

**Zeitschrift:** Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène  
**Herausgeber:** Bundesamt für Gesundheit  
**Band:** 28 (1937)  
**Heft:** 3

**Artikel:** Die Bestimmung kleinster Fluormengen in Lebensmitteln  
**Autor:** Fellenberg, Th. von / Werder, J.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-982895>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 27.01.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

## Die Bestimmung kleinster Fluormengen in Lebensmitteln.\*)

Von Dr. TH. von FELLEBERG.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Vorstand: Prof. Dr. J. Werder.)

Kürzlich wurde von der Zollbehörde von San Franzisko ein Neuenburger Wein wegen zu hohen Fluorgehaltes beanstandet. Nach einer Verordnung des Landwirtschaftsdepartements der Vereinigten Staaten dürfen Äpfel und Birnen nicht mehr als 0,01 grain per pound Fluor enthalten und auch bei Wein wird diese Grenzzahl als massgebend betrachtet. Es ist dieses 1,43 mg pro Liter.

Der Exporteur des beanstandeten Weins zog Erkundigungen ein nach der angewendeten Untersuchungsmethode und erhielt durch Vermittlung des Schweiz. Konsulates einige diesbezügliche amerikanische Literatur, welche schliesslich durch Herrn Kantonschemiker *Achermann* in unsere Hände gelangte, da das Gesundheitsamt sich bereit erklärt hatte, sich mit der Materie zu befassen.

Nach Angabe des betreffenden amtlichen Chemikers von San Franzisko wurden in dem fraglichen Wein bei Doppelanalysen 3,4 und 4,0 mg Fluor im Liter gefunden, während ein amerikanisches Privatlaboratorium 2,8 und 2,0 mg gefunden hatte. Verwendet wurden zur Analyse 25 cm<sup>3</sup> Wein; bei Anwesenheit von 1,43 mg pro Liter würden bei dieser Menge Ausgangsmaterial 38 Gamma Fluor zur Bestimmung gelangen. Es stellte sich also die Aufgabe, den Fluorgehalt in dieser Grössenordnung womöglich auf einige Gamma genau zu bestimmen. Ich will hinzufügen, dass ich dabei gleich das Ziel ins Auge fasste, den natürlichen Fluorgehalt pflanzlicher und tierischer Stoffe, der vermutlich weit tiefer lag, ebenfalls zu bestimmen.

Die amerikanischen Methoden, welche mir zur Verfügung standen, waren ein kolorimetrisches und ein volumetrisches Verfahren. Sie sind beide mit gewissen Abänderungen auch in den "Official and tentative Methods of analysis of the Association of official agricultural Chemists" enthalten, einem Werk, welches kürzlich in unsern Mitteilungen<sup>1)</sup> besprochen worden ist. Welche der beiden Methoden auf unsern Neuenburger Wein angewendet wurde, entzieht sich unserer Kenntnis.

Für mich kam aus bestimmten Gründen nur das volumetrische Verfahren von *Willard* und *Winter*<sup>2)</sup> in Betracht.

Die Bestimmung beruht auf einer Titration der Fluorwasserstoff- oder Kieselfluorwasserstoffsäure — beide Säuren reagieren genau gleich — mit Thoriumnitratlösung in salzsaurer alkoholischer Lösung unter Bildung von Thoriumfluorid. Als Indikator wird eine Mischung von Zirkonnitrat und alizarinsulfosaurem Natrium verwendet, die zusammen einen roten Farblack bilden. Das Natriumsalz der Alizarinsulfosäure ist rot, die freie Säure

\*) Nach einem Vortrag, gehalten an der 49. Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker in Baden am 11. Juni 1937.

<sup>1)</sup> Mitt., 38, 100, 1937. <sup>2)</sup> Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 5, 7, 1933.

gelb. Der in schwach saurer Lösung beständige Zirkonlack wird durch Fluorverbindungen zerlegt unter Bildung von Zirkonfluorid; bei Gegenwart von Fluor ist die Lösung somit gelblich. Sobald bei der Titration das letzte verfügbare Fluor an Thorium gebunden ist, erzeugt der nächste Tropfen Thoriumnitratlösung eine rote Färbung. Wir wollen dahingestellt sein lassen, ob sich dabei der Zirkonlack bildet oder aber ein Thoriumlack; denn diese beiden Erdmetalle liefern ganz analoge Verbindungen mit der Alizarinsulfosäure. Damit ist aber auch schon gesagt, dass der Zirkonzusatz, der in Anlehnung an eine bereits bestehende kolorimetrische, auf der Bleichung des Zirkon-Alizarinkomplexes durch Fluorverbindungen beruhende Methode<sup>3)</sup> erfolgte, hier ganz unangebracht ist. Der Umschlag erfolgt auch ohne dieses Salz mit dem Thorium allein. Das Zirkon ist sogar recht ungünstig; denn die vorgeschriebene Menge Zirkonlösung entspricht dem erheblichen Betrag von 0,3 cm<sup>3</sup> 0,01 n-Thoriumnitrat oder 57  $\gamma$  Fluor. Es muss also jedesmal ein Betrag von 57  $\gamma$  Fluor addiert werden.

Es liegt auf der Hand, dass diese Methode so, wie sie vorliegt, für die Bestimmung allerkleinster Fluormengen ohne entsprechende Modifikation nicht in Betracht fallen kann. Die kleinste Menge Fluor, welche *Willard* und *Winter* in ihrer Arbeit titriert haben, beträgt denn auch 154  $\gamma$ . Sie gehen dann herauf bis zu 1,54 mg.

Die *Methods of Analysis* (l. c.) geben nun die Methode in ähnlicher Ausführung, aber ohne Zirkonzusatz wieder. Diese Ausführungsform diene auch meinen Versuchen als Ausgangspunkt.

Ausser dem Zirkonzusatz unterscheiden sich die beiden Vorschriften noch durch den Alkoholzusatz. *Willard* und *Winter* setzen zur wässrigen Lösung dasselbe Volumen, die *Methods of Analysis* das doppelte Volumen Alkohol zu. Nach der letzten Vorschrift fügt man auf 10 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit 4 Tropfen 0,05%ige Alizarinlösung, 3 Tropfen Salzsäure 1:50, d. h. ca. 0,25 normale Säure und 20 cm<sup>3</sup> Alkohol und titriert mit 0,01 n-Thoriumnitratlösung. Ich führte folgende Versuche mit wechselndem Alkohol- und Salzsäurezusatz aus:

| Wässrige<br>Lösung | Alkohol | 0,25 n-HCl          | verwendete $\gamma$ Fluor |    |     |     | verwendete $\gamma$ Fluor |     |     |     |
|--------------------|---------|---------------------|---------------------------|----|-----|-----|---------------------------|-----|-----|-----|
|                    |         |                     | 25                        | 50 | 100 | 200 | 25                        | 50  | 100 | 200 |
|                    |         |                     | gefundene $\gamma$ Fluor  |    |     |     | in % des Zugesezten       |     |     |     |
| 10                 | 0       | 0,2 cm <sup>3</sup> | 42                        | 78 | 152 | 262 | 168                       | 156 | 152 | 131 |
| 10                 | 10      | 0,15 »              | 29                        | 49 | 90  | 173 | 114                       | 95  | 90  | 87  |
| 10                 | 12      | 0,2 »               | 27                        | 46 | 89  | 173 | 106                       | 91  | 89  | 87  |
| 10                 | 10      | 1 Tr.               |                           | 42 |     |     |                           | 84  |     |     |
| 10                 | 10      | 3 »                 |                           | 47 |     |     |                           | 95  |     |     |
| 10                 | 10      | 5 »                 |                           | 53 |     |     |                           | 106 |     |     |
| 10                 | 10      | 0,1 cm <sup>3</sup> | 29                        |    |     |     | 118                       |     |     |     |
| 10                 | 10      | 0,2 »               | 34                        |    |     |     | 130                       |     |     |     |
| 10                 | 10      | 0,3 »               | 35                        |    |     |     | 140                       |     |     |     |

<sup>3)</sup> Siehe *De Boer*, Chem. Weekblad, **21**, 404, 1924; *Pavelka*, Mikrochemie, **6**, 149, 1928; *Almarin*, Z. anal. Chem., **81**, 8, 1930.

Die Werte sind sehr vom Alkoholzusatz abhängig; in wässriger Lösung fallen sie zu hoch, mit gleichen Mengen Alkohol oder mehr zu niedrig aus. Auch der Säurezusatz spielt eine grosse Rolle; je mehr Säure verwendet wird, desto höher werden die Resultate. Je niedriger die absoluten Fluormengen sind, desto höher werden die prozentualen Werte.

Genaue stöchiometrische Beziehungen lassen sich somit, wenigstens bei diesen kleinen Fluormengen, nicht erreichen, und man ist auf eine Hilfskurve angewiesen. Ich ging daher daran, im Hinblick auf die kleinsten zu bestimmenden Fluormengen Titrationsbedingungen aufzusuchen, welche möglichst empfindlich und zugleich einfach sein sollten. Auf den Alkoholzusatz verzichtete ich ganz. Es war klar, dass auf sehr genaue Einhaltung des einmal gewählten Säurezusatzes geachtet werden musste.

Welch winzige Mengen Fluor in 10 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit überhaupt noch wahrgenommen werden können, zeigt folgender Versuch. Bringt man in eine Reihe von Reagensgläsern 0, 0,2, 0,5 und 1  $\gamma$  Fluor in Form von Natriumfluorid, fügt 1 Tropfen 0,25 n-HCl und 0,05 cm<sup>3</sup> Alizarinlösung hinzu, füllt auf 10 cm<sup>3</sup> auf und versetzt mit 0,01 cm<sup>3</sup> 0,01 n-Thoriumnitratlösung, so lässt sich bei der Probe ohne Fluor in der Aufsicht eine leichte rötliche Färbung erkennen. Bei der Probe mit 0,2  $\gamma$  ist der rötliche Ton schwächer, aber noch erkennbar, bei den Proben mit 0,5 und 1  $\gamma$  tritt er nicht mehr auf. Es lässt sich also auf diese Weise der Betrag von 0,2  $\gamma$  Fluor deutlich nachweisen. Setzen wir nun überall nochmals 0,01 cm<sup>3</sup> Thoriumnitrat zu, so sticht nun die Probe von 0,5  $\gamma$  Fluor durch ihre hellere Farbe von der Probe mit 1  $\gamma$  hervor, während die Probe mit 0,2  $\gamma$  sich nicht mehr von der Probe ohne Fluorzusatz unterscheidet. Man hat es also in der Hand, durch Zusatz der Thoriummenge eine Probe mit beliebigem Fluorgehalt hervorzuheben. Das bedeutet aber nichts anderes, als dass wir die Titration der kleinsten Fluormengen auf diese Weise ermöglichen können.

Bei allmählichem Zusatz der Thoriumlösung zu der angesäuerten alizarinhaltigen Lösung erfolgt eine Farbänderung von Gelb über Rötlichgelb bis nach Rot. Es ist nun wichtig, den richtigen Farbton auszuwählen, bei welchem die kleinsten weiteren Mengen Thorium die Farbe noch mehr nach Rot, die kleinsten Fluormengen sie nach Gelb hinziehen. Dieser günstige Farbton ist ein blassrötliches Gelb.

Wir gehen so vor: 10 cm<sup>3</sup> der zu titrierenden Lösung werden in einem gewöhnlichen Reagensglas mit 0,05 cm<sup>3</sup> 0,05%iger Alizarinlösung versetzt. Die Lösung ist in saurer Lösung gelb, in alkalischer rot. Sie wird genau neutralisiert und mit genau 0,15 cm<sup>3</sup> 0,25 n-Salzsäure angesäuert. In einem zweiten, genau gleich weiten Reagensglas werden 10 cm<sup>3</sup> Wasser mit derselben Menge Indikator und Salzsäure versetzt. Auf genau gleichen Säuregrad ist zu achten, da die Färbung vom p<sub>H</sub> weitgehend abhängig ist. Fügen wir nun zu der fluorfreien Lösung 0,01 cm<sup>3</sup> 0,01 n-Thoriumlösung zu, so tritt der erwähnte blassrötliche Ton auf. Nun titrieren wir die fluorhaltige



Flüssigkeit mit Thoriumlösung, bis derselbe Farbton erreicht ist. Die Vergleichung der Färbungen erfolgt in der Aufsicht bei guter Beleuchtung gegen eine weisse Unterlage, am besten in einem Komparator von geeigneter Konstruktion. Aus dem Verbrauch an Thoriumlösung berechnet man nach Tabelle 1 den Fluorgehalt. Man kann aber bei kleinen Gehalten auch ohne die Tabelle auskommen. Man setzt dann zum Blindversuch noch so viel Thoriumlösung hinzu, dass man gleichviel hat wie im Hauptversuch und titriert nun die dadurch rot gefärbte Flüssigkeit mit einer Fluorlösung bestimmten Gehaltes, z. B. einer solchen von 20  $\gamma$  Fluor pro  $\text{cm}^3$ , wieder auf den schwach rötlichen Ton zurück.

Wir haben nun darüber gesprochen, wie kleinste Mengen Fluor titriert, aber noch nicht, wie sie in einer zur Titration geeigneten Weise abgetrennt werden können.

Selbstverständlich müssen alle organischen Stoffe verbrannt werden, und zwar unter alkalischem Zusatz, um Säureverluste zu vermeiden. Natriumcarbonat pro analysi Merk bewährte sich als Zusatz gut; es erwies sich als praktisch vollständig fluorfrei. Die Abtrennung des Fluors aus der Asche nehmen *Willard* und *Winter* (l. c.) durch Destillation mit Schwefelsäure oder Perchlorsäure als Kieselfluorwasserstoffsäure vor, wobei die Konzentration der Säure so gewählt wird, dass der gewünschte Siedepunkt, der zwischen 110 und 135° liegen muss, erhalten wird. Auf die Perchlorsäure sind die Autoren verfallen, weil diese nahezu lauter lösliche Salze bildet und so speziell bei Gesteinen eine richtige Auflösung des Materials unter Freilegen der Fluorverbindung wenigstens theoretisch besonders gut gewährleistet. Da aber Perchlorsäure in Gegenwart von organischen Stoffen zu gefährlichen Explosionen führen kann, da sie ferner ziemlich teuer zu stehen kommt, empfiehlt sich ihre Verwendung für gewöhnlich nicht. Ich verwendete nur Schwefelsäure als Zusatz.

Bei grossen Fluormengen werden Glasscherben in den Destillierkolben gegeben, um das zur Bildung der komplexen Säure notwendige Silicium zu liefern, bei kleinen Fluormengen, auf die ich mich beschränkte, genügt das Glasgefäss als Siliciumlieferant vollkommen. Um eine konstante Destillationstemperatur zu erreichen, lässt man durch eine mit einem Scheidetrichter verbundene unter die Flüssigkeitsoberfläche tauchende Kapillare fortdauernd oder mit Unterbrüchen von einigen Sekunden kleine Mengen Wasser Zutreten, sodass die Siedetemperatur um nicht mehr als 2—3° schwankt.

Die Destillationsbedingungen der *Willard-Winter*-Destillation sind von *Dahle* und *Wichmann*<sup>4)</sup> sehr genau untersucht worden. Sie stellten vorerst fest, welche Wassermengen zu 10  $\text{cm}^3$  konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt werden müssen, um bestimmte Siedetemperaturen von 125—155° zu erhalten. Steigerten sie bei einem bestimmten Siedepunkt die Flüssig-

<sup>4)</sup> J. ass. off. agric. Chem., 16, 313, 1936.

keitsmenge, so sank die Ausbeute. Das Steigern der Destillationstemperatur von 125 bis 155° ergab bei Verwendung von 10 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure und Abdestillieren von 25 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit Ausbeuten, die von 72,5 bis 80,1% stiegen. Bei einer konstanten Temperatur von 125° gingen mit steigendem Destillationsvolumen folgende prozentuale Fluormengen über:

|                               |      |      |      |      |
|-------------------------------|------|------|------|------|
| cm <sup>3</sup> Destillat . . | 10   | 25   | 50   | 100  |
| % Ausbeute . .                | 40,4 | 69,4 | 90,8 | 99,0 |

Wenn wir in der Gleichung für eine monomolekulare Reaktion

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c}{c-x} \text{ oder } K = \frac{1}{t} \log \frac{c}{c-x}$$

für das Zeitintervall das Raumintervall, d. h. für  $t$  die Anzahl cm<sup>3</sup> überdestillierten Fluors wählen und für  $c$  die ursprüngliche Konzentration an Fluor, für  $c-x$  die im Kolben zurückbleibende Menge Fluor, nachdem  $t$  cm<sup>3</sup> abdestilliert sind, so erhalten *Dahle* und *Wichmann* für  $k$  Werte, die bei einer Siedetemperatur von 125° im Mittel 0,0209 betragen.

Die Aenderung der Uebergangszahlen mit der Destillationsgeschwindigkeit ist ziemlich unbedeutend; es kommt nicht sehr darauf an, ob rascher oder weniger rasch destilliert wird. Auch die Grösse des Destillierkolbens hat keinen allzugrossen Einfluss. Aus einem 500-cm<sup>3</sup>-Kolben gingen unter sonst gleichen Bedingungen einige Prozente weniger über als aus einem 125-cm<sup>3</sup>-Kolben. *Dahle* und *Wichmann* verwendeten zur Destillation Claisen-Kolben von 125 cm<sup>3</sup> Inhalt, ich benützte solche von 150 cm<sup>3</sup> Inhalt.

Während die soeben erwähnten Versuche alle mit 500  $\gamma$  Fluor ausgeführt worden waren, handelte es sich bei meinen eigenen Versuchen um viel kleinere Mengen, meist um einige wenige Gamma bis hinauf zu 100  $\gamma$ .

Um die äussern Bedingungen diesen Verhältnissen anzupassen, versuchte ich zuerst, die Schwefelsäuremenge auf 3 cm<sup>3</sup> zu reduzieren und in einem 50-cm<sup>3</sup>-Kolben zu arbeiten. Die Lösungen stiessen aber derart, dass die Destillation zu unregelmässig verlief. Gut bewährte sich hingegen die Menge von 6 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure + 10 cm<sup>3</sup> wässrige Flüssigkeit, welche auch in den *Methods of Analysis* vorgeschrieben ist. Man hat so die Siedetemperatur 125°.

Die amerikanischen Forscher pflegen 100 oder 200 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit abzudestillieren und in 10 cm<sup>3</sup> Destillat den Fluorgehalt zu bestimmen. Bei den kleinen Mengen, auf welche ich Rücksicht zu nehmen hatte, konnte natürlich nicht so verfahren werden, da die Verdünnung viel zu gross geworden wäre. Auch musste noch geprüft werden, ob die Destillationsweise auch bei den Mikromengen der Theorie entspricht und ob nicht etwa Stoffe zugegen sind, welche Fluor vortäuschen. Diese Fragen konnten am besten so gelöst werden, dass man mehrere Fraktionen zu 10 cm<sup>3</sup> überdestillierte und gesondert untersuchte.

Theoretisch ist, wie erwähnt, zu erwarten, dass beim Abdestillieren einer bestimmten Fluormenge bei einer bestimmten Temperatur stets derselbe Prozentsatz des noch vorhandenen Fluors übergeht. Wenn also beispiels-

weise mit der 1. Fraktion 50% übergehen, so sollte man in der 2. Fraktion 25 und in der 3. Fraktion 12,5% finden. Es schien also zunächst möglich, einfach die Uebergangszahl für eine Fraktion von 10 cm<sup>3</sup> bei der gewählten Temperatur von 125° zu bestimmen und davon den allfälligen Wert eines Blindversuchs abzuziehen. Der Rest sollte dann dem vorhandenen Fluor entsprechen.

Die Asche von Lebensmitteln lässt sich in der Regel befriedigend mit Schwefelsäure destillieren. Bei reiner Schwefelsäure aber oder bei Aschen, die sehr arm an unlöslichen Bestandteilen sind, tritt ein lästiges Stossen ein. Zur Verhütung des Siedeverzugs eignen sich Bimssteingranula, die aber durch längeres Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure von ihrem natürlichen Fluorgehalt befreit werden müssen. Ein halbstündiges Kochen genügt in der Regel. 0,1 g Bimsstein ergaben vor und nach der Säurebehandlung in 3 und 4 Fraktionen von je 10 cm<sup>3</sup> folgende Fluormengen:

| Versuch 1. |      | unbehandelt |      |      | behandelt |      |      |  |
|------------|------|-------------|------|------|-----------|------|------|--|
| Fraktion   | 1.   | 2.          | 3.   | 1.   | 2.        | 3.   | 4.   |  |
|            | 1,76 | 1,54        | 0,80 | 0,70 | 0,70      | 0,70 | 0,70 |  |

Nach der Schwefelsäurebehandlung finden wir in jeder Fraktion denselben Betrag. Er bleibt auch konstant, wenn wir die Menge des Bimssteins variieren. Der Bimsstein ist somit vom Fluor befreit. Der Restbetrag von 0,7 γ kann aber auch nicht etwa von der verwendeten Schwefelsäure stammen; sonst müsste die 1. Fraktion den höchsten, jede weitere Fraktion einen niedrigeren Wert ergeben haben. Auch das destillierte Wasser fällt als Fluorlieferant ausser Betracht; denn dieses war unter Sodazusatz destilliert worden. Es könnte sich möglicherweise um kleine Mengen Fluor handeln, welche durch die Einwirkung der Schwefelsäure aus dem Glas des Kolbens frei werden, falls dieses Fluor enthalten sollte. Nachgeprüft habe ich diesen Punkt einstweilen nicht. Offenbar wird unser Betrag auch durch irgend etwas anderes als Fluor vorgetäuscht. Wie wir später sehen werden, wechselt die Menge dieses Blindwertes bei der Untersuchung von organischen Materialien von Fall zu Fall.

Man destillierte nun 100 γ Fluor in Form von Natriumfluorid wie angegeben und fand in 4 Fraktionen zu 10 cm<sup>3</sup> nach Abzug des Blindversuchs von 0,7 γ die nachstehend verzeichneten Fluorgehalte. Bei der Berechnung der Uebergangszahlen der einzelnen Fraktionen zeigte es sich, dass die Summe der Einzelwerte samt dem im Destillationskolben verbleibenden Rest 95 γ statt 100 γ ausmachte.

Versuch 2.

| Fraktion . . .   | 1.   | 2.   | 3.   | 4.   | Rest | Summe |
|------------------|------|------|------|------|------|-------|
| γ Fluor . . . .  | 62,8 | 26,6 | 9,7  | 3,64 | 2,26 | 95,0  |
| Uebergangszahlen | 59,8 | 63,0 | 62,0 | 61,8 | —    | —     |

Die 1. Fraktion gibt eine etwas niedrigere Uebergangszahl als die übrigen Fraktionen, bei welchen sie bei 62—63 liegt. Diese Beobachtung wurde



auch bei den meisten Analysen organischer Stoffe gemacht. Zu beachten ist auch die leichte Abnahme der Uebergangszahl von der 2.—4. Fraktion.

Es sei gleich hier bemerkt, dass beinahe alle Berechnungen in dieser Arbeit mit dem Rechenschieber vorgenommen worden sind, da die damit erzielte Genauigkeit vollständig genügt.

Gehen wir nun zur Analyse von Wein über. In einzelnen Fällen, bei sehr fluorarmen Weinen, traten gewisse Unregelmässigkeiten auf, die ich glaubte, auf gewisse flüchtige Verunreinigungen zurückführen zu müssen. Eine flüchtige Säure, die nicht zu umgehen ist, ist die Salzsäure. Das Chlorion der Weine muss sich natürlich im Destillat vorfinden; es stört jedoch durchaus nicht, im Gegensatz zum Sulfation, welches nicht zugegen sein darf. Das bei der Neutralisierung entstehende Natriumchlorid beeinflusst die Titration in keiner Weise. Nun ist es aber denkbar, dass bei stark geschwefelten Weinen noch etwas Sulfit in der alkalischen Asche bleibt, welches bei dem schwachen Glühen nicht in Sulfat umgewandelt worden ist. Ferner entsteht bei der Verbrennung organischer Stoffe in alkalischem Medium leicht etwas Nitrit, und schliesslich muss auch mit dem Auftreten von Cyanid gerechnet werden. Auch kann freies Chlor auftreten, da die Weinaschen oft nicht unbeträchtliche Mengen Mangan aufweisen, welches bei der Schwefelsäuredestillation das Chlorion oxydieren kann.

Diese Verunreinigungen habe ich nun nicht wirklich in den Aschen nachgewiesen; es schien mir aber vorsichtig, mit der Möglichkeit ihrer Anwesenheit zu rechnen, da sie alle die Titration beeinflussen. Um sie sicher auszuschalten, gehe ich so vor: Die Asche wird mit etwas Wasser in den Destillierkolben gespült und mit so viel 10%iger Schwefelsäure nachgespült, dass der grösste Teil der Carbonate zersetzt wird. Man kocht nun eben auf, um die Kohlensäure zu vertreiben, fügt 2 Tropfen n-Natronlauge und 1 Tropfen 2%ige Permanganatlösung zu und kocht nochmals auf, um das Cyanid zu zerstören. Die noch heisse Lösung säuert man tropfenweise mit konzentrierter Schwefelsäure an, wobei schweflige Säure, falls sie zugegen sein sollte, oxydiert wird. Nun fügt man einige Tropfen einer Lösung von Indigosulfosäure zu, um die salpetrige Säure und das Chlor zu zerstören, kühlt ab, setzt die erforderliche Schwefelsäuremenge zu und destilliert. Die Wirkung der Zusätze wird weiter unten dargetan.

Ein Weisswein Nr. 4 der neuenburgischen Weinbaustation Auvernier, der mir nebst anderm Material in liebenswürdiger Weise durch Herrn Direktor Dr. *Godet* zur Verfügung gestellt worden war, wurde nun ohne und mit Zusatz von Fluor untersucht.

Die Asche von 25 cm<sup>3</sup> Wein ergab in 3 aufeinanderfolgenden Fraktionen von 10 cm<sup>3</sup> stets den gleichen scheinbaren Betrag von 1,86  $\gamma$  Fluor. Der Wein war somit vollständig frei von Fluor, wenigstens von Mengen, die hier bestimmt werden können; sonst hätte jede folgende Fraktion weniger geben müssen als die vorangehende. Der Blindversuch ist also in diesem Fall nicht mehr 0,7, sondern 1,86  $\gamma$ . Bei andern Weinen fand man ähnliche,



zum Teil auch etwas höhere Blindwerte bis zu 3,5  $\gamma$ . Der Blindwert wird aber nicht einmal bei ein und demselben Wein konstant gefunden. Er dürfte mit Spuren organischer Stoffe zusammenhängen, die sich der Verbrennung entzogen haben und nun gleichmässig übergehen. Selbstverständlich wird der errechnete Blindwert auch durch kleinste Analysenfehler beeinflusst.

Unser Neuenburger Wein wurde nun unter Zusatz von 100  $\gamma$  Fluor verarbeitet, wobei 7 Fraktionen abdestilliert wurden. Der abzuziehende Blindversuch ergab sich bei der Berechnung der Uebergangszahlen der einzelnen Fraktionen, indem man diese Zahlen sich gleichmässig ändern liess. Er wurde zu 3,5  $\gamma$  gefunden. Wir haben dann:

*Versuch 3.*

| Fraktion                               | 1.    | 2.    | 3.    | 4.   | 5.   | 6.   | 7.   | Rest | Summe |
|--|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|-------|
| $\gamma$ F in den Fraktionen, Rohwerte | 58,1  | 29,8  | 12,6  | 6,66 | 4,76 | 4,07 | 3,80 |      |       |
| $\gamma$ F » » » Reinwerte             | 54,6  | 26,3  | 9,1   | 3,16 | 1,26 | 0,57 | 0,30 | 0,33 | 95,62 |
| im Kolben vorhanden . . .              | 95,62 | 41,02 | 14,72 | 5,62 | 2,46 | 1,20 | 0,63 | 0,33 |       |
| Uebergangszahlen % . . .               | 57,1  | 64,1  | 62,0  | 56,5 | 51,6 | 48,3 | 49,0 |      |       |
| Im Rückstand bleiben % . .             | —     | 35,9  | 38,0  | 43,5 | 50,4 | 51,6 | 51,0 |      |       |

Unter Berücksichtigung des im Kolben zurückbleibenden Restes finden wir 95,62% Ausbeute. Auch hier ist wieder die Uebergangszahl der 1. Fraktion niedriger als die der zweiten. Von da an nimmt sie stetig ab, was beim vorigen Versuch mit reiner Fluorwasserstoffsäure auch schon angedeutet war; von 64 sinkt sie auf ungefähr 50.

Es zeigte sich ganz allgemein die Erscheinung, dass die kleinsten Fluormengen schwerer überdestillieren als etwas grössere Mengen. Ob an dieser Verzögerung auch gewisse Aschenbestandteile mitbeteiligt sind, ist noch nicht ganz abgeklärt. Nach *Willard* und *Winter* (l. c.) wirken speziell gelatinöse Kieselsäure, Borsäure und Aluminiumverbindungen verzögernd.

Zur Berechnung des Fluorgehaltes gehen wir ganz allgemein so vor, dass wir die Reinwerte der 3 Fraktionen, die wir in der Regel abdestillieren, addieren und dazu den Rest hinzuzählen, der im Kolben zurückbleibt.

Wir müssen also einerseits den Blindwert kennen, den Betrag an unserer Titrationsgrösse, der nicht Fluor ist, anderseits den Fluorrest, der im Kolben zurückbleibt.

Den abzuziehenden Blindwert kann man aus dem Verhältnis der einzelnen Fraktionen berechnen. Da wir es meist mit kleinen Fluorgehalten zu tun haben, bei welchen sich die Uebergangszahl der Zahl 50 nähert, können wir vorläufig diese Zahl unsern Berechnungen zugrunde legen. Die Berechnung lässt sich am besten an einem Beispiel erläutern. Wir betrachten die 3 letzten Fraktionen des vorhin besprochenen Versuchs 3 und nennen die erhaltenen Rohwerte a, b und c. Wir haben dann

|                | a    | b    | c    |
|----------------|------|------|------|
| $\gamma$ Fluor | 4,76 | 4,07 | 3,80 |

Der Wert jeder Fraktion setzt sich zusammen aus dem wirklichen Fluor Gehalt und dem abzuziehenden Blindwert, den wir  $x$  nennen wollen. Wir haben dann in der 1. Fraktion  $50\% + x$ , in der 2. Fraktion  $25\% + x$  und in der 3. Fraktion  $12,5\% + x$ . Wir haben dann die Gleichungen:

$$a - x : 50 = b - x : 25 \quad a - x : 50 = c - x : 12,5 \quad b - x : 25 = c - x : 12,5$$

Wenn wir die Gleichungen nach  $x$  auflösen, erhalten wir:

$$x = \frac{50b - 25a}{25} \quad x = \frac{50c - 12,5a}{37,5} \quad x = \frac{25c - 12,5b}{12,5}$$

Setzen wir unsere Zahlen in die Gleichungen ein, so finden wir:

$$x = 3,40$$

$$x = 3,51$$

$$x = 3,50$$

Auf empirischem Weg haben wir ebenfalls den Wert  $3,5 \gamma$  gefunden. Die nach den 3 Formeln errechneten Werte für  $x$  würden in der Regel nicht so gut stimmen wie hier, weil ja bei frisch begonnenen Destillationen aus einem noch unabgeklärten Grund die 1. Fraktion eine zu niedrige Uebergangszahl zu zeigen pflegt. Wir wählen daher die letzte der drei Formeln, welche aus der 2. und 3. Fraktion erhalten wird.

Diese Formel gibt erfahrungsgemäss befriedigende Werte bis zu etwa  $10-15 \gamma$  Fluor. Bei höhern Gehalten stimmt sie nicht mehr gut, weil die Uebergangszahl 50, auf welcher die Rechnung beruht, nicht mehr genau gilt. Von  $15 \gamma$  an nimmt man daher den Wert  $x$  einfach zu  $2,5 \gamma$  an. Erfahrungsgemäss liegt er selten unter 2 und über  $3,5 \gamma$ .

Während die Zahl  $x$  eine Variable ist, die von einem Wein zum andern ändern kann, so ist der Restbetrag an Fluor, der im Kolben zurückbleibt, wir wollen ihn  $y$  nennen, eine Variable, welche mit der absoluten Menge des Fluors variiert.

Unser Versuch 3 hat uns gezeigt, wieviel Fluor nach Abdestillieren bestimmter Flüssigkeitsmengen im Rückstand bleiben. Wenn wir nun je 3 aufeinanderfolgende Fraktionen addieren und den Restbetrag berechnen, erhalten wir:

|              |      |       |       |      |      |
|--------------|------|-------|-------|------|------|
| Fraktion     | 1—3  | 2—4   | 3—5   | 4—6  | 5—7  |
| enthält F    | 90,0 | 38,56 | 13,52 | 4,95 | 2,13 |
| Restbetrag F | 5,62 | 2,46  | 1,20  | 0,63 | 0,33 |

Wenn wir die Werte in eine Kurve eintragen, können wir danach eine Tabelle aufstellen, welche uns angibt, wieviel Fluor im Rückstand bestimmten Summen von 3 Fraktionen entspricht (siehe Tabelle 3).

Der Neuenburger Wein Nr. 4 wurde nun noch mit andern Fluorzusätzen versehen, wobei folgende Werte erhalten wurden:

$$25 \text{ cm}^3 \text{ Wein} + 5 \gamma \text{ F} = 0,2 \text{ mg im Liter.}$$

|                      |      |      |       |   |
|----------------------|------|------|-------|---|
|                      | a    | b    | c     |   |
| Fluor                | 5,32 | 4,20 | 3,33, | $x = 2,45 \gamma$   |
| Nach Abzug von $x$ : | 2,87 | 1,75 | 0,87, | Summe = $5,49 + 0,68 = 6,17 \gamma$ oder $0,25 \text{ mg im L}$ |

$$25 \text{ cm}^3 \text{ Wein} + 20 \gamma \text{ F} = 0,8 \text{ mg im Liter.}$$

|                      |       |     |      |   |
|----------------------|-------|-----|------|---|
|                      | a     | b   | c    |   |
| Fluor                | 15,12 | 8,6 | 3,8, | $x$ zu $2,5 \gamma$ angenommen                                    |
| Nach Abzug von $x$ : | 12,62 | 6,1 | 1,3, | Summe = $20,02 + 1,53 = 21,55 \gamma$ oder $0,86 \text{ mg im L}$ |

$$25 \text{ cm}^3 \text{ Wein} + 50 \gamma \text{ F} = 2 \text{ mg im Liter.}$$

|                   | a    | b     | c     |  |
|-------------------|------|-------|-------|--|
| Fluor             | 32,2 | 15,22 | 6,16, | x zu 2,5 $\gamma$ angenommen                           |
| Nach Abzug von x: | 29,7 | 12,72 | 3,66, | Summe = 46,08 + 3,50 = 49,58 $\gamma$ od. 4,98 mg im L |

Die Werte zeigen nicht die höchste wünschbare Präzision; sie geben aber die Grössenordnung mit genügender Genauigkeit an.

In der folgenden Tabelle gebe ich nun die Fluorbestimmungen in 35 Weinen wieder. Einige Proben erhielt ich von dem Neuenburger Exporteur (mit Exp. bezeichnet), dessen Wein in den Vereinigten Staaten beanstandet worden war. Weitere Neuenburger Weine wurden mir, wie erwähnt, durch Herrn Dr. *Godet*, Direktor der Station viticole in Auvernier, zur Verfügung gestellt, eine Reihe von Walliser Weinen, alles Fendant, verdanke ich der Zuvorkommenheit von Herrn Kantonschemiker Dr. *Zurbriggen*. Letztere Weine wurden mir in zwei Serien zugestellt. Nachdem ich in der 1. Serie einen Wein mit hohem Fluorgehalt entdeckt und Herrn *Zurbriggen* angefragt hatte, ob er vielleicht in der Nähe einer Fabrik gewachsen sei, die Fluorverbindungen in die Atmosphäre entsendet, schickte er mir noch weitere Weine mit Angabe des Standorts.

Am Schluss der Tabelle stehen noch zwei zufällig analysierte Weine.

Tab. 1.

*Fluorbestimmungen in Wein.*

mg F im L

|                  |   |  |  |  |  |  |      |
|------------------|---|--|--|--|--|--|------|
| 1. Neuenburger   | 1933, Exp.  |  |  |  |  |  | 0,24 |
| 2. »             | 1933, Exp., anderes Muster                                      |  |  |  |  |  | 0,34 |
| 3. »             | 1934, »   |  |  |  |  |  | 0,08 |
| 4. »             | 1935, »   |  |  |  |  |  | 6,34 |
| 5. »             | 1936, »   |  |  |  |  |  | 4,68 |
| 6. »             | (Nr. 1) Station vit., Auvernier, Quartier des Fontenettes, 1933 |  |  |  |  |  | 0,18 |
| 7. »             | ( » 2) » » » » Fleurettes, 1933                                 |  |  |  |  |  | 0    |
| 8. »             | ( » 3) » » » » Sauneries, 1933                                  |  |  |  |  |  | 0    |
| 9. »             | ( » 4) » » » » Fontenettes, 1934                                |  |  |  |  |  | 0    |
| 10. »            | ( » 5) » » » » Fleurettes, 1934                                 |  |  |  |  |  | 0    |
| 11. »            | ( » 6) » » » » Sauneries, 1934                                  |  |  |  |  |  | 0    |
| 12. »            | ( » 7) » » » » Fontenettes, 1935                                |  |  |  |  |  | 0,20 |
| 13. »            | ( » 8) » » » » Fleurettes, 1935                                 |  |  |  |  |  | 0,10 |
| 14. »            | ( » 9) » » » » Sauneries, 1935                                  |  |  |  |  |  | 0,10 |
| 15. »            | ( » 10) » » » » Fleurettes, 1936                                |  |  |  |  |  | 0,26 |
| 16. »            | ( » 11) » » » » Sauneries, 1936                                 |  |  |  |  |  | 0,06 |
| 17. Walliser     | (Nr. 3), Conthey  |  |  |  |  |  | 0,12 |
| 18. »            | ( » 4), »   |  |  |  |  |  | 0    |
| 19. »            | ( » 5), »   |  |  |  |  |  | 0,03 |
| 20. »            | ( » 7) »  |  |  |  |  |  | 0,04 |
| 21. »            | ( » 9) »  |  |  |  |  |  | 0,23 |
| 22. »            | ( » 14 a) »   |  |  |  |  |  | 0,23 |
| 23. »            | ( » 28) »   |  |  |  |  |  | 0,20 |
| 24. »            | ( » 29) »   |  |  |  |  |  | 0,21 |
| 25. »            | ( » 36) »   |  |  |  |  |  | 0,11 |
| 26. »            | ( » 40) »   |  |  |  |  |  | 0,25 |
| 27. »            | ( » 42) »   |  |  |  |  |  | 0,07 |
| 28. »            | ( » 72), Gegend von Sitten                                      |  |  |  |  |  | 0,25 |
| 29. »            | ( » 77), » »  |  |  |  |  |  | 0,08 |
| 30. »            | ( » 19), » » Siders   |  |  |  |  |  | 0,54 |
| 31. »            | ( » 48), » » »  |  |  |  |  |  | 0,41 |
| 32. »            | ( » 49), » » »  |  |  |  |  |  | 0,47 |
| 33. »            | ( » 6), Conthey-Bourg   |  |  |  |  |  | 5,40 |
| 34. Burgunder    |   |  |  |  |  |  | 0,31 |
| 35. Vuilly, 1911 |   |  |  |  |  |  | 0,17 |



Die Weine der Weinbauversuchsstation Auvernier sind alle sehr arm an Fluor, teilweise sogar frei davon. Als fluorfrei erwiesen sich namentlich der Jahrgang 1934 auf allen 3 Quartieren und der Jahrgang 1933 auf 2 Quartieren, während in den Weinen von 1935 und 1936 überall Spuren nachweisbar waren.

Bei 3 Weinen des neuenburgischen Exporteurs von 1933 und 1934 lag der Fluorgehalt auf ähnlicher Höhe wie bei manchen Weinen von Auvernier, bei den beiden Weinen von 1935 und 1936 hingegen wurden recht hohe Werte gefunden, 6,34 und 4,68 mg im Liter. Diese beiden Weine müssten also in den Vereinigten Staaten beanstandet werden, da sie die Grenze von 1,43 mg erheblich überschreiten.

Von den Walliser Weinen übersteigt ebenfalls ein Wein, Nr. 33 von Conthey-Bourg, die Grenze stark, während die andern Weine von Conthey, Nr. 17—19 zu den fluorärmsten gehören. Im allgemeinen sind die Walliser Weine etwas fluorreicher als die Neuenburger Weine. Ob dies mit dem Boden oder mit andern Umständen zusammenhängt, mag vorläufig dahingestellt bleiben.

Am fluorreichsten, abgesehen von Nr. 6, sind Nr. 19, 48 und 49, die alle von Siders stammen, einer Gegend, die nicht weit von Chippis liegt und offenbar unter dem Einfluss der von der dortigen Aluminiumfabrik in die Luft abgegebenen Fluorverbindungen steht.

Der abnorm hohe Fluorgehalt der drei Weine Nr. 4, 5 und 33 wird wohl von Resten von Spritzmitteln herrühren. Inwieweit fluorhaltige Spritzmittel bei uns in der Schweiz verwendet werden, entzieht sich übrigens meiner Kenntnis.

Gehen wir zu andern Materialien über.

Im Berner Leitungswasser wurden bei 3 Versuchen mit je 250 cm<sup>3</sup> folgende Fluormengen gefunden: 0,036, 0,046, 0,040 im Mittel, 0,041 mg im Liter.

Die Einzelanalysen stimmen nicht sehr gut, da die Untersuchungen noch im Anfangstadium waren; immerhin ist die Grössenordnung überall dieselbe.

Nach *Stoklasa*<sup>5)</sup> soll sich Roggen vor dem Weizen durch einen besonders hohen Fluorgehalt auszeichnen, der seinen Sitz speziell in der Kleie haben soll. Bei Verarbeitung von je 5 g Weizen und Roggen konnte ich in beiden Fällen keine Spur Fluor nachweisen. Alle drei Fraktionen verbrauchten gleich viel Thoriumnitrat.

Einen ziemlich hohen Fluorgehalt dürften Blattmaterialien haben. In einem Feldsalat (Nüssler) wurden 0,051%, bezogen auf frisches Material oder 0,51%, bezogen auf Trockensubstanz gefunden. Es handelt sich hier vorläufig um eine Einzelanalyse.

In Berner Marktmilch wurden 0,14 mg Fluor im Liter gefunden. Eine Probe unter Zusatz von 2,5 mg zum Liter ergab 2,50 mg, berechnet 2,64 mg.

<sup>5)</sup> *Stoklasa*, Das Brot der Zukunft.



Interessant war die Untersuchung von Zähnen. In der ältern Literatur sind teilweise sehr hohe Fluorgehalte angegeben. So fand *Wrampelmeyer*<sup>6)</sup> in Zähnen von Kindern 0,65—1,40, in solchen von Erwachsenen 1,16 bis 1,37 % Fluor.

Mir standen einige Milchzähne meiner Kinder zur Verfügung. Meine Kinder sind von klein auf an Vollkornbrot gewöhnt und haben gute Zähne. Untersucht wurden zwei Schneidezähne und ein unterer Sechsjahrmolar, alle frei von Caries. Letzterer wurde in Schmelz, Dentin und Wurzel getrennt und diese Bestandteile einzeln untersucht im Hinblick auf die immer wieder auftauchende Behauptung, der Schmelz der Zähne sei besonders fluorreich. Diese Trennung geschah so, dass der Zahn sorgfältig bis zur schwachen Rotglut erhitzt wurde, worauf sich die Wurzel von Hand abbrechen liess. Auch der Zahn brach in einzelne Stücke, das Dentin hatte sich zusammengezogen und konnte sauber vom Schmelz getrennt werden. Man fand folgende Werte:

| <i>Schneidezahn</i> von      | H.       | G.                   |
|------------------------------|----------|----------------------|
| Gewicht des Zahns .          | 0,263    | 0,2165               |
| γ F im ganzen Zahn           | 12,8     | 10,3                 |
| im frischen Zahn .           | 0,0049 % | 0,0049 %             |
| in der Zahnasche .           | 0,0064 % | 0,0073 %             |
| <i>Sechsjahrmolar</i> von G. |          |                      |
| Gewicht der Asche von Dentin | 0,3465   | % F in Dentin 0,0079 |
| » » » » Schmelz              | 0,2990   | % » » Schmelz 0,0064 |
| » » » » Wurzel               | 0,2359   | % » » Wurzel 0,0106  |
| Glühverlust . . . . .        | 0,2912   |                      |
| Gewicht des Zahns . . . . .  | 1,1726   |                      |

Der frische Zahn enthält 0,0061 %, die Zahnasche 0,0081 % Fluor.

Die Werte sind etwa 100mal niedriger als die, welche *Wrampelmeyer* gefunden zu haben glaubte. Der Schmelz enthält nicht am meisten, sondern am wenigsten Fluor; am reichsten ist die Wurzel.

Wie wir das Fluor durch Destillation abtrennen, so kann auch das Chlorion abgetrennt und durch Titration bestimmt werden, vorausgesetzt, dass die Veraschung genügend vorsichtig erfolgte, um Verluste dieses Halogens zu vermeiden. Die übrigen Halogene, Fluor inbegriffen, sind ja in der Regel in so geringer Menge zugegen, dass der Laugenverbrauch direkt in Chlorion umgerechnet werden kann. Da die Neutralisation der Destillate ja in allen Fällen vorgenommen werden muss und Alizarinsulfosäure ein geeigneter Indikator ist, kann die Chlorbestimmung gleich neben derjenigen des Fluors ausgeführt werden. Es ist aber in gewissen Fällen auch möglich, ebenfalls die Bestimmung des Jods im Destillat vorzunehmen. Wieweit sich dies in der Praxis bewähren wird und welche Vorteile dabei heraus-schauen, muss erst noch gründlich untersucht werden. Hier möchte ich nur

<sup>6)</sup> Z. anal. Chem., 32, 550, 1892.

an einem einzelnen Fall, bei einem Mineralwasser von Sisak in Jugoslawien, welches mir zufällig zur Verfügung stand, die Bestimmung dieser Halogene erläutern.

Laut Aufschrift enthält das Wasser: Cl 0,9233 g im L

Br 0,0038 g im L

J 0,0036 g im L

Meine Fluorbestimmung ergab:

F 0,0013 g im L

Als Uebergangszahl für die Salzsäure wurde 68% gefunden. In den einzelnen Fraktionen von 100 cm<sup>3</sup> Wasser wurden gefunden:

|       | a    | b    | c    | d    |
|-------|------|------|------|------|
| mg Cl | 78,9 | 8,32 | 4,09 | 1,48 |

Die Summe beträgt 92,79 mg oder 0,9279 g im L, was recht befriedigend mit dem angegebenen Wert übereinstimmt, wenn wir berücksichtigen, dass ja auch das Brom und Jod mittitriert worden sind.

Für die Jodwasserstoffsäure wurde die Uebergangszahl 95,4 gefunden. Somit findet sich alles Jod in den 2 ersten Fraktionen. Man fand in 50 α Wasser: 1. Fraktion 0,168 mg J, 2. Fraktion 0,008 mg J, zusammen 0,176 mg oder 0,00352 g im L, was wiederum mit den angegebenen 0,0036 g im L übereinstimmt.

Zum Schluss sei die Methodik in allen Einzelheiten möglichst genau beschrieben.

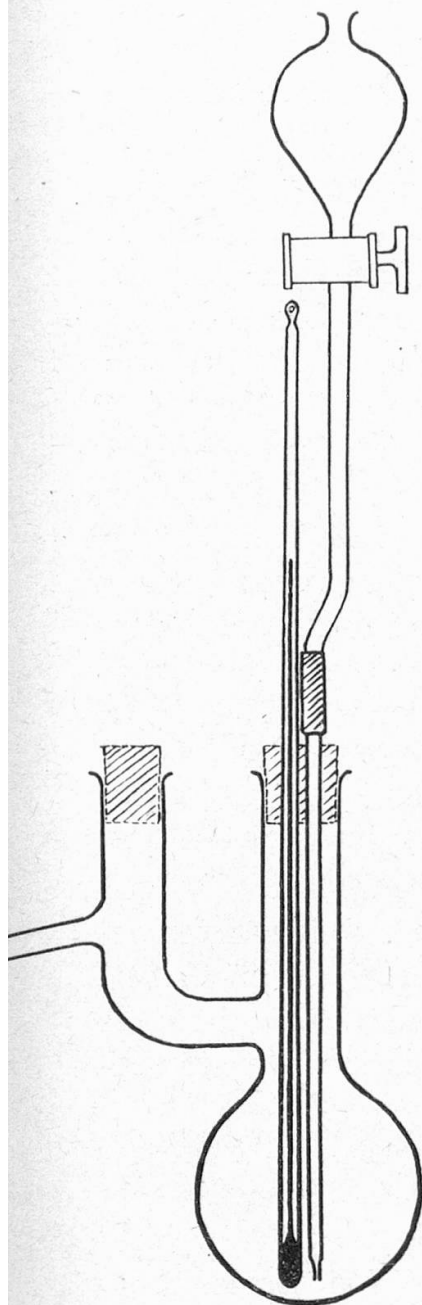
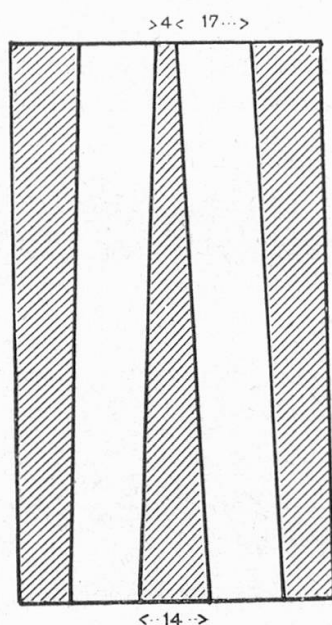
### Methodik der Fluorbestimmung.

#### Reagentien:

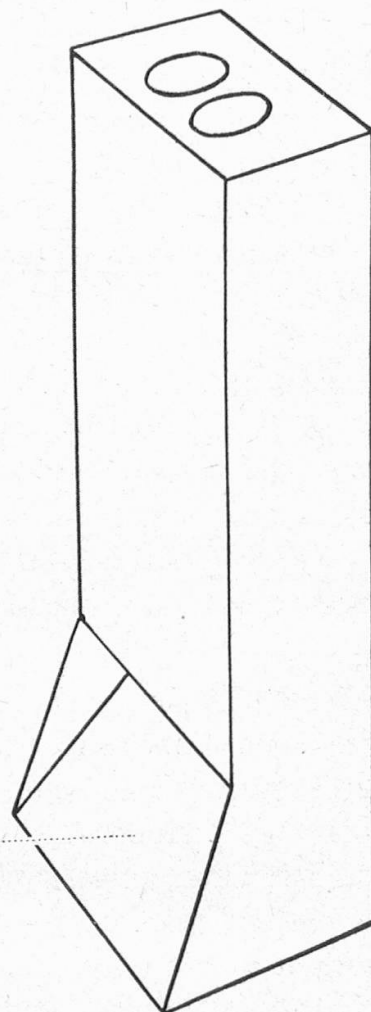
1. Alizarinlösung, 0,05 g alizarinsulfosaures Natrium in 100 cm<sup>3</sup> Wasser.
2. 0,01 n-Thoriumnitratlösung, 1,7459 g Th (NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · 4 H<sub>2</sub>O, Merk, im Liter.
3. Natriumfluoridlösung, 0,0476 g NaF im Liter = 20 γ F pro cm<sup>3</sup> Natrium fluoratum purum, Merk, ist 96—98%ig; es kann als 97%ig angenommen werden.
4. Indigosulfosäurelösung, 2 g Indigotin werden mit 20 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure 5 Minuten im Wasserbad erhitzt, die Lösung abgekühlt, mit Wasser verdünnt und auf 100 cm<sup>3</sup> gebracht.
5. 2%ige Kaliumpermanganatlösung.
6. n-Sodalösung, aus wasserfreiem Natriumcarbonat pro analysi, Merk.
7. Konzentrierte Schwefelsäure, d 1,84, pro analysi, Merk.
8. 10%ige Schwefelsäure.
9. 0,25 n-Salzsäure.
10. Unter Zusatz von etwas Soda destilliertes Wasser.
11. Bimssteingranula, fluorfrei. Bimsstein wird zerklopft, gesiebt und die Korngrösse von 1 mm gewählt. Man kocht die Granula 1½ Std. im Kjeldahlkolben mit konzentrierter Schwefelsäure, wäscht mit Wasser gründlich aus und trocknet. Bei dem im folgenden beschriebenen Blindversuch müssen alle Fraktionen denselben Wert ergeben. Sonst müsste der Bimsstein weiter mit Schwefelsäure gereinigt werden.

*Apparatur:*

- a) *Destillationsvorrichtung.* Als Destillierkolben dient ein solcher mit seitlichem Ansatz von *Claisen* von 150 cm<sup>3</sup> Inhalt aus Jenaer Glas (siehe Abb. 1). Der seitliche Ansatz wird mit einem Gummistopfen verschlossen. Der zentrale Hals wird mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen, in dessen einer Öffnung ein bis auf den Boden des

Abb. 1. *Destillationsvorrichtung.*Abb. 2. *Komparator.*

Bohrungsrichtung

Reflektierende  
Fläche

Kolbens reichendes Thermometer, in dessen anderer ein ebenfalls bis an den Boden reichendes, unten auf 1 mm ausgezogenes Glasrohr steckt, dessen oberes Ende mit einem 50 cm<sup>3</sup> fassenden Tropfrichter verbunden ist. Der Kolben selbst steht auf einer durchlochten Asbestplatte von 4 cm<sup>3</sup> weiter Öffnung und ist mit einem Liebigkühler von etwa 40 cm Länge verbunden.

- b) *Komparator.* Dieser Apparat, den man sich aus Pappe selbst herstellen kann (siehe Abb. 2), ist nicht unbedingt notwendig; er erhöht aber die Sicherheit und Genauigkeit der Titration. Er besteht aus einem Kästchen, in welches zwei Reagensgläser so hineingesteckt werden können, dass sie von unten her beleuchtet werden, ohne dass die Färbung durch weisses Licht von den Seiten beeinflusst wird. Die Gläser stehen



dabei nicht parallel, sondern divergieren nach unten, sodass das Auge aus einer gewissen Entfernung bequem gleichzeitig durch beide hindurchsehen kann.

- c) *Erlesene Reagensgläser* gewöhnlicher Grösse, d. h. von 160 mm Länge und 16 mm Weite. Man liest sich 6—8 Stück von möglichst gleichem Durchmesser und gleichartig gearbeitetem Boden aus. Sie sollen nach Einfüllen von 10 cm<sup>3</sup> Wasser beim senkrechten Hindurchsehen das gleiche Bild ergeben, d. h. die dabei auftretenden Schattenringe sollen gleich breit erscheinen.
- d) *Mikropipetten* von 0,1 cm<sup>3</sup> Inhalt, eingeteilt in  $\frac{1}{1000}$  cm<sup>3</sup>, Pipetten von 1 cm<sup>3</sup> Inhalt, eingeteilt in  $\frac{1}{100}$  cm<sup>3</sup>, beides Präzisionsware.

*Blindversuch:* Man bringt in den Claisenkolben ca. 0,1 g Bimsstein, 10 cm<sup>3</sup> Wasser und 6 cm<sup>3</sup> konzentrierte Schwefelsäure, setzt den Gummistopfen mit dem Thermometer und dem Tropftrichter auf, nachdem man letzteren mit destilliertem Wasser gefüllt und dafür gesorgt hat, dass auch die Kapillare vollständig mit Wasser gefüllt ist. Nun schwenkt man vorsichtig um, verbindet mit dem Kühler und beginnt mit der Destillation. Diese muss so geführt werden, dass die ganze Zeit über möglichst genau die Siedetemperatur von 125° herrscht. Abweichungen von mehr als  $\pm 1^\circ$  sind zu vermeiden. Man erhitzt, bis diese Temperatur um etwa 0,5° überschritten ist, öffnet für einen Augenblick den Hahn des Tropftrichters, sodass etwas Wasser unter der Oberfläche der Flüssigkeit zufliesst, wobei die Temperatur um ungefähr 1° sinkt. Man wartet, bis die Temperatur wieder auf etwas über 125° gestiegen ist, lässt wieder etwas Wasser Zutreten und fährt so fort, bis die gewünschten Mengen Destillat erhalten sind. Man erhitzt mit grosser Flamme, sodass für jede Fraktion von 10 cm<sup>3</sup> ungefähr 4 Minuten benötigt werden. Es werden 3 Fraktionen zu 10 cm<sup>3</sup> in Präzisionsmesszylinderchen aufgefangen.

Die Fraktionen werden mit Thoriumnitrat titriert, wie weiter unten angegeben. Sie sollen unter sich gleiche Mengen Thoriumnitrat verbrauchen. Sollten sinkende Mengen des Reagens verbraucht werden, so wären die Reagentien nicht fluorfrei; es müsste vor allem der Bimsstein weiter gereinigt werden.

*Ausführung der Bestimmung:* Man vermeide die Verwendung zu grosser Materialmengen. In der Regel wird es genügen, 250 cm<sup>3</sup> Wasser, 25 cm<sup>3</sup> Wein oder Milch, 5—10 g Vegetabilien zu verarbeiten.

Trinkwasser wird in einer Platinschale unter Zusatz von so viel Soda-lösung, dass Phenolphthalein gerötet wird, eingedampft. Ist das Wasser nahezu frei von organischer Substanz, so ist ein Glühen des Rückstandes nicht notwendig. Andernfalls wird schwach geglüht. Man füllt nun in ein Messzylinderchen von 10 cm<sup>3</sup> Inhalt 7 cm<sup>3</sup> destilliertes Wasser ein und spült den Rückstand in der Platinschale damit derart in den Claisenkolben, dass man ihn zweimal mit ca. 1,5 cm<sup>3</sup> Wasser übergiesst, mit einem Kautschuk-schlauch versehenen Glasstab gut verreibt und in den Kolben giesst. Nun



spült man die Schale mit 1 cm<sup>3</sup> 10%iger Schwefelsäure und darauf mit dem Rest des Wassers nach.

Bei Wein werden 25 cm<sup>3</sup> durch Zusatz von 5 cm<sup>3</sup> Sodalösung, wenn nötig, entsprechend mehr, alkalisch gemacht, bei 120° gut getrocknet, eingedampft und schwach gegläht. Die Kohle wird mit etwas Wasser befeuchtet, wieder getrocknet und gegläht. Nun wird nochmals in gleicher Weise verfahren, wonach nur noch Spuren von Kohle vorhanden sind. Man spült die Asche wie bei Wasser angegeben, aber unter Verwendung von 7 cm<sup>3</sup> Wasser und 2 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure in den Destillierkolben.

Bei Milch genügt ein Zusatz von 2 cm<sup>3</sup> Soda zu 25 cm<sup>3</sup>. Im übrigen wird gleich verfahren. Auch bei den andern Materialien geschieht die Verbrennung in analoger Weise, indem man sie gegebenenfalls zuerst mit der Sodalösung in einem Becherglas kocht und dann erst in die Schale überführt. Andere alkalische Zusätze als reines Natriumcarbonat sind zu vermeiden, falls man sich nicht durch einen Blindversuch davon überzeugt hat, dass sie absolut fluorfrei sind.

Sollte man mit der vorgeschriebenen Menge Wasser nicht ausgekommen sein und mehr verbraucht haben, so dampft man die Flüssigkeit im Claisenkolben, welche schwach alkalisch sein muss, nahezu zur Trockne ein und versetzt sie mit der vorgeschriebenen Menge Wasser.

Sollten nach dem Verbrennen mehr als Spuren von Kohle zurückbleiben, so filtriert man die Lösung der Asche durch ein kleines Filterchen in den Claisenkolben, wäscht das Filterchen aus, verbrennt es und gibt die Asche unter Nachspülen mit verdünnter Schwefelsäure in den Kolben. In diesem Fall ist ein Eindampfen der Flüssigkeit stets notwendig.

Die schwach alkalische Flüssigkeit im Kolben, welche nicht mehr als 9 cm<sup>3</sup> betragen soll, versetzt man nun mit 1 Tropfen n-Natronlauge und 1 Tropfen Permanganatlösung und kocht eben auf. Falls die Permanganatmenge nicht genügen sollte, wird sie vermehrt. Man kühlt nun ab und gibt einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu, um die Lösung sicher sauer zu machen. Die saure Reaktion erkennt man am Aufhören des Aufbrausens. Man fügt nun zwei, wenn nötig mehr Tropfen Indigosulfosäure zu, sodass die Lösung blau wird, unterschichtet sorgfältig mit 6 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure, verschliesst die Apparatur, schwenkt um und beginnt mit der Destillation. Da die Wassermenge in der Regel etwas weniger als 10 cm<sup>3</sup> beträgt, beginnt das Sieden noch nicht unmittelbar nach Erreichung der vorgeschriebenen 125°, sondern es muss noch ein- oder zweimal Wasser hinzugegeben werden, bis die ersten Tropfen übergehen.

*Titration:* Die Destillation erfolgt genau, wie bei der Ausführung des Blindversuchs angegeben. Man giesst nun die einzelnen Fraktionen in Reagensgläser, versetzt sie mit je 0,05 cm<sup>3</sup> Alizarinlösung, wobei man in ein weiteres Röhrchen 10 cm<sup>3</sup> destilliertes Wasser mit dem Farbstoff versetzt. Nun werden die einzelnen Fraktionen unter Verwendung einer Mikropipette mit 0,1 n oder n-NaOH sehr sorgfältig neutralisiert, bis die gelbe

Tab. 2. Berechnung des Fluorgehaltes aus dem Verbrauch an 0,01 n-Thoriumnitrat.

| cm <sup>3</sup> 0,01 n-Th | γ Fluor | Differenz | cm <sup>3</sup> 0,01 n-Th | γ Fluor | Differenz |
|---------------------------|---------|-----------|---------------------------|---------|-----------|
| 1,00                      | 100,2   |           | 0,50                      | 44,2    | 1,1       |
| 0,99                      | 99,0    | 1,2       | 0,49                      | 43,2    | 1,0       |
| 0,98                      | 97,8    | 1,2       | 0,48                      | 42,2    | 1,0       |
| 0,97                      | 96,6    | 1,2       | 0,47                      | 41,2    | 1,0       |
| 0,96                      | 95,4    | 1,2       | 0,46                      | 40,2    | 1,0       |
| 0,95                      | 94,2    | 1,2       | 0,45                      | 39,2    | 1,0       |
| 0,94                      | 93,0    | 1,2       | 0,44                      | 38,2    | 1,0       |
| 0,93                      | 91,9    | 1,1       | 0,43                      | 37,2    | 1,0       |
| 0,92                      | 90,8    | 1,1       | 0,42                      | 36,2    | 1,0       |
| 0,91                      | 89,6    | 1,2       | 0,41                      | 35,2    | 1,0       |
| 0,90                      | 88,4    | 1,2       | 0,40                      | 34,2    | 1,0       |
| 0,89                      | 87,2    | 1,2       | 0,39                      | 33,2    | 1,0       |
| 0,88                      | 86,0    | 1,2       | 0,38                      | 32,2    | 1,0       |
| 0,87                      | 84,8    | 1,2       | 0,37                      | 31,3    | 0,9       |
| 0,86                      | 83,6    | 1,2       | 0,36                      | 30,3    | 0,9       |
| 0,85                      | 82,5    | 1,1       | 0,35                      | 29,4    | 0,9       |
| 0,84                      | 81,4    | 1,1       | 0,34                      | 28,4    | 0,9       |
| 0,83                      | 80,3    | 1,1       | 0,33                      | 27,5    | 0,9       |
| 0,82                      | 79,2    | 1,1       | 0,32                      | 26,6    | 0,9       |
| 0,81                      | 78,1    | 1,1       | 0,31                      | 25,7    | 0,9       |
| 0,80                      | 77,0    | 1,1       | 0,30                      | 24,8    | 0,9       |
| 0,79                      | 75,8    | 1,2       | 0,29                      | 23,9    | 0,9       |
| 0,78                      | 74,6    | 1,2       | 0,28                      | 23,0    | 0,9       |
| 0,77                      | 73,4    | 1,2       | 0,27                      | 22,1    | 0,9       |
| 0,76                      | 72,2    | 1,2       | 0,26                      | 21,2    | 0,9       |
| 0,75                      | 71,0    | 1,2       | 0,25                      | 20,2    | 1,0       |
| 0,74                      | 69,8    | 1,2       | 0,24                      | 19,2    | 1,0       |
| 0,73                      | 68,7    | 1,1       | 0,23                      | 18,2    | 1,0       |
| 0,72                      | 67,6    | 1,1       | 0,22                      | 17,2    | 1,0       |
| 0,71                      | 66,6    | 1,0       | 0,21                      | 16,26   | 0,94      |
| 0,70                      | 65,6    | 1,0       | 0,20                      | 15,32   | 0,94      |
| 0,69                      | 64,5    | 1,1       | 0,19                      | 14,42   | 0,90      |
| 0,68                      | 63,4    | 1,1       | 0,18                      | 13,52   | 0,90      |
| 0,67                      | 62,3    | 1,1       | 0,17                      | 12,62   | 0,90      |
| 0,66                      | 61,2    | 1,1       | 0,16                      | 11,70   | 0,88      |
| 0,65                      | 60,1    | 1,1       | 0,15                      | 10,82   | 0,88      |
| 0,64                      | 59,0    | 1,1       | 0,14                      | 9,94    | 0,88      |
| 0,63                      | 58,0    | 1,0       | 0,13                      | 9,07    | 0,87      |
| 0,62                      | 57,0    | 1,0       | 0,12                      | 8,23    | 0,84      |
| 0,61                      | 56,0    | 1,0       | 0,11                      | 7,40    | 0,83      |
| 0,60                      | 55,0    | 1,0       | 0,10                      | 6,58    | 0,82      |
| 0,59                      | 53,9    | 1,1       | 0,09                      | 5,78    | 0,80      |
| 0,58                      | 52,8    | 1,1       | 0,08                      | 4,99    | 0,79      |
| 0,57                      | 51,7    | 1,1       | 0,07                      | 4,20    | 0,79      |
| 0,56                      | 50,6    | 1,1       | 0,06                      | 3,42    | 0,78      |
| 0,55                      | 49,5    | 1,1       | 0,05                      | 2,69    | 0,73      |
| 0,54                      | 48,4    | 1,1       | 0,04                      | 2,00    | 0,69      |
| 0,53                      | 47,3    | 1,1       | 0,03                      | 1,32    | 0,68      |
| 0,52                      | 46,2    | 1,1       | 0,02                      | 0,66    | 0,66      |
| 0,51                      | 45,2    | 1,1       | 0,01                      | 0,00    | 0,66      |

Farbe eben gegen Rosa umschlägt. Man beginnt am besten mit der 3. Fraktion unter Verwendung von 0,1 n-Lauge und verwendet bei der 2. und 1. Fraktion je nach ihrem Säuregehalt die verdünntere oder konzentriertere Lauge, indem man eine zu grosse Verdünnung der Flüssigkeiten vermeidet. Die neutralisierten Lösungen ebenso wie die Probe mit Wasser säuert man mit genau 0,15 cm<sup>3</sup> 0,25 n-Salzsäure an.

Zu der Probe mit destilliertem Wasser fügt man nun 0,01 cm<sup>3</sup> Thoriumnitratlösung hinzu, wobei die gelbe Farbe einen rötlichgelben Ton annimmt. Die übrigen Proben, beginnend mit der dritten, werden nun unter Benützung einer Mikropipette mit der Thoriumnitratlösung vorsichtig auf denselben Farbton titriert, wobei man zur Vergleichung die beiden Reagentgläser in der Aufsicht gegen einen gut beleuchteten weissen Untergrund beobachtet oder den Komparator benützt, in welchem sich die feinsten Farbunterschiede noch besser beobachten lassen. Wenn der Endpunkt nahezu erreicht ist, gibt man nur noch je 0,002 cm<sup>3</sup> Titrierflüssigkeit auf einmal zu. Ist der Ton nach Zugabe dieser Menge rötlicher geworden als die Vergleichslösung, so zieht man 0,001 cm<sup>3</sup> vom Resultat ab. Sollte man aus Versehen über-titriert haben, sodass die Färbung ausgesprochen rötlich ist, so titriert man die Natriumfluoridlösung zurück.

*Berechnung:* Aus dem verbrauchten Thoriumnitrat wird nach Tabelle 2 der entsprechende Fluorgehalt der einzelnen Fraktionen abgelesen. Dieser Fluorgehalt ist teilweise nur ein scheinbarer, da jedes Destillationsgemisch an jede Fraktion einen konstanten Betrag thoriumnitratverbrauchender Stoffe abgibt, die nicht Fluor sind. Dieser Betrag  $x$  berechnet sich nach der Formel:  $x = \frac{25c - 12,5b}{12,5}$ , wobei  $b$  und  $c$  den Rohfluorgehalten entsprechen, die sich aus dem verbrauchten Thoriumnitrat der 2. und 3. Fraktion ergeben. Nach Abzug von  $x$  erhält man die Reinfluorgehalte der einzelnen Fraktionen. Die Summe dieser drei Reinfluorwerte zuzüglich dem im Destillationskolben verbliebenen Rest  $\gamma$  macht der Gesamtfluorgehalt der Probe aus.

Der im Kolben verbliebene Rest wird um so grösser, je kleiner die Gesamtmenge an Fluor ist. Er berechnet sich nach Tabelle 3.

Tab. 3.

*Berechnung des Fluors im Rückstand.*

| $\gamma$ F in Fr. 1—3 | $\gamma$ F im Rückstand | $\gamma$ F in Fr. 1—3 | $\gamma$ F im Rückstand |
|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|
| 1                     | 0,17                    | 13                    | 1,18                    |
| 2                     | 0,30                    | 14                    | 1,21                    |
| 3                     | 0,42                    | 15                    | 1,27                    |
| 4                     | 0,53                    | 20                    | 1,53                    |
| 5                     | 0,64                    | 25                    | 1,86                    |
| 6                     | 0,72                    | 30                    | 2,14                    |
| 7                     | 0,80                    | 40                    | 2,72                    |
| 8                     | 0,90                    | 50                    | 3,30                    |
| 9                     | 0,97                    | 60                    | 3,88                    |
| 10                    | 1,01                    | 70                    | 4,46                    |
| 11                    | 1,09                    | 80                    | 5,04                    |
| 12                    | 1,12                    | 90                    | 5,62                    |



Beispiele 1—4. Man findet bei 4 Weinen in den 3 Fraktionen:

|   |    | a     | b     | c     |
|---|----|-------|-------|-------|
| 0,01 n-Th (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> : | 1. | 0,064 | 0,064 | 0,064 |
|   | 2. | 0,053 | 0,053 | 0,052 |
|   | 3. | 0,038 | 0,038 | 0,038 |
|   | 4. | 0,043 | 0,045 | 0,045 |

In allen 4 Fällen erübrigt sich eine weitere Berechnung. Die 3 Fraktionen geben genau oder nahezu genau dieselben Titrationswerte; somit ist der Fluorgehalt überall = 0.

Beispiel 5. Ein Wein ergibt:

|   | a     | b     | c     |           |
|---|-------|-------|-------|-----------|
| 0,01 n-Th (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> : | 0,126 | 0,095 | 0,070 |           |
| γ F   | 8,72  | 6,19  | 4,20  | x = 2,25  |
|   | 2,25  | 2,25  | 2,25  |           |
|   | 6,47  | +3,94 | +1,95 | = 12,36 γ |

Der Rest, der im Kolben zurückgeblieben ist, beträgt nach Tabelle 3 1,14 γ. Im ganzen sind somit 13,50 γ F in 25 cm<sup>3</sup> oder 0,54 mg F im L.

### Zusammenfassung.

Anlässlich der Beanstandung eines Neuenburger Weins durch die Zollbehörde von San Franzisko wegen zu hohen Fluorgehaltes wurden eine Reihe von Schweizer Weinen auf ihren Fluorgehalt geprüft. Auch einige andere Materialien, Trinkwasser, Getreide, Zähne, wurden analysiert.

Die Weine ergaben in der Regel 0—0,3 mg Fluor im l, solche, die in der Nähe einer Fabrik gewachsen waren, die Fluorbedingungen in die Atmosphäre entsendet, 0,41—0,54 mg, einige weitere Weine, die vermutlich Reste von fluorhaltigen Spritzmitteln enthielten, 4,7—6,3 mg.

In Milchzähnen wurden 0,005—0,006% Fluor gefunden. Die Wurzel enthielt etwas mehr Fluor als das Dentin, dieses etwas mehr als der Schmelz.

Als Methode diente das volumetrische Verfahren von Willard und Winter, welches jedoch zwecks Erfassung kleinster Fluormengen entsprechend modifiziert wurde.

Man verascht unter Zusatz reiner Soda und destilliert aus einem Glaskolben in schwefelsaurer Lösung bei 125° mit Wasserdampf, wobei das Fluor als Kieselfluorwasserstoffsäure übergeht. Es werden 3 Fraktionen zu 10 cm<sup>3</sup> aufgefangen, mit Alizarinsulfosäure als Indikator versetzt und, nachdem sie genau neutralisiert und mit einer bestimmten Menge Salzsäure angesäuert worden sind, mit 0,01 n-Thoriumnitratlösung auf einen bestimmten gelbroten Farbton titriert. Da die Reaktion nicht streng stöchiometrisch verläuft, wird der entsprechende Fluorgehalt einer Tabelle entnommen.



Das Resultat erfordert eine gewisse Korrektur, die aus dem Verhältnis der einzelnen Fraktionen zu errechnen ist. Wegen der Unkonstanz dieser Korrektur kann die Methode bei den allerkleinsten Fluorgehalten noch nicht als absolut genau betrachtet werden; sie gibt aber die Grössenordnung sehr gut wieder.

## Zur Strafpraxis bei Milchfälschungen.

Von Dr. E. ARBENZ,

Lebensmittelsinspektor am Eidg. Gesundheitsamt.

(Referat, gehalten an der Konferenz der Kantons- und Stadtchemiker am 22. Dez. 1936 in Bern).

In den «Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene», veröffentlicht vom Eidg. Gesundheitsamt, erscheint jedes Jahr eine statistische Arbeit über Entscheide von Gerichts- und Verwaltungsbehörden, die in bezug auf die Lebensmittelgesetzgebung ausgesprochen worden sind. Die Publikation ist betitelt: «Aus der Strafpraxis der Lebensmittelkontrolle» und bezieht sich auf sämtliche Vergehen gegen das Lebensmittelgesetz (mit Ausnahme von Fleisch und Fleischwaren) die im betreffenden Jahre geahndet worden mussten. In gleicher Weise werden auch die Uebertretungen des Absinth- und des Kunstweingesetzes in die Publikation einbezogen. Die ergangenen Entscheide werden jeweils nach deren Erlass zuhanden des Bundesrates der Schweiz. Bundesanwaltschaft eingesandt und von dieser nach Ueberprüfung den zuständigen Verwaltungsabteilungen des Bundes übermittelt. Die Pflicht zu dieser Einsendung stützt sich auf einen Bundesratsbeschluss, nach welchem die kantonalen Behörden sämtliche Urteile, Strafentscheide der Verwaltungsbehörden und Einstellungsbeschlüsse zuhanden des Bundesrates der Bundesanwaltschaft einzusenden haben. Der zur Zeit gültige Bundesratsbeschluss über die Einsendung von Entscheiden wurde am 17. Dezember 1935 erlassen, er ist befristet bis Ende 1940<sup>1)</sup>. Die eingegangenen Entscheide beziffern sich ohne grosse Schwankungen auf 3000 bis 3500 Urteile pro Jahr, wovon ca. 1000 den Verkehr mit Milch betreffen.

Der Vorschrift betreffend Einsendung der Entscheide wird seitens der Kantone im grossen und ganzen zweifellos Folge geleistet. Gewisse Beobachtungen legen aber doch die Vermutung nahe, dass sie namentlich in kleineren Kantonen nicht lückenlos erfolgt. — Nicht in die Verarbeitung werden die «Verwarnungen» und «Verwarnungen mit Kostenfolge» aufgenommen, da diese Art von Entscheiden nur von einer kleinen Anzahl von Kantonen eingesandt werden und daher ein unrichtiges Bild über die Strafpraxis ergeben würden. Gegen ihre Aufnahme spricht auch die Tatsache, dass die Lebensmittel- und damit auch die Absinth- und Kunstweingesetzgebung die Verwarnung und die Verwarnung mit Kostenfolge nicht kennt. Einem Gutachten des Eidg. Polizei- und Justizdepartements zur Be-

<sup>1)</sup> Eidg. Gesetzessammlung, Bd. 51, 1935, S. 793.