Zur Fluorbestimmung

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): **42 (1951)**

Heft 2

PDF erstellt am: **04.06.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-982454

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 Fluorbestimmung

Von *Th. von Fellenberg*, Muri bei Bern

Vor einigen Jahren habe ich [1]) ein Verfahren zur Bestimmung kleinster Fluormengen veröffentlicht, welches sich auf die Methode von *Willard* und *Winter* [2]) gründet. Es beruht auf der Titration der bei 125—130° mit Wasserdampf aus perchlorsaurer Lösung überdestillierten Kieselfluorwasserstoffsäure mit 0,01n-Thoriumnitrat unter Verwendung von Alizarinsulfosäure als Indikator.

Um die Methode möglichst empfindlich zu machen und die kleinsten Fluormengen noch erfassen zu können, wurden eine Reihe von Fraktionen von nur 10 cm^3 abdestilliert und jede einzeln titriert, bis die letzte Fraktion dem Blindwert entsprach. Die Fluorgehalte wurden einer Tabelle entnommen. Da es nun aber vorteilhaft erschien, die Resultate durch Titration einer entsprechenden Fluoridlösung nachkontrollieren zu können, was schwierig ist, wenn sich das Fluor auf zu viele Fraktionen verteilt, ging man dazu über, grössere Fraktionen, solche von 40 cm^3, aufzufangen, wobei natürlich eine neue Tabelle notwendig war. Bei geringen Fluorgehalten sind 3 Fraktionen zu 40 cm^3 erforderlich, bei grössern Gehalten 5.

Die Fluormenge der angewendeten Probe sollte womöglich mindestens 5 γ betragen, bei kleinern Mengen sind die Resultate weniger genau. Bei Trinkwasser hat man es leicht in der Hand, durch Verwendung genügend grosser Proben die erforderliche Fluormenge zu bekommen, bei gewissen andern Materialien, so etwa bei Milchzähnen, wenn sie erst noch in Schmelz und Dentin getrennt werden, ist das Material oft etwas knapp.

Bei pflanzlichen und tierischen Materialien lassen sich in unserer Apparatur nicht mehr als 5 g Trockensubstanz verarbeiten. Man steht hier vor der grossen Schwierigkeit, die gesamte organische Substanz restlos verbrennen zu müssen, ohne dass das Fluor, welches meist nur wenige γ ausmacht, zu verlieren. Ganz lässt sich diese Aufgabe nicht lösen, mit gewissen Fluorverlusten muss immer gerechnet werden. Man ist daher genötigt, nicht nur Doppelbestimmungen auszuführen, sondern daneben noch 1—2 Bestimmungen unter Zusatz bekannter Fluormengen. So lässt sich dann der Verlust berechnen und korrigieren.

Um die Fluorverluste möglichst herabzudrücken, müssen die Veraschungen unter Zusatz alkalischer Stoffe ausgeführt werden, und zwar eignen sich Calciumverbindungen am besten, weil Calciumfluorid verhältnismässig hitzebeständig ist. Bei pflanzlichen Materialien wurde fluorfreies Calciumacetat angewendet, bei tierischen Materialien genügt das nicht, man muss hier Calciumhydroxyd zusetzen.

Beschreibung der Methode

Reagentien:

Perchlorsäure. Es eignen sich die Marken Acid perchloric Baker, Vacuum distilled 70—72 % und Perchlorsäure reinst, 70 % Merk. In jedem Fall muss zuerst ein Blindversuch ausgeführt und ein eventueller Fluorgehalt des Reagens berücksichtigt werden.

*0,01n-Thoriumnitrat*lösung aus $Th(NO_3)_4 + 4\,H_2O$, Merk. Man bestimmt den Thoriumgehalt durch Glühen (Überführen in ThO_2) und berechnet danach die notwendige Menge. So waren z.B. von einem Nitrat mit 99,4 % ThO_2 1,388 g zum Liter zu lösen.

Ammoniumfluorid, Ammonium fluoratum neutrale puriss. Merk. Davon werden zunächst 1,947 g zum Liter gelöst. Durch Verdünnen auf das 100fache erhält man eine Lösung von 10 γ F im cm^3.

Alizarinreagens. 20 cm^3 0,01n-Thoriumnitratlösung werden mit 75 cm^3 n-Salzsäure und 0,05 g alizarinsulfosaurem Natrium, Merk zum Liter gelöst. Davon werden bei jeder Titration 2 cm^3 zugesetzt.

Fluorfreies oder -armes Calciumacetat und Calciumoxyd. Zunächst wird fluorarmes Calciumcarbonat hergestellt. 100 cm^3 gesättigter Lösung von kristallisiertem Calciumchlorid pro analysi Merk werden auf 600 cm^3 verdünnt. Man nimmt 3 Vorfällungen vor, welche das stets vorhandene Fluorid durch Adsorption mitreissen sollen, indem man jedesmal unter kräftigem Umschütteln 1,5 g Natriumbicarbonat, gelöst in viel Wasser, aus einem Tropftrichter langsam zufliessen lässt, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und am nächsten Tag durch einen Wattepfropfen (Schaffhauser Watte von Dr. von Bruns, chem. rein) filtriert und, wenn nötig, noch zentrifugiert. Durch Papier soll nicht filtriert werden, da dieses von der Fabrikation her Fluorwasserstoffsäure enthalten kann.

Man fällt nun die Hauptmenge des Calciums durch Zusatz von 40 g Natriumbicarbonat und überschüssigem Ammoniak bei ungefähr 40°, erhitzt zum Sieden und filtriert durch eine Nutsche. Nach gründlichem Auswaschen und Trocknen dient das Calciumcarbonat als Ausgangsmaterial für Calciumoxyd und n-Calciumacetat. Das Calciumoxyd erhält man durch Erhitzen des Carbonats während 1 Stunde auf ca. 1000° im Muffelofen. Zur Bereitung des Acetats werden 10 g Carbonat mit 12 cm^3 Eisessig versetzt. Man fügt einige Tropfen Amylalkohol zu, um das Schäumen zu verhüten, und versetzt sorgfältig mit Wasser, bis die Reaktion in Gang gerät. Wenn die Hauptmenge des Carbonats gelöst ist, kocht man auf und verdünnt mit Wasser auf 200 cm^3, womit eine n-Calciumacetatlösung erhalten wird.

Statt Calciumacetat kann auch eine *normale Magnesiumacetat*lösung verwendet werden. Sie wird erhalten durch Lösen von 10,7 g Magnesiumacetat (+ 4 Mol. Wasser) pro analysi Merk zu 100 cm^3. Es ist bedeutend fluorärmer als Calciumacetat.

Apparatur (siehe Abb. 1 und 2)

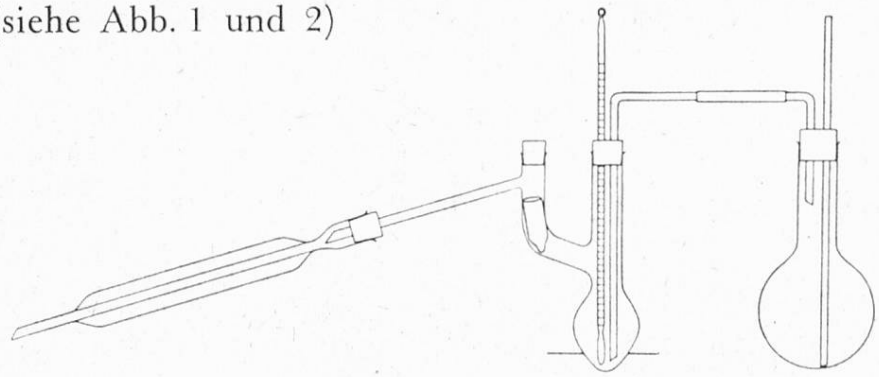

Abb. 1

Ein unten spitz ausgezogener Claisenkolben von 50 cm³ Inhalt ist mit einem Dampfentwicklungskolben verbunden, dessen Einleitungsrohr neben einem Thermometer mit Skala bis 150° bis an den Boden des Kolbens reicht. Der Claisenkolben ruht auf einer durchlochten Asbestplatte, deren Ausschnitt 4 cm im Durchmesser hat. Auf der Asbestplatte ist zur bessern Wärmeverteilung ein ausgebuchtetes Drahtnetz angebracht (siehe Abb. 2). Es soll den Boden des Kolbens nicht berühren.

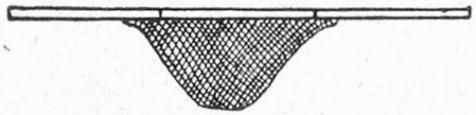

Abb. 2

Der kürzere Schenkel des Claisenkolbens ist mit einem Tropfenfänger versehen, einem ca. 40 mm langen, unten verengten Rohr, welches so weit ist, dass es gerade in den Schenkel des Kolbens passt. Diese Vorrichtung nötigt die Dämpfe, der Glaswandung entlang und durch die dort kondensierte Flüssigkeit zu streichen, wobei die kleinsten Tröpfchen, welche von der siedenden Flüssigkeit weggeschleudert werden können, zurückgehalten und wieder heruntergewaschen werden. Durch den innigen Kontakt mit der Glaswand bildet sich auch leicht Kieselfluorwasserstoffsäure, ohne dass besonders Glas zugesetzt zu werden braucht.

Um das Stossen im Dampfentwicklungskolben zu verhüten, wird dem Wasser eine kleine Messerspitze Calciumcarbonat zugegeben. Um jeden Überdruck zu vermeiden, soll das Einleitungsrohr nicht verengt werden.

Der einfachste Fall der Fluorbestimmung ist die

Fluorbestimmung in Wasser.

Bei fluorarmem Wasser genügen in der Regel 250—500 cm³, bei fluorreicherem oft schon 100 cm³ oder noch weniger. Das Wasser wird in einer Normalplatinschale auf dem Wasserbad eingedampft. Bei sauren Wässern (pH unter 7) wird mit reinstem Natriumcarbonat gegen Phenolphthalein neutralisiert.

Der Trockenrückstand wird mit sehr wenig Wasser, dem einige Tropfen Perchlorsäure zugesetzt sind, in den Claisenkolben gespült und mit wenig Wasser nachgewaschen, wobei man die Schale mit einem mit Gummi überzogenen Glasstab ausreibt. Man setzt nun überschüssiges Silbersulfat zu, um die Chlorionen zu fällen. Jeder Gewichtsteil Chlor erfordert 4,4 Teile Silbersulfat. Bei den meisten Trinkwässern genügt bereits eine Spur Silbersulfat.

Man fügt nun 5 cm^3 Perchlorsäure hinzu und beginnt mit der Destillation. Diese soll bei 125—130° durchgeführt werden. Bei niedrigerer Temperatur geht das Fluor zu langsam über, bei höherer Temperatur destillieren Spuren Perchlorsäure, welche das Resultat erhöhen.

Eine Mischung von 5 cm^3 Perchlorsäure mit 3 cm^3 Wasser siedet bei der gewünschten Temperatur von 125°. Da meist mehr als 3 cm^3 Wasser benötigt werden, siedet die Flüssigkeit zu Beginn niedriger. Man drosselt daher zunächst die Dampfzufuhr auf ein Minimum ab und erhitzt den Destillierkolben um so stärker, bis beide Flammen so regliert sind, dass bei ziemlich rascher Destillation die gewünschte Siedetemperatur eingehalten wird.

Bei hohen Chloridgehalten, etwa bei gewissen Mineralwässern, stösst die Flüssigkeit wegen des ausgeschiedenen Silberchlorids bei der Destillation oft ganz erheblich. Man geht dann so vor, wie später bei der Untersuchung der organischen Flüssigkeiten angegeben ist.

Als Vorlage bei der Destillation dienen Messzylinder von 50 cm^3. Man destilliert 5 Fraktionen von 40 cm^3 ab, giesst sie in Nessler Zylinder und fügt je 2 cm^3 Alizarinreagens zu. Als Testlösung dienen 40 cm^3 Wasser mit 2 cm^3 Reagens. Die Testlösung ist leicht rötlich gefärbt, die fluorhaltigen Lösungen jedoch gelb. Man titriert beim Licht einer Tageslichtlampe mit der 0,01n-Thoriumnitratlösung gegen einen weissen Untergrund, bis die Farbe des Testes erreicht ist. Am besten beginnt man mit der letzten Fraktion und benützt eine in $^1/_{1000}$ cm^3 eingeteilte 0,1 cm^3 fassende Pipette. Die 1. Fraktion kann dann oft, falls der Fluorgehalt genügend hoch ist, mit einer in $^1/_{100}$ cm^3 eingeteilten 1-cm^3-Pipette titriert werden.

Oft ist bereits die 3. oder 4. Fraktion praktisch fluorfrei. Sie verbraucht dann meist noch 0,004—0,005 cm^3 Thoriumnitrat. Wenn 2 Fraktionen hintereinander nur noch diesen Betrag liefern, rechnet man nur die erste, da geringste Spuren von Perchlorsäure, die bei 125—130° mit überdestillieren, ungefähr diesem Betrag entsprechen.

Der Gehalt jeder einzelnen Fraktion wird nach der Tabelle berechnet. Die Summe entspricht dem Fluorgehalt der angewendeten Probe.

Zur Kontrolle wird nun eine Fluortestlösung, die der gefundenen Fluormenge entspricht, in gleicher Weise titriert und das Resultat, wenn nötig, danach korrigiert.

Es sind stets mindestens Doppelanalysen auszuführen, wobei man die Menge des Ausgangsmaterials, wenn dies möglich ist, so wählt, dass etwa 10—30 γ Fluor zugegen sind.

Das Material wird am besten in einem Diamantmörser zerkleinert. Man wägt nun bei Knochen einige Gramm, bei Zähnen die ganze zur Verfügung stehende Probe in einem Platintiegel und verbrennt zuerst bei bedecktem, dann bei offenem Tiegel, bis eine graue Asche übrig bleibt. Man wägt den Tiegel zurück und berechnet den Aschengehalt. Nun verreibt man die Asche im Achatmörser zu einem sehr feinen Pulver. Davon werden, falls genügend Material vorhanden ist, 100—200 mg in ein kleines Reagensglas von 7 mm Durchmesser abgewogen und von da in den Claisenkolben gebracht. Man fügt 3 cm^3 Wasser und 5 cm^3 Perchlorsäure zu und destilliert, wie angegeben.

Der Fluorgehalt wird sowohl auf den Aschengehalt als auch auf die Trockensubstanz berechnet.

Die pflanzlichen Materialien werden, wie erwähnt, unter Zusatz von Calciumacetat verbrannt. Zur Illustration sei hier auf die Fluorbestimmung in Weizen näher eingegangen.

Je 5 g gemahlener Weizen werden in einer Platinschale mit 5 cm^3 n-Calciumacetat und etwas Wasser verrührt und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Man setzt 2 Parallelversuche ohne Fluorzusatz und einen dritten unter Zusatz von 10 γ Fluor an.

Die getrocknete Masse wird über einem schwach brennenden Pilzbrenner oder unter Hin- und Herbewegen von Hand sorgfältig erhitzt. Allmählich wird die Hitze gesteigert, so dass die Masse schwach glüht. Man rührt mit einem Platinspatel um, damit die unverbrannten Teile in die Brennzone kommen. Man hüte sich sehr vor Überhitzung, die Asche soll nicht etwa sintern. Da Calciumverbindungen die Verbrennung günstig katalysieren, erhält man schon nach kurzer Zeit eine lose, nahezu weisse Asche. Es sind zwar noch kohlige Anteile in kleiner Menge vorhanden, was sich zeigt, wenn man die Asche mit Wasser auszieht. Dieses Ausziehen ist aber bei den Getreidearten nicht notwendig. Wohl aber ist es bei Gemüse und Früchten angezeigt. Man digeriert hier die Asche 4 mal mit 4—5 cm^3 Wasser und filtriert durch einen kleinen fluorfreien Wattebausch. Das Unlösliche samt dem Wattebausch wird in die Schale zurückgespült, auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft und fertig verbrannt. Man fügt nun den wässrigen Auszug hinzu, dampft wieder zur Trockne ein und glüht sehr schwach.

Wir kommen auf den Weizen zurück. Wenn er soweit verbrannt ist, dass eine lockere Asche bleibt, so schüttet man diese auf ein Papier, bringt sie in ein kleines Reagensgläschen und von da in den Claisenkolben. Man fügt nun die erforderliche Menge Silbersulfat (4,4 mal dem Gehalt an Chlorion entsprechend) zu, um die Chlorionen auszufällen. Der Chlorgehalt kann für viele Nahrungsmittel in den Tabellen von *Ragnar Berg* [3]) gefunden werden, sonst ist er in einer besondern Probe zu bestimmen. Bei Weizen beträgt er nach *Berg* nur 5,4 mg in 100 g.

Man spült nun die letzten Ascheresten, die sich in der Platinschale befinden, mit etwas Wasser und einigen Tropfen Perchlorsäure in den Kolben, fügt 5 cm³ Perchlorsäure dazu und fährt fort, wie bei Wasser angegeben. Man fand in einem bestimmten Fall folgende Werte:

			cm³ 0,01 n-Th	γ F nach Tabelle	
a)	5 g Weizen	1. Fraktion	0,065	3,70	
		2. »	0,010	0,50	
		3. »	0,009	0,45	
		4. »	0,005	0,29	
		5. »	0,005	4,94 γ =	**99** γ %
b)	5 g Weizen	1. Fraktion	0,061	3,46	
		2. »	0,010	0,50	
		3. »	0,008	0,40	
		4. »	0,005	0,29	
				4,65 γ =	**93** γ %
c)	5 g Weizen + 10 γ F (= 200 γ % F)				
		1. Fraktion	0,168	11,22	
		2. »	0,026	1,30	
		3. »	0,010	0,50	
		4. »	0,007	0,39	
		5. »	0,005	0,29	
				13,70 γ =	**274** γ %, *Ber.:* **296** γ %.
			Ausbeute 94,2 %		

Der Mittelwert der Bestimmungen a) und b) = 96 γ % beträgt, nach der Ausbeute von c) korrigiert, 102 γ % oder *0,10 mg% Fluor.*

In gleicher Weise wurde Roggen verarbeitet. Man fand:

a) 5 g Roggen = 2,27 γ F oder 44 γ % F.
b) 5 g Roggen = 2,17 γ F oder 43 γ % F.
c) 5 g Roggen + 10 γ F = 11,14 γ F oder 222,8 γ % F. Ber.: 244,4 γ % F.

Die Ausbeute beträgt 91 %, der korrigierte Wert 49 γ % F oder *0,05 mg% Fluor.*

Seinerzeit ist von *Stoklasa* in seinem Buch «Das Brot der Zukunft» die Behauptung aufgestellt worden, Roggen sei bedeutend fluorreicher als Weizen und daher besser für die Zähne. Diese Angabe stützt sich offenbar auf eine mangelhafte Analysenmethode und ist unrichtig. In den Getreidearten kommt Fluor überhaupt nur in sehr geringer Menge vor, in Weizen ist aber mehr davon enthalten, als in Roggen. Gegenüber den Vegetabilien kommen aber die Getreidearten als Fluorlieferanten überhaupt kaum in Betracht.

Der Chlorgehalt der Kuhmilch beträgt nach *Ragnar Berg* 0,065, derjenige der Frauenmilch 0,055 %. Für verschiedene Blutsorten gibt dieser Autor Mengen von 0,24 bis 0,29 % an. Bei Harn wird der Gehalt in jedem Fall durch Titration von 2,5 cm^3 mit 0,1n-Silbernitratlösung und Natriumchromat als Indikator ermittelt.

Blut wird in Form von Oxalatblut verwendet. Auf je 10 cm^3 Blut kommt 1 cm^3 einer 3 %igen Natriumoxalatlösung.

Bei diesen Materialien traten nach der Verbrennung mit Calciumacetat sehr grosse Verluste ein. Bei Harn waren die Werte besonders unregelmässig. Gelegentlich entstanden nach Zusatz des Alizarinreagens störende Färbungen, welche eine Titration verunmöglichten. Als das Calciumacetat dann durch Calciumhydroxyd ersetzt wurde, fand man befriedigendere Resultate, obschon auch so ziemliche Verluste eintraten.

Für 25 cm^3 Harn oder Milch oder für 10 cm^3 Blut in Form von Oxalatblut verwendet man 0,2 g Calciumoxyd. Dieses wird in eine Platinschale gegeben, mit einigen Tropfen Wasser versetzt, wobei es unter Erhitzen in Calciumhydroxyd übergeht. Man verreibt das $Ca(OH)_2$ mit einem Nickellöffel, setzt das Untersuchungsmaterial zu, rührt mit einem Glasstab um und dampft auf dem Wasserbad ein.

Der *Harn* wird vor dem Eindampfen mit einigen Tropfen Formalin versetzt, um die Geruchstoffe zu binden. Nach dem Eindampfen wird etwas 95 %iger Alkohol zugesetzt und dieser verdampft, um den Rückstand besser zu trocknen. Man erhitzt nun die Schale in einer gut ziehenden Kapelle sehr vorsichtig, indem man sie über der schwach leuchtenden Flamme hin- und herbewegt. Man glüht schliesslich schwach, bis kein Geruch mehr wahrzunehmen ist. Die Kohle wird 4 mal mit etwas Wasser ausgezogen und die Lösung durch einen kleinen Wattebausch filtriert. Der Inhalt des Trichters wird in die Schale gespült, auf dem Wasserbad eingedampft und sorgfältig verbrannt. Zum Rückstand fügt man das Filtrat hinzu, dampft wieder auf dem Wasserbad ein und befeuchtet den Rückstand 2 mal mit etwas Alkohol und dampft diesen ab, um das vorhandene Natriumchlorid gut zu entwässern. Nun wird die Schale sorgfältig eben bis zur beginnenden Rotglut erhitzt, so dass kein Geruch mehr auftritt, worauf die Probe zur Destillation bereit ist.

Bei *Milch* geht man so vor. 25 cm^3 Milch werden in der Platinschale zu dem aus 0,2 g CaO bereiteten $Ca(OH)_2$ zugefügt und gut umgerührt. Man dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein, wobei die sich bildende Haut von Zeit zu Zeit auf die Seite gezogen wird. Dann trocknet man weiter im Trockenschrank 30 Minuten bei 130°. Man verbrennt nun sehr sorgfältig in einer gut ziehenden Kapelle, indem man die Schale unter steter Bewegung über einer schwach leuchtenden Flamme erhitzt. Sobald sich die Masse entzündet, nimmt man die Schale beiseite und lässt abbrennen. Dann erhitzt man weiter wie zuvor. Dunkle

Rotglut soll nicht überschritten werden. Am besten wird die Veraschung im Halbdunkeln ausgeführt. Wenn die Kohle locker geworden ist, rührt man mit einem Spatel um und verbrennt so weit, wie es ohne Überhitzung möglich ist.

Man zieht nun die Asche 3—4 mal mit kleinen Mengen Wasser aus und fährt fort, wie bei Harn angegeben ist.

Bei *Blut* geht man ähnlich vor. Zu Beginn der Veraschung bläht es sich stark auf und muss von Zeit zu Zeit mit einem flachen Glasstopfen niedergedrückt werden. Auch hier wird in gleicher Weise ausgezogen wie bei der Milch.

Die organischen Flüssigkeiten, mit denen wir es hier zu tun haben, sind alle reich an Chlorionen, besonders der Harn. Wird die ganze Asche der Perchloratdestillation unterworfen, so stösst die Flüssigkeit wegen des Silberchlorids

Tabelle 1

Berechnung des Fluorgehaltes von Harn, Milch und Blut

1. Kinderharn, 800 cm³ in 24 Stunden

Verwendet	Gefunden	Berechnet	Ausbeute	Mittel	Korrigiert in 25 cm³	In 24 Std.
	γ	γ	%		γ	
a) 25	9,8	—	—		13,2	**0,42** mg F.
b) 25	9,85	—	—			
c) 25+10 γ F	15,5	19,8	78,2	74,6		
d) 25+20 γ F	21,2	29,8	71,0			

2. Berner Marktmilch, Februar 1951

Verwendet	Gefunden	Berechnet	Ausbeute		Korrigiert in 25 cm³	γ % Fluor
	γ	γ	%		γ	
a) 25	6,6	—	—		8,0	**32**
b) 25	6,58	—	—			
c) 25+10 γ F	13,65	16,6	82			
d) 25+20 γ F	21,8	26,6	82			

3. Kuhblut (als Oxalatblut verwendet)

Verwendet	Gefunden	Mittel	Berechnet	Ausbeute	Korrigiert in 10 cm³	γ % Fluor
	γ	γ	γ	%	γ	
a) 10	6,3	7,08	—	—	9,35	**94**
b) 10	7,85		—	—		
d) 10+20 γ F	13,1		17,08	76,3		
c) 10+10 γ F	20,4		27,08	75,0		

meist sehr stark, so dass es kaum möglich ist, die Destillation zu Ende zu führen. Es ist deshalb geraten, das Silberchlorid vor der Destillation abzutrennen. Zu diesem Zweck führt man den Verbrennungsrückstand mit möglichst wenig Wasser und etwas Perchlorsäure in ein Reagensglas über, fügt etwas mehr als die berechnete Menge Silbersulfat hinzu und rührt mit einem Glasstab um, so dass das Silbersulfat möglichst an den Wandungen verrieben wird. Dann setzt man noch 5 cm^3 Perchlorsäure zu und verreibt nochmals, indem man zugleich auf etwa 50^0 erwärmt. Der Glasstab wird nun mit einigen Tropfen Wasser abgespült, die Lösung umgeschwenkt, um auch die obern Anteile mit dem übrigen zu mischen. Dann kühlt man ab und zentrifugiert. Die klare Lösung wird in ein 10-cm^3-Präzisionsmesszylinderchen gegossen und gemessen. Das Volumen des Niederschlags wird bestimmt, indem man in ein gleiches Reagensglas dieselbe Menge Wasser einpipettiert.

Mit der Flüssigkeit wird die Destillation und Titration vorgenommen. Das Resultat wird korrigiert, indem man es mit $\frac{F+N}{F}$ multipliziert, wobei F = abgegossene Flüssigkeit, N = Volumen des Niederschlags.

Bei diesen Analysen werden stets 4 Einzelbestimmungen ausgeführt, zwei Bestimmungen (a und b) ohne Fluorzusatz, je eine mit 10 γ (c) und 20 γ (d) Fluor. Man nimmt das Mittel von a) und b) und berechnet daraus den theoretischen Wert von c) und d). Die wirklich gefundenen prozentualen Ausbeuten von c) und d) dienen dann zur Korrektur der Werte von a) und b).

Die Tabelle 1 gibt die Werte an, welche bei einem Kinderharn, einer Milch und einer Probe Kuhblut (Oxalatblut) erhalten worden sind.

Die Veraschungen wurden alle in Platinschalen vorgenommen. Man versuchte auch, sie in Nickelschalen durchzuführen. Dabei traten aber noch um 10—15 % grössere Verluste ein. Wenn die Nickelschale einmal auf der erforderlichen Temperatur auf schwacher Rotglut ist, so kann man sie nicht, wie die Platinschale, durch Wegnehmen aus dem Bereich der Hitze abkühlen. Wegen ihrer viel grössern Wärmekapazität bleibt sie weiter heiss und gibt offenbar leicht Anlass zur Verflüchtigung von Fluor.

Bei tierischen Organen ist in vielen Fällen eine Vorbehandlung mit alkoholischer Lauge zu empfehlen. Alkoholische Kalilauge ist wegen des Fluorgehaltes aller Kaliumhydroxydsorten nicht zu gebrauchen. Die 2—3 g Trockensubstanz entsprechende Menge des fein zerkleinerten Organs wird mit 3 Tropfen 50 %iger Natronlauge (aus Natrium) in 60 %igem Alkohol 30 Minuten am Rückflusskühler auf dem Wasserbad gekocht, damit das Material gut davon durchdrungen wird. Man bringt es nun in die Schale, fügt die 0,2 g CaO entsprechende Menge $Ca(OH)_2$ hinzu, rührt gut um und verbrennt, wie bei Blut angegeben.

Zum Schluss bringen wir die Berechnungstabelle. Es ist aber darauf aufmerksam zu machen, dass jeder Analytiker sich seine eigene Tabelle herstellen soll. Nur so kann er sich auf seine Zahlen verlassen.

Tabelle 2

Berechnung des Fluorgehaltes bei der Titration mit 0,01n-$Th(NO_3)_4$

cm³ $Th(NO_3)_4$	γ F	cm³ $Th(NO_3)_4$	γ F	cm³ $Th(NO_3)_4$	γ F
1,064	100	0,24	17,7	0,065	4,0
1,025	89,0	0,22	15,9	0,060	3,7
1,00	92,8	0,20	14,2	0,055	3,4
0,95	87,3	0,19	13,4	0,050	3,0
0,90	81,0	0,18	12,6	0,045	2,7
0,85	76,8	0,17	11,8	0,040	2,3
0,80	71,8	0,16	11,0	0,035	2,1
0,75	66,8	0,15	10,2	0,030	1,7
0,70	62,0	0,14	9,5	0,025	1,4
0,65	57,0	0,13	8,7	0,020	1,1
0,60	51,0	0,12	8,0	0,018	1,0
0,55	46,8	0,11	7,2	0,016	0,9
0,50	41,7	0,10	6,5	0,014	0,8
0,45	36,6	0,095	6,1	0,012	0,75
0,40	32,0	0,090	5,8	0,010	0,55
0,35	27,5	0,085	5,4	0,008	0,45
0,30	23,5	0,080	5,1	0,006	0,35
0,28	21,3	0,075	4,7	0,004	0,25
0,26	19,5	0,070	4,4	0,002	0,10

Zusammenfassung

Die früher vom Verfasser angegebene Fluorbestimmungsmethode wird in folgenden Punkten umgeändert:

1. Der Destillierkolben erhält einen Tropfenfänger.
2. Es werden Fraktionen von je 40 cm³ abdestilliert und in Nessler Zylindern titriert.
3. Es wird eine neue Berechnungstabelle aufgestellt.
4. Für organische Flüssigkeiten, wie Milch, Blut, Harn, wird als alkalischer Zusatz Calciumhydroxyd statt Calciumacetat verwendet.
5. Bei chlorreichen Materialien wird das Chlorion vor der Destillation mit Silbersulfat ausgefällt und abgetrennt.
6. Da sich erhebliche Fluorverluste bei der Verbrennung organischer Stoffe nicht vermeiden lassen, werden neben den gewöhnlichen Bestimmungen solche mit Fluorzusatz ausgeführt, um in jedem einzelnen Fall den Fehler berechnen und korrigieren zu können.

Fräulein *Marie Luise Ryhiner* danke ich bestens für ihre wertvolle Mithilfe bei der Ausarbeitung der Methode der Fluorbestimmung in organischen Flüssigkeiten und für die Überarbeitung der Berechnungstabelle.

Résumé

La méthode de dosage du fluor, décrite en son temps par l'auteur, a été modifiée comme suit:

1. Le ballon à distiller est pourvu d'un attrape-goutte.
2. On récolte des fractions d'un volume de 40 cm^3 et les titre dans des cylindres de Nessler.
3. Un nouveau tableau a été établi pour le calcul des résultats.
4. Pour les liquides organiques, comme le lait, le sang, l'urine, on emploie comme agent d'alcalinisation de l'hydrate de calcium au lieu d'acétate de calcium.
5. Dans le cas de substances riches en chlore, on précipite l'ion Cl par le sulfate d'argent et le sépare avant de distiller.
6. Comme certaines pertes de fluor sont inévitables lors de la combustion des matières organiques on exécute — parallèlement aux dosages normaux — des dosages avec addition de fluor pour établir la grandeur de l'erreur dans chaque cas et pouvoir ainsi corriger le résultat.

Literatur

[1]) *Th. von Fellenbeg*, Zur Frage der Bedeutung des Fluors für die Zähne, diese Mitt. **39**, 124 (1948).

[2]) *H. H. Willard* und *O. B. Winter*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **5**, 7 (1933).

[3]) *Ragnar Berg*, Die Nahrungs- und Genussmittel, Verlag von Holze & Pahl, Dresden 1913.

Cambridge summer course in food science, 1951

A summer course in food science will be held in the University of Cambridge, in co-operation with the Department of Scientific and Industrial Research, at the Low Temperature Research Station during August 13—28. During the first 10 days the course will cover the ground of that held in 1948; during the last week recent advances and special topics will be dealt with. Provisional registration for the whole course, or for the second part only (which is open to those who have attended the previous course), may now be made in writing to *G. F. Hickson, M. A., Secretary, Board of Extra-Mural Studies, Stuart House, Cambridge.* A detailed syllabus will be available later.