

# Zur Bestimmung kleiner Mengen Fluor-Ion in pflanzlichem Material

Von Dr. Ing. H. v. ZEHMEN, Tharandt, Chem. Abt. der Sächs. Forstl. Versuchsanstalt

Unter den bisher im Schrifttum angegebenen Verfahren<sup>1)</sup> kamen für die Bestimmung von Fluor-Spuren zur Erörterung von Rauchgasschäden in Betracht 1. das von früheren Forschern benutzte und von Kraft u. May<sup>2)</sup> zur Bestimmung von Fluor-Spuren in Blut und Wässern spezialisierte Verfahren, das auf der Bildung von Farblacken aus Zirkon-Salzen und organischen Farbstoffen und Zersetzung durch Fluor beruht, 2. das „Einheitsverfahren“ der Fachgruppe für Wasserchemie des V. D. Ch., bei dem sich der Endpunkt der Farbtonänderung, da in verd. wässriger Lösung, nur langsam einstellt. Die vorgeschriebene Zeit von 4 h genügt nicht immer; als Substanzmenge benötigt man in der Regel 5–10 g. Bei dem Verfahren nach Kraft u. May genügen je nach dem Fluor-Gehalt 0,2–2 g, und der Endpunkt stellt sich, da in stark saurer Lösung, schon beim langsamen Titrieren ein. Die Genauigkeit ist bei beiden Verfahren annähernd gleich. Beim „Einheitsverfahren“ lassen sich Lösungen etwa mit der Lösung, die 0,3 cm<sup>3</sup> Vergleichslösung = 30 γ F enthält, einstufen, bei dem Verfahren nach Kraft u. May lassen sich bei nur einiger Übung und gutem Tageslicht Fluorid-Mengen bestimmen, die etwa 0,5 cm<sup>3</sup> Standardlösung verbrauchen, also 10 γ enthalten; das letztere ist also etwas genauer, es wurde deshalb und aus obigen Gründen im Folgenden benutzt.

Die Art, wie Kraft u. May den F-Gehalt der benutzten Salzsäure in Abzug bringen, und warum sie zur Testlösung 6 n HCl und zur Standardlösung 8 n HCl verwenden, ist nicht klar. Im Vorliegenden wurde folgendermaßen verfahren:

Zwei gleichgroße Reagensgläser wurden jedes für sich mit undurchsichtigem Papier umwickelt, so daß der Boden für die Durchsicht von oben frei blieb, und beide nebeneinander gebunden. Test- und Standardlösung wurden mit 6 n HCl angesetzt. Der Rückstand der eingedampften Destillatmenge wurde mit 10 cm<sup>3</sup> Testlösung aufgenommen und in das außen mit „A“ bezeichnete Reagensglas gebracht, in das andere, mit „T“ gekennzeichnete Glas wurden 10 cm<sup>3</sup> Testlösung allein gebracht. Letzteres, T, wurde nun durch Zulaufenlassen von Standard-Fluorid-Lösung aus einer Bürette auf Farbgleichheit „titriert“, die verbrauchten cm<sup>3</sup> abgelesen und ebensoviel einer 6 n Salzsäure (bereitet aus derselben Säure, die zum Ansatz der beiden genannten Lösungen gedient hatte) zu A gegeben, und zuletzt durch Zulaufenlassen von weiterer Standardlösung wieder auf Farbgleichheit gebracht. Die gesamten cm<sup>3</sup> benötigter Standardlösung, mit 20 multipliziert, geben die in der eingedampften Analysenlösung vorhanden gewesene Menge F in γ an.

Die so erhaltenen Werte lagen bei der F-Bestimmung in einer bekannten wäßrigen Fluorid-Lösung bei Anwendung

<sup>1)</sup> Folgende 2 Methoden: Die potentiometrische nach Flatt, diese Ztschr. 50, 829 [1937], und die nephelometrische nach Hersfeld, Z. analyt. Chem. 115, 127 [1938/39], die für vorliegende Zwecke vielleicht besonders geeignet ist, konnten wegen Fehlens der nötigen Apparaturen hier nicht ausgeführt werden.

<sup>2)</sup> Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 246, 233 [1937], ref. von Hinsberg u. Lang in: Mediz. u. Chem. 1938, S. 43.

## Vorschläge

### zur rationellen Durchführung der chemischen Bestimmung von Vitamin C

Von Dr. HERMANN M. RAUEN und Dr. MARIA DEVESCOVI.

Aus dem chemisch-biologischen Laboratorium der Soc. An. Prodotti alimentari G. Arrigoni & Co., Triest, im Hauptwerk Cesena (Forlì)

#### I.

Das als Überwachungs- und Kontrollorgan in die laufende Produktion eingeschaltete chemische Laboratorium einer Konservenfabrik hat eine große Anzahl von periodischen Analysengängen durchzuführen, an Hand deren Ergebnisse dann die „Güteziffer“ der Produktionen und somit deren Gleichmäßigkeit und Qualität bestimmt bzw. die Herstellungsgänge entsprechend ausgerichtet werden können. Dies bedingt nicht nur einen größeren Stab an fachlich vorgebildeten Arbeitskräften, sondern auch, soweit irgend möglich, eine Vereinfachung bzw. rationelle Gestaltung sämtlicher gebrauchten Untersuchungsverfahren, seien sie chemischer, physikalischer oder organoleptischer Natur. Wir haben immer wieder festgestellt, daß fast alle Analysenverfahren bei gleicher Genauigkeit in viel kürzerer Zeit durchgeführt werden können, z. B. dadurch, daß man besondere Apparate und Geräte konstruiert, stets das gleiche Gerät an seinem dafür vorbestimmten Platz bereit hält, und schließlich dadurch, daß einzelne Arbeitsläufe eines Analysenganges auf verschiedene Personen verteilt

von solchen Mengen, die 10, 20, 30 usw. bis 80 γ F entsprechen, im Koordinatensystem auf der Titrationsgeraden.

Schwankungen treten dagegen auf, sobald keine reine Fluorid-Lösung vorliegt sondern ein wässriges Destillat, das sich ergibt aus pflanzlicher Substanz (Coniferennadeln oder Laubblätter), deren Asche mit Schwefelsäure destilliert worden war. Der Erfolg hängt hier wesentlich von der Art der Veraschung ab. Ist diese nicht vollständig, so erhält man zu hohe Werte, erhitzt man zu hoch beim Veraschen, so tritt Verlust an Fluor ein.

Das Veraschen erfolgt in einer Platin-Schale, in der man die Substanz nach Zugabe von etwas Wasser mit nur soviel reinstem Kalkhydrat versetzt (etwa 0,1 g), daß in dem meist grünen Pflanzenmaterial mit Phenolphthalein gerade die alkalische Reaktion erkennbar ist, gut verrührt und zur Trockne verdampft. Ein Mehr an Kalk ist entgegen der Voraussetzung schädlich, da dann die Veraschung länger dauert und nur bei höherer Temperatur möglich ist, wodurch wesentliche F-Verluste eintreten. Man stellt die Schale 5–8 cm über einen so klein gestellten Pilzbrenner, daß sie auf keinen Fall zur, auch nur schwachen, Rotglut kommt, die Substanz zuerst nur verschwelt und danach langsam verglimmt. Um die Entzündung der Gase zu vermeiden, stellt man die Schale auf das entsprechend große Loch einer Asbestplatte. Die nun noch vorhandenen Kohleteilchen werden durch vorsichtige Zugabe von jedes Mal einigen Tropfen von unverdünntem Perhydrol Merck und darauffolgendes langsam steigendes Erhitzen über dem zuerst klein gestellten Pilzbrenner zersetzt — auch hier unter peinlichem Vermeiden der beginnenden Rotglut. Auf diese Weise ist die Oxydation der Kohleteilchen bis zur hellen Asche bei so niedriger Temperatur möglich, daß F-Verluste weitgehend vermieden werden, was bei Benutzung von z. B. Ammonitrat nicht möglich wäre. Die Asche wird nun mit insgesamt etwa 30 cm<sup>3</sup> Wasser in einen 150 cm<sup>3</sup>-Claisen-Kolben gespült und dieser sowie auch die zuzusetzende Schwefelsäure mit Eis gekühlt. Es sind genau 200 cm<sup>3</sup> überzudestillieren in eine durch verd. Natronlauge eben alkalisch zu haltende Vorlage, von der dann solche aliquoten Teile eingedampft werden, daß bei der folgenden colorimetrischen Bestimmung zwischen etwa 1,5 und 4 cm<sup>3</sup> Standardlösung verbraucht werden.

Als Blindwert ergab sich bei den hier benutzten Chemikalien 30 γ in 200 cm<sup>3</sup> Destillat.

Ergebnis von 5 so durchgeführten Bestimmungen:

2,00 2,30 2,25 2,05 2,10 cm<sup>3</sup> Standardlösung für 25 cm<sup>3</sup> Destillat verbraucht.

Berechnung:

$$\begin{aligned} \text{z. B.: } 2,00 \text{ cm}^3 &= 40 \gamma / 25 \text{ cm}^3 = 320 \gamma / 200 \\ &\quad - 35 \gamma \text{ Blindwert} \\ &\quad \hline &\quad 285 \gamma \end{aligned}$$

Der so errechnete Mittelwert aus den 5 Bestimmungen ist 307 γ oder 0,000307 g gefunden statt 0,000300 g angewandt.

Eingeg. 2. März 1944. [A. 20.]

werden; falls diese nur stets wiederkehrende Handgriffe auszuführen haben, werden sie so eingearbeitet sein, daß die mechanischen Abläufe immer gleichmäßiger und infolgedessen individuelle Fehler seltener werden.

#### II.

Die Bestimmung des Vitamins C (Ascorbinsäure + Dehydroascorbinsäure) bei der Qualitätskontrolle von Konserven haben wir nach diesen allgemeinen Richtlinien modifiziert. Zunächst übten wir das Verfahren vorwiegend an Frischtomaten, Tomatensaft und Tomatenkonzentraten<sup>1)</sup> und dehnten es dann versuchsweise auch auf andere Naturprodukte bzw. Konserven aus, so insbes. auf Orangen, Orangenpulpen und Mehl aus getrockneten Orangenschalen<sup>2)</sup>. Uns erschien das alte Verfahren von Tillmans<sup>3)</sup>, d. h. Titration eines Ex-

<sup>1)</sup> H. M. Rauen, Schweiz. Med. Wschr. 72, 987 [1942], vgl. auch die demnächst in der Chem. Technik erscheinende ausführliche Arbeit.

<sup>2)</sup> H. M. Rauen, M. Devescovi u. N. Magnani, Z. Unters. Lebensmittel 85, 257 [1943].

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu die Zusammenstellung der gebräuchlichsten chemisch-physikalischen Vitaminbestimmungsmethoden in F. Gstirner: Chemisch-physikalische Vitaminbestimmungsmethoden, Stuttgart 1939.