesteigert wird. Während bei ihren Versuchen bei pH 5,3 noch sozusagen kein Angriff erfolgte, lösten sich bei pH 3,1 bereits 100 % des unbehandelten Schmelzes, aber nur 75 % des mit 0,22%iger Natriumfluoridlösung vorbehandelten.

Über die toxische Wirkung des Fluors ist in den letzten Jahren hauptsächlich in Amerika gearbeitet worden. So fütterte *McClure* [4]) junge Ratten mit steigenden NaF-mengen, welches einerseits im Trinkwasser, anderseits in der festen Nahrung gegeben wurde. Bei Mengen über 2,04 mg pro kg trat regelmässig gestreifter Schmelz an den untern Schneidezähnen auf, und zwar je nach der verabreichten Fluormenge in steigendem Masse. Körpergewichtszunahme, Asche, Fluorgehalt der Knochen und Zähne, Aussehen der Zähne, Gesamtfluorgehalt des Körpers, Endgewicht des Körpers zeigten keinen Unterschied bei den beiden Gruppen. Akute Fluorvergiftung trat bei ungefähr 180 mg pro kg auf. 30—40 % des eingenommenen Fluors wurden gespeichert, hauptsächlich in Knochen und Zähnen. Bei 22,6 mg pro kg in der Diät war ein stimulierender Effekt auf Appetit und vielleicht auch auf die Gewichtszunahme vorhanden. Bei normal aussehenden Zähnen betrug der maximale Fluorgehalt 0,03—0,04 %.

Die Vereinigten Staaten von Nordamerika sind von der Zahnfluorose, dem mottled enamel ausserordentlich heimgesucht. 1938 kannte man dort bereits 375 Gebiete, in welchen diese Krankheit verbreitet war. Auch in Afrika, im Gebiet der grossen Vulkane, speziell im Tanganjikaterritorium kommt sie vielfach vor, ebenso auch in Vorderindien, in Travenkur, in Argentinien; in Europa ist sie im Gebiet des Vesuvs bekannt geworden.

Einem Schreiben eines Arztes aus dem Tanganjikagebiet, Dr. *MacQuillan,* welches mir in freundlicher Weise von *F. A. F. Schmid,* Manager der Burka Coffee Estates LTD Arusha, zur Verfügung gestellt worden war, entnehme ich folgendes:

Die häufigsten klinischen Erscheinungen chronischer Fluorvergiftungen sind Zahnfluorosis, die sich durch gefleckten Zahnschmelz, welcher sich später durch Eisen und Mangan gelb und braun färbt, zu erkennen gibt. Die Zahnfluorosis kann nicht nach dem 12. Lebensjahr beginnen. Kinder, die dieses Alter erreicht haben, bekommen keine gefleckten Zähne, wenn sie in dieses Gebiet einwandern. Später stellen sich oft Osteosclerosis und andere Schäden an den Knochen ein. Das beste Mittel, den Fluorgehalt auf ein erträgliches Mass zu reduzieren, ist Filtration des Wassers durch Knochenasche oder durch Calciumphosphat, eventuell in Mischung mit $^1/_7$ Hydroxylapatit. Am besten beschränkt man sich in solchen Gebieten auf den Genuss von Regenwasser.

Die vorliegende Arbeit befasst sich vor allem mit der analytisch-chemischen Seite des Fluorproblems. Es wurde beabsichtigt, soweit das in der zur Verfügung stehenden Zeit möglich war, die Fluorverhältnisse der Schweiz näher zu untersuchen. Es interessierten vor allem folgende Fragen:

Wie hoch ist der Fluorgehalt der schweizerischen Trinkwässer und Mineralwässer ?

Tragen ausser dem Trinkwasser auch die Lebensmittel wesentlich zur Deckung des Fluorbedarfes des Menschen bei ?

Ist der Fluorgehalt der Nahrungsmittel vom Fluorgehalt des Bodens weitgehend abhängig ? Spielt dabei die Düngung mit Kunstdünger eine Rolle ?

Welche Fluorgehalte finden sich in den Gesteinen und Böden ?

Lässt sich ein Zusammenhang zwischen dem Fluorgehalt des Trinkwassers, eventuell auch des Bodens mit dem Auftreten der Zahnkaries nachweisen ?

Dabei sind wir uns klar, dass die Fluorfrage nur eine Seite eines sehr komplexen Geschehens ist. Wir dürfen keineswegs erwarten, das Kariesproblem aus dem Wege zu schaffen, wenn wir unserm Volk optimale Fluormengen bieten; denn es sind ja noch weitere Ursachen der Karies vorhanden, die sehr ernstlich in Betracht fallen.

Der enorme Einfluss der Ernährung geht schon aus den Untersuchungen von *Roos* [5]) im Goms hervor, worin nachgewiesen wird, dass die Karies, welche in diesem Tal sozusagen unbekannt war, solange die Bevölkerung von der Umwelt nahezu abgeschnitten und auf ihre Eigenproduktion angewiesen war, ihren Einzug hielt, als das Tal durch eine Strasse und später durch die Bahn für den Verkehr erschlossen wurde und nun mineralstoff- und vitaminarme Nahrungsmittel, wie Zucker, Weissbrot, Teigwaren, in grosser Menge konsumiert wurden. Die Art der Ernährung spielt aber an allen Orten eine grosse, im einzelnen schwer abschätzbare Rolle, welche die Wirkung des Fluors überdecken kann, und zudem ist es gegenwärtig wohl kaum möglich, den Grad der Kariesfrequenz an allen einzelnen Orten der Schweiz genau zahlenmässig anzugeben.

Ferner ist an die Bedeutung des Calciums zu denken sowie an die der Vitamine, speziell wohl des Vitamins D. Sind keine günstigen Bedingungen für den Aufbau der Knochen gegeben, so müssen auch die Zähne darunter leiden.

H. Eggenberger [6]) macht auf die Bedeutung der Epithelkörperchen für den Kalkstoffwechsel und das vegetative Nervensystem für die Speicheldrüsenfunktion aufmerksam. Er sagt weiter: «Epithelkörperchen und vegetatives Nervensystem sind Erfolgsorgane der Thyreoidea. Also kann der primäre Anstoss für diesen ‚komplexen Mechanismus' zu Lasten der Schilddrüse fallen. Thyreoidektomierte Tiere erleiden in der Tat mangelhafte Verkalkung der Zähne und Schmelzdefekte. Bei parathyreopriven Zuständen kommen ebenfalls Schmelzdefekte vor.» Eggenberger weist dann im weitern nach, dass in grossen Zügen die Zahnkaries parallel mit der Intensität der Verkropfung gehe. Daraus lässt sich folgern, dass die Jodsalzprophylaxe, die bezüglich Kropf, Kretinismus und Taubstummheit sehr schöne Erfolge gehabt hat, auch bis zu einem gewissen Grad zur Besserung der Zahnkaries beitragen sollte. Dies lässt sich nun allerdings nicht leicht zahlenmässig nachweisen, da die übrigen Schädigungen, die hineinspielen, zu gross sind.

Man konnte sich bei der Bedeutung der Parathyreoidea für den Kalkstoffwechsel fragen, ob nicht vielleicht die Wirkung des Fluors auf dem Umweg über die Drüse stattfinde, ob nicht vielleicht die Parathyreoidea ein fluorhaltiges Hormon abgebe, welches zum Aufbau von Knochen und Zähnen notwendig sei.

Es liessen sich indessen keine Anhaltspunkte für ein fluorhaltiges Hormon finden. Ich habe eine Reihe von Epithelkörperchen von Pferd und Kuh, die mir in freundlicher Weise durch Herrn Prof. Dr. *Ziegler,* Vorstand des Veterinäranatomischen Instituts der Universität Bern, herauspräpariert worden sind, untersucht und keine Spur Fluor darin gefunden.

Bei dieser Vielfalt der Kariesursachen ist nicht zu erwarten, dass sich die gestellte Frage nach dem Zusammenhang zwischen Fluorgehalt der Zähne und ihrer Kariesresistenz mehr als nur in grossen Zügen beantworten lasse.

Es ist klar, dass eine Untersuchung wie die vorliegende nicht vom Chemiker allein bearbeitet werden kann, sondern dass die wesentliche Mitarbeit von zahnärztlicher Seite unerlässlich ist.

Ausgangspunkt dieser Arbeit bildete eine Untersuchung über einen eventuellen Zusammenhang zwischen dem Fluorgehalt des Trinkwassers und dem endemischen Kropf [7]). Ein solcher Zusammenhang liess sich nicht nachweisen; hingegen zeigten die untersuchten Trinkwasserproben teilweise recht bedeutende Unterschiede im Fluorgehalt. Die höchsten Gehalte, bis 1,4 mg im Liter, zeigten Wasserproben von Kaisten im Kanton Aargau, die aus der Trias stammten. 1 mg F im Liter ist nun aber nach den amerikanischen Forschern die Grenze, oberhalb welcher bereits gesprenkelter Zahnschmelz auftreten soll. Es wird sogar auch die Grenze 0,7 mg angegeben. Es war nun interessant, zu untersuchen, ob sich dieser Schaden wirklich in Kaisten und allenfalls auch an andern Orten der Schweiz nachweisen liesse.

Ein direkter Anstoss zu dieser Arbeit ergab sich, als ich von Dr. *Felix Oesch,* Stadtarzt in Bern, der sich noch in anderer Richtung mit dem Kariesproblem befasste, gebeten wurde, Zähne auf Fluor zu untersuchen. Ich bestimmte zunächst den Fluorgehalt der Trinkwässer der einzelnen Kantonshauptorte (siehe Tab. 4), und als sich ergab, dass Glarus und Sitten erhöhte Gehalte aufwiesen, die aber noch längst nicht an die von Kaisten reichten, wurden vorläufig Zähne von Bern, als Stadt mit niedrigem Fluorgehalt, und von Glarus und Sitten, als Städte mit höherm Fluorgehalt, untersucht. Die Zähne von Bern verdanken wir der Gefälligkeit von Prof. Dr. *R. Jeanneret,* die der beiden letztgenannten Städte den Zahnärzten Dr. *H. Schmid* in Glarus und Dr. *B. Zimmermann* in Sitten.

Es zeigten sich bei diesen Untersuchungen grosse Schwankungen des Fluorgehaltes der Zähne desselben Ortes, wobei im allgemeinen die Zähne älterer Personen höhere Gehalte aufzuweisen schienen, als die Zähne Jugendlicher.

Einzelne Zähne ergaben aber überraschend hohe Fluorwerte, die man sich zuerst durchaus nicht erklären konnte, bis es sich dann zeigte, dass plastische Füllmassen teilweise so enorme Fluormengen enthalten, das bereits kleine Partikelchen davon, die mit in die Analyse gelangen, die Resultate vollständig fälschen können. Offenbar hatte man es in einzelnen Fällen mit Zähnen zu tun, die mit plastischen Füllmassen gefüllt gewesen waren. Die folgende Tabelle gibt die Fluorgehalte von plastischen Füllmassen wieder. Ich gebe sie in % an, während die spätern Zahlen in der Regel als mg% wiedergegeben werden.

Tabelle 1

Fluorgehalte von plastischen Füllmassen

Silikat-Porzellanzement, S. S. White	12,0 %
Restoritzement, de Trey, Zürich	11,6 %
Salvexzement, de Trey, Zürich	7,0 %
«Mamor»zement, Wannsee bei Berlin	5,7 %
Deutsches Silikat-Porzellan-«Mamorith»	10,6 %
Harward-Phosphatzement, amerikanisch, häufig verwendete Füllunterlage, schnellhärtend	0,142 %
Harward-Phosphatzement, langsamhärtend	0,060 %
Keimtötender Phosphatzement, de Trey, Zürich	0,066 %
Zinkoxyd-Eugenolzement, provisorische Verschlussmasse	0,030 %

Wir hatten erwartet, deutliche Unterschiede im Fluorgehalt nicht kariöser und kariöser Zähne gleicher Herkunft zu finden in dem Sinn, dass die intakten Zähne höhere Gehalte aufweisen sollten. In Wirklichkeit wollte die Sache aber nicht überall stimmen, die Zahlen überschnitten sich. Später zeigte sich eine wichtige Ursache dieses Verhaltens. Sie liegt darin, dass die Wurzeln ungefähr doppelt so fluorreich zu sein pflegen wie die Kronen. Wenn nun ein grosser Teil der Krone durch Karies verloren gegangen ist, so erscheint der übrigbleibende Zahnanteil wegn seines relativ grössern Wurzelanteils fluorreicher. Der kariöse Zahn ist prozentual fluorreicher geworden, als er vor dem Angriff war, und übertrifft unter Umständen einen intakten Zahn im Fluorgehalt oder kommt ihm nahe.

Bei Milchzähnen variiert daher der Fluorgehalt sehr, je nachdem die Wurzel resorbiert ist oder nicht. Ist sie resorbiert, so ist der fluorreichere Anteil weg, und die Krone ist fluorärmer, als der ganze Zahn vor der Resorption der Wurzel war.

Die hier erwähnten Zahnuntersuchungen wurden schliesslich nur als Vorversuche betrachtet, aus denen noch keine Schlussfolgerungen gezogen wurden. Von neuem wurden die Analysen wieder aufgenommen, als ich Gelegenheit hatte, mit Dr. *H. Schmid* in Zürich, dem Präsidenten der Vereinigung schweizerischer Schulzahnärzte, in Verbindung zu treten. Das neue Material, welches teilweise aus seiner Klinik stammte, teilweise von einer ganzen Reihe von Schulzahnärzten aus verschiedenen Gegenden der Schweiz zur Verfügung gestellt worden ist, umfasst Milchzähne und bleibende Zähne. In jedem Fall ist Alter, Geschlecht und Wohnort notiert worden. Da ein ständiger Bevölkerungszuzug nach Zürich stattfindet, liessen sich zahlreiche Zähne von Kindern, die an manchen andern Orten aufgewachsen waren, teilweise auch ausländischer Kinder, in Zürich selbst erhalten. Der Befund über das Gebiss und über die Qualität des Zahngebietes wurde überall vermerkt.

Es wurden auch Zähne untersucht, welche in vivo mit Natriumfluoridlösungen bepinselt worden waren. Ausserdem wurden zahlreiche Versuche unternommen, um die Verteilung des Fluors im natürlichen und in dem in vitro mit Fluorid behandelten Zahn zu studieren. Über alle diese Zahnuntersuchungen, welche gegen 1000 Proben umfassen, wird Dr. *H. Schmid* in der folgenden Arbeit berichten.

2. *Analysenmethode, Allgemeines*

Die Fluorbestimmungen wurden nach der von mir [8]) modifizierten Methode von *Willard* und *Winter* [9]) ausgeführt, welche neu abgeändert worden ist. Sie beruht darauf, dass das Fluor als Kieselfluorwasserstoffsäure mit Wasserdampf bei höherer Temperatur fraktionenweise überdestilliert wird und dass die einzelnen Fraktionen, eventuell nach Neutralisation, mit einer bestimmten Menge Alizarinsulfosäure und Salzsäure versetzt und mit Thoriumnitrat bis zum Umschlag der gelben Farbe nach rötlich titriert werden. Man sollte dabei die Bildung von Thoriumtetrafluorid nach folgender Gleichung erwarten:

$$2H_2SiF_6 + 3Th(NO_3)_4 + 6H_2O = 3ThF_4 + 12HNO_3 + 2H_2SiO_3$$

In analoger Weise kann man für die Titerstellung mit NaF die Gleichung aufstellen:

$$4HF + Th(NO_3)_4 = ThF_4 + 4HNO_3$$

In Wirklichkeit wird aber nur ungefähr halb so viel Thoriumnitrat verbraucht, wie den Gleichungen entspricht, und zwar ändert sich das Verhältnis mit der Konzentration, so dass man auf die Benützung einer empirisch aufgestellten Tabelle angewiesen ist. Es dürfte sich, da ja HCl zugegen ist, möglicherweise das Doppelsalz $Th(F_2Cl_2)$ bilden.

Sobald alles F gebunden ist, erzeugt der Überschuss von Thoriumnitrat in der gelben Lösung die Färbung des nun entstehenden Thoriumalizarinlackes, die je nach der Grösse des Überschusses von einer leicht rötlichen Übergangsfarbe in ein ausgesprochenes Rot übergeht.

Wir titrieren auf den schwach rötlichen Ton einer Testlösung, die wir auf bestimmte Weise bereiten. Sie enthält ausser Alizarinsulfosäure und Salzsäure auch eine kleine Menge Thoriumnitrat.

Man destilliert Fraktionen von 10 cm^3 ab und titriert jede einzelne Fraktion besonders, wobei man so lange mit Destillieren fortfährt, bis der Blindwert erreicht ist. Meist ist dies nach 4—5 Fraktionen der Fall. Es kommt aber in gewissen Fällen vor, dass die Destillation eine schleppende ist und eine grössere Anzahl von Fraktionen erfordert.

Die Titration der einzelnen 10-cm^3-Fraktionen benötigt zwar einen kleinen Mehraufwand an Zeit gegenüber einer einzigen Titration des ganzen Destillates, wie es bei andern Autoren gebräuchlich ist. Es hat aber den grossen Vorteil, dass eine schleppende Destillation sofort erkannt wird und man die nötigen

Massnahmen ergreifen kann. Die Ursache dazu kann verschieden sein. Bei der F-Bestimmung in Zähnen kann die Destillation schleppend sein, wenn die Zahnasche nicht sehr fein pulverisiert ist und erst allmählich, im Laufe der Destillation aufgelöst wird. Bei Silikatgesteinen, welche Fluor enthalten, ist die Destillation stets schleppend, wenn das Gestein nicht aufgeschlossen wird; eine genaue Bestimmung lässt sich hier ohne Aufschluss überhaupt nicht durchführen. Auch bei unvollständiger Verbrennung organischer Materialien, wenn also wesentliche Mengen Kohle zugegen sind, kann es vorkommen, dass die Destillation schleppend wird. Man kann in diesen Fällen so vorgehen, dass man 100 cm^3 abdestilliert, die Flüssigkeit mit reiner Soda neutralisiert, eindampft und nochmals destilliert. Schliesslich kann die Destillation auch schleppend vor sich gehen, wenn die als Lösungs- und Zersetzungsmittel dienende Perchlorsäure zu lange benützt worden ist.

Das Abdestillieren der Kieselfluorwasserstoffsäure geschieht am besten bei 125—130°. Zur Erzielung der erforderlichen Temperatur sind Schwefelsäure und Perchlorsäure vorgeschlagen worden. Früher verwendete ich Schwefelsäure, weil damals Perchlorsäure von der erfoderlichen Konzentration (70—72 %) hier nicht erhältlich war. Die *Merk*'sche Säure, die nur 20 %ig war, hätte noch besonders konzentriert werden müssen. Auch hatte man einige Bedenken, die Perchlorsäure könnte bei unvollständigen Verbrennungen Anlass zu Explosionen geben. Die off. and tent. methods of analysis warnen ausdrücklich vor der Explosionsgefahr, die sich bei Destillation von Materialien ergebe, welche organische Stoffe oder Schwefel enthalten. Diese Gefahr ist nun allerdings nicht allzu gross. Wenn bei der Verbrennung organischer Materialien etwas Kohle zurückbleibt, so wird diese durch die Perchlorsäure in der angewendeten Konzentration nicht merkbar angegriffen.

Die Schwefelsäure weist vor allem einen grossen Nachteil auf. Es kann gelegentlich vorkommen, dass sich weisse Nebel von SO_3 bilden, die in die Vorlage gelangen und die Titration stören, indem sie Fluor vortäuschen. Nach vielen Versuchen gelang es schliesslich, die Nebelbildung durch indirektes Erhitzen mittels einer besondern Vorrichtung zu verhüten, wie dies bei der Beschreibung der Methode näher ausgeführt ist.

Auch Perchlorsäure neigt dazu, Nebel zu bilden. Sollten solche trotz der erwähnten Vorrichtung gelegentlich auftreten, so hat das nichts zu bedeuten. Perchlorsäure stört die Titration ebenso wie Salzsäure nur, wenn sie in übermässiger Menge auftritt. Je 0,25 cm^3 n-HCl und $HClO_4$ zu 10 γ F zugesetzt, ergaben genau die richtigen Titrationswerte, während die 10mal kleinere Menge Schwefelsäure einen 5mal zu hohen F-Gehalt vortäuschte.

Nach *Willard* und *Winter* (l. c.) wird die Destillation so durchgeführt, dass man portionenweise durch einen Tropftrichter, der bis unter die Flüssigkeitsoberfläche führt, Wasser in den Destillierkolben zugibt, um das überdestillierende Wasser zu ersetzen und so die Temperatur auf der einmal gewählten Höhe zu halten. Es ist aber einfacher, im Wasserdampfstrom zu destillieren.

Wir kommen nun zur genauen Beschreibung der Analysenmethode.

3. Bestimmungsmethode in den einzelnen Fällen

a) Vorbereitung zur Analyse

Die Vorbereitung wechselt je nach dem Material.

1. Süsswasser

Man dampft meist 100—500 cm^3 Wasser in einer Platinschale zur Trockne ein. Bei höhern Fluorgehalten genügt auch eine kleinere Menge. Sollte ein saures Wasser vorliegen, so müsste es vor dem Eindampfen mit fluorfreier Soda leicht alkalisch gemacht werden. Auch Regenwasser ist alkalisch zu machen. Man spült den Rückstand unter Nachreiben mit einem Gummiwischer mit ca. 1 cm^3 Wasser in einen 50-cm^3-Claisenkolben, der zum Spitz ausgezogen ist, spült 2—3mal mit möglichst wenig Wasser und einigen Tropfen Perchlorsäure nach, setzt 5 cm^3 70—72 %ige Perchlorsäure und einige mg Silbersulfat zu, um allfällig vorhandenes Chlor zu binden und führt die Destillation aus, wie weiter unten beschrieben wird.

2. Mineralwasser, Meerwasser, Solen und Salze

Bei Mineralwasser und Meerwasser geht man prinzipiell gleich vor wie bei Süsswasser, nur muss sehr darauf geachtet werden, dass genügend Silbersulfat zugesetzt wird, um das Chlorion zu binden. Man titriert am besten das Chlor in einer besondern Probe und setzt für jeden Gewichtsteil Chlor 4,4 Teile Ag_2SO_4 zu. Um nicht allzuviel Silbersulfat brauchen zu müssen, schränkt man die Menge des Ausgangsmaterials möglichst ein, soweit der Fluorgehalt es erlaubt.

Bei Salzen und Solen kann das Kochsalz nicht durch Silbersulfat entfernt werden. Man muss so vorgehen, dass man das Fluor zuerst durch einen Niederschlag adsorbieren lässt, um ihn von der Hauptmenge des Salzes zu befreien. Es wurde folgende Vorschrift ausgearbeitet:

100 g Salz werden in 270 cm^3 Wasser unter Erhitzen gelöst und die Lösung, falls sie Fasern oder dergleichen enthält, durch Watte filtriert. Man setzt nun 0,5—1 g Magnesiumsulfat zu, macht mit n-NaOH deutlich alkalisch, kocht auf und prüft, ob die Lösung immer noch alkalisch ist. Falls dies nicht zutrifft, macht man wieder alkalisch, zentrifugiert das $Mg(OH)_2$, welches noch andere Verbindungen, beispielsweise Phosphate enthalten kann, aus, verteilt den Niederschlag in 50 cm^3 Wasser und zentrifugiert nochmals aus. Der Niederschlag, der nun von der grössten Menge NaCl befreit ist, wird in den Destillationskolben übergeführt, mit genügend Silbersulfat versetzt, um das noch anhaftende Chlorid zu fällen und wie angegeben destilliert.

Bei Solen und Mutterlaugen aus Salinen und Salzbergwerken ist ein Zusatz von Magnesiumsalz nicht nötig, da solches bereits zugegen ist. Beim Alkalischmachen fällt der gewünschte Niederschlag aus. Von Solen genügen 100 cm^3, von Mutterlaugen in der Regel 20 cm^3 für eine Bestimmung.

3. Kalk, Erde, Mergel, Gesteine, Kunstdünger

Alle diese Materialien sind in fein gepulvertem Zustand zu verwenden. Erde wird zuvor mit je 2 cm^3 n-Calciumacetat pro g vorsichtig geglüht. 100—200 mg dieser Materialien genügen in der Regel für eine Bestimmung.

Die durch Säure zersetzbaren Fluorverbindungen bieten ein grösseres Interesse als die nicht zersetzbaren der Silikate, da angenommen werden kann, dass sie unmittelbar von den Pflanzen aufgenommen werden können. Sind beide Arten von Fluorverbindungen vorhanden, so beobachtet man eine schleppende Destillation, wenn man das Gesteinsmehl direkt destilliert. Man findet dann in der 5., 6. und 7. Fraktion noch beträchtliche Fluormengen, das Ende der Destillation ist nicht abzusehen, die erhaltenen Werte sind unsicher und zu niedrig. Man bestimmt in diesen Fällen das säurelösliche und das säureunlösliche an Silikate gebundene Fluor besonders.

a) Säurelösliches Fluor. Man behandelt 1 g auf das feinste zerriebenes Gestein in einem geräumigen Reagensglas portionenweise mit gemessenen Mengen n-$HClO_4$, bis auch beim Erwärmen keine CO_2-entwicklung mehr auftritt und lässt die schwach saure Lösung unter gelegentlichem Umschwenken am besten 1—2 Stunden stehen. Nun zentrifugiert man, pipettiert einen aliquoten Teil, der etwa 200 mg Gestein entspricht, in den Destillierapparat, setzt zur Vorsicht einige mg Silbersulfat zu und destilliert.

b) Säureunlösliches Fluor. Man kann den säureunlöslichen Anteil unter Zentrifugieren auswaschen, trocknen und einen aliquoten Teil davon aufschliessen. Man kann auch, falls der säurelösliche Anteil gering ist, in einer neuen Probe das gesamte Fluor bestimmen und den säurelöslichen Anteil vom Gesamtfluor abziehen.

Der Aufschluss geschieht folgendermassen. 50 mg fein zerriebenes Material werden mit der 6fachen Menge einer Mischung gleicher Teile Na- und Kaliumcarbonat in einem Mikrotiegel von 12 mm Durchmesser geschmolzen, wobei die Temperatur nicht höher zu halten ist, als zum Schmelzen notwendig ist. Wenn keine Blasen mehr entweichen, wirft man den Tiegel samt Inhalt in den Destillierkolben, in welchen man zuvor 2 cm^3 Wasser gebracht hatte, und erhitzt einige Zeit, um die Schmelze möglichst zu lösen oder doch aufzulockern. Nach dem Abkühlen setzt man 5 cm^3 Perchlorsäure zu und führt die Destillation in gewohnter Weise durch. Falls die Schmelze nicht gut gelöst war, kann die Destillation etwas schleppend werden. Eine mögliche Fehlerquelle ist hier zu starkes Erhitzen beim Schmelzen.

b) Bestimmung in sulfidhaltigen Gesteinen

Ist Sulfid in einem Gestein vorhanden, wie dies beispielsweise bei einem Steinmeteorit der Fall war, so treten beim gewöhnlichen Analysengang Störungen auf. Auch ist eine gewisse Explosionsgefahr vorhanden. Bei der Titration ist kein Umschlag zu bemerken, weil der Indikator reduziert wird. Man muss das Sulfid daher im Claisenkolben oxydieren, was am besten mit Kaliumpermanganat geschieht. Man setzt soviel zu, dass die rote Farbe auftritt. Durch das Permanganat wird aber auch CHl zu Chlor oxydiert. Man setzt daher etwas Indigosulfosäure zu, um den Überschuss des Permanganat und das schon entstandene Chlor wieder zu reduzieren. Im übrigen verfährt man wie bei der Bestimmung in Silikaten.

Bei sehr geringen Sulfidgehalten, etwa bei Schwefelwässern, genügt in der Regel das zugesetzte Silbersulfat zur Ausfällung des Sulfidions.

4. Zähne und Knochen

Die erste Frage war die, ob beim Veraschen Fluorverluste zu befürchten sind oder nicht. Um dies zu untersuchen, wurde ein Kuhzahn im Diamantmörser möglichst fein zerschlagen. Ein Teil davon wurde zur direkten Destillation verwendet, wobei wegen Schäumen besondere Vorsicht zu walten war. Ein Teil des Zahnpulvers wurde im bedeckten Tiegel verkohlt. Man erhielt dabei 76 % Rückstand. Ein Teil der Kohle wurde in offener Schale nahezu weiss gebrannt. Der Gesamtglührückstand betrug dabei 71,5 %.

Mit jeder Probe wurden 3 Bestimmungen unter Verwendung von 50, 100 und 200 mg, bezogen auf das Ausgangsmaterial, ausgeführt. Man fand in mg% F, bezogen auf den unverbrannten Zahn:

Verwendet	50 mg	100 mg	200 mg	Mittel
Frischer Kuhzahn	0,032	0,027	0,041	0,033
Verkohlter Zahn	0,027	0,027	0,027	0,027
Zahnasche	0,029	0,029	0,026	0,028

Bei dem unverbrannten Zahn sind die Werte je nach der angewendeten Materialmenge schwankend, das Mittel ist höher als nach dem Verbrennen, und zwar offenbar zu hoch. Der verkohlte und der fertig verbrannte Zahn unterscheiden sich sehr wenig voneinander. Dass in der Zahnasche in 2 Fällen etwas mehr Fluor gefunden worden ist, mag Zufall sein. Jedenfalls ist durch das Glühen kein Verlust eingetreten. Das Verbrennen ist somit notwendig, es kommt aber nicht darauf an, ob etwas weiter oder weniger weit verbrannt worden ist, ob man also eine dunklere oder weissere Asche erhalten hat.

Es ergibt sich folgende Arbeitsweise:

Die Zähne werden am besten in einem Diamantmörser zertrümmert. Das grobe Pulver wird gewogen, in einem bedeckten Tiegel bei mässiger Temperatur geglüht und im offenen Tiegel weitgehend verbrannt, bis keine Dämpfe mehr

entweichen, und zur Feststellung des Aschengehaltes nach dem Erkalten wieder gewogen. Die Asche wird fein zerrieben. Ein gewogener Anteil, meist 200 mg, falls genügend Material da ist, wird der Destillation unterworfen. Man findet so den Fluorgehalt in der Asche und kann daraus den ursprünglichen Fluorgehalt des Zahns berechnen.

Da die Aschenbestimmung in jedem einzelnen Zahn beim Vorliegen von sehr viel Material schliesslich etwas zu zeitraubend wurde, berechnete man den mittleren Aschengehalt von ungefähr 50 Zähnen, der zu 70,3 % gefunden wurde, und berechnete den Fluorgehalt des Zahns aus dem der Asche mit Hilfe dieser Zahl. Es zeigte sich dann, dass der Aschengehalt der Wurzel, der Krone und des Schmelzes sehr verschieden sind. Man fand:

Aschengehalt der Krone (Mittel von 14 Bestimmungen)	77,7 %
Aschengehalt des Schmelzes (Mittel von 2 Bestimmungen)	95,0 %
Aschengehalt der Wurzel (Mittel von 11 Bestimmungen)	64,7 %

Bei kariösen Zähnen, denen grosse Teile der Krone fehlen, ist somit der mittlere Faktor zu hoch, bei unbeschädigten zu niedrig. Es ist daher richtiger, den Fluorgehalt bei den Zähnen auf die Zahnasche zu beziehen.

5. Pflanzliche und tierische Materialien

Nach *Gautier* und *Clausmann* [1]) ist es angebracht, beim Veraschen organischer Stoffe Calciumhydroxyd zuzusetzen, um die bei Rotglut flüchtigen Alkalifluoride in das nicht flüchtige Calciumfluorid überzuführen.

Diese Vorsichtsmassregel ist auch deshalb günstig, weil calciumreiche organische Stoffe viel leichter und bei niedrigerer Temperatur verbrennen als calciumarme. Da es mir aber nicht gelang, fluorfreies Calciumhydroxyd aufzutreiben, arbeite ich mit selbst hergestelltem, fluorfreiem Calciumacetat.

Saftige Früchte, Beeren, Wurzelgewächse werden zerdrückt oder verrieben. Dann werden 60—70 g in einer Platinschale mit 3—4 cm^3 n-Calciumacetat versetzt und getrocknet. Nicht zerfallende Früchte wie Äpfel, Birnen, Quitten und dergleichen können auch zerschnitten, bei 37° vorgetrocknet, dann bei 110° fertig getrocknet und vermahlen werden. Auch Gemüse jeder Art wird bei 37° vorgetrocknet, bei 110° fertig getrocknet und vermahlen. Meist werden 3—5 g Trockensubstanz mit ebensoviel cm^3 n-Ca-acetat versetzt, mit Wasser, bei schwer benetzbaren Stoffen unter Zusatz von Alkohol verdünnt, nochmals getrocknet und verbrannt.

Das Veraschen geschieht in der Regel über dem Pilzbrenner, allenfalls auch im Muffelofen bei möglichst niedriger Temperatur. In vielen Fällen lässt sich eine lockere, weisse oder graue Asche gewinnen. Bei Gegenwart von viel Kaliumsalzen ist es oft angezeigt, die Kohle mit Wasser auszuziehen. Man filtriert dann durch einen kleinen Wattebausch, nicht etwa durch ein aschenfreies Filter, da dieses mit Flußsäure behandelt sein könnte, verbrennt die Kohle fertig, setzt das Filtrat zum Rückstand, dampft ein und glüht kurz.

Die Asche wird in gewohnter Weise in den Claisenkolben gebracht und destilliert.

Getreide, Mehle, Leguminosen werden in gemahlenem Zustand direkt mit Calciumacetat, 5 cm^3 auf 20 g, und Wasser zum Brei verrieben, getrocknet und verascht.

Bei tierischen Organen ist es ratsam, zunächst eine Vorbehandlung vorzunehmen, indem man 5 g Trockensubstanz mit 0,15 cm^3 50%iger NaOH (aus Natrium) in 60%igem Alkohol etwa 1/2 Stunde auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt, damit das Material gut durchdrungen wird, und dann unter Zusatz von 5 cm^3 Calciumacetat eindampft und verbrennt.

c) Ausführung der Destillation und Titration

Reagentien: Perchlorsäure, am besten Acid Perchloric Baker, Vacuum distilled, 70—72 %, ein amerikanisches Präparat. Die Säure ist ca. 11,5-n. Steht nur eine verdünntere Säure zur Verfügung, so muss sie zuerst bis zum Siedepunkt 130° konzentriert werden.

Alizarinlösung: 0,125 g alizarinsulfosaures Natrium im l, wird am besten aus einer Stammlösung von 0,5 g im l durch Verdünnen auf das 4fache hergestellt.

HCl-Th-lösung: durch Verdünnen von 16 cm^3 0,01n-Thoriumnitratlösung und 37,5 cm^3 n-HCl zum l.

0,01n-Thoriumnitratlösung aus *Merk*'schem $Th(NO_3)_4$ + ca. $4H_2O$: Man bestimmt den Gehalt des Salzes durch Glühen (Überführen in ThO_2). Wenn der Gehalt beispielsweise 99,4 % beträgt, sind 1,3883 g zum l zu lösen.

n-Calciumacetat: Man stellt sich zuerst F-freies Calciumcarbonat her. 100 cm^3 gesättigte Lösung von reinstem Caliumchlorid werden auf 600 cm^3 verdünnt. Man nimmt 2 Vorfällungen mit je 1,5 cm^3 $NaHCO_3$ bei ca. 80° vor, trennt die erste Fällung sofort durch Zentrifugieren, die zweite nach 2 Tagen durch Filtrieren ab und fällt nun die Hauptmenge des Calciums mit etwas Ammoniak und 40 g $NaHCO_3$ aus. In 1 g des erhaltenen $CaCO_3$ liess sich keine Spur F nachweisen, während die beiden ersten Fraktionen einige γ enthielten.

Aus dem Calciumcarbonat wird n-Calciumacetat hergestellt, indem man 10 g in einem Kölbchen mit 12 cm^3 Eisessig und einigen Tropfen Amylalkohol versetzt und nun vorsichtig mit Wasser verdünnt, um die Reaktion einzuleiten. Nach dem Auflösen wird noch kurz aufgekocht und mit Wasser auf 200 cm^3 verdünnt.

Apparatur. Ein unten spitz ausgezogener Claisenkolben von 50 cm^3 Inhalt (Abb. 2) ist mit einem Dampfentwicklungskolben verbunden, dessen Einleitungsrohr bis an den Boden des Kolbens reicht. Auch ein Thermometer mit Skala bis 150° taucht in den Kolben. Der Claisenkolben ruht auf einer durchlochten Asbestplatte, deren Ausschnitt 4 cm Durchmesser hat. Darunter ist zur bessern

Verteilung der Wärme ein ausgebuchtetes Drahtnetz angebracht (siehe Abb. 3). Es ist in der Mitte mit einem dünnen Asbestbelag versehen und soll den Boden des Kolbens nicht berühren.

Um das Stossen im Dampfentwicklungskolben zu vermeiden, wird dem Wasser eine Messerspitze Calciumcarbonat zugesetzt. Um jeden Überdruck und jede Verstopfung zu verhüten, soll das Einleitungsrohr unten nicht verjüngt sein.

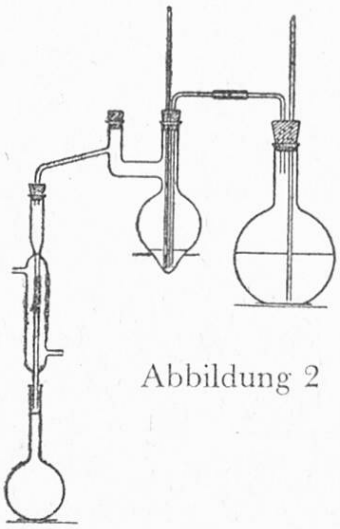

Abbildung 2

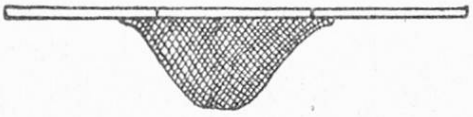

Abbildung 3

Blindversuch. Er ist ein für allemal auszuführen, um festzustellen, wie hoch der eventuelle Fluorgehalt der verwendeten Perchlorsäure ist und wieviel Fluor ausserdem bei der Titration vorgetäuscht wird.

5 cm^3 Perchlorsäure werden mit 3 cm^3 Wasser im Claisenkolben bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Der Dampfentwickler ist inzwischen auch angeheizt worden. Man leitet Dampf ein und regelt die beiden Flammen so, dass die Temperatur von 125—130° eingehalten wird. Es kann ziemlich rasch destilliert werden. Man fängt 4 Fraktionen von je 10 cm^3 in graduierten Reagensgläsern auf, setzt zu jeder 0,2 cm^3 alizarinsulfosaueres Natrium und 0,5 cm^3 HCl-Th-lösung und titriert mit 0,01n-$Th(NO_3)_4$-lösung gegen eine Testlösung, die in 10 cm^3 Wasser 0,2 cm^3 alizarinsulfosaures Natrium und 0,5 cm^3 HCl-Th-lösung enthält.

Die Färbung wird von oben nach unten, also durch die ganze Flüssigkeitssäule hindurch gegen einen weissen Untergrund beobachtet. Bei Sonnenlicht wird hinter herabgelassenen Storen titriert, bei künstlicher Beleuchtung gegen eine grell beleuchtete weisse Fläche.

Man fand mit der Perchlorsäure von *Baker* folgende Werte:

	1. Fraktion	2. Fraktion	3. Fraktion	4. Fraktion
cm^3 0,01n-$Th(NO_3)_4$	0,010	0,005	0,005	0,005
γ F nach Tabelle 2	0,50	0,24	0,24	0,24

Die 2., 3. und 4. Fraktion verbrauchen 0,005 cm^3 Th-lösung bis zum Umschlag nach der Farbe des Testes. Es ist das ein Blindwert, welcher nach Umrechnung in γ F stets von jeder Fraktion abgezogen werden muss. Er macht nach Tabelle 2 0,24 γ aus. Wir haben somit von jeder Fraktion auch des Hauptversuchs 0,24 γ F zu subtrahieren.

Die 1. Fraktion enthält 0,50—0,24 = 0,26 γ Fluor. Es ist dies der Fluorgehalt von 5 cm^3 unserer Perchlorsäure. Wir haben somit jedesmal, wenn wir frische Perchlorsäure verwenden, ausser dem Blindversuch vom Gesamtresultat 0,26 γ zu subtrahieren. Wir können aber auch bei Verwendung frischer Perchlorsäure 20 cm^3 bei 125^0 abdestillieren; dann erübrigt sich diese Korrektur. Bei allerkleinsten, nur einige Gamma betragenden Fluorgehalten empfiehlt sich dieses Vorgehen.

Hauptversuch. Man bringt die zu untersuchende Substanz in den Destillierkolben. Handelt es sich um ein Pulver, wie etwa Zahnasche, so schüttet man die abgewogene Menge mit Hilfe eines engen Röhrchens hinein. Handelt es sich um den Trockenrückstand eines Wassers, so setzt man etwa 1 cm^3 Wasser zu, reibt den Rückstand mit Hilfe eines Gummiwischers los, giesst ihn in den Kolben und spült mehrmals mit möglichst wenig Wasser nach, welchem man einige Tropfen Perchlorsäure zusetzt. Aschen kratzt man mit einem Spatel los und schüttet sie in den Kolben. Den dem Boden der Schale anhaftenden Anteil löst man mit Wasser und etwas $HClO_4$ nach.

70—72%ige Perchlorsäure war zeitweilig in der Schweiz nicht aufzutreiben. Das bewog mich, mit meinem beschränkten Vorrat möglichst sparsam umzugehen und mehrere Bestimmungen hintereinander mit derselben Säure auszuführen. Es lässt sich das sehr gut machen. 5 cm^3 Perchlorsäure reichen für 6—8 Zahnaschen von je 200 mg oder für mindestens gleichviele Trinkwasseranalysen. Wendet man sie aber zu oft an, so wird die Destillation schleppend. Bei Pflanzenaschen kann oft nur eine Bestimmung mit 5 cm^3 Perchlorsäure ausgeführt werden. Es dürfen auch nicht allzu grosse Materialmengen verwendet werden. Von der angewendeten Säuremenge darf höchstens die Hälfte durch die Carbonate der Asche neutralisiert werden. Mehr als 1,5 g Pflanzenasche sollte in der Regel nicht genommen werden. Es ist verständlich, dass da auch nicht mit grossen Titrationswerten gerechnet werden darf.

Bei der Destillation chlorhaltiger Materialien ist vor der Destillation genügend Silbersulfat zuzusetzen, um alles Chlor als Silberchlorid zurückzuhalten, und zwar ist für 1 Teil Chlor 4,4 Teile Ag_2SO_4 notwendig. Das entstehende Silberchlorid wird durch die siedende Perchlorsäure nicht zersetzt. Den vermutlichen Chlorgehalt eines Nahrungsmittels kann man meist in den Tabellen von *Berg* [10]) finden. Sehr geringe Salzsäuremengen, die pro Fraktion nicht mehr als 0,1—0,2 cm^3 0,1n-NaOH verbrauchen, sind nicht schädlich, bei grössern Mengen hingegen verliert die Titration an Schärfe. Ebensowenig schaden, wie erwähnt, sehr kleine Mengen Perchlorsäure.

Es wurden bei steigender Destillationstemperatur folgende Mengen Perchlorsäure in 10 cm^3 Destillat gefunden:

Temperatur	cm^3 0,1n
125 ⁰	0,015
135 ⁰	0,030
140 ⁰	0,060
145 ⁰	0,120

Ich wählte die Destillationstemperatur von 125—130⁰; keinesfalls sollte höher als 135⁰ gegangen werden. Eine Perchlorsäure vom ungefähren Siedepunkt 130⁰ erhält man durch Mischen von 5 cm^3 72%iger Perchlorsäure mit 3 cm^3 Wasser. Man destilliert nun bei 125—130⁰ eine 10-cm^3-Fraktion nach der andern ab. Es ist bequem, die Schnelligkeit der Destillation so zu reglieren, dass die Zeit ausreicht, jedesmal die eine Fraktion zu titrieren, während die nächste übergeht. Falls die Perchlorsäure durch Nachspülen mit Wasser verdünnt worden ist, beginnt das Sieden auch bei völliger Abdrosselung der Dampfzufuhr bei niedrigerer Temperatur als der erwünschten, oft schon bei 110—115⁰. Oft erst am Schluss der 1. Fraktion kommt man dann auf 125⁰. Das hat zur Folge, dass oft nicht die erste, sondern die zweite Fraktion den Hauptanteil des Fluors enthält.

Man fährt mit Destillieren fort, bis die letzte Fraktion dem Blindwert mit 0,005 cm^3 Th-lösung entspricht.

Bei der Titration ist folgendes zu beachten. Nachdem man zu der entsprechenden Fraktion 0,2 cm^3 Alizarinlösung zugesetzt hat, titriert man sie vorsichtig mit 0,1n-NaOH bis zum Umschlag der gelben Lösung nach Rot, um allfällig übergegangene Säuren zu neutralisieren. Es kann sich um Spuren von Perchlorsäure handeln, falls sich etwa bei der Destillation Nebel gebildet haben sollten. Die verbrauchte NaOH soll nicht mehr als einige Zehntel cm^3 betragen, sonst wird die Titration unscharf. Man setzt nun 0,5 cm^3 HCl-Th-lösung zu, wobei die Farbe wieder nach Gelb umschlägt und titriert mit Thoriumnitrat auf den rötlichen Ton des Testes und berechnet den Fluorgehalt an Hand von Tabelle 2. Man sucht für jede Fraktion den der Thoriummenge entsprechenden Fluorgehalt auf, addiert die Werte und subtrahiert davon für jede Fraktion den Betrag des Blindversuchs, in unserm Fall 0,24 γ, und zum Schluss den Fluorgehalt der Perchlorsäure, in unserm Fall 0,26 γ. Falls mehrere Bestimmungen mit der gleichen Säure vorgenommen werden, wird die letztere Korrektur nur bei Verwendung frischer Säure vorgenommen.

Die Beispiele auf S.141 mit niedrigem, hohem und sehr hohem Gehalt mögen den Verlauf der Destillation illustrieren. Bei 1. und 2. ist die Säure bereits benützt worden, so dass die letzte Korrektur wegfällt, bei 3. fällt sie wegen ihrer Kleinheit gegenüber der grossen Fluormenge nicht in Betracht.

Tabelle 2

Berechnung des Fluorgehaltes aus dem Verbrauch an 0,01n-$Th(NO_3)_4$

cm³ Th	γ F	cm³ Th	γ F	cm³ Th	γ F	cm³ Th	γ F	cm³ Th	γ F
0,002	0,08	0,082	5,45	0,162	12,42	0,242	20,00	0,58	53,5
4	0,18	4	5,60	4	12,60	5	20,5	9	54,6
6	0,30	6	5,75	6	12,75	0,250	21,0	0,60	55,7
8	0,40	8	5,90	8	12,90	5	21,5	1	56,8
0,010	0,50	0,090	6,05	0,170	13,08	0,260	22,0	2	57,9
2	0,63	2	6,30	2	13,25	5	22,5	3	59,1
4	0,76	4	6,45	4	13,43	0,270	23,0	4	60,2
6	0,89	6	6,60	6	13,60	5	23,5	5	61,3
8	1,02	8	6,75	8	13,80	0,280	24,0	6	62,4
0,020	1,15	0,100	6,90	0,180	14,00	5	24,5	7	63,6
2	1,28	2	7,10	2	14,20	0,290	25,0	8	64,8
4	1,40	4	7,30	4	14,40	5	25,4	9	65,9
6	1,57	6	7,50	6	14,58	0,300	25,8	0,70	67,0
8	1,70	8	7,68	8	14,84	10	26,6	1	68,1
0,030	1,83	0,110	7,85	0,190	15,00	20	27,5	2	69,2
2	1,97	2	8,05	2	15,20	30	28,5	3	70,3
4	2,10	4	8,23	4	15,40	40	29,5	4	71,4
6	2,23	6	8,40	6	15,60	50	30,5	5	72,5
8	2,35	8	8,60	8	15,80	60	31,3	6	73,7
0,040	2,50	0,120	8,80	0,200	16,00	70	32,2	7	74,9
2	2,65	2	9,00	2	16,20	80	33,2	8	76,1
4	2,77	4	9,20	4	16,40	90	34,2	9	77,2
6	2,90	6	9,38	6	16,60	0,400	35,1	0,80	78,3
8	3,03	8	9,55	8	16,80	10	36,0	1	79,5
0,050	3,17	0,130	9,72	0,210	17,00	20	37,0	2	80,6
2	3,30	2	9,90	2	17,20	30	38,3	3	81,8
4	3,45	4	10,05	4	17,40	40	39,0	4	82,9
6	3,57	6	10,20	6	17,60	50	40,0	5	84,0
8	3,70	8	10,40	8	17,80	60	41,0	6	85,2
0,060	3,85	0,140	10,60	0,220	18,00	70	42,0	7	86,4
2	4,00	2	10,78	2	18,20	80	43,0	8	87,6
4	4,15	4	10,95	4	18,40	90	44,0	9	88,8
6	4,30	6	11,10	6	18,60	0,500	45,0	0,90	90,0
8	4,42	8	11,28	8	18,80	10	46,0	2	92,2
0,070	4,55	0,150	11,45	0,230	19,00	20	47,0	4	94,4
2	4,70	2	11,62	2	19,18	30	48,0	6	96,6
4	4,85	4	11,80	4	19,34	40	49,1	8	98,8
6	5,00	6	11,95	6	19,50	50	50,2	1,00	101,0
8	5,15	8	12,10	8	19,65	60	51,3		
0,080	5,30	0,160	12,25	0,240	19,80	70	52,4		

1. Beispiel. 100 cm³ Trinkwasser.

Fraktion	1.	2.	3.
cm³ 0,01n-Th	0,030	0,017	0,005
γ F	1,83	0,95	

Summe 2,78 — (2 . 0,24) = 2,30 γ = *0,023 mg F im l.*

Ein Versuch mit 200 cm³ ergab in guter Übereinstimmung *0,025 mg F im l.*

2. Beispiel. 88,8 mg der Asche eines fluorreichen Zahns.

Fraktionen	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
cm³ 0,01n-Th	0,53	0,17	0,068	0,042	0,016	0,012	0,005
γ F	48,0	13,08	4,42	2,65	0,89	0,63	

Summe 70,02 — (7 . 0,24) = 68,34 γ oder *79,3 mg% F* der Zahnasche.

3. Beispiel. Die Methode ist nicht gerade für die höchsten Gehalte geschaffen. Dass sie aber auch da brauchbare Resultate gibt, möge die Untersuchung eines Flußspats aus Sachsen zeigen.

Bei so hohen Gehalten ist der Fluorgehalt der einzelnen Fraktionen oft zu hoch, um direkt titriert werden zu können, da unsere Tabelle nur bis zu 1 cm³ 0,01n-Thoriumnitrat = 101 γ Fluor geht. Hat man also bereits 1 cm³ zugesetzt und der Umschlag nach Rosa ist noch nicht erfolgt, so verdünnt man die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen und titriert einen aliquoten Teil davon, auf 10 cm³ verdünnt, zu Ende unter Berücksichtigung der bereits zugesetzten Alizarin- und HCl-Th-lösung. Wenn man von vorneherein einen sehr hohen Gehalt erwartet, so destilliert man zunächst eine Fraktion von 100 cm³ ab, von der man einen aliquoten Teil titriert, und fängt dann weitere Fraktionen zu 10 cm³ auf, wie es hier geschehen ist.

22,58 mg auf das feinste verriebener Flußspat wurden destilliert. Man titriert von der ersten, 100 cm³ umfassenden Fraktion 0,9 cm³ und findet unter mehrfacher Wiederholung der Titration 0,94 cm³ $Th(NO_3)_4$, entsprechend 94,4 γ F oder 1049 γ in der ganzen Fraktion. Weitere Fraktionen ergaben:

Fraktionen	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
cm³ 0,01n-Th	0,215	0,055	0,095	0,066	0,070	0,060	0,056
γ F	17,5	3,51	6,52	3,57	4,55	3,85	3,57

Fraktionen	9.	10.	11.	12.	13.
cm³ 0,01n-Th	0,048	0,038	0,035	0,035	0,040
γ F	3,03	2,35	2,16	2,16	2,50

Summe der 2.—13. Fraktion = 55,27 — (13 . 0,24) = 53,4 γ

Summe aller Fraktionen 1102 γ = *48,80 %. Ber. 48,67 %. Ausbeute 99,7 %.*

Die Destillation war hier eine sehr schleppende. Ganz beendigt war sie auch nach der 13. Fraktion noch nicht. Dass die Übereinstimmung eine beinahe theoretische war, ist teilweise Zufall.

Ein anderer Flußspat, aus der Dürrschremmlihöhle im Säntisgebiet stammend, der mir von Dr. *H. Eggenberger* überreicht worden war, wurde mit Kalium- und Natriumcarbonat aufgeschlossen. Diesmal war das Fluor bereits mit 5 Fraktionen, wovon 2 zu 50 und 3 zu 10 cm³, überdestilliert. Man erhielt diesmal *50,40 % F*, entsprechend *103,7 % Ausbeute.*

Dass die beiden Flußspate rein sind, zeigt bereits ihre tadellose Beschaffenheit. In demjenigen von Sachsen wurde auch der Calciumgehalt bestimmt. Man rauchte das fein gepulverte Material mit 72%iger Perchlorsäure im Platintiegel vorsichtig ab, löste die feuchte Kristallmasse in Wasser, fällte das Calcium als Oxalat und titrierte es mit Permanganat. Man fand *51,15 % Ca. Ber. 51,33 %.*

Die Empfindlichkeit der Titration des Fluors ist je nach der Konzentration verschieden. Bei den allerkleinsten Mengen erfolgt der Umschlag etwa auf 0,002 cm³ genau, um bei den grössten Mengen, also gegen 1 cm³ Thoriumverbrauch nur noch auf etwa 0,01 cm³ genau zu sein. Es ist deshalb nicht von besonderm Vorteil, sehr grosse Materialmengen zu verarbeiten, um hohe Titrationswerte zu erhalten. Die kleine Menge von 2—3 γ Fluor in Beispiel 1 ist allerdings ein Notbehelf. Mit 10—20 γ lassen sich jedoch die Bestimmungen gut ausführen.

Dass kleine Verluste an Fluor leicht vorkommen können, ist begreiflich. Vermutlich erfolgen sie am ersten bei der Verbrennung der organischen Materialien. Man erhielt beispielsweise bei Zusätzen von Fluor in Mengen von meist 10—50 γ folgende Ausbeuten:

Tabelle 3

Zusätze von Fluor, erhaltene Ausbeuten in %

Kartoffeln	108	71		
Kabis, Weisskraut	96	97		
Federnkohl	95			
Weizen	85			
Roggen	93			
Milch	102	84	97	98
Ochsenblut	80	80		
Schweineblut	97	81		

Hieraus ergibt sich die ungefähre Genauigkeit der Methode zu 10—20 %.

4. *Fluorbestimmungen von Gautier und Clausmann*

Bevor wir zu der Mitteilung der Analysenzahlen übergehen, soll noch Stellung genommen werden zu den bereits erwähnten Untersuchungen von *Gautier* und *Clausmann*. Es liegen von ihnen zahlreiche Fluorbestimmungen in Wässern und in pflanzlichen und tierischen Produkten vor. Meine Zahlen stimmen mit denjenigen dieser Autoren vielfach durchaus nicht überein.

Vergegenwärtigen wir uns kurz das Prinzip der Methodik von *Gautier* und *Clausmann*. Die Vorbereitung bei Trinkwasser und Mineralwasser besteht in einer Adsorption des Fluors an Bariumsulfat. Nachdem der Niederschlag erzeugt ist, wird das Wasser eingedampft und der Rückstand durch Ausziehen mit verdünntem Alkohol von seinen löslichen Salzen befreit. Man erhitzt den Niederschlag in einem geschlossenen Tiegel mit konz. Schwefelsäure und fängt die entweichende Fluorwasserstoff- und Kieselfluorwasserstoffsäure in einem unter dem Deckel angebrachten Sieb mit KOH auf. Nach Abtrennung der Kieselsäure erfolgt eine zweite Destillation mit H_2SO_4, diesmal gegen Kristallglas (Bleiglas). Das beim Anätzen löslich gewordene Blei wird herausgelöst und das Blei darin kolorimetrisch als PbS bestimmt. An Hand einer Skala wird aus dem gefundenen PbS auf den Gehalt an Fluor geschlossen.

Es war mir möglich, in 3 Fällen die Resultate von *Gautier* und *Clausmann* mit denselben Materialien mit meiner Methode zu vergleichen.

Für das Mineralwasser von Vichy geben diese Autoren 6,32 mg im l an. Ich fand in genügender Übereinstimmung 5,40 mg. Weniger gut stimmten die Analysen des Wassers der Arve bei Genf und des Genferseewassers. *Gautier* und *Clausmann* fanden 0,047 und 0,010 mg im l, ich fand 0,113 und 0,091 mg. Hier hat also meine Arbeitsweise höhere Werte ergeben.

Ganz schlimm steht es mit der Übereinstimmung bei den pflanzlichen und tierischen Materialien. *Gautier* und *Clausmann* finden überall ausserordentlich viel höhere Werte als ich. Da Kaliumfluorid im Gegensatz zu Calciumfluorid bei Rotglut flüchtig ist, setzen die genannten Autoren den organischen Materialien vor der Verbrennung Calciumhydroxyd zu. Leider geben sie nirgends an, ob sie das verwendete Calciumhydroxyd auf Fluor geprüft haben. Da keine entsprechende Korrektur angegeben ist, muss man wohl annehmen, diese Prüfung sei nicht erfolgt.

Ich habe in einem Calciumhydroxyd pro analysi *Merk* 19,2, in einem Calciumhydroxyd unbekannter Herkunft 70,3 γ pro g oder 7,03 mg% F gefunden, also Mengen, welche die Analysen erheblich fälschen müssen.

Es ist schade, dass die ausserordentlich peinlich durchgeführten und zeitraubenden Untersuchungen der beiden französischen Forscher für uns als Vergleichsmaterial nicht verwertbar sind.

5. *Fluor in der Luft und in den Niederschlägen*

Wie angedeutet, findet sich Fluor in der Atmosphäre, da es durch die Vulkane exhaliert wird. Darüber sind von *Gautier* (l. c.) genaue Untersuchungen ausgeführt worden. Aber auch weit von allen vulkanischen Gebieten, bei uns in der Schweiz, lässt sich Fluor in der Atmosphäre nachweisen. Es findet sich nämlich im Regenwasser; der Regen wäscht das Fluor aus der Atmosphäre, worin es sich wohl als HF befindet, aus. Ich habe darüber keine weitschichtigen Untersuchungen vorgenommen; es genügte, dies an Hand einiger Beispiele nachzuweisen.

Am Abend des 5. November 1947 setzte ein schwacher Regen ein, der nach einigen Stunden aufhörte. Es fielen in Bern 1,22 mm Niederschlag. Man sammelte Regen in Bern, Nähe Bahnhof und in Muri, in einem Villenquartier. Es wurden gefunden: in Bern 0,026 mg F im l, in Muri 0,016 mg im l.

Man berechnete auch die Fluormenge, welche während dieses Regens auf den m^2 Erdoberfläche fiel. Es machte für Bern 112 und für Muri 51, im Mittel etwa 83 γ pro m^2 aus. Das würde einem gleichmässigen Regen auf die ganze Oberfläche der Schweiz, zu 41000 km^2 berechnet, etwa 340 kg Fluor oder 360 kg HF ausmachen.

In Schnee, der in der Nacht vom 17./18. Dezember 1947 fiel, fand man in Muri 0,11 mg F im kg, also noch etwas mehr als in jenem Regen. Es ist klar, dass der Schnee mit seiner grossen Oberfläche noch mehr Verunreinigungen aus der Luft auswäscht als der Regen.

Wo kommt das Fluor der Luft her ? Da an vulkanisches Fluor hier in der Schweiz nicht zu denken war, vermutete man, das Fluor sei hier vorzugsweise bei dem Verbrennen von Steinkohlen in die Atmosphäre gelangt, und zwar als Fluorwasserstoff- oder Kieselfluorwasserstoffsäure, da die Steinkohlen ja einen Säureüberschuss ihrer Asche aufweisen. Diese Annahme wurde gestützt, als man in einem russigen Ansatz an einem Kamin des Eidg. Gesundheitsamtes 4,9 mg% wasserlösliches Fluor nachweisen konnte. In einem Koks stellte man 1,9 mg% F fest, obgleich vermutlich die Hauptmenge des in den Steinkohlen enthaltenen Fluors bei der Gasherstellung ausgetrieben wird.

Wie sich im nächsten Abschnitt zeigen wird, entspricht die im Regenwasser aufgefundene Fluormenge nahezu dem Betrag, welcher in einem sehr fluorarmen Trinkwasser angetroffen wird. Man kann daraus den Schluss ziehen, dass das Fluor des Trinkwassers nicht nur durch Herauslösen von Fluoriden aus dem Gestein aufgenommen worden ist, sondern dass es sich dabei immer zugleich um atmosphärisches Fluor handelt, welches als Regenwasser in die Erde eingedrungen ist und dann als Quell- oder Grundwasser der Benutzung zugeführt wird.

Wir wenden uns nun dem Trinkwasser zu. Die folgende Tabelle bringt die Fluorgehalte von ca. 180 schweizerischen Trinkwasserproben.

6. *Fluorbestimmungen in Trinkwasser*

Die Bestimmungen umfassen etwa 200 Proben, und zwar Wasser der Kantonshauptorte, dann solche von Ortschaften, von denen Zähne untersucht worden sind, und ferner bereits früher untersuchte Wässer von Bern, von Blumenstein und von den Kantonen Aargau und Zürich. Die Reihenfolge ist eine geographische. Man behandelt zunächst die Wässer von Genf, Freiburg, Bern, Solothurn, Basel, Aargau, Zürich, Schaffhausen, Thurgau, St.Gallen, Appenzell (anschliessend ein Wasser aus Liechtenstein). Dann kommen südlicher Luzern und Glarus, noch südlicher Wallis und Graubünden und schliesslich Tessin.

Geologisch ziehen sich also die Untersuchungen durch das westschweizerische Molasseland nach dem aargauischen Jura und weiter wieder hauptsächlich durch Molasse bis nach St.Gallen und Appenzell.

Luzern hat ein Wasser aus Kreide, der Kanton Glarus aus verschiedenen Formationen, Wallis und Graubünden vielfach aus Kristallin und Bündnerschiefer.

Die Abbildung 4 gibt einen Überblick über die Probeentnahme.

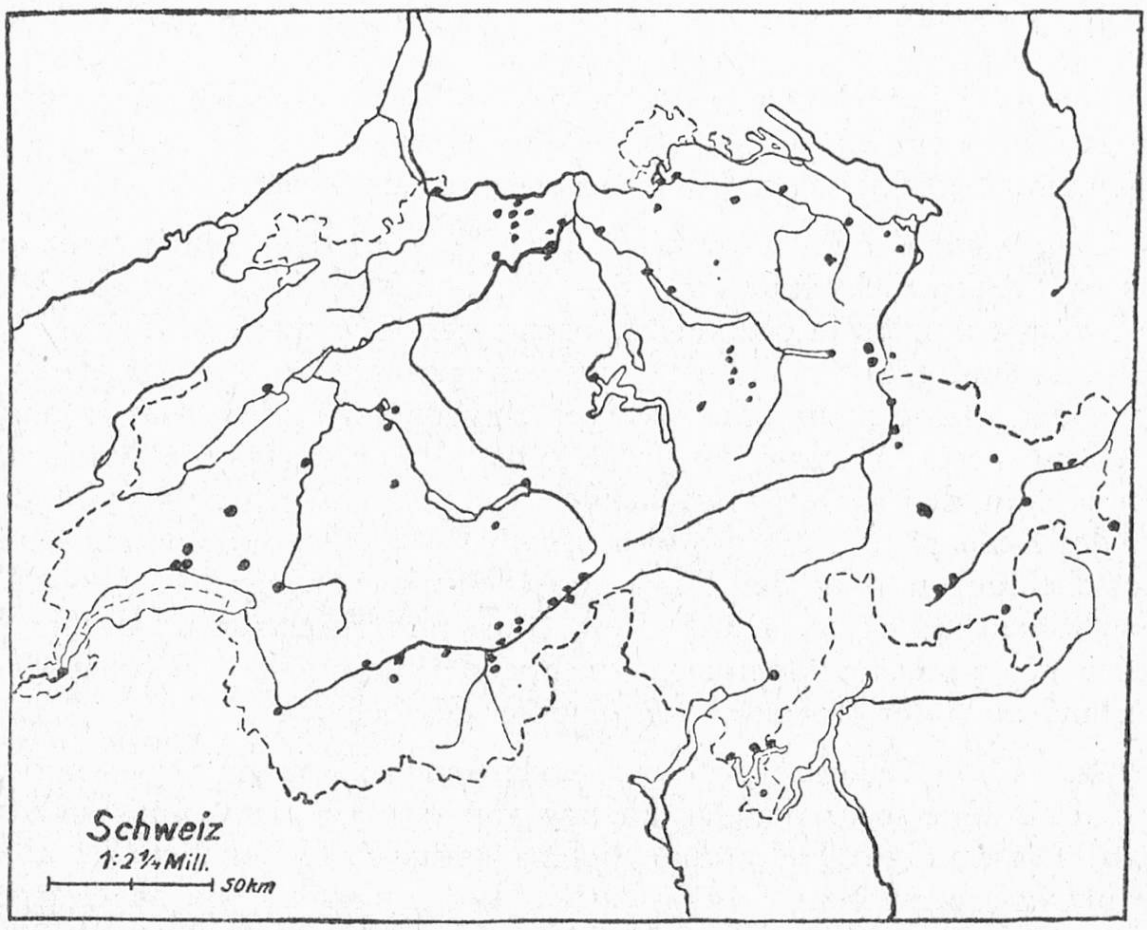

Abbildung 4. Probeentnahme der Trinkwasser.

Herr Prof. Dr. *Ad. Hartmann* teilt uns folgendes mit über

«Beziehungen zwischen geologischer Formation und Fluorgehalt der Quellwässer.

Die Quellenwässer der Schweiz kann man nach ihrer Entstehung, Zusammensetzung und ihrem Halogengehalt in folgende vier Gruppen einteilen:

1. Wasser aus Urgesteinen, Granit und Gneis. Es enthält stets nur sehr wenig gelöste Bestandteile, 0,04—0,15 g im Liter und nur allerkleinste Spuren von Halogenen.

2. Quellwässer aus den Formationen Alluvium, Diluvium, Tertiär, Kreide und Jura. Alluvium und Diluvium sind aus dem Hydrometeorwasser des Festlandes, eventuell gar aus der Luft als Löss abgelagerte Bildungen, Tertiär Kreide und Jura sind aus dem Meer abgelagert, Tertiär teilweise aus dem Süsswassermeer. Die aus diesen vier Formationen austretenden Quellen enthalten nur wenig Sulfate und nur wenig Halogensalze. Ihr Trockenrückstand beträgt 0,25—0,45 g im Liter; ihr Chlorgehalt nur 3—5 mg.

Bis zu den Untersuchungen von *Th. von Fellenberg* war Jod und Fluor in diesen Wässern nicht nachgewiesen, weil die Mengen dieser beiden Halogene ausserordentlich gering sind. Wenn Jod und Fluor in den Wässern dieser Formation so spärlich vorkommen, so ist das auf die starke Verdünnung dieser beiden Halogene im Süsswasser oder Meerwasser und in den Sedimenten der oben genannten geologischen Formationen zurückzuführen.

3. Wasser aus der Triasformation. Diese Wässer zeigen einen ganz andern Charakter, Trockenrückstände von 0,6—350 g im Liter; sie enthalten verschieden grosse Mengen von Sulfaten und Halogensalzen. Die marinen Triassedimente der Schweiz sind grösstenteils nicht aus dem normal zusammengesetzten, sondern aus dem schon mehr oder weniger eingedampften Meerwasser abgesetzt worden. Daher ist der Gehalt an Sulfaten und Halogensalzen in den Triassedimenten und in den daraus entstehenden Quellen vielfach höher. Im Zeitabschnitt des Keupers und des mittlern Muschelkalkes kam es zur massenhaften Gipsausscheidung und in der ältern Muschelkalkzeit sogar zur Ausscheidung von mächtigen Salzlagern. Durch diese Gips- und Salzlager wurde die Triasformation von Jura und Alpen auch zur Spenderin der gehaltreichsten Mineralquellen und auch der fluorreichsten Quellen der Schweiz.

4. Die bünderischen Säuerlinge verdanken vulkanischen Gasen aus der Tiefe und einzelne sogar der Auslaugung von frühern Fumarolenabsätzen ihre Eigenart. Diese vierte Quellgruppe liefert wertvolle Heilquellen, ist aber für die Trinkwasserversorgung unseres Volkes bedeutungslos. Die Säuerlinge enthalten 2—17 g Trockenrückstand im Liter, darunter auch bedeutende Mengen von Halogenen.»

Tabelle 4

Fluorgehalte in schweizerischen Trinkwässern in mg Fluor pro Liter

Genf	Seewasser	0,09
	Réseau de Vessy, Arvenwasser	0,11
Lausanne	Mittel	0,05
	Montagne du Château	0,02
	Mont de Pully	0,03
	Le grand Pré	0,04
	Pays d'Enhaut	0,03
	Pont de Pierre	0,06
	Pierre Ozaire	0,03
	Les Cases	0,06
	La Chapelle	0,07
	Perrevuit	0,05
	Le grand Jorat	0,06
Neuenburg		0,07
Freiburg	Quellwasser Hofmatt	0,08
	Sensewasser	0,07
Bern	Quellwasser aus dem Emmental, polygene und miozäne Nagelfluh	0,05
	Quellgebiet Schwarzenburg, Meeresmolas.	0,08
	Quellgebiet Gasel	0,12
	Quellgebiet Scherlital	0,11
	Stadtbrunnen	0,08
Muri bei Bern	Quellwasser und Grundwasser	0,04
Ostermundingen	Grundwasser	0,08
Belp	Moränengebiet Obertoffen	0,08
Schwarzenburg	Meeresmolasse	0,06
Blumenstein	Fallbach, Jura, Diluvium, Alluvium	0,11
	Friedgraben, Diluvium, Alluvium, Torf	0,14
	Eschlimatt, Alluvium	0,11
	Allmendeggen, Alluvium	0,08
	Messerli beim Bad, Alluvium	0,10
	Bodenzingen, Alluvium	0,09
	Schlatt bei Bodenzingen, Sod, Diluvium	0,09
	Küferli, Alluvium	0,13
	Blattenheid, Hauptwasserversorgung, Jura	0,07
Brienz	Jura, untere und mittl. Valanginschichten, darüber Hauterivekieselkalke	0,07
Gündlischwand	Lütschinental, Lias ?	0,05
Solothurn	Quelle Aarmatt	0,11

Tabelle 4 Fortsetzung

Solothurn	Quelle Wiedlisbach	0,09
	Quelle Bellach	0,09
	Quelle Brüggmoos	0,09
Basel	Quellwasser, Res. Bruderholz	0,09
	Grundwasser, Pumpwerk	0,17
Aarau		0,07
Baden		0,07
Brugg		0,07
Hunzenschwil	Lotten, untere Süsswassermolasse	0,22
	Eumühle, untere Süsswassermolasse	0,24
	Günthespiel	0,33
Auenstein	Wasserversorgungsanlage Biberstein, Jura	0,15
	bei der Kirche, diluv. Ablagerungen, alpin	0,12
	Schulhaus, diluviale Ablagerungen, alpin	0,16
	Stockbrunnen, diluv. Ablagerungen, alpin	0,12
Rupperswil	Grundwaser, diluvialer Grundwasserstrom, alpin	0,12
	Quellwasser von Auenstein	0,17
Bözen	Moosmatt, Macrocephalus, oberer Jura	0,17
	Gazenmatt, Macrocephalus, oberer Jura	0,16
	Lindental, Talschutt od. Effingerschichten	0,17
	Rohracker, Gletscherschutt oder Macrocephalus	0,18
	Hinterhalden, Varians oder Spatkalk	0,14
	Kirchhalde, Macrocephalus	0,30
	Mei, Effingerschichten	0,21
	Söhrental, Effinger- oder Birmenstorferschichten	0,20
	Ziehl, brauner Jura	0,17
	Eich, Macrocephalus	0,22
Effingen	Gemeindewasser, obere Effinger- und Geissbergerschichten	0,11
	Anstalt, obere Effinger- und Geissbergerschichten	0,15
Ittental	Dorfbrunnen 1, oberer Dogger	0,16
	Dorfbrunnen 2, oberer Dogger	0,16
	Gasthaus zur Sonne, oberer Dogger	0,22
	Privatbrunnen bei Welti, oberer Dogger	0,35
Hornussen	Wolftalquelle, oberer Dogger, Rogenstein	0,12
	Mühlehäldeliquelle, ob.Dogger, Rogenstein	0,19

Tabelle 4 Fortsetzung

Hornussen	Gänserainquelle, ob. Dogger, Rogenstein	0,21
	Kellerrainbrunnen, ob. Dogger, Rogenstein	0,21
Densbüren	Ofenbühlquelle, mittl. Trias, bes. Muschelkalk	0,38
	Dorfbrunnen, Triaswasser auf Malmunterlage, Muschelkalk	0,92
	Mühlebrunnen, Triaswasser auf Malmunterlage, Muschelkalk	0,76
	Bärenbrunnen, Triaswasser auf Malmunterlage	0,10
Schinznach-Dorf	Warmbachquelle, Trias, Muschelkalk	0,69
Asp	Wasserversorgung, Dogger	0,11
	Gemeindebrunnen, Trias, Muschelkalk	1,12
	Unterdorfbrunnen, Trias, Muschelkalk	0,85
	Rislerbrunnen, Trias, Keuper	0,64
Kaisten	Quelle Oberdorf, Trias, Muschelkalk	1,42
	Quelle Tuttigraben, Trias, Muschelkalk	1,42
	Quelle in der Ei, Trias, Muschelkalk	0,79
Zürich	Quellwasser Sihltal	0,05
	filtriertes Seewasser	0,07
	Grundwasser Hardhof	0,08
	beliebiges Leitungswasser (vorwiegend Seewasser)	0,07
	Quellwasser Riedhof (Höngg)	0,09
	Quellwasser Rütihof (Höngg)	0,08
Hirzel	Wasserversorgung	0,04
	Höhe	0,07
Erlenbach		0,08
Pfäffikon		0,06
Dättikon	beim Pfarrhaus, vom Irchel, glazialer Deckenschotter	0,21
	Wasserversorgung vom Irchel, unt. Süsswassermolasse und glaz. Deckenschotter	0,18
Ellikon	Pumpwerk, alter Grundwasserstrom	0,16
Marthalen	vom Kohlfirst, Meeresmolasse	0,16
	Tiefenwegen, Grundmoräne der letzten Eiszeit und Tertiär, Jura, Kreide, Urgestein	0,15
	obere Mühle, ebenso	0,13
Schaffhausen	eigentliche Wasserversorgung	0,13
	Mühletalquelle	0,09

Tabelle 4 Fortsetzung

Frauenfeld	Quellwasser	0,11
	Pumpwerk Murkat	0,11
	Pumpwerk Wielen	0,08
Weinfelden		0,04
Andiswil		0,05
Hugelshofen		0,04
Bürglen		0,06
Birwinken		0,05
Amlikon		0,06
Wertbühl		0,04
Mauren		0,06
Werdstetten		0,06
St. Gallen	Quellwasser Hundwil	0,06
	Grundwasser Breitfeld	0,07
	Bodenseewasser	0,10
Altstätten		0,07
Gams		0,04
Buchs		0,02
Wallenstadt		0,07
Appenzell		0,05
Heiden		0,06
Vaduz		0,13
Luzern	Quellwasser Eigental, Pilatuskette	0,03
	Grundwasser von Thorenberg, Flussgebiet der kleinen Emme	0,06
Stans		0,10
Beckenried		0,10
Buochs		0,20
Emmetten		0,10
Glarus	Quelle Löntschbachbord	0,26
	Quelle Sack	0,21
	Bruck- und Bühlbrunnen	0,42
Mitlödi	Bergsturzgebiet	0,06
Netstal	Quellen im Löntschtal, Bergsturzmaterial	0,05
Engi	Lochseitenkalk	0,03
Elm	Wasser vom Steinibach, Moränengebiet	0,02
Schwanden	Quellwasser, Verrucano, Quartär, Lochseitenkalk	0,05
	Grundwasser, Nähe des Linthlaufs	0,13

Tabelle 4 Fortsetzung

Linthtal	Quelle Fruttmatt, Malm auf undurchlässigem Schiefer von Wildflysch	0,02
Chur	Bündnerschiefer	0,05
Churwalden		0,01
Landquart		0,03
Tiefencastel	Tertiärflysch, Tonschiefer, Gips	0,07
Davos	Hochflüelaquelle, Kristallin	0,03
	Flüelaquellen, Kristallin	0,03
	Parsennquellen, Kristallin	0,03
St. Moritz	Kalk, über Kristallin liegend	0,01
Samedan	Kristallin	0,02
Zernez	Kristallin	0,30
Disentis	Kristallin	0,04
Scuol	Sediment, Gehängeschutt über der Scarldecke	0,55
Sent	Bündnerschiefer	0,07
Poschiavo	Kristallin	0,09
	Kristallin	0,36
	Kristallin	0,31
	Kristallin	0,36
Müstair	Kristallin, Dolomite, Kalke	0,17
Lugano	Quellwasser von Cusello, Glimmerschiefer	0,04
	Grundwasser von Vedeggio, Alluvium aus Urgestein	0,03
Paradiso		0,04
Agno		0,02
Bellinzona	Quellwasser Montighetto	0,02
	Grundwasser	0,06
Mendrisio		0,06
Sitten	Quelle La Fille, Moräne der letzten Vergletscherung	0,45
	Quelle Mayens	0,08
	Grundwasser	0,08
Martigny	Source au Broccard	0,27
Chippis		0,50
Turtmann		0,05
Visp	Quellwasser	0,19
	Grundwasser der Lonza	0,12
Visperterminen		0,08

Tabelle 4 Fortsetzung

Brig	Wasserversorgung der SBB-Quelle Mehlbaum	0,07
Bitsch	Gipsquelle z'Matt	0,03
Mund		0,07
Raron		0,12
Ried	Lötschental, rechte Talseite, Kristallin	0,06
Zermatt		0,02
Lax		0,08
Ernen		0,10
Reckingen		0,04
Münster		0,05

Ergänzung während des Druckes

Prof. Dr. *A. Hartmann* in Aarau war so freundlich, mir während der Drucklegung dieser Arbeit ausser den früher gelieferten noch weitere aargauische Trinkwässer und einige Mineralwässer zur Verfügung zu stellen, alles Proben aus der Trias des aargauischen Tafel- und Kettenjura. Da gerade die Wässer aus der Trias höhere Fluorgehalte aufzuweisen pflegen, als die anderer Formationen, hielten wir es für angebracht, diese Ausdehnung der Arbeit vorzunehmen, weil im Falle einer spätern Versorgung der Bevölkerung mit Fluor Ortschaften mit besonders hohem Fluorgehalt ihres Trinkwassers bekannt sein und von der Prophylave ausgenommen werden müssen. Wir fügen die neuen Analysen als Tabelle 4a an.

Tabelle 4a

Fluorgehalte weiterer Trinkwässer aus der Juraformation des aargauischen Tafel- und Kettenjura

Nr.	Gemeinde, Name, Formation	Min./l Erguss	Temp.	mg F im l
	a) Aus dem Tafeljura			
1.	Küttigen, Dolinenquelle, Keupergips	ca. 20	10,6°	0,13
2.	Benken, Oberdorf, Hof Isch, Keuper	1	11,4°	0,12
3.	Benken, Oberhof, Hof Röthlisberger, Keuper	14	10,6°	0,13
4.	Oberhof, Asp, sehr grosse Konst. Quelle, von der Gemeinde verwendet, Muschelkalk	ca. 1000	11,8°	0,46
5.	Quellbach im Tal, nicht als Trinkwasser verwendet, aus der Triasformation	ca. 400	10,0°	0,21

Tabelle 4a Fortsetzung

Nr.	Gemeinde, Name, Formation	Min./l Erguss	Temp.	mg F im l
6.	Hof Holderstall, sehr konstant, Muschelkalk	50	10,0°	0,21
7.	Neu gefasste Quelle für Kornberg, Muschelkalk	15	10,6°	0,15
8.	Seckenberg, Strassenbrunnen, neu gefasst, Keuper, Gemeinde Frick	20	11,2°	0,29
9.	Talquelle Öschgen, Keuper, spies von jeher die Dorfbrunnen	90	13,0°	0,28
10.	Grundwasser von Öschgen für heutige Wasserversorgung, aus dem ganzen Tal und mehreren Formationen, davon viel Trias			
11.	Vollenweidquelle Eiken, 4 Dorfbrunnen speisend, aus Muschelkalk, trüb nach Regen	250	13,4°	0,58
12.	Dorfbachquelle Eiken, Muschelkalk, nach Regen trüb	800	10,6°	0,59
13.	Eiquelle in Schupfart, Keuper, speist einen Brunnen	150	10,8°	0,27
14.	Olti-Quelle, unterhalb des Dorfes Schupfart, Muschelkalk	150	10,8°	0,31
15.	Silstenquelle, Schupfart, Keuper, speist Bach	100	10,0°	0,23
16.	Untergrabquelle, Wegenstetten, Keuper	20	10,2°	0,29
17.	Mühleweiherquelle Wegenstetten, Muschelkalk	1000	10,2°	0,63
18.	Hauptquelle Heliken, Muschelkalk, speist Brunnen und Leitungsnetz	250	10,6°	0,40
19.	Salzquelle Bütz bei Sulz (mit 2,0 g Trockenrückstand im Liter), Muschelkalk	—	—	0,56
20.	Sulz, nördliche Gipsquelle, Keuper	—	—	0,22
21.	Sulz, südliche Gipsquelle, Keuper	—	—	0,22
22.	Sulz, hintere Gipsquelle (Hofmatt), Keuper	—	—	0,22
	b) Aus dem Kettenjura			
23.	Densbüren Strichen, Hof Schmid, Keuper	8	—	0,73
24.	Asp, Gemeinde Densbüren, Keuper, speist Brunnen	ca. 15	—	0,37
25.	Killholz Zeihen, Keuper, 1948 neu ergraben	40	—	0,24

Die Quellen aus Muschelkalk sind im allgemeinen fluorreicher, als die aus Keuper. Die Keuperquellen schwanken im Fluorgehalt zwischen 0,12 und 0,29, wozu der Rislerbrunnen in Asp der Tabelle 4 mit 0,4 mg kommt. Die Muschelkalkquellen schwanken zwischen 0,15 und 0,63, nach Tabelle 4 steigen sie aber bis 1,42 mg an.

Anschliessend an die Fluorbestimmungen in schweizerischen Trinkwässern sei kurz ein äusserst fluorreiches Quellwasser von Arusha im Tanganjika-Territorium in Ostafrika erwähnt, von welchem mir in zuvorkommender Weise eine Probe durch die Burka Coffee Est. Tanganjika Territory zugeschickt worden ist. In diesem Wasser fand ich 6,07 mg pro l; andere Quellen sollen 9 mg im l enthalten.

Herr *F. A. F. Schmid,* Manager der Burka Coffee Estates LTD Arusha, war so freundlich, mir Angaben des dortigen Arztes Dr. *MacQuillan* über Fluorvergiftungen im Arusha-Distrikt zu übermitteln, welche in der Einleitung verwertet worden sind.

Wie sollen wir nun unsere Wässer bewerten? Von welchen Gehalten an können wir sie als fluorreich bezeichnen? Wenn wir bedenken, dass erst Trinkwässer von 1 mg F im l an toxisch wirken können, indem sie gefleckten Zahnschmelz hervorrufen, so würden von der ganzen Reihe nur 3 Proben, eine von Asp und 2 von Kaisten als fluorreich bezeichnet werden dürfen. Wir wollen aber einen milderen Maßstab anlegen und bereits Wässer mit über 0,5 mg im l als fluorreich, solche mit 0,3 mg als im Fluorgehalt genügend bezeichnen. Es verteilen sich dann die Proben folgendermassen auf die verschiedenen Fluorgehalte:

Tabelle 5

	Proben	% der Proben	Klassifikation
unter 0,1 mg F im l	108	51,1	äusserst fluorarm
0,1 — 0,2 »	49	23,2	fluorarm
0,2 — 0,3 »	25	11,8	ziemlich fluorarm
0,3 — 0,4 »	10	4,8	genügender Fluorgehalt
0,4 — 0,5 »	3	1,4	ziemlich fluorreich
0,5 — 0,6 »	5	2,4	fluorreich
0,6 — 0,7 »	3	1,4	fluorreich
0,7 — 0,8 »	3	1,4	fluorreich
0,8 — 0,9 »	1	0,5	fluorreich
0,9 — 1,0 »	1	0,5	fluorreich
über 1,0 »	3	1,4	sehr fluorreich

Bei unserer Klassifikation, über welche sich natürlich diskutieren lässt, sind 51 % der untersuchten schweizerischen Trinkwässer äusserst fluorarm, 74 % sind fluorarm, und fluorreich sind nur 7 %. Wollten wir einen strengeren Massstab anlegen und nur die Wasserpoben mit über 1 mg im l, diejenigen also, von welchen angenommen werden kann, dass sie eventuell Fluorosis erzeugen könnten, als fluorreich bezeichnen, so hätten wir nur 3 Proben oder 1,6 % fluorreiche Trinkwässer.

Die nächste Tabelle bringt die Fluorgehalte der meisten bekannteren Mineralwässer der Schweiz.

7. Fluor in Mineralwasser

Tabelle 6

Fluorgehalte schweizerischer Mineralwässer in mg pro Liter

Scuol	Viquelle	0,14
	Sotsassquelle	0,07
Tarasp	Bonifaziusquelle	0,84
	Luziusquelle	0,47
	Emeritaquelle	0,50
	Carolaquelle	0,13
Val Sinestra	Ulrichquelle	0,53
	Conradinquelle	0,30
	Johannesquelle	0,38
	Adolfquelle	0,89
Stabio	Quelle Nuovi Bagni	2,18
	Quelle Grottino	3,80
	Quelle Pancrazio	7,46
Passugg	Ulricusquelle	0,64
	Helenenquelle	0,19
	Belvedraquelle	0,64
	Fortunatusquelle	0,64
St. Moritz	Mauritiusquelle	0,50
	Surpuntquelle	0,55
Andeer		0,13
Castiel		1,06
Rothenbrunnen		0,16
Sassal	Stephanquelle	0,18
	Richardquele	0,11
	Georgquelle	0,22
	Peterquelle	0,18
Solis, Obervaz		0,62

Tabelle 6 Fortsetzung

Alvaneu		1,55
Tenigerbad	alte Quelle	1,97
	neue Quelle	1,99
Ragaz		1,34
Disentis		0,58
Rhäzüns		0,64
Fideris		0,07
Serneus		0,59
Spinabad		0,08
Baden	Schwanenquelle	3,34
Schinznach-Bad		1,88
Schinznach-Dorf		0,52
Wildegg	Jodwasser	1,29
Eptingen		0,57
Eglisau		1,30
Sissach		0,33
Schimberg		1,70
Henniez-Lithinée		0,06
Yverdon, Arkina		0,14
Weissburgbad		0,58
Heustrich		1,19
Schwefelbergbad		0,20
Ottenleuebad	Eisenquelle	0,05
	Schwefelquelle	0,03
Rotbad	Simmental, Eisenquelle	0,07
	Simmental, Schwefelquelle	0,12
Blumensteinbad		0,11
Lenk		0,11
Grimmialp		0,04
Leuk		1,72
Riedbad, Kt. Bern		0,09
Schlegwegbad		0,06
Rüttihubelbad	1. Quelle	0,12
	2. Quelle	0,06
Walzenhausen		0,14
Knutwil		0,12
Sörenberg		0,10
Elm		0,03
Meltingen	alte Quelle	0,11
	neue Quelle	0,49

Tabelle 6 Fortsetzung

Montreux		0,11
Aigle-les-Bains		0,09
l'Etivaz		0,08
Lavey-les-Bains		4,13
Morgins		0,06
Finhaut		0,05
Fideris		0,07
Peiden	Luziusquelle	2,22
	Badequelle	2,06
Bex-les-Bains	Schwefelkochsalzquelle	0,31
Rheinfelden	Magdenquelle	0,04
	Kapuzinerquelle	0,03
Gutenberg		0,07
Rietbad, Kt. St. Gallen		0,16
Schenkenberg		0,28

Ergänzung während des Druckes

Während der Drucklegung sind mir durch Herrn Prof. Dr. *Hartmann* noch folgende Mineralquellen aus der Triasformation des aargauischen Tafel- und Kettenjura zur Verfügung gestellt worden.

Tabelle 6a Weitere aargauische Mineralwässer

Nr.	Gemeinde, Name, Formation	Min./l Erguss	Temp.	mg F im l
	a) Aus dem Tafeljura			
1.	Kapuzinerquelle Rheinfelden, Schotter und Wellenkalk der untern Trias	250	10,7°	0,23
2.	Magdalenenquelle, Rheinfelden, von Magden, Keuper	100	11,2°	0,33
	b) Aus dem Kettenjura			
3.	Schwefelwasserstoff-Kochsalzquelle von Bad Lostorf, stärkste Schwefelwasserstoff-Quelle Europas, mittlere Trias	ca. 10	14°	0,22
4.	Gipsquelle des Bades Lostorf, Muschelkalk	200	—	0,65
5.	Laurenzenbadquelle Erlinsbach, Muschelkalk, frühere Badequelle	ca. 400	17 ?	0,64

Die Hauptanalysenzahlen unserer fluorreichsten Mineralwässer sind:

Tabelle 7

	n/1000 Na	n/1000 Ca	n/1000 Mg	n/1000 Cl	n/1000 SO_4	n/1000 HCO_3	mg F im l
Lavey-les-Bains	12,0	2,58	0,73	5,10	8,80	1,84	4,13
Stabio	6,85	2,48	1,77	3,05	0,19	8,5 2,15	3,80 7,46
Baden	34,68	25,82	8,32	33,89	29,53	7,89	3,34
Sissach	0,76	30,89	5,06	0,08	32,07	5,52	3,27
Birmenstorf	170,09	20,80	331,53	16,42	305,69	7,19	2,24
Peiden-Bad:							
Luziusquelle	16,88	28,63	6,17	3,80	23,3	25,7	2,22
Badequelle	10,9	33,39	6,7	2,21	33,3	17,1	2,06
Schinznach-Bad	0,59	18,24	7,26	17,02	22,39	4,77	1,88
Schimberg-Bad	10,67	0,22	0,22	0,06	0,12	10,74	1,70
Leukerbad	1,25	22,94	4,97	0,17	26,76	2,44	1,72

Diese Zahlen sind dem Buch «Die Mineral- und Heilquellen der Schweiz» entnommen. Nach demselben Werk charakterisieren sich diese Quellen wie folgt:

Lavey-les-Bains: muriatische und salinische Schwefelquelle.

Stabio: Schwefelwasser mit akratischer Mineralkonzentration.

Baden: Schwefeltherme, muriatisches Gipswasser, schwaches Sauerwasser, Lithiumquelle.

Sissach: Gipswasser.

Birmensdorf: echtes und salinisches Bitterwasser.

Peiden-Bad, Luziusquelle: salinischer und erdiger Säuerling.

Peiden-Bad, Badequelle: salinischer und erdiger Eisensäuerling.

Schinznach-Bad: Schwefeltherme, muriatisches Gipswasser mit Li, Br, J, As.

Schimberg-Bad: alkalische Schwefelquelle.

Leukerbad: Gipstherme.

Diese Quellen zeichnen sich meist durch einen hohen bis sehr hohen Sulfatgehalt aus, meist enthalten sie auch viel Hydrocarbonat und gelegentlich SH'. Das Chlorion ist in verschiedener Menge zugegen. Unter den Kationen ist vielfach das Na', vielfach auch das Ca'' vorherrschend, auch das Mg'' ist meist stark vertreten.

Die fluorreichen Mineralwässer sind somit in der Regel Glaubersalzwässer, Gipswässer oder Bitterwässer und stammen meist aus der Trias. Das Hydrophosphation (hier nicht angeführt) ist meist nicht stark vertreten. Die Bezie-

hungen zwischen Phosphor und Fluor, die bei den Knochen und Zähnen, bei manchen Gesteinen und Düngemitteln sichtbar waren, lassen sich hier nicht nachweisen.

Besonders fluorreich sind die Quellen von Stabio, besonders deren eine, die Pancrazioquelle. Nach einer Anfang Oktober 1947 ausgeführten Bestimmung übertrifft sie mit 7,46 mg pro Liter selbst das Wasser aus der Arushagegend im Tanganjikagebiet, während eine Probe von Anfang April 1948 nur noch 5,18 mg ergab. Die fluorreichsten schweizerischen Mineralwässer müssen somit zu den Wässern gezählt werden, welche gefleckten Zahnschmelz bewirken würden, wenn sie als einziges Trink- und Kochwasser schon von Kind an regelmässig benützt würden. Das ist nun selbstverständlich nicht der Fall; es kann als ausgeschlossen gelten, dass diese Wässer bei normalem Kurgebrauch schädlich wirken könnten. Man wird im Gegenteil vermuten dürfen, dass das Fluor ausser seiner Wirkung auf die Knochen und Zähne noch weitere Funktionen im Körper auszuüben hat, dass es bei gewissen Krankheiten die Kur unterstützt. Man kann da an die Beobachtung von *McClure* (l. c.) erinnern, der bei kleinen Fluorgaben einen stimulierenden Einfluss auf den Appetit und eventuell auch auf das Körpergewicht der Versuchstiere glaubte festgestellt zu haben.

Die Verteilung auf die verschiedenen Fluorgehalte ergibt bei den Mineralwässern:

Tabelle 8

			%
unter 0,1 mg F im l		20 Proben =	24,1
0,1 — 0,2	»	19	21,9
0,2 — 0,3	»	5	5,8
0,3 — 0,4	»	4	4,6
0,4 — 0,5	»	4	4,6
0,5 — 0,6	»	7	8,0
0,6 — 0,7	»	7	8,0
0,7 — 0,8	»	—	—
0,8 — 0,9	»	2	2,3
0,9 — 1,0	»	—	—
über 1,0	»	18	20,8

22 % der Proben enthalten über 1 mg F im l, während 40 % über 0,5 mg enthalten. Die durchschnittlichen Werte sind somit, wie das nicht anders zu erwarten war, höher als bei Trinkwasser.

Von Meerwasser wurde nur eine Probe untersucht, und zwar von Scheveningen. Sie enthielt 0,86 mg F im l, also bedeutend mehr als die schweizerischen Trinkwässer im allgemeinen.

8. Fluorbestimmungen in Solen und Salzen

Die Frage, ob Fluor im Kochsalz in einer Menge enthalten sei, welche physiologisch in Betracht kommt, führte zu der Untersuchung der Solen und des Salzes des Bergwerks Bex und der Rheinsalinen.

Wie analytisch vorgegangen wurde, ist bereits angedeutet worden.

Über die Salzgewinnung in den beiden Betrieben lässt sich folgendes sagen:

Salzgewinnung in Bex

1. *Gewinnung groben Siedesalzes.* Die Sole wird unter ständigem Zufluss neuer Sole eingekocht und das auskristallisierende Salz ausgehoben, bis die Mutterlauge nach etwa 2 Monaten zu sehr mit den Nebensalzen (Ca-, Mg-, K-sulfat und -Chlorid) angereichert ist und entfernt wird.

2. *Vacuumsalz.* Es wird im Apparat von *Piccard* gewonnen. Ob eine chemische Reinigung vorgenommen wird, ähnlich wie in den Rheinsalinen, entzieht sich meiner Kenntnis.

Salzgewinnung der Rheinsalinen

1. *Das alte Verfahren* bestand in der Herstellung von Siedesalz, ähnlich wie in Bex. Eine Probe Mutterlauge von 1923 stand mir noch zur Verfügung und wurde mituntersucht.

2. *Salzgewinnung im Vacuumapparat* nach chemischer Reinigung. Sie besteht:

a) im Ausfällen der Magnesiumsalze der Rohsole durch NaOH (1. Schlamm),
b) in der Behandlung der vorgereinigten Sole mit CO_2, wobei $CaCO_3$ ausfällt (2. Schlamm). Man erhält nach Abtrennung des 1. und 2. Schlamms die gereinigte Sole und daraus durch Verdampfen das Salz.

Man fand folgende Fluorgehalte:

Tabelle 9

Bex	mg F im l
1. Sole (au salée venant de la mine)	0,155
2. Mutterlauge der Siedesalzgewinnung (eau-mère)	6,75
3. Grobes Siedesalz (sel gros du poële à évaporation libre)	0,49
4. Tafelsalz (sel de table raffinée) im Apparat von Piccard gewonnen	0,062

Tabelle 9 Fortsetzung

Rheinsalinen	mg F im l
1. Sole (Bohrloch 35)	0,19
2. Alte Mutterlauge von 1923	0,26
3. 1. Schlamm der Reinigung der Sole (mit NaOH)	23,1
4. 2. Schlamm der Reinigung der Sole (mit CO_2)	53,8
5. Gereinigte Sole	0,023
6. Salz	0,032

Das Salz der Rheinsalinen ist sehr arm an Fluor, ebenso das Tafelsalz von Bex, während das grobe Siedesalz von Bex 8mal mehr F enthält. Aber auch dieser Gehalt kommt physiologisch kaum in Betracht, da er, auf die Tagesration von 10 g Salz nur 5 γ ausmacht, eine Menge, die man bereits durch 100 cm^3 eines sehr fluorarmen Trinkwassers aufnimmt.

Der 1. und besonders der 2. Schlamm der Rheinsalinen sind recht fluorreich. Bei der Salzbereitung in Bex ist die entsprechende Menge offenbar in der Mutterlauge geblieben; denn die Solen unterscheiden sich in ihrem Fluorgehalt nicht eben stark voneinander.

9. *Fluorbestimmungen in Materialien verschiedener geologischer Formationen und in Erden*

Da das Fluor der Wässer, der Pflanzen und Tiere letzten Endes von den Gesteinen herrührt, war es interessant, die Frage zu prüfen, ob ein Zusammenhang des Fluorgehaltes mit dem Alter der geologischen Formation nachweisbar sei. Eine weitere Frage war die, ob der Fluorgehalt beim Verwittern der Gesteine, bei ihrem Übergang in Erde zu- oder abnehme.

Die beiden Proben von Mammutstosszähnen verdanke ich Herrn Dr. *Ed. Gerber,* Konservator des Berner Naturhistorischen Museums, die übrigen Proben Herrn Dr. *P. Haller,* Chemiker der Eidg. Alkoholverwaltung.

Es lässt sich kein Zusammenhang zwischen geologischem Alter eines Gesteins und seinem Fluorgehalt feststellen.

Die höchsten Fluorgehalte zeigen die fossilen Zähne und Knochen, vor allem die Haifischzähne aus der marinen Molasse, dann auch der Gelenkkopf des Edelhirschs und die beiden Mammutstosszähne.

Bereits *Gautier* und *Clausmann* stellten fest, dass sich Fluor stets da anreichert, wo Phosphorsäure, man sollte eher sagen, wo Phosphorsäure und Calcium vorhanden ist, dass es gewissermassen als Begleiter des Phosphors, besser des Calciumphosphats, zu betrachten ist. Von der Aufnahmefähigkeit des

Tabelle 10 Geologische Formationen

	Säure-löslich %	Säure-unlöslich %	F im säure-löslichen mg %	F im säure-unlöslichen mg %	Gesamt F mg %
Diluvium					
Moosseedorfsee, Cervus elaphus, Gelenkkopf					455
Moosraingrube, Langenthal, Elephas primigen. Stosszahn					370
Gondiswil, Braunkohlenlager, Elephas primigen. Stosszahn					173
Tertiär					
Pliozähn, Balerna, St.Antonio, Tone	22,7	77,3	4,4	91,0	95,4
Miozän, Melchnau, marine Molasse, Haifischzähne					1340
Helvétien, Imihubel, Längenberg, marine Molasse, Turritella	73,6	36,4	11,3	8,8	20,1
Burdigalien, Belpberg, Nordhang, Tapes vetula	62,8	37,2	4,7	12,7	17,4
Kreide					
Urgon, Pilatuskulm	84,4	15,6	6,9	12,3	19,2
Malm					
Sequanien, Blauen, unteres Birstal, Natica	81,4	18,6	4,8	24,5	29,3
Oberes Rauracien, Liesberg, Seelilienwurzel	63,7	36,3	5,5	3,1	8,6
Unteres Rauracien, Zwingen, Birstal, Seelilie	100	0	8,5	—	8,5
Oxfordien, Kastelental, südwestlich Grellingen	85,5	14,5	14,6	14,7	29,3
Dogger					
Callovien-Bathonien, Weissenstein	44,8	55,2	40,3	60,6	100,9
Lias					
Weissenstein	86,4	13,6	13,9	10,5	24,4
Roter Lias, Arzo, Tessin	83,9	16,1	7,0	30,6	37,6
Trias					
Trochitenkalk, südlich Ringoldswil	95,5	4,5	4,8	26,5	31,3
Bituminöser Schiefer, Monte Giorgio, Tessin	62,0	20,8	75,3	36,6	111,9

Knochen-Hydroxylapatits für Fluor ist übrigens bereits in der Einleitung gesprochen worden. In frischem Elfenbein wurden 5,6 mg% F gefunden. Frisches Mammutelfenbein dürfte einen ähnlichen Gehalt gehabt haben und erst durch Aufnahme aus durchfliessendem Wasser auf die gefundenen hohen Gehalte gekommen sein. Auf analoge Weise dürften sich auch die tertiären Haifischzähne an Fluor angereichert haben.

Man hat den Eindruck, dass die Chinesen bei ihrer Anwendung von «Drachenzähnen» in der Medizin unbewusste Fluortherapie treiben.

Den nächst höchsten Wert nach den Knochen und Zähnen finden wir in dem bituminösen Schiefer von Monte Giorgio, der Überreste von Sauriern enthält. Die Probe ergab bei der Verbrennung 18,2 % Bitumen. Weitere hohe Werte finden sich im Pliozähn wie auch im Callovien-Bathonien, während der Malm teilweise arm an diesem Element ist.

Weitere Schlüsse dürfen aus dem wenigen Material nicht gezogen werden; man kann nicht aus einer einzigen Probe auf ganze Formationen schliessen.

Dass, wie vorauszusehen war, Fluor auch in Meteoriten vorkommt, zeigt die Untersuchung eines Steinmeteoriten von Mosc in Siebenbürgen vom 27. 2. 1882. Er ergab 7,5 mg% F, eine ähnliche Menge wie Urgestein.

Interessant war die Frage nach dem Verbleiben des Fluors bei der Verwitterung der Gesteine, bei ihrem Übergang in Erde. Es wurden 3 Gesteins-

Tabelle 11

Fluorgehalt von Gesteinen und den daraus hervorgegangenen Erden

Material, Fundort	Glühverlust %	Säure-löslich %	Säure-unlöslich %	F im löslichen mg %	F im unlöslichen mg %	Gesamt F mg %
Dolomit, Trias						
Gipfel der Weissfluh, Davos						
Gestein	—	98,8	1,19	16,0	—	16,0
Erde	6,0	nahezu 100	—	33,4	—	33,4
Kristallin, Serpentin						
Schwarzhorn, Davos						
Gestein	—	0	100	—	5,80	5,80
Erde	8,3	0	91,7	—	4,88	4,88
Kristallin, Gneis						
Gipfel des Seehorns, Davos						
Gestein	—	0	100	—	5,3	5,2
Erde	78,4	0	21,6	—	7,10	7,1
	auf anorganische Substanz bezogen					32,70

proben aus der Gegend von Davos nebst der daraus hervorgegangenen Erde untersucht. Man bestimmte bei den Erden den Glühverlust, bei allen Materialien den säurelöslichen und -unlöslichen Anteil und das Fluor darin. Die Resultate sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Die Materialien unterscheiden sich in bezug auf Glühverlust, Carbonatgehalt und Fluorgehalt stark voneinander. Der Dolomit der Weissfluh ist praktisch vollständig löslich in Säure; auch das Fluor ist säurelöslich. Die Erde ist humusarm. Bei der Verwitterung hat sich der Fluorgehalt ungefähr verdoppelt. Das Fluor lässt sich somit durch Wasser nicht leicht auslaugen, und es ist nicht wahrscheinlich, dass Quellen aus diesem Gebiet fluorreich sind.

Bei dem Serpentin des Schwarzhorns ist im Gegensatz dazu Gestein und Erde unlöslich in Säuren. Auch hier ist die Erde humusarm. Der Fluorgehalt, der von vorneherein niedrig ist, hat bei der Verwitterung noch etwas abgenommen.

Der Gneis des Seehorns ist ebenfalls säureunlöslich. Er liefert eine schwarze Erde mit 78,4 % Glühverlust. Der Fluorgehalt hat beim Übergang des Gesteins in Erde um 35 % zugenommen. Wenn wir den Gehalt auf den Glührückstand beziehen, beträgt die Vermehrung mehr als das 6fache.

Ein Teil des Fluors scheint an die Humussubstanzen adsorptiv gebunden zu sein. Durch kurze Behandlung der Erde mit der 20fachen Menge 0,1n-NaOH in der Wärme gingen mit den Humussäuren 0,77 mg%, das ist etwas über 10 % des gesamten Fluors in Lösung.

Es ist die Vermutung ausgesprochen worden, die Zahnverhältnisse seien früher im Goms deshalb besonders gut gewesen, weil das Brot aus Getreide hergestellt worden sei, welches in den alten Landmühlen mit Mühlsteinen gemahlen worden sei. Das durch die Mahlsteine in das Mehl gelangende Gesteinsmehl soll durch seinen Fluorgehalt günstig gewirkt haben.

Diese Überlegung hat wohl auch dazu beigetragen, dass Dr. *Eggenberger*, Herisau, speziell schwangern Frauen gemahlenen Säntiskalk gegen die Zahnverderbnis während der Schwangerschaft verordnet hat.

Es ist mir durch die freundliche Vermittlung von Kantonschemiker Dr. *Venetz* gelungen, Material von einem alten, aus Gneis bestehenden Mühlstein von Ernen zu erhalten. Ich fand darin 35,2 mg% Fluor, wovon 6,78 mg% oder 22 % des Gesamten in Säure löslich waren.

Nach *Arragon* [11]) beträgt der Mehrgehalt an Asche beim Vermahlen mit Mühlsteinen 0,02—0,05 %. Wenn wir den Brotkonsum pro Person auf 400 g oder 300 g Trockensubstanz schätzen, so würde dadurch eine Mehraufnahme an resorbierbarem Fluor eintreten, die 0,004—0,01 mg pro Tag und Person ausmachen würde, entsprechend 32—80 cm^3 eines sehr fluorarmen Trinkwassers. Es dürfte also ausgeschlossen sein, dass das beim Mahlen aus dem Mühlstein in das Mehl gelangende Fluor bei der Gomser Bevölkerung zur Verbesserung der Zähne beigetragen hat.

Der Säntiskalk aus der Kreideformation, den *Eggenberger* verordnete, ergab: in verdünnter Säure lösliches, also verdauliches F = 65,1 mg%
in verdünnter Säure unlösliches Fluor = 63,5 mg%

Summe = 128,6 mg%

Ziemlich genau die Hälfte des Fluors ist demnach resorbierbar. Da 1 g Säntiskalk pro Tag verordnet wurde, beträgt die dadurch aufgenommene Fluormenge 0,65 mg, also eine Menge, die man ohne weiteres als wirksam, wenn nicht direkt als optimal betrachten kann.

Durch Dr. *Gisiger,* Chef der agrikulturchemischen Versuchsanstalt Liebefeld, wurden mir 6 Erdproben von sehr verschiedenem Typus zur Verfügung gestellt. Die folgende Tabelle gibt Auskunft über die Resultate. Die Angaben über pH und P_2O_5 verdanke ich Dr. *Gisiger.*

Tabelle 12

Fluorgehalte in Erden

Bezeichnung	pH	P_2O_5	Glühverlust %	In Säure		Fluor in Säure		Gesamt-F mg %
				löslich %	unlösl. %	löslich mg%	unlösl. mg%	
1. Liebefeld A (Magerland)	5,7	arm	4,7	4,3	91,0	5,34	4,45	9,79
2. Wabersacker Liebefeld	7,3	reich	6,3	5,9	87,8	6,34	4,70	11,04
3. Witzwil, gesunder Boden	6,8	bedürftig	78,6	0,4	21,0	7,18	4,97	12,15
4. Witzwil, kehrichtkranker Boden	7,1	schwach bedürftig	44,2	15,8	40,0	12,73	9,62	22,36
5. Gartenerde Nr. 2072	7,5	stark überdüngt	10,6	28,5	60,9	19,19	10,40	29,59
6. Gartenerde Nr. 2154	6,8	sehr stark überdüngt	8,8	7,6	83,7	6,72	9,30	16,02

Im allgemeinen trifft ein höheres pH mit einem höhern Fluorgehalt zusammen. Alkalische Böden dürften somit das F eher besser zurückhalten als saure Böden. Den höchsten Fluorgehalt besitzt der mit P_2O_5 stark überdüngte Boden Nr. 5. Möglicherweise stammt das Fluor teilweise aus dem Dünger.

Über den Fluorgehalt einer Reihe von Kunstdüngern, die ich ebenfalls Herrn Dr. *Gisiger* verdanke, gibt folgende Tabelle Auskunft.

10. Fluor in Kunstdüngern

Tabelle 13

Fluorgehalte von Kunstdüngern

	$CaCO_3$ %	MgO %	P_2O_5 %	F mg %	$\frac{100\ P_2O_5}{F}$
1. Düngkalk von Reuchenette	92,0	0,17	—	6,5	—
2. Mergel von Reuchenette	85,2	—	—	11,2	—
3. Mergel von Därligen	82,6	—	—	11,3	—
4. Mergel von Liesberg	33,4	1,84	—	15,3	—
5. Dolomit von Caslano	56,5	21,3	—	21,8	—
6. Thomasmehl	—	—	18,5	18,7	0,10
7. Knochenmehl, entleimt	—	—	31,7	75,0	0,24
8. Knochenmehlsuperphosph.	—	—	27,2	305,0	11,24
9. Werdenbergerphosphat	—	—	10,8	1360,0	12,57
10. Superphosphat	—	—	15,1	1690,0	11,19
11. Algierphosphat	—	—	26,6	3140,0	11,77
12. Hyperphosphat	—	—	28,3	3640,0	12,86
	wasserlösl. F	HCl-lösl. F		Gesamt F	
13. Kainit	0,11	1,31		1,42	

Die Zahlen ausser Fluor sind in der Versuchsanstalt Liebefeld ermittelt worden.

Düngkalk, Mergel und Dolomit enthalten Fluormengen, die etwa denen der Erden und Gesteine entsprechen. Die Phosphatdünger verhalten sich recht verschieden. Thomasmehl und entleimtes Knochenmehl sind noch relativ arm daran; vom Werdenbergerphosphat und Superphosphat gelangen wir zu dem äusserst fluorreichen Algierphosphat und Hyperphosphat.

Reiner Fluorapatit enthält 3,77 % Fluor und 28,17 % P_2O_5. Auf 100 Teile P_2O_5 kommen 13,38 % Fluor. Wir sehen, dass das Hyperphosphat mit 28,3 % P_2O_5, 3,64 % F und einem Verhältnis von 12,86 diesen Anforderungen sehr nahekommt, es besteht praktisch aus Fluorapatit. Auch bei den Phosphatdüngern 8—11 ist das Verhältnis ein sehr hohes. Der Zusammenhang zwischen P_2O_5 und F ist bei allen Phosphatlagern deutlich ersichtlich. Wie bereits früher erwähnt, sind offenbar diese Lager während geologischer Perioden von Wasser durchströmt worden, welches sein gesamtes Fluor an den Hydroxylapatit der Knochen, falls die Lager aus Knochen entstanden sind, abgegeben hat.

11. Kulturversuch mit fluorreichem Dünger

Gisiger [12]) hat festgestellt, dass kleine Fluormengen das Wachstum stimulieren, grössere es aber hemmen. Die schädliche Wirkung kann durch gewisse Zusätze wieder aufgehoben werden. Dieselbe Fluormenge wirkt deshalb nicht in jedem Boden gleich, die Wirkung ist von der nähern Zusammensetzung des Bodens abhängig.

Um festzustellen, ob und in welcher Menge die Pflanzen das Fluor aus Düngemitteln aufnehmen, wurde folgender Kulturversuch mit Kresse gemacht.

2 Blumentöpfe von 12 cm Durchmesser wurden mit einer magern Gartenerde und folgenden Düngemischungen beschickt:

1.	0,54 g KH_2PO_4	2.	1 g Hyperphosphat
	0,70 g K_2CO_3		1 g K_2CO_3
	1,00 g $NaNO_3$		1 g $NaNO_3$

Die P_2O_5- und K-Mengen der beiden Töpfe entsprechen sich. Topf 2 erhält mit dem Hyperphosphat 36,4 γ Fluor.

Man sät am 13. 3. je 1 g Kressesamen in die Töpfe und erntet am 6. 4., also nach 24 Tagen. Die Ernte musste früher als gewollt geschehen, weil ein Nachtfrost die Pflanzen geschädigt hatte. Man bestimmte Trockensubstanz und Fluorgehalt des oberirdischen Teils und fand:

Tabelle 14

Fluordüngungsversuch

	1. Gewöhnliche Düngung	2. Hyperphosphat-Düngung
g Frischgewicht	6,2	6,7
g Trockengewicht	1,063	1,082
mg% F der frischen Substanz	0,115	0,187
mg% F der Trockensubstanz	0,615	1,26

Der Fluorgehalt der Trockensubstanz hat sich nahezu verdoppelt. Der Fluorgehalt der Pflanzen lässt sich somit durch die Düngung beeinflussen. Das Erntetrockengewicht ist in beiden Töpfen dasselbe. Das Frischgewicht ist nicht massgebend, da es durch den Nachtfrost beeinflust sein konnte.

12. Variation des Fluorgehalts bei derselben Pflanze an verschiedenen Standorten

Man ging nun daran, ein und dieselbe Pflanze auf verschiedenem Standort zu untersuchen, und zwar musste sich eine Blattpflanze am besten eignen, da das Fluor in den grünen Pflanzenteilen angereichert zu sein pflegt.

Die Lebensmittelinspektoren, welche die Freundlichkeit hatten, mir Trinkwasserproben zuzusenden, wurden gebeten, auch je eine Löwenzahnstaude beizulegen. Man beseitigte Wurzel und Blütenstengel und verwendete nur die Blätter nach dem Waschen und Trocknen. Die wünschbare Menge für eine Bestimmung war 2 g Trockensubstanz. In gewissen Fällen war leider viel weniger vorhanden, gelegentlich unter 1 g. Zu Doppelanalysen mit 2 g reichte es selten, wodurch die Genauigkeit dieser Untersuchungen herabgesetzt wird.

Ein weitgehender Parallelismus zwischen dem Fluorgehalt des Trinkwassers und den Pflanzen eines bestimmten Ortes ist natürlich nicht zu erwarten, da das Wasser oft von weit hergeleitet ist und in allen Fällen Gesteinsschichten durchflossen hat, die nicht an der Oberfläche liegen, während die Pflanzen nur aus den obersten Schichten ihr Fluor beziehen.

Man fand folgende Werte:

Tabelle 15

	mg % der Trockensubst.		mg % der Trockensubst.
Chippis	5,86	Gündlischwand, Lütschinental	0,28
Turtmann	2,47	Baden	0,40
Raron	1,12	Erlenbach, Zürich	0,20
Mund	0,91	Pfäffikon	0,24
Brig	0,85	Altstätten	0,45
Visp	0,77	Gams	0,40
Visperterminen	0,24	Buchs, Berglage	0,28
Bitsch	0,38	Buchs, Talboden	0,16
Reckingen	0,48	Appenzell	0,18
Münster	0,23	Heiden	0,10
Martigny	0,27	Vaduz	0,43
Netstal	0,97	Churwalden	0,27
Engi	0,67	Davos	0,11
Schwanden	0,54	St. Moritz	0,20
Linthtal	0,37	Samedan	0,22
Muri bei Bern	0,39	Zernez	0,48
Belp	0,23	Scuol	0,36
		Sent	0,29

Weitaus den höchsten Gehalt, 5,86 mg %, finden wir in Chippis. Es dürfte als sicher angesehen werden, dass es aus dem Kryolith der dortigen Aluminiumfabrik stammt. Den nächst höhern Wert liefert Löwenzahn von dem 16 km höher talaufwärts gelegenen Turtmann. Auch hier ist wohl anzunehmen, dass das Fluor

durch den Talwind von Chippis hergeführt wird. Eine gewisse Beeinflussung durch industrielle Werke scheint sich sogar bis nach Raron, Brig, Mund, Visp zu erstrecken, wobei möglicherweise die Kalkstickstoffwerke in Visp und Gampel mitbeteiligt sind.

Ausser dem Wallis finden wir noch im Kanton Glarus einige Werte über 0,5 mg%, alle andern liegen unter dieser Grenze.

Es wurden auch 9 Heuproben, welche Herr Dr. *Gisiger* mir in freundlicher Weise zur Verfügung stellte, auf Fluor untersucht.

Er teilte mir auch die üblichen Analysenzahlen mit. Die nächste Tabelle gibt sie nebst den Fluorgehalten und dem Verhältnis von Phosphorsäure zu Fluor wieder. Sie sind nach steigendem P_2O_5-Gehalt geordnet und auf Trockensubstanz bezogen.

Tabelle 16

Fluorgehalt von Heuproben

	P_2O_5 %	CaO %	MgO %	K_2O %	F mg %	$\frac{100\ P_2O_5}{F}$
1. Stechelberg, Wildheu	0,247	2,26	0,441	1,06	0,262	1,06
2. Fanas, Prätigau	0,276	2,40	0,692	2,13	0,143	0,48
3. Blankenberg	0,368	1,74	0,580	2,17	0,152	0,55
4. Adligenswil	0,482	1,02	0,31	2,50	0,076	0,16
5. Entlebuch	0,502	1,52	0,53	2,79	0,174	0,0035
6. Langenthal	0,601	1,45	0,48	2,77	0,084	0,0014
7. Schwand-Münsigen	0,682	1,68	0,40	3,11	0,074	0,011
8. Gisikon	1,137	1,84	0,56	5,18	1,27	0,112
9. Greng-Murten	1,143	1,94	0,54	3,84	0,626	0,055

Die Fluorgehalte schwanken sehr. Besonders auffällig ist der hohe Wert von Gisikon, 1,27 mg% gegenüber 0,074 bei Schwand-Münsigen. Gisikon hat eine Ziegelei. Ohne die örtlichen Verhältnisse näher zu kennen, möchte ich doch die Vermutung aussprechen, dass die Abgase dieser Fabrik Fluor auf die Felder gebracht haben könnten. Wir dürfen wohl allgemein an Industrieorten mit hohem Kohlenverbrauch höhere Fluorgehalte der Bodenoberfläche und der Pflanzen erwarten als an Orten ohne Industrie.

Die Fluorgehalte bei unsern Heuproben stehen in keinem bestimmten Verhältnis zur Phosphorsäure oder einem der andern bestimmten Mineralstoffe. Es richtet sich wohl in erster Linie nach den Bodenverhältnissen, dann aber bestimmt auch nach den Pflanzen. Nun ist aber Heu oder Gras, woraus es hervorgeht, kein einheitlicher Begriff; die einzelnen Gräser mögen verschiedene Fluormengen aufnehmen.

13. *Fluorbestimmungen in Weinen*

Der Zweck, die Abgabe von Fluor an die Pflanzen auf verschiedenen Böden zu studieren, kann bis zu einem gewissen Grad auch durch Untersuchung von Weinen erreicht werden. Ich verfüge nun allerdings nicht über viele Wein-Fluorbestimmungen. Eine Serie habe ich bereits früher (l. c.) untersucht und sie nur durch einige Auslandweine ergänzt, die ich der Freundlichkeit des bernischen Kantonschemikers, Herrn Dr. *Jahn*, verdanke.

Beim Fluorgehalt der Weine darf man nicht ausser acht lassen, dass fluorhaltige Spritzmittel und eventuell fluorhaltige Desinfektionsmittel etwa für Schläuche den Gehalt erhöhen können.

Man fand, in mg F auf 100 cm³ Wein ausgedrückt, folgende Gehalte:

Tabelle 17

Neuenburger	0, 0, 0, 0, 0, 0,006, 0,008, 0,010, 0,010, 0,017, 0,018, 0,020, 0,024, 0,026, 0,034, 0,468, 0,634
Walliser	0, 0,003, 0,004, 0,007, 0,011, 0,012, 0,020, 0,021, 0,023, 0,023, 0,025, 0,025, 0,041, 0,047, 0,054, 0,540
Französischer Weisswein, Côte d'or	0,022
Französischer Rotwein, Burgunder	0,031
Französischer Rotwein, Côte du Rhône	0,021
Französischer Rotwein, Côte du Rhône	0,007
Französischer Rotwein, Côte du Rhône	0,010
Italienischer Rotwein	0,021
Spanischer Weisswein, Xeres	0,021
Algerischer Weisswein	0,026

Die beiden Neuenburgerweine mit den höchsten Werten, mit 0,468 und 0,634 mg in 100 cm³, stammen von einer Firma, deren Weine in Amerika wegen zu hohen Fluorgehaltes beanstandet worden waren. Hier ist jedenfalls Fluor von aussen hinzugelangt. Auch bei dem Walliserwein mit dem Gehalt von 0,540 mg, der von Conthey-Bourg stammt, ist eine äussere Verunreinigung durch Fluor anzunehmen.

Die nächst niedrigen Werte stammen von 3 Weinen von Siders. Diese Ortschaft liegt nicht weit von Chippis, und es ist anzunehmen, dass der relativ hohe Fluorgehalt mit den in der Aluminiumfabrik in die Luft abgegebenen Fluorverbindungen im Zusammenhang steht.

Wenn wir von den genannten 3 höchsten Proben absehen, finden wir die mittleren Werte 0,012 für Neuenburger-, 0,015 für Walliser- und 0,020 für ausländische Weine. Im allgemeinen scheinen also die französischen, italienischen, spanischen und algerischen Weine eher fluorreicher zu sein als die Neuenburger- und Walliserweine, soweit man aus dem spärlichen Material einen solchen Schluss ziehen will.

14. Fluorbestimmungen in weiteren pflanzlichen Stoffen

Tabelle 18

	mg % der frischen Substanz	mg % der Trockensubstanz
Weizen	0,070	0,080
Backmehl vom 6. 1945	0,031	0,035
Weissmehl	0,027	0,031
Weizenkeime	0,088	0,100
Weizenkleie	0,029	0,033
Roggen	0,061	0,069
Hafer	0,025	0,029
Hirse	0,080	0,091
Reis (mit Silberhäutchen)	0,067	0,076
Mais	0,062	0,070
Erbsen	0,029	0,033
Linsen	0,023	0,026
Mandeln	0,009	0,009
Haselnüsse	0,003	0,003
Kastanien, geschält	—	0,011
Kastanien, Samenhaut	—	0,145
Kastanien, Schale	—	0,024
Kartoffeln, geschält, Böhms	0,007	0,035
Kartoffeln, Haut, Böhms	0,64	2,25
Rüben, Karotten	0,022	0,200
Kohl, äussere Blätter, Muri	0,080	0,95
Kohl, essbarer Anteil	0,015	0,150
Kabis, Weisskraut, Berner Markt	0,009	0,164
Federnkohl, Blatteil, Muri	0,038	0,131
Federnkohl, Stengelteil	0,007	0,040
Blumenkohl, Blume, Muri	0,012	0,086
Blumenkohl, Blätter	0,008	0,083

Tabelle 18 Fortsetzung

	mg % der frischen Substanz	mg % der Trockensubstanz
Rübkohl, geschält, Berner Markt	0,058	0,788
Rübkohl, Rinde	0,018	0,097
Rippenmangold, Blattrippen, Muri	0,032	0,609
Rippenmangold, Blatteil	0,038	0,345
Bohnen, grüne, Muri	0,015	0,101
Bohnen, hellgrün, im Schatten gewachsen	0,011	0,073
Zwiebeln	0,024	0,240
Tomaten	0,009	0,137
Winterspinat	0,044	0,380
Kopfsalat	0,030	0,445
Nüssler, Feldsalat	—	0,518
Kresse	0,024	0,438
Petersilie, Muri	0,104	0,873
Selleriekraut, Muri	0,070	0,570
Majoran, Muri	0,192	0,868
Basilicum, Muri	0,055	0,518
Bohnenkraut	0,267	1,210
Kirschen, schwarze, Berner Markt	0,018	0,061
Johannisbeeren, Muri	0,012	0,069
Stachelbeeren, Muri	0,011	0,072
Heidelbeeren, französische	0,002	0,012
Apfel, Surgrauech, Muri	0,0052	0,021
Apfel, Winterzitronen, Muri	0,0035	0,013
Birne, Muri	0,0062	0,031
Quitten, ohne Kernhaus	0,0060	0,037
Quitten, Kernhaus	0,029	—
Aprikosen, Muri	0,0020	0,008
Aprikosen, Wallis	0,0060	0,024
Pflaumen, kleine Sorte	0,0022	0,010
Traubensaft	0,0093	—
Traubentrester	0,0105	—
Citrone, geschält	0,0028	—
Citrone, Schale	0,0051	—
Citrone, Kerne	0,0174	—
Meeresalge, Scheveningen	—	0,476
Meeresalge, Scheveningen	—	1,10
Meeresalge, essbare, Konbu, Japan	—	0,195

Unter den pflanzlichen Stoffen finden wir die höchsten Gehalte bei den Gewürzkräutern, Salaten, Gemüsen, Kohlarten, also bei allen grünen Pflanzenteilen. Bei den Kartoffeln sind die Häute viel fluorreicher als das Innere, beim Kohl finden wir in den äussern Blättern, die entfernt werden, bedeutend mehr als im eigentlichen Kopf.

Die Getreidearten sind nicht reich an Fluor. Der ganze Weizen ist fluorreicher als Backmehl, dieses reicher als Weissmehl. Bei Roggen wurde eher weniger gefunden als bei Weizen, bei Hirse etwas mehr, bei Hafer verhältnismässig wenig. Reis und Mais stehen zwischen Weizen und Roggen.

Auch die Leguminosen sind fluorarm, sehr arm sind die ölführenden Samen, wie Mandeln und Haselnüsse. Bei den Kastanien ist die Samenhaut fluorreicher als die Frucht und die Schale. Sehr fluorarm sind schliesslich die Beeren und Früchte, fluorreich die Meeresalgen. In einem Fall ist mehr als 1 mg% vorhanden, auf die Trockensubstanz bezogen.

Die Materialien stammen, soweit es sich um frische Pflanzen handelt, meist aus Muri bei Bern oder vom Berner Markt, also jedenfalls aus fluorarmer Gegend. Was für Gehalte man an andern Orten finden würde, lässt sich nicht genau sagen. Zwar liegen in der Literatur viele Bestimmungen aus Amerika vor; aber auch da müsste man wissen, ob sie speziell aus Fluorgebieten stammen oder nicht. Auch soll nicht verschwiegen werden, dass die Methodik, die zwar bei Wasser und Zähnen sehr zuverlässige Werte liefert, bei den organischen Materialien doch bedeutend schwieriger auszuführen ist, so dass gewisse Fehler nicht ganz auszuschliessen sind. Der Kalk in Form von Calciumacetat ist nicht so leicht an alle, auch die innern Teile des Untersuchungsmaterials heranzubringen, wie das mit alkalischen Zusätzen der Fall ist. Man müsste eigentlich die Untersuchungsmethode für jeden einzelnen Fall besonders ausarbeiten.

Über die Verteilung des Fluors in der Pflanze gibt auch folgender Versuch Auskunft. Eine Himbeerstaude wurde im Frühling in Blätter, Stengel, Hauptwurzel und Wurzelfasern zerlegt, worauf diese Bestandteile untersucht wurden. Man fand:

	mg% der frischen Substanz
Blätter	0,111
Stengel	0,037
Hauptwurzel	0,741
Wurzelfasern	2,35

Auch hier sind die Blätter bedeutend fluorreicher als die Stengel. Überraschend hoch ist der Gehalt der Wurzeln, besonders der Wurzelfasern. Sie waren so gründlich wie möglich durch vielfaches Aufschlemmen mit Wasser gewaschen worden, um ja alle anhaftende Erde zu entfernen. Es scheint, dass die Wurzelfasern das Fluor grossenteils festhalten, so dass es nur in relativ geringer Menge in die Pflanze einwandert.

15. *Fluorbestimmungen in animalischen Produkten*

Tabelle 19

	mg % der frischen Substanz	mg % der Trockensubstanz
a) Meerschweinchen		
Blut	0,013	—
Haut	0,03	—
Haare	0,12	—
Klauen	2,40	—
Backzähne	2,67	—
Schneidezähne	2,98	—
Magen	0,02	—
Lunge	0,04	—
Leber	0,04	—
Niere	0,006	—
Herz	0,024	—
Hirn	0,052	—
b) Weitere Materialien		
Blut, Mensch	0,011 0,017	—
Haare, Mensch	0,24	—
Nägel, Mensch	0,36	—
Blut, Ochse	0,021	—
Blut, Kalb	0,069	—
Blut, Schwein	0,017	—
Hühnerei, Müntschemier	0,015	—
Hühnerei, Laupen	0,021	—
Hühnerei, Wohlen	0,022	—
Hühnerei, Golaten	0,022	—
Hühnerei, Inland	0,042	—
Hühnerei, Amerika	0,013	—
Hühnerei, Amerika	0,020	—
Milch, Bern	0,055	—
Milch, Kaisten	0,097	—
Milch, Kaisten	0,072	—
Milch, Kaisten	0,091	—
Kalbsleber	0,019	0,066
Brustfell, Kuh	—	0,267
Markknochen, Rind, Diaphyse	8,20	—
Bondeli, Thunersee, Fleisch	0,133	—

Tabelle 19 Fortsetzung

	mg % der frischen Substanz	mg % der Trockensubstanz
Sardine in Öl, portugiesische	1,05	—
Sardine, Haut	5,05	—
Kabeljau, Fleisch	0,15	—
Kabeljau, Haut, ohne Schuppen	3,29	—
Kabeljau, Rückenwirbel	38,5	49,5
Dorschmehl, Norwegen, knochenhaltig	—	28,3
Süsswassermuschel, Schale, Bielersee	0,73	—
Meeresschnecke, Schale, Atlantik	4,47	—
Meeresmuschel, Schale, Atlantik	8,70	—

Bei den tierischen Materialien finden wir in den Zähnen und Knochen die höchsten Werte. Besonders reich ist der Rückenwirbel des Kabeljaus, ferner auch die Schalen von Meeresschnecken und -muscheln, während die Süsswassermuschel aus dem Bielersee viel fluorärmer ist.

Wie schon *Gautier* und *Clausmann* angeben, finden sich stark erhöhte Werte in der Haut und ihren Annexen. Die Haut des Meerschweinchens ist tatsächlich reicher als die übrigen Organe, und die Klauen erreichen nahezu den Wert der Zähne. In den menschlichen Nägeln wurde aber ein nahezu 7mal niedrigerer Wert gefunden als in den Meerschweinchenklauen, während hingegen die menschlichen Haare sich als fluorreicher erwiesen als die des Meerschweinchens.

Die Haut der Sardine ist 5mal fluorreicher als der ganze Fisch, die Haut des Kabeljaus 20mal reicher als das Fleisch.

Die höchsten Gehalte finden wir, wie erwartet, in den Zähnen. Die Knochen habe ich einstweilen nicht untersucht. Nahezu gleich hoch wie in den Zähnen ist der Fluorgehalt der Klauen; dann folgen in weitem Abstand die Haare. Die meisten Organe sind ungefähr gleich fluorhaltig.

Bei der Verteilung des Fluors fällt eine gewisse Analogie zum Jod auf. In beiden Fällen sammelt sich das Halogen mehr in den äussern als in den innern Blatteilen an, in beiden Fällen ist die Haut der Fische bedeutend reicher daran als das Fischfleisch. Um den in der Nahrung vorhandenen Gehalt daran wirklich zu erhalten, ist eine zu weitgehende Raffinierung der Nahrung nicht günstig.

16. Schätzung der täglichen Fluoreinnahme

Versuchen wir nun, uns ein Bild über die tägliche Fluoreinnahme in der Schweiz zu machen. Sie ist natürlich schwierig abzuschätzen, besonders, weil die Essgewohnheiten sehr verschiedene sind. Wir können beispielsweise folgendes Menu aufstellen.

Tabelle 20

1 l Wasser zum Kochen und Trinken	120
300 g Brot	55
400 g Milch	220
250 g Gemüse und Salat	65
400 g Kartoffeln	28
100 g Fleisch	20
200 g Früchte	10
1 Ei, 50 g	10
	528 Gamma

Wir kommen bei dieser Rechnung auf ungefähr 0,5 mg tägliche Fluoreinnahme. Der Wert ist natürlich sehr vage. Wer hauptsächlich Teigwaren aus den hellen Anteilen des Getreidekorns isst, nimmt weniger Fluor ein.

Trinkwasser, Milch, Gemüse nebst Salaten tragen die Hauptmenge des Fluors bei der Nahrung bei. Essen wir Meerfische, besonders solche, die mit Haut und Knochen verzehrt werden, wie etwa Sardinen, von denen 50 g bereits 0,5 mg Fluor enthalten, so können wir die Fluoreinnahme dadurch bereits verdoppeln. Wir hätten dann leicht eine Tageseinnahme von 1 mg. Auch bei Süsswasserfischen kommt es sehr darauf an, ob die Haut und etwa bei Backfischen die Flossen mitgegessen werden.

Wenn man nun daran denken sollte, der Schweizer Bevölkerung zur Bekämpfung der Karies in irgendeiner Form Fluor anzubieten, so müsste ein Weg gewählt werden, bei welchem bereits die werdende Mutter und dann auch das Kleinkind vor dem Schuleintritt mitberücksichtigt würde. Wenn die Zähne einmal gebildet und hervorgebrochen sind, lassen sie sich nicht mehr gut mit Fluor anreichern, es sei denn durch die nachträgliche Bepinselung, die sehr umständlich ist und eine künstliche Massnahme darstellt. Es wäre Aufgabe einer besondern, aus Zahnärzten und Ärzten zusammengesetzten Kommission, den richtigen Weg aufzufinden. Es liegt bereits soviel experimentelles Material aus Amerika und nun auch aus der Schweiz vor, dass der Zeitpunkt zum Handeln gekommen sein dürfte.

17. *Fluor in den Zähnen*

Über den Fluorgehalt der Zähne berichtet *H. Schmid* in der folgenden Argenden Arbeit. Hier soll nur ein Versuch über die Aufnahmefähigkeit der Zähne für Fluor wiedergegeben werden, welcher auch den Fluorgehalt der organischen Substanz, des Zahnproteids berücksichtigt, auf den später nicht mehr eingegangen wird.

Kuhzahn

Um viel Material zur Verfügung zu haben, wird zunächst mit einem Kuhzahn gearbeitet, der im Diamantmörser möglichst gut zerschlagen wird. Man bestimmt zunächst die organische Substanz aus dem Glühverlust und die Menge organischer Substanz, die bei 1stündigem Erhitzen im Autoklav bei 1 Atm. Überdruck durch Wasser und durch 0,1n-NaOH herausgelöst wird und findet:

organische Substanz	=	29,00 %
durch Wasser herausgelöst		2,60 % organische Substanz
durch 0,1n-NaOH gelöst		2,60 % organische Substanz.

Wasser und NaOH lösen gleichviel organische Substanz, und zwar macht das 9,0 % der vorhandenen organischen Substanz. Dieser Anteil mag aus Kollagen, die übrigen 91 % aus Keratin bestehen.

Wir bestimmen nun den Fluorgehalt in beiden Fällen und finden:

Die organische Substanz des wässrigen Anteils enthält	1,58 mg% F.
Die organische Substanz des NaOH-Auszugs beträgt	1,65 mg% F.

Da der Gesamtgehalt an Fluor in diesem Zahn 25,4 mg% beträgt, so sind 6,2 und 6,5 % des Gesamtfluors in die Auszüge gegangen. — Auf den Zahn berechnet, sind mit Wasser 0,041, mit NaOH 0,043 mg% herausgelöst worden.

Wasser und 0,1n-NaOH wirken so ähnlich, dass angenommen werden kann, was von vorneherein wahrscheinlich war, dass dies Fluor nicht etwa an die organische Substanz gebunden, sondern darin als Ion adsorbiert ist.

Menschlicher Zahn

Man suchte nun festzustellen, in welcher Weise das Fluor beim Einlegen eines Zahns in Natriumfluoridlösung von diesem aufgenommen wird, ob es sich im organischen Teil befindet oder ob es gleich an die Hartsubstanz abgegeben wird.

Man legte einen menschlichen Molaren 48 Stunden in 5%ige NaF-lösung ein, wusch ihn 30 Minuten im strömenden Wasser, wonach er durch Dr. *Schmid* durch Abschleifen des äussern Teils der Krone, also des Schmelzes und der Wurzel in 4 Teile zerlegt wurde, die einzeln mit Wasser 1 Stunde auf 2 Atm. Überdruck erhitzt wurden, um das Proteid soweit möglich zu lösen. Man untersuchte dann die Lösung und die Zahnhartsubstanz besonders. Man fand:

	Krone aussen	Krone innen	Wurzel aussen	Wurzel innen
% anorganische Substanz	5,0	23,4	25,5	27,8
davon extrahierbar in %	17,4	17,5	65,5	31,3
F in mg% des Extrahierten	118	33,5	11,1	9,3
% anorganische Substanz	95,0	76,6	74,5	72,2
mg% F der Asche	216	256	580	203
mg% F im Organischen	14,9	7,8	2,8	2,6
mg% im Anorganischen	189	196	433	146

Die prozentuale Verteilung des Fluors ist:

im Organischen	7,4	3,9	0,6	1,4
im Anorganischen	92,6	96,1	99,4	98,3

Das Fluor ist bis in die innern Teile des Zahns hineindiffundiert und von dem anorganischen Anteil, dem Hydroxylapatit gebunden worden. Immerhin finden sich noch gewisse Anteile im Protein adsorbiert, und zwar am meisten im Protein des Schmelzes und des Kronendentins.

Weitere Versuche über die Aufnahme von Fluor durch die verschiedenen Zahnhartsubstanzen folgen in der nächsten Arbeit (*H. Schmid*).

18. Zur Bestimmung der organischen Substanz im Schmelz

Bedeutend ärmer an organischer Substanz als Kronendentin und Wurzel ist der Zahnschmelz. Da sich über die Menge des Schmelzproteids in der Literatur gegensätzliche Angaben finden, versuchte ich, die Bestimmung auf 3 verschiedene Arten auszuführen, durch den Glühverlust der Trockensubstanz, durch Chromsäureverbrennung und durch Bestimmung des Stickstoffs. Es standen zwei Schmelzproben zur Verfügung, bei welchen diese drei Bestimmungen vorgenommen werden konnten.

Die Chromsäureverbrennung, die von *Ivar Bang* [13]) in die Biochemie eingeführt und von mir [14]) für viele Stoffe angewendet worden ist, beruht darauf, dass das Material mit einer Mischung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure verbrannt wird, und zwar in der Regel zu CO_2 und Wasser, und dass der Überschuss der Chromsäure dann zurücktitriert wird. Aus dem Chromsäureverbrauch lässt sich auf die Menge Ausgangsmaterial schliessen, falls der Chromsäureverbrauch des Ausgangsmaterials bekannt ist.

Bei 3 Proteinen, Eieralbumin, Kasein und Gluten, ist der Chromsäureverbrauch bekannt. Man wählte als Faktor den Mittelwert. Es entspricht dann 1 cm^3 0,1n-Bichromat = 0,885 mg Protein.

Die Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl* wurde mit *Nessler*-Reagens ausgeführt. Nach *Abderhalden*, Biochem. Lexikon, wurde der für Keratin gefundene Stickstoffgehalt von 14,2 % der Rechnung zu Grunde gelegt. Man fand nun in den beiden Schmelzproben:

	Schmelz 1	Schmelz 2
Glühverlust	4,80	5,15
Wassergehalt	0,84	0,66
organische Substanz aus Glühverlust	3,96	4,49
durch Chromsäureverbrennung	1,70	1,79
durch Stickstoffbestimmung	1,38	1,71

Die Werte aus der Chromsäureverbrennung und der Stickstoffbestimmung stimmen besonders bei der 2. Probe gut überein. Falls ausser Protein noch weitere organische Substanzen vorhanden sind, muss natürlich die Stickstoffbestimmung zu niedrige Werte liefern.

Es zeigte sich nun, dass pulverisierter Schmelz, ebenso wie übrigens auch Dentinpulver, Calciumcarbonat enthält. Wenn wir das Pulver mit etwas Wasser auskochen, um allfällige Luftbläschen zu entfernen und es nun mit Salzsäure übergiessen, bilden sich Glasbläschen. Beim Glühen des Pulvers verschwindet somit nicht nur die organische Substanz, sondern es entweicht auch das CO_2 des Carbonats. Aus den Differenzen Glühverlust minus organische Substanz nach Chromsäureverbrennung berechnet sich ein Calciumcarbonatgehalt von 5,15 und 6,13 % bei den beiden Schmelzpulvern.

Wir stellen also fest, dass der Zahnschmelz ausser Hydroxylapatit auch noch Calciumcarbonat als Mineralstoff enthält. Ob die Möglichkeit besteht, dass CO_3-ionen in das Apatitmolekül eingebaut sind oder ob die organische Substanz vielleicht durch $CaCO_3$ verkalkt ist, mag dahingestellt bleiben. Es dürften sich aus unsrer Feststellung weitere Gesichtspunkte ergeben, die durch weitere Arbeiten abzuklären sein werden.

19. *Schlussfolgerungen*

Fluor findet sich in der Atmosphäre und in den Niederschlägen.

Der Fluorgehalt der Trink- und Mineralwässer aus Urgestein, aus Alluvium, Diluvium, Tertiär, Kreide und Jura ist sehr niedrig und das ist die ganz überwiegende Zahl der schweizerischen Trinkwässer. Diejenigen aus der Triasformation sind bedeutend reicher. Auch die bünderischen Säuerlinge, welche nach *Hartmann* vulkanischen Gasen ihre Eigenart verdanken, sind ebenfalls fluorreich; sie spielen aber für die Trinkwasserversorgung keine Rolle. Zahnfluorose mit geflecktem Schmelz kommt in den Gebieten mit den höchsten Fluorgehalten höchstens ab und zu andeutungsweise vor.

Von den schweizerischen Mineralwässern liegen 46 % der Proben unter 0,2 mg im l, sind also fluorarm, während immerhin 21 % der Proben mit über 1 mg im l als fluorreich bezeichnet werden können.

Das schweizerische Kochsalz der Rheinsalinen und des Bergwerks von Bex sind fluorarm.

Die Nahrungsmittel tragen neben dem Trinkwasser wesentlich zur Deckung des Fluorbedarfs bei. Unter den Vegetabilien sind die grünen Gemüse und Salate am fluorreichsten, unter den tierischen Nahrungsmitteln die Fische, besonders deren Haut, Flossen und Knochen. Auch der Fluorgehalt der Milch fällt ins Gewicht.

Der Fluorgehalt der Pflanzen ist bis zu einem gewissen Grad vom Fluorgehalt der Böden abhängig. Er lässt sich durch fluorreiche Phosphatdünger steigern.

Bei der Aufnahme des Fluors durch die Zähne wird dieses, wenigstens in vitro, äusserst rasch aufgenommen und von der Zahnhartsubstanz gebunden, so dass herauslösbares Fluor nur in sehr geringer Menge gefunden wurde.

Die Hauptmenge des Fluors der anorganischen Natur findet sich in Phosphoritlagern und im Kryolith, ferner im Meer und in der Atmosphäre. Das Fluor der Organismen hat seinen Sitz hauptsächlich in den Knochen und Zähnen.

Die Bestimmung der organischen Substanz des Schmelzes liefert je nach dem angewendeten Untersuchungsverfahren sehr verschiedene Werte; am richtigsten dürften die durch Chromsäureverbrennung erhaltenen sein. Es zeigt sich, dass Schmelz nicht unerhebliche Mengen Calciumcarbonat (einstweilen 5—6 % gefunden) enthält und dass auch im Dentin solches enthalten ist.

Die Frage nach einem Zusammenhang zwischen dem Fluorgehalt des Trinkwassers, eventuell auch des Bodens mit dem Auftreten der Zahnkaries in der Schweiz wird durch die folgende Arbeit von *H. Schmid* beantwortet werden.

Es bleibt mir noch übrig, den vielen Herren, die durch ihre Mitarbeit, meist durch Lieferung geeigneten Materials, die vorliegende Arbeit unterstützt haben, meinen besten Dank auszusprechen, so Herrn Stadtarzt Dr. *F. Oesch* für die

erste Anregung zu serienweisen Zahnuntersuchungen und Besorgung vieler Zähne, Herrn Dr. *Gisiger*, Chef der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Liebefeld, für Lieferung von Kunstdüngern, Erd- und Heuproben, Herrn Dr. *P. Haller*, Chemiker der Eidg. Alkoholverwaltung, für geologische Objekte, den sämtlichen Kantonschemikern und Lebensmittelinspektoren für Trinkwasserproben, ganz besonders aber den Kantonschemikern und kantonalen Lebensmittelinspektoren der Kantone Wallis, Graubünden und Glarus für viele einzelne Wasserproben und Löwenzahnstauden, den Verwaltungen der schweizerischen Mineralwässer für Mineralwasserproben und Herrn Dr. *A. Hartmann*, Aarau, für geologische Beratung und Beschaffung von Untersuchungsmaterial, schliesslich Herrn Dr. *Heinrich Schmid*, Zürich, Präsident des Verbandes schweizerischer Schulzahnärzte, und vielen seiner Kollegen für das reichliche Zahnmaterial, welches durch *H. Schmid* bis ins einzelne präpariert und registriert und mir zur Fluorbestimmung zur Verfügung gestellt worden ist.

Conclusions

Le fluor se trouve dans l'atmosphère et dans les précipitations atmosphériques. La teneur en Fluor des eaux potables et des eaux minérales provenant du Primaire, de l'Alluvien, du Diluvien, du Calcaire et du Jurassique est très basse; c'est le cas de la très grande majorité des eaux potables suisses. Les eaux provenant du Trias sont beaucoup plus riches en Fluor. Les sources grisonnes à caractère acide, qui doivent selon *Hartmann* leur nature particulière à des gaz vocaniques, sont également riches en Fluor; elles ne jouent toutefois aucun rôle pour l'alimentation en eau potable.

Parmi les eaux minérales suisses 46 % des échantillons se trouvent en dessous de 0,2 mg par litre et sont donc pauvres en fluor, tandis que 21 % des échantillons contiennent plus de 1 mg par litre et peuvent être désignés comme riches en fluor.

Les sels de cuisine suisse des salines du Rhin et de Bex sont pauvres en fluor. A côté de l'eau potable les aliments contribuent de manière appréciable à couvrir le besoin en fluor. Parmi les végétaux ce sont les légumes verts et les salades qui sont les plus riches en fluor; parmi les aliments d'origine animales ce sont les poissons et plus particulièrement leur peau, leurs nageoires et leur squelette qui contiennent le plus de fluor. La teneur en fluor du lait entre également en considération.

La teneur en fluor des plantes est jusqu'à un certain point dépendante de la teneur en fluor du sol. Elle se laisse augmenter par l'emploi d'engrais phosphatés riches en fluor.

L'absorption du fluor par les dents est, du moins in vitro, extrêmement rapide; il se lie à la substance dure de la dent et celà de telle façon que l'on ne peut en redissoudre ensuite qu'une très petite quantité.

La plus grande partie du fluor de nature inorganique se trouve dans les gisements de phosphorite et dans la cryolithe, ensuite dans la mer et l'atmosphère. Le fluor des organismes a son siège principalement dans les os et les dents.

Le dosage de la substance organique de l'émail donne des valeurs très différentes suivant le procédé utilisé; il semblerait que les résultats les plus exacts soient ceux obtenus par oxydation à l'acide chromique. On a trouvé que l'émail contient des quantités non négligeables de carbonate de calcium (trouvé actuellement jusqu'à 5—6 %); la dentine en contient aussi.

La question d'une relation entre la teneur en fluor de l'eau potable, et éventuellement aussi de celle du sol, et l'apparition de la carie dentaire en Suisse est traitée par *H. Schmid* dans le travail qui suit.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, der Volkswirtschaftlichen Stiftung, welche mich zur Beendigung dieser Arbeit mit einem Stipendium bedacht hat, auch hier meinen besten Dank auszusprechen.

Literatur

[1]) *A. Gautier* und *P. Clausmann*, Compt. rend. **154,** 1469, 1670, 1753 (1912); **156,** 1347, 1425 (1913); **157,** 94, 176 (1913); **158,** 159, 1389, 1631 (1914); **162,** 105 (1916).
[2]) *H. Christiani*, La Presse médicale **34,** 496, 833 (1926).
[3]) *P. Kovaliv* und *A. J. Held*, Schweiz. Monatsschrift für Zahnheilk. **57,** 205 (1947).
[4]) *F. J. McClure*, Federal security agency, U. S. Public Health Service, Washington, D. C. 1939.
[5]) *A. Roos*, Schweiz. Monatsschrift für Zahnheilkunde **47,** 329 (1937).
[6]) *H. Eggenberger*, Handb. d. innern Sekretion, Kropf und Kretinismus, S. 883.
[7]) *Th. von Fellenberg*, diese Mitt. **29,** 276 (1938).
[8]) *Th. von Fellenberg*, diese Mitt. **28,** 150 (1937); **29,** 276 (1938).
[9]) *H. H. Willard* und *O. B. Winter*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **5,** 7 (1933).
[10]) *Ragnar Berg*, Die Nahrungs- und Genussmittel, bei Holze & Pahl, Dresden.
[11]) *Ch. Arragon*, Chem. Ztg. **34,** 18 (1910).
[12]) *L. Gisiger*, Diss. Zürich E.T.H. 1931.
[13]) *Ivar Bang*, Mikromethoden der Blutuntersuchung, Verlag J. F. Bergmann, München und Wiesbaden 1922.
[14]) *Th. von Fellenberg*, diese Mitt. **18,** 290 (1927).