

Analytisch-technische Untersuchungen.

Bestimmung kleinster Bleimengen durch Elektrolyse.

Von Privatdozent Dr. A. SEISER, A. NECKE und Dr. H. MÜLLER.

Aus dem Hygienischen Institut der Universität Halle, Direktor Prof. Dr. P. Schmidt.

(Eingeg. 6. November 1928.)

Die ersten erfolgreichen Versuche mit Mikroanalysen auf elektrischem Wege liegen kaum zwei Jahrzehnte zurück. Die langsame Entwicklung dieser Methoden erklärt sich aus den besonderen Schwierigkeiten, die günstigsten Versuchsbedingungen zu ermitteln und über Reagenzien mit dem erforderlichen Reinheitsgrade zu verfügen. Auch kommen nach Classen¹⁾ für die Mikroelektrolyse nur Schnellmethoden in Frage. Heinze²⁾, der Quecksilber und Blei kathodisch abschied, wurde als erster diesen Anforderungen gerecht; der von ihm mitgeteilte untere Grenzwert von 0,1 mg Pb liegt allerdings für biologische Untersuchungen noch zu hoch. In der Folge wurde sein Verfahren, das Blei kathodisch niederzuschlagen, mehr und mehr durch die Vorzüge der anodischen Abscheidung verdrängt. Nach Fairhall³⁾ wird dadurch vor allem die Schwierigkeit umgangen, das Metall unter Vermeidung von Oxydbildung zu trocknen. Für unsere Zwecke kam die kathodische Bleigewinnung schon deshalb nicht in Frage, weil wir an die anodische Abscheidung unmittelbar die kolorimetrische Bestimmung des Bleis als Dioxyd anschließen konnten.

Über die Methode der anodischen Bleiabscheidung liegen bereits Arbeiten verschiedener Autoren vor. Auf eine Kritik dieser Verfahren wollen wir nur insoweit eingehen, als solche Feststellungen im Zusammenhang mit unserer eigenen Arbeit stehen und von prinzipieller Bedeutung sind.

Im Jahre 1919 hatten Denis und Minot⁴⁾ eine Methode zur Bestimmung kleiner Bleimengen in Urin, Kot und Geweben angegeben. Minot⁵⁾ hat jedoch später in einer Bleistudie die Unzulänglichkeit dieser Methode selbst nachgewiesen. Die scheinbare Brauchbarkeit der Ergebnisse wurde dadurch vorgetäuscht, daß Bleiverluste durch gleichzeitige MnO₂-Abscheidung ausgeglichen wurden. Die Manganfrage war übrigens schon vor Minot Gegenstand experimenteller Untersuchungen gewesen. Nach Neumann⁶⁾ und Moltke-Hansen⁷⁾ machten sich Mangangrundmengen bis zu 15% des Bleigehalts der Lösung nicht störend bemerkbar, wenn die Stromdichte etwa 2 Amp/100 qcm Anodenoberfläche betrug und der Säuregehalt des Elektrolyten auf 20% gehalten wurde. Wie später gezeigt wird, ließen sich jedoch die für uns in Betracht kommenden kleinen Bleimengen bei einer solchen Säurekonzentration überhaupt nicht zur Ausscheidung bringen.

F. Schütz und H. Bernhardt⁸⁾ bestimmten bei einem Teil ihrer Analysen, wie bereits vor ihnen Denis und Minot, die aus organischen Substanzen gewonnenen Bleimengen durch Titration des anodisch abgeschiedenen PbO₂ mit Thiosulfat. Wir vermissen bei dieser Methode, daß der Frage der MnO₂-Abscheidung nicht auf experimentellem Wege nachgegangen wurde. Nach Classen liefert die Bestimmung von Blei bei Gegenwart von Mn nur dann brauchbare Resultate, wenn der Mangangehalt höchstens Bruchteile eines Prozentes beträgt und ein Überschuß von Säure (etwa 30 ccm) bei Einhaltung besonderer Versuchsbedingungen vorhanden ist.

Die untere Genauigkeitsgrenze der Methode Schütz-Bernhardt liegt, soweit sich das aus den mitgeteilten Versuchsprotokollen ersehen läßt, bei etwa 0,1 mg Pb, einmal ist der Wert von 0,06 mg Pb angegeben. Die Richtigkeit der Resultate vorausgesetzt, besitzt diese Methode demnach nicht die für unsere Zwecke erforderliche Genauigkeit. Nach unseren Erfahrungen bewegen sich die in 100 ccm Blut zirkulierenden Bleimengen in der Regel zwischen 0,01 und 0,1 mg Pb, und nur in vereinzelten Fällen von Bleierkrankung werden höhere Werte bis zu etwa 0,3 mg gefunden.

Unsere Bestrebungen gingen nun dahin, mit einer einfachen Apparatur Pb-Mengen von 0,01 bis etwa 0,2 mg Pb quantitativ elektrolytisch-kolorimetrisch zu bestimmen. Vorversuche, die wir dank dem Entgegenkommen von Herrn Professor Dr. Böttger im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig anstellen konnten, wiesen uns bald auf die richtige Spur. Umfangreiche Versuche im eigenen Institut lieferten dann den Beweis, daß die elektrolytische Abscheidung des Pb als PbO₂ der umständlicheren und weniger sicheren Oxydation durch Hypochlorit vorzuziehen ist.

Unsere, diesen Versuchen parallel gehenden Bemühungen, die nasse Zerstörung des bleihaltigen Blutes durch Veraschung im Muffelofen zu ersetzen, haben gleichfalls zum Ziele geführt⁹⁾. Entgegen den Angaben von Fairhall¹⁰⁾ und seiner Mitarbeiter fanden wir, daß eine Veraschung des Blutes im Muffelofen nur dann ohne Bleiverlust vorstatten ging, wenn das flüssige Blut mit 5 Vol.-% konzentrierter Schwefelsäure innig vermischt worden war. Das so gebildete Bleisulfat geht bei einer Temperatur von 550° noch nicht flüchtig. Wir hielten bei unseren Verbrennungen eine Temperatur von 500 bis 530° inne und blieben demnach mit Sicherheit unterhalb der Grenze, die mit Verlustgefahr verbunden gewesen wäre. Die Veraschung erfolgte in dickwandigen von der Firma Schott und Genossen in Jena gelieferten Schalen aus Supremaxglas. Unsere Versuche mit Duranglas sind noch nicht abgeschlossen; die Supremaxschalen mit einem Fassungsvermögen von etwa 120 ccm haben sich bewährt.

Das veraschte, häufig noch Kohleteilchen enthaltende Material, wird mit Schwefel- und Salpetersäure heiß aufgenommen und im Kjeldahlkolben nachzerstört (unter Zutropfen von Salpetersäure). Nach Verdünnen mit etwa 100 ccm Wasser wird aufgekocht bis zur völligen Klärung und dann mit Ammoniak neutralisiert. Kleine Mengen unverbrannter Kohle beeinflussen das Ergebnis nicht. An die Neutralisation schließt sich der weitere Analysengang (Fällung usw.) unverändert in der von uns früher beschriebenen Weise an¹¹⁾. Der Filterrückstand wird mit heißer 20%iger Salpetersäure aufgenommen und im Glasschälchen auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Dann wird der Schälcheninhalt mit 1 bis 1½ ccm stickoxydfreier Salpetersäure und wenig Wasser heiß gelöst und in das Elektrolysieregefäß übergespült. Wir verweisen bezüglich gewisser zu beobachtender Einzelheiten (wie Reinigung und Prüfung der Reagenzien usw.) auf unsere Veröffentlichung im Archiv für Hygiene¹²⁾. In der vorliegenden Arbeit wird nur die letzte, neue Phase der Methode abgehandelt, die an Stelle der Oxydation mit Hypochlorit getreten ist.

Bevor wir unsere Versuchsergebnisse im einzelnen besprechen, wollen wir kurz Apparatur und Methodik der Elektrolyse beschreiben. Wir benutzen zur Elektrolyse eine von der Firma Hugershoff, Leipzig, gelieferte Apparatur. Das Rührstativ trägt ein Elektrolysiergefäß mit Hahnablauf von etwa 100 ccm Nutzhalt bei einem Durchmesser von 4,5 cm. Als Elektroden dienen die bekannten Winklerschen Platindrahtnetz-Elektroden. Das Gewicht der Anode beträgt bei einer Netzhöhe von 50 mm 14,5 g, das der Kathode bei 40 mm Netzhöhe 9,5 g. Die äußere Elektrode (Anode) legt sich an die Gefäßwand an, die innere rotiert in einem Abstande von 10 mm mit einer Umdrehungszahl von etwa 200/min. Als Stromquelle dienen fünfzellige Bleiakkumulatoren. Die Badspannung beträgt etwa 3,3 Volt, entsprechend einer Stromstärke von 2 Amp.

Zur salpetersauren Lösung im Elektrolysiergefäß werden 5 ccm einer 1%igen reinsten Kupfersulfatlösung gegeben und mit Wasser bis zur Bedeckung der Elektroden aufgefüllt. Nach gründlicher Durchmischung wird 45 Min. elektrolysiert. Das Auswaschen erfolgt unter Stromdurchgang bis zum Absinken der Stromstärke auf wenige Milli-Amp., die der Leitfähigkeit des verwendeten Wassers entsprechen. Die Anode wird nun durch kräftige Schleuderbewegung vom anhaftenden Wasser befreit und in eine Lösung von Tetramethyl-diaminodiphenylmethan in Eisessig getaucht. Das niedergeschlagene Bleisuperoxyd erzeugt die bekannte Blaufärbung. Auf gleiche Weise werden die colorimetrischen Vergleichsproben gewonnen. Das Bleisuperoxyd wird in diesem Falle aus reinster Bleinitratlösung von bekanntem Gehalt elektrolytisch abgeschieden.

Es lag nahe, das zerstörte und neutralisierte Material unmittelbar der Elektrolyse zu unterwerfen. Dahingehende Versuche führten jedoch nicht zum Ziele. Es wurden fünf Proben von je 100 ccm Hammelblut — drei davon enthielten je 0,09 mg Pb — im Muffelofen verascht, aufgenommen, neutralisiert und mit 1,5 ccm Salpetersäure unter Zusatz von 25 mg Kupfer elektrolysiert. Alle fünf Proben ergaben den gleichen Wert von 0,015 mg Pb. Auch der nachträgliche Zusatz von 0,09 mg Pb unmittelbar vor der Elektrolyse änderte an dem Ergebnis nichts. Dagegen fanden sich in drei Blutproben, die nach der Neutralisation mit Schwefelwasserstoff gefällt, filtriert und ausgewaschen wurden, die zugesetzten Mengen von 0,09 mg Pb. Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, daß in den veraschten Proben der elektrolytischen Pb-Abscheidung hinderliche Beimengungen vorhanden sind, die sich durch die Fällung mit Schwefelwasserstoff, die Filtration und das darauf folgende Auswaschen mit schwefelsaurem Alkohol und Cyankali entfernen lassen. Die nach der Zerstörung mit Ammoniak neutralisierten Lösungen enthalten neben etwa vorhandenem Pb mehr oder weniger große Mengen von Ca, Mn, Cu, Fe, NH₄, Na und K als schwefelsaure und zum Teil als phosphorsaure Salze. Dieses Salzgemisch erschwert schon die genaue Neutralisation und damit die Innehaftung der zur Elektrolyse günstigsten Säurekonzentration. Unter den ansehlichen Bestandteilen konnte jedoch nur der schwefelsaure Kalk als Störenfried im Sinne einer Verhinderung der Bleiabscheidung ermittelt werden. Aus einer Versuchsreihe ging hervor, daß CaSO₄ in Mengen von mehr als 0,2% (Löslichkeit des Gipses!) der Elektrolysierflüssigkeit auf die Bleiabscheidung hindernd wirkt. Nachdem ein Weg gefunden war, solche Schwierigkeiten zu umgehen, haben wir dieser nur mehr theoretisch interessierenden Frage keine weiteren eingehenderen Untersuchungen gewidmet. Es sei nur noch mitgeteilt, daß aus einer Lösung, die neben phosphorsauren und Eisensalzen 9—10% (NH₄)₂SO₄ enthielt, die zugesetzten Bleimengen erhalten wurden. Reine Eisensalze in Mengen bis zu 25 mg hatten gleichfalls keine störende Wirkung, wie sich aus der folgenden Tabelle ergibt.

| | (in Milligramm) | | | | | |
|-----------------|-----------------|------|------|------|------|------|
| | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 |
| Cu | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 |
| Fe | 10 | 10 | 10 | 25 | 25 | 25 |
| Pb | 0,1 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0,1 | 0 |
| Gefunden Pb . . | 0,08 | 0,08 | 0,01 | 0,1 | 0,1 | 0,01 |

Besondere Aufmerksamkeit wurde dem Verhalten des Mangans geschenkt. Anwesenheit von Mn-Salzen muß ja zu Fehlresultaten führen, sobald sich an der Anode MnO₂ abscheidet, das mit der Farbblase ebenfalls eine Blaufärbung ergibt.

Um Störungen durch Mangan von vornherein auszuschließen — jedes eisenhaltige organische Material enthält auch Mangan —, verfahren wir nach der in unserer letzten Arbeit¹¹⁾ angegebenen Weise: Die Sulfidniederschläge werden nach der Filtration mit schwefelsaurem Alkohol und Kaliumcyanid behandelt. Hierdurch werden Eisen und Mangan einerseits und Kupfer andererseits herausgelöst. Die Entfernung des Kupfers war früher notwendig. Sie würde sich bei Ersatz der Oxydation mit Chlor durch das neue elektrolytische Verfahren erübrigen. Wir behielten das Auswaschen mit Kaliumcyanid jedoch bei, weil erst durch die wechselweise Wirkung der beiden Agenzien gegenseitige Einschlüsse in Lösung gehen. Wenngleich bei dieser Methode keine Gefahr besteht, daß nennenswerte Mangamengen auf dem Filter bleiben, so war es doch immerhin von praktischem Interesse, die Grenzen der Fehlermöglichkeit festzustellen. Wir fanden, daß bei Mangamengen von 0,5 mg an aufwärts unter den gegebenen Versuchsbedingungen sich MnO₂ auf der Anode niederschlägt. 5, 2, 1 und $\frac{1}{2}$ mg Mn als Mangansulfat wurden mit und ohne Zusatz von 25 ccm gesättigter Ammonsulfatlösung unter gleichen Bedingungen der Elektrolyse unterworfen. Das Ergebnis ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

| | (in Milligramm) | | | | | |
|---|-----------------|------|------|------|-----------|------|
| | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 |
| Cu | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 |
| Mn | 5 | 5 | 2 | 2 | 1 | 1 |
| (NH ₄) ₂ SO ₄ ± | — | + | — | + | — | + |
| Entspr. Pb . . | 2—3 | 0,3 | 0,07 | 0,01 | 0,02—0,03 | 0,01 |

Demnach werden Mn-Mengen unter 0,5 mg bei unserer Arbeitsweise nicht anodisch abgeschieden. Der angegebene Zusatz von Ammonsulfat vermochte bei den höheren Mangankonzentrationen die Abscheidung dieses Metalls ganz erheblich herabzusetzen.

Neben kleinen Mn-Mengen wurden, wie die folgende Tabelle zeigt, die Pb-Werte richtig gefunden; die Mn-Kontrollen unter 1 mg ergaben eine Blaufärbung, die niemals über dem Nullwert lag.

| | (in Milligramm) | | | | | |
|-----------------|-----------------|------|------|------|------|------|
| | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 |
| Cu | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 |
| Mn | 0,09 | 0,09 | 0,06 | 0,06 | 0,03 | 0,03 |
| Pb | 0 | 0,09 | 0 | 0,06 | 0 | 0,03 |
| Gefunden Pb . . | 0,01 | 0,09 | 0,01 | 0,06 | 0,01 | 0,03 |

Diese Ergebnisse wurden auch durch folgende Versuche bestätigt: Bei 2 mg Mangangehalt der Ammonsulfatlösung konnte Mn mittels der Ammoniumpersulfatreaktion auf der Anode nachgewiesen werden; bei einem Mn-Gehalt von 1 mg war diese Reaktion, deren Empfindlichkeit bei 0,01 mg Mn liegt, negativ; dagegen fanden sich in der eingedampften Elektrolysierflüssigkeit die entsprechenden Mn-Mengen wieder.

Auch Wismutsalze, die sich gelegentlich in geringen Mengen in klinischem Material finden können, sind nach unseren Versuchen mit einer Wismutnitratlösung in Mengen bis zu 0,2 mg auf der Anode nicht nachweisbar.

Die Notwendigkeit des Cu-Zusatzes bei der Elektrolyse wird schon durch die folgenden Versuche erhärtet.

(in Milligramm)

| | | | | | | |
|--------------|------|------|------|-----------|-----------|-----------|
| Cu | 25 | 12,5 | 2,5 | 0 | 0 | 0 |
| Pb | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Gefund. Pb . | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,03—0,04 | 0,03—0,04 | 0,03—0,04 |

Es ergibt sich daraus, daß in bleifreier Lösung bei Abwesenheit von Kupfer keine brauchbaren Nullwerte zu erhalten sind. Bei Gegenwart von Kupfer entsprechen sie einer Blaufärbung von etwa 0,005—0,01 mg Pb. Diese Reaktion ist jedoch nicht durch ein Metalloxyd, sondern höchstwahrscheinlich durch an der Platinoberfläche zurückgehaltenen aktiven Sauerstoff bedingt. Diese Erklärung erhält durch den folgenden Versuch eine wesentliche Stütze. 25 mg Cu wurden unter Zusatz von 1,5 ccm Salpetersäure der Elektrolyse unterworfen. Die Anode wurde dann mit verdünnter Salpetersäure abgespült und die Flüssigkeit im Glasschälchen zur Trockne verdampft. Der Abdampfrückstand, mit 1,5 ccm konzentrierter Salpetersäure und wenig Wasser heiß aufgenommen, wurde nach erneutem Kupferzusatz abermals elektrolysiert. An die viermalige Wiederholung des gleichen Verfahrens schloß sich die Prüfung des Anodenniederschlages mit der Farbbase an. Sie ergab eine der üblichen Blaufärbung des Nullwertes entsprechende, jedenfalls keine stärkere Reaktion. Die Möglichkeit einer Anreicherung oxydierender Substanzen ist nach diesem Versuche also auszuschließen. Damit dürfte zugleich bewiesen sein, daß weder Wasser, Kupfervitriol, Salpetersäure noch das Elektrodenmaterial durch Blei oder ähnlich reagierende Metalle verunreinigt sind.

An Stelle der Platinanode wurde auch das Verhalten einer mit reinstem $KAu(CN)_4$ vergoldeten Platin-Elektrode geprüft. Nach der Elektrolyse in bleifreier Lösung ergab sich jedoch eine so starke Reaktion mit der Farbbase, daß eine Verwendungsmöglichkeit der vergoldeten Elektrode ausgeschlossen war.

Abgesehen von der Beeinflussung des Nullwertes ist der Kupferzusatz im Interesse einer vollständigen Bleiabscheidung geboten. Die Menge dieses Zusatzes läßt sich jedoch innerhalb gewisser Grenzen beliebig variieren. So wurden bei Gegenwart von 2,5 bis 25 mg Cu die gleichen Resultate erhalten. In kupferfreier Lösung fanden wir dagegen etwas zu niedrige Werte.

(in Milligramm)

| | | | | | | |
|---------------|------|------|------|-------|-------|------|
| Cu | 25 | 12,5 | 2,5 | 0 | 12,5 | 0 |
| Pb | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,03 | 0,03 |
| Gefunden Pb . | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,025 | 0,035 | 0,02 |

(in Milligramm)

| | | | | | | |
|---------------|-----|------|------|------|------|------|
| Cu | 25 | 0 | 0 | 12,5 | 0 | 0 |
| Pb | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Gefunden Pb . | 0,1 | 0,09 | 0,05 | 0,1 | 0,09 | 0,09 |

Die günstigste Säurekonzentration ermittelten wir empirisch.

(in Milligramm)

| | | | | | | | |
|------------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|
| Cu | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 |
| % HNO ₃ | 40 | 20 | 10 | 5 | 3,5 | 2,5 | 2 |
| Pb | 0,09 | 0,09 | 0,09 | 0,09 | 0,09 | 0,09 | 0,09 |
| Gefunden Pb . | 0,01* | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,07 | 0,09 |

* Kein Cu abgeschieden.

Für die Abscheidung kleiner Bleimengen empfiehlt sich eine Säurekonzentration von etwa 0,7%, die vollständig hinreicht, um auch Pb-Mengen von 0,3 mg abzuscheiden.

Die obere Grenze der auf diese Weise abscheidbaren Bleimengen haben wir nicht ermittelt.

Nach Beendigung unserer theoretischen Versuche prüften wir die Zuverlässigkeit unserer Methode in einigen größeren Versuchsserien mit Hammelblut. Von fremder Hand wurden die unbekannten Pb-Mengen zu je 100 ccm Blut beigemischt; statt der nassen Zerstörung erfolgte die Verbrennung im Muffelofen, an Stelle der Oxydation mit Chlor wurde das beschriebene elektrolytische Verfahren angewendet.

Wir arbeiteten gleichzeitig mit drei Elektrolyseapparaten, um die colorimetrische Bestimmung bald nach der Bleiabscheidung vornehmen zu können. Auf diese Weise werden Fehler vermieden, die sich durch ein Ablassen des Farbtones (bei allzu langem Stehen) ergeben würden.

Hammelblutkontrollserie

(in Milligramm)

| Geg. Pb | 0 | 0 | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,05 | 0,06 | 0,07 | 0,08 | 0,1 | 0,2 |
|---------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-----|------|
| Gef. Pb | 0,01 | 0,01 | 0,015 | 0,025 | 0,04 | 0,035 | 0,05 | 0,07 | 0,075 | 0,08 | 0,1 | 0,13 |
| | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,015 | 0,035 | 0,04 | 0,08 | 0,085 | 0,08 | 0,1 | | |
| | 0,01 | 0,01 | 0,03 | 0,015 | 0,03 | 0,035 | 0,06 | 0,045 | | 0,06 | | |
| | 0,01 | 0,01 | 0,015 | 0,02 | 0,04 | 0,035 | 0,045 | 0,07 | | 0,08 | | |
| | 0,01 | 0,01 | 0,015 | 0,01 | 0,06 | | 0,045 | 0,05 | | 0,1 | | |
| | 0,01 | 0,01 | | 0,02 | 0,05 | | 0,05 | | | 0,08 | | |
| | 0,01 | 0,01 | | | 0,03 | | 0,04 | | | 0,07 | | |
| | | | | | 0,02 | | | | | | | |

Aus der Tabelle wurden die im folgenden zusammengestellten Mittelwerte und mittleren Fehler errechnet.

(in Milligramm)

| | | | | | | | |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Gegeb. Wert . . | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,05 | 0,06 | 0,08 |
| Mittelwert . . . | 0,017 | 0,0194 | 0,0425 | 0,0362 | 0,0529 | 0,06 | 0,0786 |
| Mittlerer Fehler | 0,0097 | 0,0085 | 0,016 | 0,0043 | 0,0149 | 0,0105 | 0,0113 |

Die Tabellen zeigen, daß die beschriebene modifizierte Methode unter Verwendung von Blut als Versuchsmaterial sehr befriedigende Werte erzielt. Für die Bestimmung der kleinen Bleimengen, die bei biologischen Untersuchungen in Frage kommen, dürfte damit ihre Zuverlässigkeit erwiesen sein. [A. 205.]

Literatur.

1) Alexander Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse. 7. Aufl., S. 119. Julius Springer, Berlin.

2) R. Heinze, Apparatur für quantitative Mikrobestimmung auf elektrolytischem Wege unter Bewegung der Kathode. Ztschr. angew. Chem. 27, 237 [1914].

3) T. Lawrence Fairhall, Lead studies I, The estimation of minute amounts of lead in biological material. Journ. ind. Hygiene.

4) W. Denis u. A. S. Minot, A method for determining minute amounts of lead in urine, feces and tissues. Journ. biol. Chemistry 1919, 449—452, und Journ. ind. Hygiene 192, 1, 145.

5) A. S. Minot, Lead studies II, A critical note on the electrolytic determination of lead in biological material. Journ. biol. Chemistry 15, 1—8 [1923].

6) B. Neumann, Die elektrolytische Bleibestimmung und ihre Beeinflussung durch die Gegenwart von Arsen, Selen, Mangan. Chem.-Ztg. 96, 381.

7) Ivar. Moltke-Hansen, Über die elektrolytische Trennung des Bleis von Mangan. Chem.-Ztg. 1901, 393.

8) Franz Schütz u. Hugo Bernhardt, Die Verteilung des Bleis im Körper bei chronischer Bleivergiftung. Ztschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 104, 441.

9) P. Schmidt, Zur Bestimmung kleinsten Bleimengen. Dtsch. med. Wochschr. 1928, 13.

10) Joseph C. Aub, T. Lawrence Fairhall, A. S. Minot u. Paul Reznikoff, Lead poisoning. The Williams and Wilkins Company, Baltimore (U. S. A.).

11) A. Seiser, A. Necke u. H. Müller, Mikrobestimmungen von Blei (ein Beitrag zur Diagnose der Bleierkrankung). Arch. Hygiene 99, 158—164 [1928].