

# Fluorbestimmung in Kochsalz

Autor(en): **Fellenberg, Th. von / Potterat, M.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **40 (1949)**

Heft 1-2

PDF erstellt am: **08.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983790>

## **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.

## Résumé

La réaction avec la vanilline et l'acide sulfurique peut aussi servir à déceler la présence de nombre de substances contenant des hydroxyles phenoliques (couleur rouge) de même que nombre de substances organiques contenant l'azote (couleur jaune).

### Literatur

- 1) Mitteilungen **37**, 178 (1946); **38** 1, 301 (1947).
- 2) Zeitschr. Analyt. Chemie **53**, 363 (1914).
- 3) Mitteilungen **38**, 1 (1947).
- 4) Liebigs Ann. **475**, 86 (1929).
- 5) Helv. Chim. Acta **12**, 187 (1928).
- 6) Chem. Zeitung **39**, 14 (1915).
- 7) Zeitschr. analyt. Chemie **53**, 367 (1914).
- 8) Zeitschr. analyt. Chemie **53**, 691 (1914).

## Fluorbestimmung in Kochsalz

von *Th. von Fellenberg* und *M. Potterat*

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes)

Es ist zuerst in Amerika festgestellt worden, dass in Gegenden mit hohem Fluorgehalt des Trinkwassers, bei Gehalten über 1 mg im l, eine Krankheit auftritt, die als gefleckter Schmelz bezeichnet wird. Bei zu niedrigem Fluorgehalt tritt dann wieder die Zahnkaries in vermehrtem Masse auf, so dass die Trinkwässer als am günstigsten angesehen werden können, die unter, aber nicht viel unter 1 mg F im l enthalten.

Nachdem nun eingehende Untersuchungen über den Gehalt der Trinkwässer und der Nahrungsmittel in der Schweiz vorliegen<sup>1)</sup>, stellt sich die Frage, ob nicht an eine Kariesprophylaxe durch Darreichung von Fluor herangetreten werden sollte.

Wie *Wespi*<sup>2)</sup> ausführt, eignet sich Kochsalz am besten als Fluorträger, wie es sich auch als Jodträger im jodierten Salz bewährt hat. Es würde sich also darum handeln, das Salz nicht nur zu jodieren, sondern auch zu fluorieren. *Wespi* verabreicht schon seit einigen Jahren Schwängern ein Vollsatz, welches 100 mg NaF, entsprechend 45 mg F im kg enthält. Wenn der Schweizer im Trinkwasser, Gemüse und andern Speisen täglich 1 Liter Wasser zu sich nimmt, so erhält er dadurch in 84 % der Fälle weniger als 0,2 mg Fluor. Kommen dazu

0,45 mg F vom Kochsalz her, so verbessert sich seine Fluoraufnahme so, dass er der biologisch wünschbaren Menge von 1 mg im Tag bereits nahekann, die schädliche Dosis aber noch lange nicht erreicht. Noch kleinere Mengen dürften nahezu wirkungslos, höhere schädlich sein. Von 211 Trinkwässern enthalten nur 12 mehr als 0,5 mg F im l. Man könnte nun allen Gemeinden, welche nicht mehr als 0,5 mg F im l Trinkwasser haben, fluoriertes Kochsalz verabreichen. Dann würde nirgends die Grenz von 1 mg pro Tag und Kopf überschritten. Es müssten dann nur einige aargauische Gemeinden mit Triaswasser von der Prophylaxe ausgeschlossen werden.

Falls nun wirklich eine Kariesprophylaxe durch Verabreichung fluorierten Kochsalzes eingeführt werden sollte, so müsste eine Methode der Bestimmung des Fluors im Kochsalz zur Verfügung stehen, damit man den Gehalt auch wirklich nachprüfen könnte.

Der eine von uns (*v. F.*)<sup>1)</sup> hat Fluorbestimmungen in gewöhnlichem Kochsalz ausgeführt durch Adsorption des Fluors an Niederschläge, Destillation mit Perchlorsäure und Titration des Destillats mit Thoriumnitrat, also nach dem Titrationsverfahren, welches er für Fluorbestimmungen in allen möglichen Materialien angewendet hat.

Jene Bestimmungen in Kochsalz ergaben 0,03—0,06 mg<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Fluor. Die Werte weisen keine grosse Präzision auf, da die Adsorption des Fluors eine unvollständige war. Man durfte sich aber in jenem Fall mit einer approximativen Bestimmung begnügen, weil man vor allem wissen wollte, ob eine Fluormenge im Kochsalz vorhanden sei, die physiologisch wirksam sei. Das war nun nicht der Fall.

Als diese Methode auf mit Fluorid versetztes Kochsalz angewendet werden sollte, zeigte es sich, dass die Werte wegen der mangelhaften Adsorption nicht genügend genau und stets zu niedrig ausfielen. Man versuchte nun, ähnlich wie bei den kochsalzreichen Mineralwässern, das Salz ohne weiteres nach Zusatz von überschüssigem Silbersulfat mit Perchlorsäure zu destillieren. Hier fielen die Resultate zu hoch aus. Es zeigte sich, dass das verwendete Silbersulfat die erhebliche Menge von 4,6  $\gamma$  Fluor pro g enthielt. Für jeden Gewichtsteil Cl müssen aber 4,4 Teile  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  oder für jeden Teil  $\text{NaCl}$  2,67 Teile  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  zugesetzt werden, um das Chlor zu fällen. Bei dem hohen notwendigen Silbersulfatverbrauch kann in unsrer Apparatur nicht mehr als 0,2 g Kochsalz verarbeitet werden. Von dem Resultat müsste jedesmal der Blindwert, d.h. der Gehalt des Silbersulfats abgezogen werden. Dies Vorgehen befriedigte nicht; man ging zu einer andern Methode über, die auch den Vorteil hat, dass nicht destilliert werden muss, dass sie also auch von Nichtchemikern leichter angewendet werden kann. Es handelt sich um die Methode von *Monnier, Vaucher* und *Wenger*<sup>3)</sup>. Sie beruht auf der Bildung eines Komplexes zwischen Fluor und Pertitansäure. Titantrichlorid wird in schwefelsaurer Lösung mit Wasserstoffperoxyd zu der gelb gefärbten Pertitansäure oxydiert. Bei Gegenwart von Fluor tritt durch Bildung des Komplexes eine Aufhellung der Färbung ein. Durch Messen der Farb-

stärke lässt sich daher aus dem Grad der Aufhellung der Fluorgehalt bestimmen. Die Messungen werden mit dem Absorptiometer «Spekker-Hilger» mit photoelektrischer Zelle vorgenommen.

Da uns das Stufenphotometer zur Verfügung stand, benützten wir zunächst diesen Apparat mit Filter S 47 und S 50, den beiden einzigen Filtern, die allenfalls in Betracht kommen könnten. Bei beiden Filtern waren aber die beiden Hälften des Gesichtsfeldes zu ungleich gefärbt, um genügend sichere Messungen zu erlauben. Man ging deshalb zu der Farbvergleichung in Nessler-Cylindern über. Man vergleicht aber nicht etwa die entstehende Färbung mit Testfärbungen verschiedenen Fluorgehaltes, sondern man titriert die fluorfreie und daher dunklere Testlösung mit einer Natriumfluoridlösung, bis nach allmählicher Aufhellung der Farbton der Untersuchungslösung erreicht ist. Gegen Schluss setzt man nicht mehr als  $0,01-0,02 \text{ cm}^3$  der Fluoridlösung =  $0,01-0,02 \text{ mg}$  auf einmal zu, rührt jedesmal gut um und beobachtet erst nach etwa 1 Minute, da die Bildung des Fluorkomplexes Zeit erfordert. Nach Erreichung der Farbgleichheit setzt man nochmals  $0,01-0,02 \text{ cm}^3$  zu, wobei die Lösung in der Regel deutlich heller wird als die Untersuchungslösung. Die letzte kleine Menge muss nun wieder abgezogen werden. Die Titrationsen wurden immer zu zweit ausgeführt, wobei der eine die Zusätze machte, der andere beobachtete. Über den Umschlagspunkt war man jeweilen einig.

Während die ersten Titrationsen glatt verliefen, stellten sich später doch gewisse Schwierigkeiten ein, deren Ursache nicht immer leicht feststellbar war. Man arbeitete in wässriger Lösung und in Kochsalzlösung, wobei stets 5 g Kochsalz auf  $50 \text{ cm}^3$  Flüssigkeit verwendet wurden. Die Testlösungen waren in wässriger Lösung, in Lösung von reinstem Natriumchlorid und in Lösung von gewöhnlichem Kochsalz genau gleich.

Bei den erwähnten Vorversuchen im Stufenphotometer waren je  $3 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$  (1+9),  $0,4 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$  und  $1,2 \text{ cm}^3$  Titanreagens auf  $20 \text{ cm}^3$  Flüssigkeit genommen worden analog der Vorschrift von *Monnier*, *Vaucher* und *Wenger*, welche die zweieinhalbmal grösseren Mengen auf  $50 \text{ cm}^3$  verwendeten. Bei den Versuchen in Nessler-Röhren verwendete man zunächst auch diese kleinen Reagensmengen, obgleich man auf  $50 \text{ cm}^3$  auffüllte, und erhielt folgende Werte, wobei wir einfach die  $\text{cm}^3$  einer Natriumfluoridlösung von  $1 \text{ mg pro cm}^3$  auf 5 g Salz angeben. Durch Multiplikation mit 2 ergeben sich daraus die mg NaF auf 10 g Salz oder mit 200 die mg pro kg. Man erhielt zunächst folgende Werte:

Tabelle 1

			cm <sup>3</sup> NaF	
1. In wässriger Lösung:	zugesetzte mg NaF	0,17	0,36	0,72
	gefundene mg NaF	0,17	0,36	0,74
2. In reinstem NaCl:	zugesetzt	0,16	0,38	0,75
	gefunden	0,16	0,35	0,76
3. Gewöhnliches Kochsalz, verglichen mit dem Test von reinstem NaCl:	zugesetzt	0,15	0,40	0,80
	gefunden	0,15	0,44	0,90

Die ganz kleinen Mengen lassen sich in der Regel ganz scharf titrieren, während bei den höhern gelegentlich gewisse Differenzen auftreten.

Man verglich nun eine Reihe Kochsalzproben aus verschiedenen Haushaltungen miteinander. Es war eine Probe phosphatiertes, d.h. mit Calciumphosphat versetztes Salz aus dem Waadtland dabei. Dieses zeigte eine gewisse Aufhellung der Farbe. Man titrierte daher alle übrigen Proben auf die Farbe dieses phosphathaltigen Salzes.

#### 4. *Vergleichung verschiedener Kochsalzproben mit waadtländischem Phosphatsalz*

Die hier verwendeten Kochsalzproben sind alles solche der Rheinsalinen. Man stellte später fest, dass auch das Salz von Bex, welches im Kanton Waadt gebraucht wird, ohne Zusatz genau dem Test aus Rheinsalinensalz entspricht und dass sich Zusätze genau so gut wieder finden lassen, wie bei jenem Salz.

	cm <sup>3</sup> NaF
1. Reinstes NaCl	0,42
2. Natriumchlorid, selbst umkristallisiert	0,44
3. Kochsalz Nr. 1	0,44
4. Kochsalz Nr. 2	0,44
5. Kochsalz Nr. 3	0,47
6. Kochsalz Nr. 4	0,40

Es sind gewisse Differenzen aufgetreten, auf welche wir jetzt nicht grosses Gewicht legen wollen. Interessant ist hier besonders, dass das phosphathaltige Salz einen so hohen Fluorgehalt aufweist oder vortäuscht. Es würde dies in der Regel 88 mg pro kg ausmachen. *Monnier, Vaucher* und *Wenger* geben ausdrücklich an, ein Mitarbeiter ihres Laboratoriums, *M. R. Piroué*, habe gezeigt, dass die Reaktion durch Phosphate nicht gestört werde. Sie nehmen denn auch in Aussicht, die Bestimmungsmethode bei Zahnmaterial anzuwenden.

Phosphate enthalten nun allerdings in den meisten Fällen gewisse Mengen Fluor. So fand man nach dem Destillationsverfahren folgende Mengen in einigen im Laboratorium aufgestellten Proben, in mg<sup>0</sup>/<sub>0</sub> F ausgedrückt:

Natriumammoniumphosphat	0
Diammoniumphosphat	0,06
Primäres Natriumphosphat	0,08
Primäres Kaliumphosphat, reinstes	0,24
Tricalciumphosphat	1,7
Dinatriumphosphat pro analysi, <i>Merk</i>	2,0
Primäres Calciumphosphat	16,0

Unser sel phosphaté wurde nun mit Wasser ausgezogen, während es bei dem angegebenen Versuch in der Salzsäuremenge gelöst worden war, welche man sowieso zusetzt. Der wässrige Auszug ergab 0 Fluor. Als nun der unlösliche Anteil, das Calciumphosphat, geprüft wurde, ergaben sich wieder 0,48 cm<sup>3</sup>, ähnlich wie im ganzen Salz. Man prüfte nun den unlöslichen Anteil einer weitem Probe von 5 g Salz nach dem Destillationsverfahren durch Titration mit Thoriumnitrat und fand 10,9  $\gamma$  F, entsprechend 20,7  $\gamma$  NaF. Das wären 0,22 mg<sup>0/0</sup> F, also ein sehr niedriger Wert. Die Pertitanmethode hingegen hatte 0,48 mg F in 5 g, entsprechend 9,6 mg<sup>0/0</sup> NaF ergeben, also etwa 20mal zuviel.

Zusätze von Phosphat zu Salz ergaben folgendes. Man setzte zu je 5 g reinstem Natriumchlorid das eine Mal 0,2 g Diammoniumphosphat mit 0,06, das andere Mal 0,2 g primäres Natriumphosphat mit 0,08 mg<sup>0/0</sup> Fluor zu und fand 0,40 und 0,46 mg NaF in 5 g Salzmischung, während in Wirklichkeit nur 0,0024 und 0,0032 mg in diesen Mengen enthalten waren.

Diese Versuche zeigen, dass Phosphate im Gegensatz zu den Angaben von *Monnier*, *Vaucher* und *Wenger* die Titanmethode ganz erheblich stören und dass es kaum möglich sein wird, Zahnmaterial nach dieser Methode zu untersuchen, wie das durch diese Autoren beabsichtigt ist.

Da wir nicht in allen Salzproben genau dieselbe Färbung mit dem Titanreagens fanden, vermuteten wir, die verschiedenen Proben könnten einen gewissen kleinen Phosphatgehalt aufweisen und sich durch dessen Grösse voneinander unterscheiden.

Man prüfte nun die Salzproben, indem man in der Lösung von je 10 g Salz einen Niederschlag von basischem Ferriphosphat erzeugte, welcher allfällig vorhandenes Phosphation als Ferriphosphat enthalten müsste. Die erhaltenen Niederschläge prüfte man mit Molybdänreagens nach *Dusserre* und *Chavan*<sup>4)</sup>. Man erhielt nirgends Niederschläge, sondern nur minimale gelbliche Färbungen bei Betrachtung in der Aufsicht. Somit dürfte unser Kochsalz, wenigstens dasjenige der Rheinsalinen, praktisch frei von Phosphat sein. Immerhin schien es richtiger, die Testlösung nicht mehr mit reinstem Natriumchlorid, sondern mit gewöhnlichem Kochsalz vorzunehmen.

*Monnier*, *Vaucher* und *Wenger* stellen ihr Titanreagens her, indem sie 26,7 cm<sup>3</sup> 18<sup>0/0</sup>iges Titantrichlorid mit etwas heissem Wasser verdünnen, mit 100 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure und 60 cm<sup>3</sup> Perhydrol versetzen und zum l auffüllen. Die so erhaltene Stammlösung wird zum Gebrauch mit Wasser auf das 10fache verdünnt.

Da uns ein 15%iges Titantrichlorid von *Kahlbaum* zur Verfügung stand, verwendeten wir eine entsprechend grössere Menge. Es kommt übrigens bei unserer Arbeitsweise nicht sehr auf den Titangehalt des Reagens an.

Die genannten Autoren verwenden auf 50 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit 7,5 cm<sup>3</sup> 1,2n-Salzsäure (HCl 1+9), 3 cm<sup>3</sup> Titanreagens und 1 cm<sup>3</sup> Perhydrol. Da wir zunächst im Stufenphotometer mit der 3-cm-Cuvette arbeiteten und dafür 20 cm<sup>3</sup> genügen, verwendeten wir zuerst  $\frac{2}{5}$  der angegebenen Reagentien. Als man dann zu dem Arbeiten in Nessler-Cylindern überging, behielt man anfangs diese Reagensmengen bei, verdünnte aber auf 50 cm<sup>3</sup>. So sind die bisher angegebenen Bestimmungen ausgeführt worden. Später ergänzte man die Mengen von Salzsäure, Reagens und Perhydrol auf die von den genannten Autoren angegebenen Mengen, ohne aber einen erheblichen Unterschied in den Färbungen feststellen zu können. Die Färbungen sind weitgehend unabhängig von der Salzsäurekonzentration. Man kam schliesslich zu folgender Arbeitsweise.

### *Arbeitsmethode*

*Reagentien:* Titanreagens, Stammlösung: 3,2 cm<sup>3</sup> 15%iges Titantrichlorid werden in einem 100-cm<sup>3</sup>-Masskolben mit Wasser auf das Doppelte verdünnt, sorgfältig mit 10 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure und 6 cm<sup>3</sup> Perhydrol versetzt und mit Wasser auf 100 cm<sup>3</sup> verdünnt. Durch Verdünnen dieser Stammlösung auf das 10fache erhält man die Gebrauchslösung.

Falls Titantrichlorid einer andern Konzentration vorliegt, verwendet man die entsprechende Menge. Sehr genau kommt es auf die Konzentration nicht an.

Natriumfluoridlösung, 1 mg pro cm<sup>3</sup>. Salzsäure, zirka 1,2n. Es genügt, konzentrierte Salzsäure auf das 10fache mit Wasser zu verdünnen.

*Apparatur:* Nessler-Cylinder, am besten von 26 mm innerm Durchmesser, 155 mm Höhe und einer Marke bei 50 cm<sup>3</sup> Inhalt.

Man löst 50 g des zu untersuchenden Salzes in Wasser, bringt das Volumen auf 250 cm<sup>3</sup>, filtriert und misst 25 cm<sup>3</sup>, entsprechend 5 g Salz, in einen Nessler-Cylinder ab. Ebenso verfährt man mit gewöhnlichem Kochsalz zwecks Erlangung einer Testprobe.

Man setzt nun zu beiden Lösungen 7,5 cm<sup>3</sup> Salzsäure, 1 cm<sup>3</sup> Perhydrol und 2 cm<sup>3</sup> Titanreagens, mischt mit einem Glasrührer und bringt das Volumen auf 50 cm<sup>3</sup>. Die fluorhaltige Lösung zeigt eine hellere Färbung als die Testlösung. Man titriert die Testlösung mit Hilfe einer in  $\frac{1}{100}$  cm<sup>3</sup> eingeteilten Präzisionspipette oder allenfalls mit einer entsprechenden Bürette mit Natriumfluoridlösung derart, dass man nach und nach in kleinen Portionen Fluorid zusetzt, jedesmal umrührt und vor der endgültigen Beobachtung  $\frac{1}{2}$  Minute wartet. Wenn die Farbstärken ähnlich sind, setzt man jedesmal nur noch 0,01—0,02 cm<sup>3</sup> zu. Ist Farbgleichheit erreicht, so müssen die nächsten 0,02 cm<sup>3</sup> schon eine merkbare Aufhellung gegenüber der Untersuchungslösung aufweisen.

Die Beobachtung geschieht gegen eine weisse Fläche, die durch ein helles Fenster oder eine Tageslichtlampe erleuchtet ist.

Die in 5 g Salz gefundenen mg Natriumfluorid mit 200 multipliziert geben mg NaF im kg Salz.

### *Untersuchung von fluoriertem Salz*

Über die Einverleibung kleinster Mengen fremder Salze zu Kochsalz liegen von der Jodierung des Kochsalzes her Erfahrungen vor. Man durfte annehmen, dass sich Natriumfluorid in ähnlicher Weise im Salz verteilt wie Kaliumjodid. Wenn wir eine grössere, feuchte Salzmenge mit wenigen  $\text{cm}^3$  Kaliumjodid versetzen und mischen, so tritt, wie dies *Eggenberger*<sup>5)</sup> mit Hilfe seines Nitrit-Schwefelsäure-Stärkereagens nachweisen konnte, innert kürzester Zeit eine völlig gleichmässige Verteilung des Jodids im Kochsalz ein, indem sich dieses in der Mutterlauge, welche dem Salz anhaftet, löst und in dieser Lösung rasch überall hin wandert. Bei längerem Stehen tritt dann wieder eine gewisse Entmischung ein, indem sich ein Teil der Mutterlauge mehr nach unten zieht und somit den untern Teil des Salzgefässes oder Salzhaufens, wenn es sich um einen solchen handelt, mit Jod anreichert und anderseits ein Teil der Feuchtigkeit an der Oberfläche verdunstet und durch Kapillarität weitere Feuchtigkeit nach oben zieht, wodurch sich auch die obersten Schichten mit Jod anreichern, die mittlern aber daran verarmen. Wenn das Aufsteigen der Feuchtigkeit durch Austrocknen des Salzes aufhört, so hört auch die Anreicherung des Jods an der Oberfläche auf. Neben dieser Entmischung erfolgt beim jodierten Salz auch ein direkter Jodverlust. Es dürfte sich, vielleicht durch Hydrolyse von Magnesiumsalzen, etwas Säure bilden, welche Jodwasserstoffsäure in Freiheit setzt, die dann ihrerseits zu elementarem Jod oxydiert werden kann, wonach dieses entweicht.

Es wurden drei Proben Kochsalz mit Natriumfluorid versetzt. Auf 1 kg Salz kamen 50, 100 und 200 mg Natriumfluorid, was auf die Tagesration von 10 g Salz 0,5, 1 und 2 mg ausmacht. Das Salz wurde mit der entsprechenden Menge einer 0,4%igen Natriumfluoridlösung (Natriumfluorid, rein, *Merk*, 96—98%ig) übergossen und zuerst mit einem Porzellanlöffel, dann von Hand weiter gemischt. Die Probe mit 200 mg im kg fiel etwas zu feucht aus, die andern beiden Proben waren normal. Man bewahrte die Proben in cylindrischen Gläsern von 9 cm Durchmesser und 22 cm Höhe auf. Die Gläser wurden, nur mit Baumwollgaze bedeckt, im Laboratorium aufbewahrt, so dass sie allmählich austrocknen konnten.

Nach einem Monat wurde die Probe mit 100 mg NaF im kg in einen obern, einen mittlern und einen untern Drittel geteilt, 3 Monate nach der Fluorierung begann man mit den Untersuchungen.

Diese 5 Salze wurden nun wiederholt unter etwas wechselnden Bedingungen untersucht. Es zeigte sich dabei oft eine gewisse Unsicherheit gegenüber den Bestimmungen mit Zusatz von Fluorid zu reinem NaCl oder gewöhnlichem Kochsalz. Die Titration war eine etwas schleppende in dem Sinn, dass man nach



einem gewissen Zusatz glaubte, schon sehr nahe am Endpunkt der Titration zu stehen, wobei es aber noch eine Reihe kleiner Zusätze brauchte, bis die Lösungen gleich waren.

Man dachte, die Bildung des Komplexes gehe vielleicht in dem vor Monaten fluorierten Salz weniger rasch vor sich als bei frischen Zusätzen, indem sich vielleicht mit allfällig im Kochsalz enthaltenen Spuren Kieselsäure Fluorsilikate gebildet hätten. Man versuchte, diese Reaktion durch Erhitzen der fertigen, mit Reagens versetzten Lösungen auf 80° zu beschleunigen. Es liess sich aber kein Effekt feststellen. Man machte vergleichende Versuche mit wechselnden Salzsäuremengen. Es zeigt sich, dass kleine Mengen, etwa 3 cm<sup>3</sup>, etwas stärkere Ausbleichungen ergaben als grössere, wie 7,5 und 15 cm<sup>3</sup>, während die Testversuche ohne Fluor unter sich gleich waren. Man wählte die von *Monnier*, *Vaucher* und *Wenger* angegebenen Mengen von 7,5 cm<sup>3</sup>, weil kein Anlass zu einer Abänderung vorlag.

Man änderte auch die Menge des Titanreagens. Man fragte sich, ob vielleicht bei grössern Fluorgehalten grössere Reagensmengen am Platz seien, so dass vielleicht zuerst mit kleinen Mengen titriert werden sollte und dann nach Erreichung der Farbgleichheit weitere Mengen zuzusetzen seien und dann nachtitriert werden sollte. Die grössern Reagensmengen waren aber eher ungünstiger. Schliesslich einigten wir uns auf Verringerung der Reagensmenge, die wir meistens bei 3 cm<sup>3</sup> gehalten hatten, auf 2 cm<sup>3</sup> sowohl bei kleinen als auch bei grössern Fluorgehalten, nämlich bei 0,25—1,0 mg pro Bestimmung oder 50—200 mg pro kg. Deshalb wurden auch in der Vorschrift die 2 cm<sup>3</sup> Reagens angegeben.

Statt alle die vielen erhaltenen Zahlen anzuführen, begnügen wir uns mit nur 2 Bestimmungen für jedes Salz, wobei die eine vom einen, die andere vom andern Mitarbeiter ausgeführt wurde. Man erhielt:

*Tabelle 2*  
*Fluoriertes Salz, 3 Monate nach der Fluorierung*

	Zugesetzt mg NaF zum kg	I		II		Differenz
		cm <sup>3</sup> NaF	Gefunden mg NaF im kg	cm <sup>3</sup> NaF	Gefunden mg NaF im kg	
1.	50	0,23	46	0,23	46	0
2.	100, oben	0,46—7	93	0,45	90	3
3.	100, Mitte	0,43	86	0,43	86	0
4.	100, unten	0,50	100	0,50	100	0
5.	200	0,97	194	0,96	192	2

Die Übereinstimmung bei den beiden Untersuchungen ist gut. Die Differenzen betragen in 3 Fällen 0, in einem Fall 2 und in einem Fall 3 mg pro kg Salz.

Es erfordert ja schon eine gute Farbenunterscheidungsgabe, eine gewisse Übung und grosse Aufmerksamkeit, um zu solchen Resultaten zu kommen, und

unsere Werte differierten in einzelnen andern Fällen mehr. Wenn die nötigen Voraussetzungen gegeben sind, lässt sich aber gewiss durch jeden Untersucher eine befriedigende Bestimmung ausführen.

Wenn wir nun die Resultate als solche betrachten, sehen wir, dass bei dem Salz mit 100 mg im kg, wo die Gesamtmenge 1 Monat nach der Beimischung in einen obern, einen mittlern und einen untern Teil getrennt worden war, eine gewisse Entmischung stattgefunden hat, wie wir dies in Analogie zu dem erwähnten Verhalten des jodierten Salzes erwartet hatten. Der untere Teil ist durch Herabsinken von Mutterlauge am reichsten ausgefallen, der oberste Teil ist infolge Aufsteigen von Mutterlauge durch Kapillarität und Verdunsten von Wasser an der Oberfläche auch ein wenig angereichert, der mittlere Teil ist an Fluor verarmt. Die Differenzen sind aber nicht enorm.

Der F-Gehalt unserer Salze ist etwas niedriger, als nach der Beimischung zu erwarten war. Es schien also ausser der Entmischung auch ein wirklicher Fluorverlust eingetreten zu sein. Um hierüber noch volle Klarheit zu erlangen, wurden die Salzproben weiter stehen gelassen und genau 6 Monate nach dem Fluoridzusatz nochmals untersucht. Die Salze waren völlig ausgetrocknet. Man zerrieb sie und mischte die einzelnen Teilproben des Salzes mit 100 mg NaF-zusatz, die in einen obern, mittlern und untern Teil im Glas getrennt worden waren, wieder. Um sichere Durchschnittsproben zu erhalten, löste man von jedem Salz dreimal je 50 g in Wasser zu 250 cm<sup>3</sup>, filtrierte die Lösung und verarbeitete 25 cm<sup>3</sup> = 5 g Salz.

Man fand:

*Tabelle 3*  
*Fluoriertes Salz, 6 Monate nach Fluorierung*

	Zugesetzt mg NaF zum kg	Gefunden cm <sup>3</sup>			Mittel	mg NaF im kg	Verlust mg im kg	%
1.	50	0,21	0,22	0,23	0,22	44	6	12
2.	100	0,41	0,42	0,43	0,42	84	16	16
3.	200	0,87	0,88	0,90	0,883	177	23	11,5

Die 3 Parallelbestimmungen, die jedesmal gemacht wurden, stimmen gut miteinander überein. Die grössten Differenzen betragen 0,02 und 0,03 mg NaF. Es ist aber überall ein gewisser Verlust an Fluor eingetreten. Er macht 6, 16 und 23 mg im kg oder 12, 16 und 11,5 % aus. Die Fehler sind aber in Wirklichkeit noch etwas grösser. Das Salz war zu Beginn des Versuchs feucht und enthielt zirka 5 % Wasser. Auf das wasserfreie Salz, wie es hier untersucht wurde, kommt somit ein etwas höherer Fluorgehalt. Wenn wir das berücksichtigen, erhöht sich der Fehler um etwa 4 % und beträgt dann 16, 20 und 15, im Mittel 17 % bei 6 Monate langer Lagerung.

Da die Fehlergrenze der Methode auf nur etwa 5 % veranschlagt wird, haben wir es hier mit wirklichen Fluorverlusten zu tun.

### Zusammenfassung

1. Die Fluorbestimmungsmethode von *Monnier*, *Vaucher* und *Wenger* wird mit einigen Abänderungen zur Bestimmung von Fluor in fluoriertem Salz angewendet.
2. Phosphathaltige Salze lassen sich nach dieser Methode nicht untersuchen.
3. Die Bestimmungen fallen auch bei Ausführung durch verschiedene Analytiker recht genau aus.
4. Bei mit Natriumfluorid versetztem Kochsalz findet mit der Zeit eine gewisse Entmischung statt; auch ist eine gewisse Abnahme von Fluor festzustellen. Sie macht nach 6 Monate langer Lagerung in offenen Glasgefäßen etwa 17 % aus.

### Résumé

- 1<sup>o</sup> La méthode de dosage du fluor de *Monnier*, *Vaucher* et *Wenger* a été utilisée avec quelques modifications, pour doser le fluor dans du sel fluoré.
- 2<sup>o</sup> Cette méthode n'est pas applicable à des sels qui contiennent des phosphates.
- 3<sup>o</sup> La concordance obtenue dans les dosages est très bonne, même lorsque ceux-ci sont exécutés par différents analystes.
- 4<sup>o</sup> Le fluorure de sodium, mélangé à du sel, tend à s'en séparer un peu avec le temps on note également une certaine diminution de la teneur en fluor; qui peut atteindre environ le 17 % après un magasinage de 6 mois dans des récipients de verre non fermés.

### Literatur

- 1) *Th. v. Fellenberg*, diese Mitt. **39**, 124 (1948).
- 2) *H. J. Wespi*, Schw. med. Wschr. **78**, 153 (1948).
- 3) *D. Monnier*, *R. Vaucher* und *P. Wenger*, Helv. Chim. act. **31**, 929 (1948).
- 4) Diese Mitt. **4**, 261 (1913).
- 5) *H. Eggenberger*, Handbuch der innern Sekretion, herausgegeben von Max Hirsch, S. 808.