

<b>Zeitschrift:</b>	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
<b>Herausgeber:</b>	Bundesamt für Gesundheit
<b>Band:</b>	29 (1938)
<b>Heft:</b>	4-5
<b>Artikel:</b>	Besteht ein Zusammenhang zwischen Fluorgehalt des Trinkwassers und Kropf?
<b>Autor:</b>	Fellenberg, Th. von / Werder, J.
<b>DOI:</b>	<a href="https://doi.org/10.5169/seals-983357">https://doi.org/10.5169/seals-983357</a>

### **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:** 25.12.2025

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

berechnet unter Benützung des Wertes der optischen Drehung. Eine Kontrolle erfolgt mittels der Reduktion nach der Inversion.

Für die Anwesenheit weiterer Kohlenhydrate ausser den genannten fünf ergaben sich keine Anhaltspunkte. So deutete auch nichts auf das Vorhandensein der von *Parisi* in Koniferenhonig aufgefundenen Glucobiose.

## Besteht ein Zusammenhang zwischen Fluorgehalt des Trinkwassers und Kropf?

Von Dr. Th. von FELLENBERG.

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

Kürzlich haben *Leon Goldemberg* und *Jose Schraiber*<sup>1)</sup> Untersuchungen über den Fluorgehalt der Sekretionen und Exkretionen des menschlichen Körpers veröffentlicht. Von ihren Schlussfolgerungen interessiert uns vor allem folgende:

Die Autoren nehmen einen Zusammenhang zwischen der Fluoraemie und dem basalen Stoffwechsel an in dem Sinn, dass je niedriger der Grundumsatz oder je ausgesprochener die Schilddrüsenunterfunktion ist, desto höher der Fluorgehalt des Blutes sein soll. Fluor und Jod sollen in einem gewissen Antagonismus zueinander stehen.

Die von *Goldemberg* und *Schraiber* angewendete Methode der Fluorbestimmung ist die von *Boer* und *Basart*, modifiziert von *Kolthoff* und *Stansby*<sup>2)</sup>. Das Fluor wird aus der Asche mit konzentrierter Schwefelsäure als  $\text{SiF}_4$  überdestilliert und in einer stark salzauren Lösung einer Purpurin-Zirkonverbindung aufgefangen. Das Fluor bewirkt einen Uebergang der Farbe von Rot nach Gelb. Nach der Zeitdauer, welche die Bleichung erfordert, wird auf den Fluorgehalt der Substanz geschlossen.

Ich selbst wandte für meine Bestimmungen das von *Willard* und *Winter* ausgearbeitete, von mir<sup>3)</sup> für Mikrobestimmungen modifizierte Verfahren an. Dies Verfahren scheint mir besonders deshalb vorteilhaft zu sein, weil der Verlauf der in drei aufeinanderfolgenden Fraktionen ausgeführten Titration mit Sicherheit anzeigt, ob die Bestimmung normal verlaufen oder ob irgendwelche Störung durch fremde Stoffe eingetreten ist. Das Verfahren erforderte aber noch einige weitere Abänderungen.

Meine Versuche, die Bestimmung in Blut, Milch, pflanzlichen Materialien auszuführen, stiessen leider einstweilen noch auf ausserordentliche Schwierigkeiten. Während bei einer normalen Destillation des Fluors ungefähr 50 bis 60% mit der ersten Fraktion von  $10 \text{ cm}^3$  übergehen, mit der 2. Fraktion 50—60% des noch Vorhandenen und mit der 3. Fraktion wieder ein

<sup>1)</sup> Extracto de la Revista de la sociedad Argentina de Biología, 11, 43, 111, 1935; La semana Médica, Buenos Aires, No. 21, 1936.

<sup>2)</sup> Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 118, 1934; Z. analyt. Chem. 99, 301, 1934.

<sup>3)</sup> Diese Mitt. 28, 150, 1937.

entsprechender Betrag, so erhielt ich bei organischen Stoffen trotz sorgfältigster Verbrennung und vielen Reinigungsversuchen jeweilen Werte in den drei Fraktionen, welche zu nahe beieinander lagen und keine genaue Bestimmung zuliessen. Sehr gut bewährte sich aber das Verfahren nach einigen noch vorgenommenen Abänderungen bei Trinkwasser. Schliesslich gelang es auch, bei Schilddrüsenmaterial brauchbare Zahlen zu erhalten.

Nach *Goldemberg* und *Schraiber* soll die tägliche Fluorausscheidung beim Menschen 0,9—1,1 mg betragen. Wir wissen einstweilen nicht, ob diese Zahlen verallgemeinert werden dürfen, ob die angewendete Methodik wirklich einwandfrei ist, ob die Fluoreinnahme und -ausscheidung bei uns ähnlich ist wie in Buenos Aires. Wir wissen auch nicht, welchen Anteil das Trinkwasser, welchen Anteil die übrigen Nahrungsmittel am Gesamtfluorstoffwechsel haben und in welchem Masse der Fluorgehalt des Bodens und seine übrige chemische und physikalische Beschaffenheit die Fluoraufnahme der Pflanzen bedingt. Dieser Schwierigkeiten müssen wir uns bewusst sein, wenn wir nach einem Zusammenhang zwischen Fluorgehalt des Trinkwassers und Kropf suchen.

Durch die Arbeiten von *Dieterle*, *Hirschfeld* und *Klinger*<sup>4)</sup> *Dieterle* und *Eugster*<sup>5)</sup>, *Eugster*<sup>6)</sup> sind wir ausserordentlich gut über die Kropfverhältnisse einiger Dörfer der Kantone Aargau und Zürich orientiert. Es lag nahe, dieselben Ortschaften für die Fluorbestimmungen in Trinkwasser zu wählen. Daneben wurden noch zwei Wässer aus Urgestein von Lugano, die sich durch einen sehr niedrigen Trockenrückstand auszeichnen, ein ähnliches Wasser aus Urgestein aus dem Lötschental, ferner einige Wässer von Bern und schliesslich von Blumenstein, einem Dorf, welches nach *de Quervain* und *J. Eugster* ausserordentlich stark unter der Kropfendemie leidet, in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Die Wasserproben der aargauischen und zürcherischen Dörfer wurden mir von den betreffenden Gemeindeamtsstellen, diejenigen von Bern durch das bernische Gas- und Wasserwerk, diejenigen von Lugano durch Kantonschemiker Dr. *Verda* zugestellt, während ich die Proben von Blumenstein unter Führung durch Herrn Gemeindepräsident *Rufener* selbst fasste. Auch die Probe aus dem Lötschental habe ich selbst erhoben. Allen an der Fassung Beteiligten sei hiermit für ihre Mühewaltung der beste Dank ausgesprochen.

Die folgende Tabelle gibt den Trockenrückstand und den Fluorgehalt in mg pro Liter sowie den Fluorgehalt in ‰ der Trockensubstanz. In der letzten Kolonne ist die Kropfhäufigkeit nach den zitierten Publikationen angegeben. Für Lugano und Bern wurden die Zahlen der Rekrutensuchungen<sup>7)</sup> verwendet.

<sup>4)</sup> Arch. f. Hyg. 81, 128, 1913.

<sup>5)</sup> Arch. f. Hyg. 1933, S. 3.

<sup>6)</sup> Arch. der Julius-Klaus-Stiftung, 1934, S. 275.

<sup>7)</sup> Siehe *O. Stiner*, Zur Verbreitung des endemischen Kropfes in der Schweiz, Ber. über die intern. Kropfkongr. in Bern, 1927, S. 403.

*Tab. 1.*  
*Fluorgehalt des Trinkwassers und Kropf.*

Nr.	Ortschaft	Bezeichnung	Geologische Herkunft	Trocken- rückstand	Fluor	‰ F in der Trocken- substanz	Kropf
1.	Bözen	Moosmatt	Macrocephalus, ob. Jura	mg i. l.	mg i. l.	0,53	
2.	"	Gazenmatt	id.	322	0,17		1,2
3.	"	Lindental	Talschutt oder Effinger- schichten	374	0,16	0,42	
4.	"	Rohracker	Gletscherschutt oder Ma- crocephalus	386	0,17	0,44	
5.	"	Hinterhalden	Varians oder Spatkalk	322	0,18	0,56	
6.	"	Kirchhalde	Macrocephalus	330	0,14	0,42	
7.	"	Mei	Effinger	340	0,30	0,89	
8.	"	Söhrenthal	Effinger oder Birmenstorfer	356	0,21	0,58	
9.	"	Ziehl	Brauner Jura	332	0,20	0,60	
10.	"	Eich	Macrocephalus	320	0,17	0,52	
11.	Effingen	Gemeindewasser	obere Effinger- und Geiss- bergschichten	350	0,22	0,62	
12.	"	Anstalt	id.	330	0,11	0,33	1,7
13.	Auenstein	Wasserversorgungs- anlage Biberstein	Jura	310	0,15	0,48	
14.	"	Schulhaus	Diluviale Ablagerungen, vorw. alpines Material	290	0,15	0,50	7,7
15.	"	bei der Kirche	id.	436	0,16	0,35	
16.	"	Stockbrunnen	id.	392	0,12	0,30	
17.	Hornussen	Wolftalquelle	ob. Dogger (Rogenstein)	312	0,12	0,35	
18.	"	Mühlehäldelquelle	» » »	348	0,12	0,35	12,1
19.	"	Gänsrainquelle	» » »	366	0,19	0,51	
20.	"	Kellerrainbrunnen	» » »	352	0,21	0,63	
21.	Densbüren	Wasserversorgung Ofenbühlquelle	Kellerrainbrunnen mittlere Trias, besonders Muschelkalk	326	0,21	0,66	
22.	"	Dorfbrunnen	mittlere Trias, besonders Muschelkalk	438	0,38	0,86	24,0
23.	"	Mühlebrunnen	Triaswasser auf Malm- unterlage	965	0,92	0,99	
24.	"	Bärenbrunnen	id.	682	0,76	1,14	
25.	Rupperswil	Grundwasser	id.	368	0,10	0,29	
26.	"	Quellwasser von Auenstein	Diluvialer Grundwasser- strom hauptsächlich aus alpinen Gesteinen	362	0,12	0,33	28,9
27.	Schinznachdorf	Warmbachquelle	Jura	354	0,17	0,47	
28.	Asp	Wasserversorgung	Trias	660	0,69	1,04	35,7
29.	"	Gemeindebrunnen	Dogger	260	0,11	0,41	40
30.	"	Unterdorfbrunnen	Trias	780	0,12	0,15	
31.	"	Rislerbrunnen	»	684	0,85	1,26	
32.	Ittental	Dorfbrunnen 1	»	2564	0,64	0,24	
33.	"	Dorfbrunnen 2	oberer Dogger	286	0,16	0,54	40
34.	"	Gasthaus z. Sonne	» »	294	0,16	0,56	
35.	"	Privatbrunnen bei Welti	» »	374	0,22	0,60	
36.	Marthalen	vom Kohlfirst	Meeresmolasse	490	0,35	0,69	
				404	0,16	0,41	53

Nr.	Ortschaft	Bezeichnung	Geologische Herkunft	Trocken- rückstand	Fluor	0/00 F in der Trockensubstanz	Kropf
37.	Marthalen	Tiefenwegen	Grundmoräne der letzten Eiszeit, Gerölle a. Tertiär, Jura, Kreide, Urgestein	mg i. l 436	mg i. l 0,15	0,36	
38.	"	obere Mühle	id.	348	0,13	0,37	
39.	Hunzenschwil	Lotten	Unt. Süsswassermolasse	324	0,22	0,68	56,2
40.	"	Eumühle	" "	268	0,24	0,92	
41.	"	Günthespiel	" "	288	0,33	1,15	
42.	Kaisten	Trinkwasser	Trias	933	1,15	1,22	61,6
43.	"	Quelle Oberdorf	"	734	1,39	1,89	
44.	Dättlikon	beim Pfarrhaus vom Irchel	glazialer Deckenschotter	354	0,21	0,60	67
45.	"	Wasserversorgung vom Irchel	hauptsächl. untere Süss- wassermolasse und gla- zialer Deckenschotter	410	0,18	0,49	
46.	Ellikon a. Rh.	Pumpwerk	alter Grundwasserstrom	350	0,16	0,45	77
47.	Lugano	Quellw. von Cusello	Glimmerschiefer	75	0,04	0,56	12,5
48.	"	Grundwasser von Vedeggio	Alluvium aus Urgestein	40	0,03	0,78	
49.	Ried, Lütschental	Quellwasser der rechten Talseite	Urgestein	83	0,06	0,69	wenig
50.	Bern	Quellwasser aus dem Emmental	Polygene und miocene Nagelfluh	209	0,05	0,25	23,4
51.	"	Quellgebiet Schwarzenburg	Meeresmolasse	324	0,08	0,25	
52.	"	Quellgebiet Gasel	"	345	0,12	0,35	
53.	"	Quellgeb. Scherlital	"	338	0,11	0,33	
54.	"	Stadtbrunnen	"	310	0,08	0,26	
55.	Blumenstein	Fallbach	Jura, Diluvium, Alluvium	358	0,11	0,34	56
56.	"	Friedgraben	Diluvium, Alluvium, Torf	435	0,14	0,35	
57.	"	Eschlimatt	Alluvium	537	0,11	0,27	75
58.	"	Eschli	"	267	0,08	0,34	
59.	"	Allmendeggen	"	393	0,10	0,25	79
60.	"	Messerli beim Bad	"	425	0,10	0,28	56
61.	"	Bodenzingen	"	385	0,09	0,24	
62.	"	Küferli	"	406	0,13	0,22	
63.	"	Schlatt bei Boden- zingen, Sodbrunn.	Diluvium		0,09		52
64.	"	Blattenheid, Haupt- wasserversorgung	Jura	130	0,07	0,38	50
65.	"	Bad	Alluvium	625	0,10	0,16	

Die Untersuchungen wurden in den Monaten März bis Mai 1938 durchgeführt. Die Bestimmung der geologischen Herkunft der Wässer stammt bei Bözen von Dr. Amsler, bei Effingen, Auenstein, Hornussen, Densbüren, Rupperswil, Schinznach, Asp, Ittenthal, Hunzenschwil, Kaisten von Dr. Hartmann, bei Marthalen, Dättlikon und Ellikon von Dr. Hug. Sie sind grösstenteils in der Publikation von Dieterle, Hirschfeld und Klinger (l. c.) angegeben; die Daten von Bözen wurden mir von dem dortigen Gemeindeammann, Herrn Brack, mitgeteilt.

Die Fluorgehalte schwanken zwischen 0,03 (Grundwasser von Lugano) und 1,39 mg im l (Oberdorfquelle in Kaisten). Der Mittelwert aller Bestimmungen beträgt 0,24 mg. Von den 65 Werten liegen nur 11 über diesem Mittel; die hohen Werte sind selten. Auf die Trockensubstanz bezogen, haben wir Werte von 0,16—1,89 %<sub>00</sub>. Der Mittelwert liegt bei 0,53 %<sub>00</sub>. Die Schwankungen sind geringer, wenn wir die Werte auf den Trockenrückstand beziehen. Im allgemeinen ist es also so, dass bei hohem Trockenrückstand eher auf einen hohen Fluorgehalt zu schliessen ist als bei einem niedrigen Trockenrückstand. Bedingungen, welche für die Mineralisierung des Wassers günstig sind, lassen in der Regel auch mehr Fluor in Lösung gehen.

Ordnen wir die Wässer nach den geologischen Formationen, aus welchen sie entstehen, so erhalten wir folgende Tabelle:

Tab. 2.  
Geologische Formation und Fluorgehalt.

Die Wässer aus der Triasformation zeichnen sich vor allen andern durch ihren sehr hohen mittleren Fluorgehalt aus. Die Wässer aus Jura bis Alluvium unterscheiden sich nicht sehr voneinander. Immerhin sehen wir von den ältern zu den jüngern Formationen eine allmähliche Verminderung des Fluorgehaltes. Dass die drei Wässer aus Urgestein so fluorarm sind, hängt unter anderem damit zusammen, dass sie überhaupt wenig Mineralstoffe aufzulösen Gelegenheit hatten; auf die Trockensubstanz bezogen, geben sie Werte, die etwas über dem Mittel liegen.

Vergleichen wir nun den Fluorgehalt des Trinkwassers mit der Kropfhäufigkeit der Einwohner.

Die mit fluorarmem Jurawasser versorgten Dörfer Bözen, Effingen, Auenstein und Hornussen sind kropfarm. Es gibt aber auch Orte mit fluorarmem Wasser, welche ziemlich hohe bis sehr hohe Kropfzahlen aufweisen wie Bern, Ittenthal, Marthalen, Hunzenschwil, Dättikon, Ellikon, Blumenstein. Die mit fluorreichem Trinkwasser versorgten Dörfer Densbüren, Schinznach, zum Teil Asp, Kaisten weisen alle hohe bis sehr hohe Kropfzahlen auf. Ein fluorreiches Wasser in einer kropffreien Gegend ist bisher bei unsren Untersuchungen nicht vorgekommen.

Die Verhältnisse liegen bei Asp besonders interessant, weil von den 4 untersuchten Wässern zwei sehr hohe, zwei sehr niedrige Fluorgehalte zeigten. *Dieterle* und *Eugster* (l. c.) geben in ihrer Arbeit zwei Kärtchen

wieder, welche angeben, in welchen Häusern von Asp in den Jahren 1913 und 1932 Bewohner mit Kropf angetroffen worden sind. Die beiden Kärtchen entsprechen sich ziemlich genau, die Verhältnisse haben sich in den 19 Jahren kaum geändert. Herr Gemeindeammann *Frey* teilte mir in liebenswürdiger Weise mit, welches Wasser in jedem einzelnen Haus getrunken wird.

Im südlichen Teil des Dorfes, «Im Schloss» genannt, liegt eine Gruppe von 9 Häusern mit weniger als 33% Kropf. Hier wird überall das fluorarme Wasser Nr. 28 benutzt. Im nördlichen Teil des Dorfes hingegen liegt der Dorfstrasse entlang eine Gruppe von 5 Häusern, von denen die 4 nördlichen über 67% Kropf aufweisen. Diese Gruppe wird durch den fluorreichen Unterdorfbrunnen Nr. 30 versorgt. Die mittlere Häusergruppe wird von Familien bewohnt, die bald über, bald unter 67%, teilweise auch unter 33% Kropf haben. Hier steht überall das fluorarme Wasser Nr. 28 als Trinkwasser zur Verfügung und daneben entweder das fluorarme Wasser Nr. 29 oder das fluorreiche Nr. 31 als Gebrauchswasser und zum Tränken des Viehs.

Im nördlichen und südlichen Teil des Dorfes würde also viel Kropf und fluorreiches Wasser einerseits, Kropfarmut und fluorarmes Wasser anderseits zusammentreffen; im mittlern Teil stimmt die Sache nicht ganz, auch wenn wir annehmen wollten, dass von einzelnen Familien etwa auch das fluorreiche Gebrauchswasser getrunken werde; denn die Hälfte dieser Häuser hat ja ein fluorarmes Gebrauchswasser und ist doch nicht arm an Kropf.

In Bözen haben *Dieterle* und *Eugster* im ganzen 5 Häuser aufgefunden, bei deren Bewohnern sich ein leichter Kropf nachweisen liess. Herr Gemeindeammann *Brack* war so freundlich, mir anzugeben, welche von den 16 in Bözen getrunkenen Wässern (von denen 10 untersucht worden sind) für diese 5 Häuser in Betracht kommen. Es sind dies für 3 Häuser das Wasser der Moosmatt (Nr. 1), für je ein Haus die Wässer von der Gazzematt (Nr. 2) und der Hinterhalde (Nr. 5). Diese drei Wässer enthalten 0,14—0,17 mg F im l, während der Durchschnitt für Bözen 0,192 mg im l beträgt. Es lässt sich somit hier kein Zusammenhang zwischen Fluor gehalt des Wassers und Kropf nachweisen.

Zusammenfassend können wir feststellen, dass sich eine Relation in dem Sinn gezeigt hat, dass, soweit unsere untersuchten Fälle einen allgemeinen Schluss zulassen, ein nur schwaches Auftreten der Endemie stets mit einem fluorarmen Trinkwasser zusammenfällt, während starkes Auftreten der Endemie sowohl an Orten mit wenig wie an solchen mit viel Fluor im Wasser vorkommt.

Wir müssen nun noch die Tatsache in Betracht ziehen, dass das Fluor nicht nur durch das Trinkwasser, sondern auch durch die Nahrung aufgenommen wird. Es ist möglich, dass die Pflanzen, welche auf fluorreichen Böden wachsen, besonders viel Fluor aufnehmen. Wir denken da

besonders an Triasböden, da uns andere fluorreiche Formationen bei den Trinkwasseruntersuchungen nicht vorgekommen sind. Wir müssen aber immerhin die Möglichkeit im Auge behalten, dass aus hochdispersen Böden anderer Formationen durch die Pflanzen verhältnismässig mehr Fluor aufgenommen wird als aus wenig durchlässigen Gesteinen (etwa harten Jurakalken) an das Wasser abgegeben wird.

Untersuchen wir nach der geologischen Karte der Schweiz unsere Ortschaften auf ihren geologischen Untergrund, so finden wir folgende Verhältnisse:

Tab. 3.  
Geologischer Untergrund und Kropf.

Ortschaft	Geologischer Untergrund	Kropfhäufigkeit
Bözen . . .	Jura	1,2
Effingen . . .	Jura	1,7
Auenstein . .	Jura	7,7
Hornussen . .	Quartär	12,1
Densbüren . .	Jura	24,0
Rupperswil . .	Quartär	28,9
Schinznach . .	Jura und Quartär	35,7
Asp . . . .	Muschelkalk	40
Ittenthal . . .	Keuper und Lias	40
Marthalen . .	Quartär	53
Hunzenschwil .	Quartär	56,2
Kaisten . . .	Keuper	61,6
Dättlikon . . .	obere Süsswassermolasse	67
Ellikon . . .	Quartär	77
Lugano . . .	Urgestein	12,5
Bern . . . .	Tertiär	23,4
Blumenstein .	Quartär	56

Wir haben zwar auf triasischer Unterlage bei Asp, Ittenthal, Kaisten beträchtliche Kropfhäufigkeit. Anderseits sind aber auch Ortschaften, die auf Quartär liegen, wie Marthalen, Hunzenschwil, Dättlikon, Ellikon, Blumenstein ebenfalls stark von der Endemie heimgesucht.

Da es nun sehr unwahrscheinlich ist, dass das Quartär, welches trotz seiner porösen Beschaffenheit (Sandstein) wenig Fluor an das Wasser abgibt, viel Fluor an die Pflanzen abgeben sollte, kommen wir zum Schluss, dass das Element Fluor kaum als Ursache der Kropfendemie in Betracht fallen dürfte, dass es aber möglicherweise eine bereits bestehende Endemie verstärkt.

Wenden wir uns nun der Untersuchung von Schilddrüsenmaterial zu.

Wie im experimentellen Teil erläutert wird, ist die Genauigkeit hier etwas geringer als bei den Wasseruntersuchungen; trotzdem lassen sich aus unsrern Zahlen gewisse Schlüsse ziehen. Siehe Tab. 4.

Normale Schilddrüsen, Basedowstrumen, toxisches Adenom bewegen sich ungefähr in denselben Grenzen; auch zwei der Kretinenschilddrüsen

Tab. 4.  
Fluorgehalte von Schilddrüsenmaterial.

Nr.	Beschaffenheit	Name, geb.	operiert	Drüsengew.		mg F in 100 g Trockensubstanz
				frisch	getr.	
1.	Normale Schilddrüse	Frau C.	9. VII 24	14	6	0,22
2.	»	Kr. Fritz, 1872		23	5	0,53
3.	Basedow	Gi. Jonas, 1895	19. V 31	7	1	0,27
4.	»	Ge. Martha, 1902	1931	15	4	0,45
5.	»	Sch. Hermann, 1899	3. IV 28	25	5	0,34
6.	»	N. Frieda, 1890	17. VII 28	10	3	0,43
7.	»	H. Sophie, 1881	24. III 31	12	4	0,33
8.	»	Ae. Lea, 1889	8. III 27	50	12	0,34
9.	Toxisches Adenom	M. Verena, 1886	31. III 31	42	4	0,47
10.	Struma	Z. Ida, 1896	26. X ?	—	—	0,88
11.	Struma hypothyreosea	Schl. Bertha, 1915	10.VII 31	20	5	0,69
12.	Knoten	R. Anna		22	3	0,81
13.	»	W. Walter	30. IV 26	18	5	0,81
14.	» Kretin, diff. Gew.	I. Marcel, 1921	21.VIII 28	7	3	0,44
15.	»	K. Elise, 1886	20. I 28	15	5	0,32
16.	»	W. Jakob, 1857	30. XII 23	69	14	1,41
17.	»	Ch. Emil, 1893	ca.22.IV 23	—	—	5,72

zeigen einen ähnlichen Fluorgehalt. Etwas höhere Werte geben die beiden Knoten und die nicht näher bezeichnete Struma Nr. 10. Ganz ausserordentlich fluorreich, etwa 10mal reicher als die gewöhnlichen Drüsen, ist die Kretinenschilddrüse Nr. 16. Diese Drüse lieferte beim Verbrennen eine harte, grossenteils in Säuren unlösliche Asche, die wegen Mangels an Material nicht genauer untersucht worden ist.

#### Experimentelles.

Die angewendete Methode ist im Prinzip folgende<sup>8)</sup>:

Das in geeigneter Weise vorbereitete Untersuchungsmaterial wird in einem Claisenkolben mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser und 6 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure versetzt, einer Mischung, die bei 125° siedet, und unter allmähligem Zufließenlassen von Wasser derart destilliert, dass die Temperatur während der ganzen Destillation auf möglichst genau 125° gehalten wird. Es werden drei Fraktionen von je 10 cm<sup>3</sup> aufgefangen und in Gegenwart von Alizarinsulfosäure und einer ganz bestimmten Menge Salzsäure mit Thoriumnitrat titriert, bis der Umschlag von Gelb nach einem bestimmten hellroten Ton erfolgt ist, worauf der Fluorgehalt einer Tabelle entnommen wird. Von dem Resultat wird ein Abzug für den Blindversuch gemacht, da auch bei der Destillation fluorfreien Wassers stets ein bestimmter Betrag an Thoriumnitrat verbraucht wird.

Bei der Ueberprüfung der Methode zeigte es sich, dass noch eine Reihe von Verbesserungen allgemeiner Natur an der Methode anzubringen waren.

<sup>8)</sup> Siehe diese Mitt. 28, 150, 1937.

Von grösster Bedeutung ist es, die Destillation so zu leiten, dass kein Siedeverzug eintreten kann. Bei Siedeverzug erfolgt ein wenn auch nur leichtes Stossen und das genügt schon, um Spuren von Schwefelsäure als Nebel überzutreiben. Dadurch wird aber das Resultat schon merklich erhöht, da Schwefelsäure bei der Titration im gleichen Sinn reagiert wie Fluor, wenn auch etwa 30mal schwächer.

Früher setzte ich bei der Destillation Bimsstein zu, um den Siedeverzug zu verhüten. Obgleich der Bimsstein vorher durch längeres Erhitzen mit Schwefelsäure von seinem natürlichen Fluorgehalt befreit war, blieben doch gelegentlich Spuren davon zurück, wodurch eine gewisse Unsicherheit auftrat. Ich ging daher zur Verwendung von Siedekapillaren über. Sie wirken in der Regel gut. In einzelnen Fällen kommt es aber doch vor, dass sie sich vorzeitig mit Flüssigkeit füllen oder aus sonst einem Grund unwirksam werden. Ein anderes Mittel, den Siedeverzug zu verhüten, besteht in einem Zusatz von Zuckerkohle.

Sie erfüllt meistens ihren Dienst. Da es aber in einzelnen Fällen vorkommt, dass sie nicht genügend wirkt, verwende ich stets zugleich einige Siedekapillaren und Zuckerkohle.

Bei den in der zitierten Publikation mitgeteilten Bestimmungen war mit einer Schwefelsäure 1,84 Merk pro analysi gearbeitet worden, welche sich als frei von Fluor erwiesen hatte. Als dann andere Flaschen mit derselben Aufschrift benutzt wurden, fand man doch gewisse kleine Fluorgehalte. Statt dass beim Blindversuch alle drei Fraktionen genau denselben Wert ergeben hätten, fand man nun in der 1. Fraktion einen etwas erhöhten Wert.

Es erwies sich somit als notwendig, die Schwefelsäure von ihrem Fluorgehalt zu befreien. Dies geschieht dadurch, dass man sie in einem Porzellanbecher erhitzt, bis 4—5% abgedampft sind; der Rückstand erweist sich dann regelmässig als fluorfrei, man findet nun beim Blindversuch in jeder der drei Fraktionen genau denselben Wert.

Dieser Wert ist nun doch eine positive Grösse, er liegt über Null und man kann sich zunächst fragen, ob er durch Fluor bedingt wird, welches etwa aus der Apparatur stammt oder durch etwas anderes.

Destillationen aus Apparaturen aus gewöhnlichem Glas, aus Jenaer Glas, aus Pyrex ergaben dieselben Werte. Das spricht gegen eine Abgabe von Fluor aus der Apparatur. Auch ein Fluorgehalt des verwendeten destillierten Wassers fällt ausser Betracht; denn dieses wird stets unter Zusatz von Soda destilliert, wobei Fluor zurückbleiben muss. Uebrigens zeigte es sich, dass Brunnenwasser in der Regel auch ohne Sodazusatz auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft werden kann, ohne dass Fluor verloren geht; es bleibt alles im Rückstand. Ob das bei jedem Wasser der Fall sein wird oder nur bei stärker alkalischem, lässt sich einstweilen nicht sagen.

Es muss sich also bei unserm Blindversuch um etwas anderes als Fluor handeln. Destilliert man verschieden konzentrierte Schwefelsäure in unserer Apparatur, so ergeben sich mit steigendem Siedepunkt steigende scheinbare Fluorgehalte im Destillat, wie folgende Reihe zeigt:

Temperatur . . . .	105°	115°	125°	130°	135°
γ F in 10 cm <sup>3</sup> Destillat	0,40	0,53	0,66	1,12	1,86

Die bei den verschiedenen Siedetemperaturen erhaltenen Destillate eines neuen Versuchs wurden mit 1 Tropfen 10%iger Salzsäure angesäuert und mit Bariumchlorid versetzt. Am nächsten Tag ergab die bei 135° übergegangene Probe einen deutlichen Niederschlag von Bariumsulfat, die übrigen Proben waren klar geblieben. Das deutet darauf hin, dass Schwefelsäure spurenweise mit Wasserdampf flüchtig ist und dass unsere Reaktion durch die im Destillat auftretende Schwefelsäure verursacht wird.

Man kann sich fragen, ob das Anion oder das Kation der Schwefelsäure die Reaktion bewirkt. Die direkte Titration von 50 γ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Thoriumnitrat ergab einen scheinbaren Fluorgehalt von 1,7 γ und lieferte nach langem Stehen mit Bariumchloridzusatz eine Spur eines Niederschlages, ähnlich wie das bei 135° übergegangene Destillat. Die äquivalente Menge Salzsäure hingegen täuschte nur 0,1 γ Fluor vor. Es ist somit das Anion, das Sulfation, welches in erster Linie für die Reaktion verantwortlich ist.

Die bei 125° mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser übergehende Schwefelsäure berechnet sich nach obenstehenden Zahlen zu etwa 20 γ. In Wirklichkeit mögen es nur etwa 12 γ sein; denn unter den später eingehaltenen Versuchsbedingungen war der Blindwert pro 10 cm<sup>3</sup> nicht mehr wie hier 0,66, sondern nur noch 0,40 γ Fluor. Wir haben somit für jede Fraktion den Betrag von 0,4 γ Fluor abzuziehen.

Obschon nun, wie soeben gesagt, das Wasserstoffion einen weitaus geringern Fehler verursacht als das Sulfation und auch das Chlorion viel weniger stört als dieses, besonders da die Titration ja in salzsaurer Lösung vorgenommen wird, so treten doch bei höhern Chloridgehalten Störungen auf, auch wenn die überdestillierte Salzsäure vor der Titration genau neutralisiert wird. Durch diese Neutralisation wird das Destillat in unerwünschter Weise verdünnt. Sodann dauert es in Gegenwart von viel Chlorid stets eine gewisse Zeit, bis sich der gewünschte Farbton eingestellt hat; die Titration wird dadurch schleppend. Es ist daher erwünscht, die im Untersuchungsobjekt vorhandene Salzsäure auszuschalten. Dies geschieht am einfachsten durch Zusatz von überschüssigem Silbersulfat vor der Destillation. Es ist dabei meist nicht notwendig, das entstandene Silberchlorid abzufiltrieren. Es zersetzt sich bei der Destillationstemperatur von 125°, also bei Zusatz von 6 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure zu 10 cm<sup>3</sup> Wasser, nicht. Nur bei sehr hohen Chloridgehalten, etwa bei der Untersuchung von Meeresswasser, empfiehlt sich ein Abtrennen des Halogensilbers, um ein Stossen der Flüssigkeit zu verhüten.

Die Titrationsbedingungen erfuhren auch eine gewisse Abänderung. Durch einen Schreibfehler wurde in der früheren Vorschrift (l. c.) die Natriumfluoridmenge, welche  $20 \gamma$  F pro  $\text{cm}^3$  entsprechen soll, zu 0,0476 statt zu 0,0456 angegeben. Da auch die Berechnungstabelle unter Benützung dieser etwas zu starken Lösung aufgestellt worden war, ergaben sich Zahlen, die um 4,3% zu hoch sind.

Ein weiterer Irrtum, der aber auf die Resultate ohne Einfluss ist, geschah bei der Herstellung der 0,01 n-Thoriumnitratlösung. Ich verwendete die von amerikanischen Autoren<sup>9)</sup> angegebene Menge Thoriumnitrat, ohne zu beachten, dass jene Autoren das Salz mit 12 Molekülen Kristallwasser vorschreiben, während mir dasjenige mit ca. 4 Molekülen Kristallwasser zur Verfügung stand. Meine Tabelle bezieht sich somit nicht auf eine 0,01, sondern auf eine 0,01264 normale Thoriumnitratlösung, was natürlich ohne Einfluss auf die Resultate ist.

Da nun einmal eine neue Tabelle aufgestellt werden sollte, nahm ich noch weitere Änderungen vor, um die Titration etwas einfacher zu gestalten. Die Neutralisation des Destillats fällt ja weg, weil die Halogene ausser Fluor gefällt werden. Deshalb konnte die zur Reaktion benötigte bestimmte Salzsäuremenge gleich mit der Alizarinsulfosäure gemischt werden, sodass nur eine Flüssigkeit abgemessen werden muss. Man setzte dieser Flüssigkeit aber auch gleich so viel Thoriumnitrat zu, dass beim Blindversuch der gewünschte Farbton erhalten wird, während diese Menge früher im Titrationswert inbegriffen war. Von dem so zusammengestellten Reagens wird stets  $1 \text{ cm}^3$  auf  $10 \text{ cm}^3$  Destillat oder beim Blindversuch auf  $10 \text{ cm}^3$  destilliertes Wasser verwendet. Der Farbton entspricht nicht ganz genau dem früheren, er wurde mit Absicht etwas intensiver gewählt.

Es ergibt sich nun folgende *Vorschrift zur Fluorbestimmung in Wasser*:

*Reagentien*: 0,01 n-Thoriumnitratlösung aus Merk'schem  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 + \text{ca. } 4 \text{ H}_2\text{O}$ .

Man bestimmt den Gehalt des Salzes durch Glühen (Ueberführen in  $\text{ThO}_2$ ). Es sind beispielsweise 1,3883 g zum  $l$  zu lösen, wenn der Gehalt 99,4% beträgt.

Alizarinreagens.  $1,4 \text{ cm}^3$  0,01 n-Thoriumnitratlösung,  $15 \text{ cm}^3$  0,25 n-HCl,  $5 \text{ cm}^3$  alizarinsulfosaures Natrium ( $0,05 \text{ g}$  zu  $100 \text{ cm}^3$ ) werden gemischt und auf  $100 \text{ cm}^3$  aufgefüllt.

Fluorfreie Schwefelsäure.  $400 \text{ cm}^3$  konzentrierte reine Schwefelsäure werden in einem  $500 \text{ cm}^3$ -Porzellanbecher über einem Pilzbrenner erhitzt, bis 4—5% abgedampft sind. Man versuche, ob dies durch 20 Minuten langes Erhitzen und weiteres 20 Minuten langes offenes Abkühlen eintritt.

n-Sodalösung aus wasserfreiem Natriumcarbonat pro analysi Merk.

Zuckerkohle. 2 g Saccharose werden mit 0,5 g Natriumcarbonat und etwas Wasser eingekocht, im Muffelofen bei heller Rotglut verkohlt, die Kohle mit Wasser ausgelaugt, mit Wasser verrieben und die Aufschwemmung auf  $50 \text{ cm}^3$  verdünnt.

Fluorfreies destilliertes Wasser. Das Wasser ist unter Zusatz von etwas Soda zu destillieren.

<sup>9)</sup> Official and Tentative Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists.

*Apparatur:* Destillierkolben nach Claisen von  $150 \text{ cm}^3$  Inhalt aus Jenaer-Glas. Der Hals wird mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen, durch dessen eine Bohrung ein Thermometer bis an den Boden des Körbens herabreicht, durch dessen andere Bohrung ein unten auf  $1 \text{ mm}$  ausgezogenes, ebenfalls bis an den Boden des Körbens reichendes Glasrohr geht, welches oben mit einem  $50 \text{ cm}^3$  fassenden Tropftrichter verbunden ist. Der Körben steht auf einer durchlochten Asbestplatte mit  $4 \text{ cm}$  weiter Oeffnung und ist mit einem Liebig-Kühler von  $40 \text{ cm}$  Länge verbunden.

Erlesene Reagensgläser gewöhnlicher Grösse, d. h. von  $160 \text{ mm}$  Länge und  $16 \text{ mm}$  Weite. Man liest eine Anzahl von genau gleichem Durchmesser und gleichartig gearbeitetem Boden aus.

*Blindversuch:*  $10 \text{ cm}^3$  destilliertes Wasser werden im Claisenkolben mit  $6 \text{ cm}^3$  konzentrierter Schwefelsäure versetzt und wie beim Hauptversuch destilliert und titriert. Die drei Fraktionen sollen genau denselben (scheinbaren) Fluorgehalt ergeben. Er ist beim Hauptversuch von jeder Fraktion abzuziehen.

Der Blindversuch ist ein für allemal auszuführen. Er braucht nur wiederholt zu werden, wenn neue fluorfreie Schwefelsäure bereitet worden ist.

*Hauptversuch:* Bei fluorärmerem Wasser werden in der Regel  $50 \text{ cm}^3$  verwendet; mehr ist nur bei ganz besonders fluorarmem etwa als Kontrolle angezeigt. Bei fluorreichem Wasser genügen  $10 \text{ cm}^3$ . Die  $50 \text{ cm}^3$  werden in einer Platinschale unter Zusatz von  $1 \text{ cm}^3$  n-Natriumcarbonatlösung zur Trockne verdampft. Man füllt nun  $10 \text{ cm}^3$  destilliertes Wasser in ein Messzylinderchen, giesst davon ungefähr  $1,5 \text{ cm}^3$  in die Schale, verreibt gut mit einem mit Gummischlauch versehenen Glasstab, giesst die Aufschwemmung in den Claisenkolben und spült mit etwas Wasser nach. Nun gibt man wieder etwas Wasser in die Schale, fügt 3 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu, verreibt wieder, giesst in den Körben und wäscht mit dem Rest des zur Verfügung stehenden Wassers nach.

Nimmt man nur  $10 \text{ cm}^3$  Wasser in Arbeit, so gibt man diese gleich in den Destillierkolben. In beiden Fällen fügt man nun einige mg Silbersulfat, bei chlorreichen Wässern entsprechend mehr, hinzu. Nun lässt man unter stetem Umschwenken der Wandung entlang  $6 \text{ cm}^3$  konzentrierte Schwefelsäure hinzufliessen. Obschon sich die Flüssigkeit dabei stark erwärmt, ist keine Gefahr eines Fluorverlustes vorhanden, es sei denn, dass man die Säure nicht der Wandung entlang zufließen lässt, sondern sie direkt eingiesst.

Man fügt nun 2 Tropfen Zuckerkohleaufschwemmung zu, gibt 3 oder 4 Siedekapillaren in den Körben, verschliesst ihn, nachdem man dafür gesorgt hat, dass nicht nur der Tropftrichter, sondern auch das Zuflussrohr mit Wasser gefüllt ist. Man beginnt nun mit der Destillation. Sie kann mit der vollen Flamme eines Bunsenbrenners erfolgen. Man fängt 3 Fraktionen zu  $10 \text{ cm}^3$  in Präzisions-Messzylindern auf, wozu etwa 8 Minuten gebraucht werden. Bei Beginn des Siedens steigt die Temperatur auf  $125^\circ$ . Sobald sie auf  $126^\circ$  gestiegen ist, lässt man durch rasches Oeffnen und Schliessen des Hahns etwas Wasser zufließen, sodass das Thermometer auf etwa  $124^\circ$  sinkt und fährt so fort.

Tab. 5.

Berechnung des Fluorgehaltes aus dem Verbrauch an 0,01 n Th( $NO_3$ )<sub>4</sub>.

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

Es ist notwendig, dass die Fraktionen möglichst genau 10 cm<sup>3</sup> betragen. Sollte eine Fraktion etwas zu gross geworden sein, so entnimmt man ihr sofort mit einer Pipette den Ueberschuss und gibt ihn zu der nächsten Fraktion.

Man giesst nun die 3 Fraktionen in Reagensgläser. In ein 4. Reagensglas, welches als Vergleichsprobe dient, gibt man 10 cm<sup>3</sup> destilliertes

Wasser. Man fügt überall  $1 \text{ cm}^3$  Alizarinreagens hinzu und titriert, indem man mit der 3. Fraktion beginnt, sorgfältig mit Thoriumnitrat unter Benützung einer in  $1/1000 \text{ cm}^3$  eingeteilten,  $0,1 \text{ cm}^3$  fassenden Mikropipette, bis derselbe rötliche Ton erreicht ist wie bei der Vergleichsprüfung. Dabei streicht man die jeweils zuzugebende kleine Reagensmenge am Rand des Reagensglases ab und mischt, indem man die Flüssigkeit in das als Vorlage benutzte Messzylinderchen übergießt und wieder ins Reagensglas zurückgießt.

Die Farbvergleichung geschieht in der Durchsicht von oben nach unten über einem weissen Untergrund. Die günstigste Beleuchtung ist ein helles Fenster mit Mattscheibe bei bedecktem Himmel. Bei Sonnenschein kann nicht gearbeitet werden; nicht ungünstig ist eine Tageslichtlampe.

Der Fluorgehalt jeder einzelnen Fraktion wird der Tabelle 5 entnommen. Man subtrahiert davon den ein für allemal festgestellten Wert des Blindversuchs und addiert die Differenzen. Dazu addiert man ferner 6% der Summe für einen letzten Rest von Fluor, der nicht überdestilliert ist.

*Beispiel:* Es werden  $50 \text{ cm}^3$  Wasser verarbeitet:

Fraktionen	1.	2.	3.
$\text{cm}^3 0,01 \text{ n-Th}(\text{NO}_3)_4$ . . . . .	0,090	0,048	0,025
$\gamma \text{ F}$ . . . . . . . . . . . . . . .	6,05	3,03	1,49
abzüglich 0,4 für den Blindversuch	5,65	2,63	1,09
Summe		$9,37 \cdot 1,06 = 9,93 \gamma$ in $50 \text{ cm}^3$ Wasser	
		$= 0,199 \text{ mg F im l.}$	

Beliebig herausgegriffene Doppelanalysen ergaben folgende Werte:

Man erhält mg im l

bei Verwendung von je $50 \text{ cm}^3$	von 50 und $10 \text{ cm}^3$	von je $10 \text{ cm}^3$ Wasser:
0,125	0,120	0,731
0,227	0,219	0,657
0,226	0,245	0,50
0,089	0,108	0,779
0,105	0,107	0,623
0,123	0,120	0,52
0,199	0,188	
0,201	0,216	

Die Zahlen zeigen, dass die Differenzen in der zweiten Dezimale im allgemeinen gering sind. Die 3. Dezimale soll natürlich nicht angegeben werden.

Wie bereits erwähnt, bietet die Fluorbestimmung in organischem Material nach dieser Methode einstweilen noch gewisse Schwierigkeiten.

Bei *Schilddrüsennmaterial* wurde im allgemeinen so verfahren: 0,5 g getrocknete Schilddrüse werden mit  $1 \text{ cm}^3$  n-Kalilauge, deren Fluorgehalt in einer besondern Probe bestimmt werden muss, und etwas Alkohol erhitzt, bis sie grösstenteils in Lösung gegangen ist. Man verbrennt sorgfältig in

einer Platinschale, laugt mit Wasser aus und filtriert durch ein Wattebäuschchen und verbrennt auch dieses. Im übrigen verfährt man wie bei Werte, wobei der Betrag des Blindversuchs bereits abgezogen ist:

Eine Schilddrüse ergab ohne und mit Zusatz von 10 γ Fluor folgende Werte, wobei der Betrag des Blindversuchs bereits abgezogen ist:

1.	2.	3. Fraktion	1.	2	3. Frakt.
Ohne Zusatz: 3,96	1,70	1,00 γ F	Mit 10 γ F: 9,36	4,52	1,95 γ F
= 6,66	. 1,06	= 7,06 γ F	= 15,79	. 1,06	= 16,74 γ F
			Nach Abzug des Zugesetzten	=	6,74 γ F

### Zusammenfassung.

Die Frage, ob ein Zusammenhang zwischen dem Fluorgehalt des Trinkwassers und der Kropfendemie besteht, wird an Hand von 64 Trinkwasserproben aus Ortschaften mit bekannter Kropfendemie (hauptsächlich aus den Kantonen Aargau und Zürich sowie von Blumenstein im Kanton Bern) geprüft. Es wird festgestellt, dass, soweit das Versuchsmaterial einen solchen Schluss zulässt, ein nur schwaches Auftreten der Endemie stets mit einem fluorarmen Wasser zusammenfällt, während ein starkes Auftreten der Endemie sowohl an Orten mit wenig wie auch an Orten mit viel Fluor im Wasser vorkommt.

Ein endgültiger Schluss über den Zusammenhang zwischen der Aufnahme von Fluor durch den Menschen und seiner Kropfanfälligkeit wird erst gezogen werden können, wenn ausser dem Trinkwasser auch die Nahrungsmittel auf Fluor untersucht sein werden.

Die Methode der Fluorbestimmung, speziell in Wasser, wird neu überarbeitet.

## Untersuchungen über das Jodniveau von Blumenstein im Kanton Bern.

Von Dr. Th. von FELLENBERG.

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

Im Anschluss an eingehende Untersuchungen von *F. de Quervain* und *J. Eugster* über das Vorkommen von Kropf und Kretinismus in der Gemeinde Blumenstein am Fuss des Stockhorns fiel mir die Aufgabe zu, dasselbst Untersuchungen über den Jodgehalt von Wasser, Erde und einigen Nahrungs- und Futtermitteln auszuführen.

Die erste Probeentnahme erfolgte am 7. September 1937 nach einer längern Schönwetterperiode. Am 19. Mai 1938, zu Ende der Schneeschmelze und nachdem seit einiger Zeit ziemlich regnerisches Wetter geherrscht hatte, wurden die Wasserproben ein zweites Mal erhoben.

Es wurden folgende Wasserproben entnommen:

1. Wasser von der Blattenheid, der Hauptwasserversorgung, welche im ganzen 16 Gemeinden versorgt. Die Fassungsstelle liegt auf der Blattenheid