

Bericht üb. d. Hauptvers. d. Arbeitsgemeinschaft Österr. Arznei- u. Gewürzpflanzenproduzenten 29. IX. 34. Pharm. Post **LXVII**, 543 [1934].
Boshart, K.: Zeitfragen des Deutschen Arzneipflanzenbaues. Prakt. Blätter f. Pflanzenbau u. -schutz **XII**, 233 [1934].
Gunjko, G. K.: Züchtung von ätherischen Ölpflanzen. Bull. Appl. Bot. of Gen. a. Plant Breed. **1933**, Ser. A. Nr. 8, 27. Ref. Dtsch. Ldw. Rundsch. **11**, 708 [1934].
Himmelbaur, Wolfgang: Arzneipflanzenkulturen in Belgien. Pharmaz. Mh. **XII**, 82 [1931].

Himmelbaur, W.: Bericht üb. d. Organisation d. Intern. Verb. z. Förderung d. Gewinnung u. Verwertung v. Heil-, Gewürz- u. verwandten Pflanzen. Pharmaz. Mh. **XI**, 247 [1930].
Kroeber, L.: Heimische Arzneipflanzen im Lichte neuzeitlicher Chemie und Therapie. Süddtsch. Apoth.-Ztg. **71**, 93 [1931].
Pater, B.: Kurzer Bericht üb. d. Tätigk. d. Arzneipflanzenversuchsstat. in Klausenburg (Cluj). Pharmaz. Mh. **XI**, 254 [1930].
Sanders, K.: Anbau von Arznei- u. Gewürz-Pflanzen in Noordwijk. Pharmac. Weekbl. **69**, 211 [1932].

Analytisch-technische Untersuchungen

Bestimmung kleinster Bleimengen durch Elektrolyse.

Von Dr. ALBERT NECKE und Dr. HERBERT MÜLLER.

(Eingeg. 28. Februar 1935)

Aus dem Hygienischen Institut der Martin Luther-Universität Halle-Wittenberg (Direktor: Professor Dr. P. Schmidt).

Bereits vor 6 Jahren wurde von den Verfassern gemeinsam mit A. Seiser in dieser Zeitschrift (1) über das gleiche Problem berichtet. Wir waren seither dauernd bemüht, die Methode zu verbessern, zu erweitern und von möglichen Fehlern zu befreien (2). In der Praxis hat sie sich seitdem tausendfach bewährt. Neben Zustimmungen von verschiedenen Seiten (3) (4) wurden aber auch Zweifel an der Richtigkeit unserer Ergebnisse geäußert (5) (6): die elektrolytische Abscheidung von Pb-Mengen unter 1 mg sei nicht quantitativ. Wir fühlen uns daher verpflichtet, den Beweis zu erbringen, daß — abgesehen von geringfügigen Schwankungen — die elektrolytische Pb-Abscheidung quantitativ verläuft.

Die Vorbereitung des Materials ist wiederholt beschrieben worden (2), wir beschränken uns im folgenden auf die Darstellung der Elektrolyse, da nur diese Gegenstand der geäußerten Zweifel war.

Für Kontrollversuche stellen wir uns zunächst aus reinem Bleinitrat — nicht -chlorid oder -acetat —, dessen Pb-Gehalt makroanalytisch bestimmt wird, eine Stammlösung her, die 1 mg Pb in 1 cm³ enthält. Durch Verdünnung 1:10 erhalten wir eine Gebrauchslösung mit 0,1 mg Pb in 1 cm³; sie wird der besseren Haltbarkeit wegen mit HNO₃ schwach angesäuert. Die gewünschten Bleimengen werden mit einer geeichten 1-cm³-Pipette mit $\frac{1}{100}$ Unterteilung abgemessen.

Wir verwenden Rührwerkstative der Firma Hugershoff, Leipzig, als Elektroden Winkler-Perkin-Pt-Ir-Drahtnetz-Elektroden. Das Elektrolysiergefäß hat ein Fassungsvermögen von 100 cm³ Nutzinhalt. Am unteren Ende ist es mit einem Hahnablauf versehen. Der Antrieb des Rührwerkes erfolgt, da wir mit 3 Apparaturen nebeneinander arbeiten, durch einen Elektromotor über eine Transmission, um annähernd gleiche Umdrehungszahlen zu gewährleisten.

Zusammensetzung des Elektrolyten:

In 100 cm³ sind enthalten:

NH ₄ NO ₃	3—4%
Cu als Sulfat	10—12 mg
HNO ₃ D 1,2	1,5 cm ³

und bei Kontrollserien

Pb als Nitrat..... 0,02—0,2 mg.

Versuchsbedingungen:

Spannung	3,3—3,5 Volt
Oberfläche der Kathode.....	40 cm ²
„ „ Anode.....	85 cm ²
Stromstärke	1,5—2 Amp.
Stromdichte ND ₁₀₀ ¹⁾ an der Kathode	3,75—5 Amp.
„ „ Anode..	1,75—2,5 Amp.
Abstand der Elektroden	10 mm
Temperatur	30—35°
U/min	500—700
Dauer	20 min.

¹⁾ ND₁₀₀ = Normaldichte = Stromstärke auf 100 cm² Elektrodenoberfläche.

In den Stromkreis eines jeden Elektrolyseapparates wird noch ein kleiner Regulierwiderstand von 5—6 Ohm eingeschaltet, mit dem kleinere Schwankungen in der Stromstärke ausgeglichen werden können. Während der Elektrolyse steigt die Temperatur im Elektrolyten bis auf etwa 35° an; die Stromstärke ändert sich dabei nicht wesentlich. Wichtig ist, daß während der Abscheidung gerührt wird. Bei ruhendem Elektrolyten, ebenso bei Unterbrechung des Rührens werden stets erheblich kleinere Werte gefunden. Nach beendeter Elektrolyse wird unter Stromdurchgang und Rühren mit aq. dest. ausgewaschen, bis die Stromstärke auf 3—5 mA absinkt. Die vom Wasser durch Schleudern befreite Anode bringt man in ein passendes Doppelwandbecherglas²⁾, das 15 cm³ Eisessig mit 0,015 g Arnoldschem Reagens enthält. Bei Anwesenheit von Pb als Pb O₂ färbt sich die Lösung blau. Sie wird mit einer genau so hergestellten Vergleichslösung von bekanntem Gehalt, am besten 0,1 mg bei Bleimengen von 0,02—0,2 mg, auscolorimetriert. Als Colorimeter kann jedes Instrument benutzt werden, das nach dem *Hehner-* oder *Dubosq-*Prinzip arbeitet. Die Schichthöhe soll nach Möglichkeit anfangs nicht weniger als 8 cm betragen. Die blauen Farblösungen sind verhältnismäßig beständig. Trotzdem ist sofortiges Auswerten anzuraten. Bei serienweisem Arbeiten ist es empfehlenswert, bei Beginn der Arbeit eine Kontrolle herzustellen und jede Analyse sofort zu colorimetrieren und am Schluß mit einer neuen Kontrolle die Bestimmung zu wiederholen; bei Differenzen ist das Mittel zu nehmen. Eine (absolute) Ausmessung der Farbtöne mit dem Stufu ist nicht anzuraten, da die Eigenabsorption der Leukobase in Eisessig erheblichen Schwankungen unterliegt.

Das käufliche Arnoldsche Reagens — Tetramethyldiaminodiphenylmethan — ist durch bereits oxydierte Bestandteile verunreinigt. Es muß vor Gebrauch in 95%igem Alkohol, dem man etwas Schwefelammon als Reduktionsmittel zusetzt, umkristallisiert werden. Nach Absaugen durch einen *Büchner-*Trichter wird mit wenig Alkohol nachgewaschen. Man trocknet zwischen Filtrierpapier und anschließend im Vakuumexsiccator. Die gereinigte Base wird in einer dunklen Glasflasche vor Licht geschützt aufbewahrt; ihre Lösung in Eisessig muß farblos sein; vor jedem Gebrauch ist sie frisch anzusetzen, da sie sich bei längerem Stehen zersetzt und mißfarbig wird.

Wenn nach diesen Vorschriften und Vorsichtsmaßregeln gearbeitet wird, erzielt man mit der Methode hinreichend genaue Resultate. Die Tabellen 1—3 enthalten insgesamt 218 Analysen, darunter 35 Nullwerte.

Die auch bei Blindversuchen auftretende Blaufärbung, die etwa 0,01 mg Pb entspricht, wird durch Sauerstoff bewirkt, der auf der Elektrode adsorbiert wird oder durch Spuren

²⁾ Liefert Fa. W. Steger, Halle, Paradeplatz 1.

von H_2O_2 , das bei der Elektrolyse entstanden ist. Den Beweis dafür, daß es sich nicht um kleine Bleimengen von etwa 0,01 mg handelt, haben wir schon früher erbracht (1).

Tabelle 1 (Hammelblut)

Gegeben γ ...	0	0	10	20	30	40	50	60	70	80	100
Gefunden γ ..	10	10	15	25	40	35	50	70	75	80	100
	10	10	10	15	35	40	80	65	—	80	100
	10	10	30	15	30	35	60	45	—	60	—
	10	10	15	20	40	35	45	70	—	80	—
	10	10	15	10	60	—	45	50	—	100	—
	10	10	—	20	50	—	50	—	—	80	—
	10	10	—	30	—	—	40	—	—	70	—
	30	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 2 (Urin)

Geg. γ	0	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	150
Gef. γ	10	10	10	30	20	55	35	65	55	70	70	80	130
	25	10	20	20	20	60	40	45	65	55	50	85	140
	20	10	10	50	50	40	50	60	60	45	70	100	120
	15	20	20	45	50	40	55	90	50	80	70	80	—
	15	10	—	30	50	50	65	60	70	80	70	100	—
	15	20	—	10	50	65	30	80	70	80	70	80	—
	30	—	—	30	30	40	60	50	55	75	80	65	—
	20	—	—	30	30	20	30	65	70	70	85	100	—
	15	—	—	35	25	40	60	60	60	90	110	90	—
	20	—	—	30	30	35	50	60	70	—	85	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	65	—	—	—	—	—

Tabelle 3 (Pb in aq. dest.)

Gegeben γ ...	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Gefunden γ ..	10	10	20	30	40	40	60	70	75	85	90
	10	—	30	20	50	55	65	70	70	100	100
	15	—	20	—	50	60	55	65	90	—	110
	10	—	10	—	30	40	50	90	—	—	90
	—	—	—	—	30	40	—	75	—	—	—
	—	—	—	—	50	60	—	80	—	—	—
	—	—	—	—	50	50	—	80	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	80	—	—	—

Lassen wir aus den oben erwähnten Gründen die Nullwerte außer Betracht, so ergibt sich folgendes Bild:

Von 45 Hammelblutanalysen hatten einen

Fehler von	0 γ14 = 31,1%	} 84,4%
" "	5 γ14 = 31,1%	
" "	10 γ10 = 22,2%	
" "	15 γ1 = 2,2%	
" "	20 γ4 = 8,9%	
" "	über 20 γ2 = 4,4%	

Von 96 Urinanalysen hatten einen

Fehler von	0 γ26 = 27,2%	} 61,6%
" "	5 γ9 = 9,4%	
" "	10 γ24 = 25,0%	
" "	15 γ9 = 9,4%	
" "	20 γ18 = 18,8%	
" "	über 20 γ10 = 10,4%	

Von 42 Pb-Analysen in aq. dest. hatten einen

Fehler von	0 γ10 = 23,8%	} 97,6%
" "	5 γ7 = 16,7%	
" "	10 γ24 = 57,1%	
" "	über 10 γ1 = 2,4%	

Durch diese 3 Tabellen und ihre Erklärungen ist die Leistungsfähigkeit der Methode und ihre Genauigkeit genügend gekennzeichnet. Bei einer Toleranz von 10 γ haben wir 84,4, 61,6 und 97,6% richtige Werte zu verzeichnen; Fehler über 20 γ kommen bei Blut in 4,4%, bei Urin in 10,4% und bei aq. dest. überhaupt nicht vor. Die im Vergleich zu Blut und aq. dest. ungünstigen Urinanalysen finden ihre Erklärung darin, daß es einen praktisch bleifreien Urin nicht gibt, und daß im Analysengang beim Urin eine Operation mehr erforderlich ist als beim Blut.

Dadurch sind zwei Fehlermöglichkeiten mehr gegeben, die sich natürlich auch in den Ergebnissen auswirken. Bei wichtigen Entscheidungen suchen wir solche Möglichkeiten dadurch auszuschalten, daß wir jede Analyse mindestens doppelt ausführen. Ähnliche Zahlen ergeben sich bei der Analyse von Kot, Organen, Knochen, Wasser, Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen.

Die auftretenden Schwankungen sind nicht durch Fehler bei der Elektrolyse bedingt, sondern durch Mängel in der colorimetrischen Auswertung. Es sind zurzeit erfolgreiche Versuche im Gange, den Analysenbereich nach unten zu erweitern, die Fehlerbreite zu verringern und die Eigenfärbung der Nullwerte auf ein Mindestmaß herabzudrücken.

Die elektrolytische Fällung des Bleis an der Anode als PbO_2 erfolgt auch bei Mengen bis zu 0,02 mg herab bei Zulassung einer Toleranz von 0,01 mg quantitativ.

Wir erhalten absolute, nicht relative Werte! Dafür sprechen mit größter Wahrscheinlichkeit schon die zahlreichen im ersten Teil der Arbeit gebrachten Analysen. Die zugegebenen Bleimengen waren den Ausführenden unbekannt; sie wurden stets von fremder Hand eingebracht.

Es gibt bei der Pb-Elektrolyse nur eine Fehlermöglichkeit: das Pb wird nicht oder nur teilweise an der Anode abgeschieden. Man muß entweder auf der Kathode oder im Elektrat (Elektrolyt und Waschwasser) die Restmengen finden. Dieser Nachweis läßt sich direkt erbringen. Bemerkt sei, daß alle im folgenden beschriebenen Versuche mit doppelt destilliertem Wasser durchgeführt wurden, daß ferner alle Reagenzien mit Dithizon auf ihre Reinheit geprüft wurden.

1. Additionsversuche von 30mal anodisch abgeschiedenen Bleimengen von je 0,1 mg ergaben gewichtsanalytisch 2,7 mg Pb.

2. 10mal je 0,1 mg abgeschieden, abgelöst, naß mit Br oxydiert und mit $\frac{n}{100}$ Thiosulfat (Mikrobürette) titriert, ergaben 0,97 mg Pb. Das Thiosulfat wurde gegen $\frac{n}{100}$ Kaliumbichromatlösung eingestellt.

3. Es wurden sowohl die Elektrate als auch die abgelösten Kathodenniederschläge von 10 Elektrolysen von je 0,1 mg Pb gesammelt. Nirgends wurden Bleimengen über 0,01 mg gefunden. Wiederholungen des Versuchs mit anderen Bleimengen änderten daran nichts. Durch Zwischenversuche überzeugten wir uns, daß der Nachweis von Blei auch bei Gegenwart der 10fachen Kupfermenge durch Elektrolyse gelingt.

4. Schon vor der Einführung der Elektrolyse in unseren Analysengang hatten wir vergleichende Versuche angestellt, welche die Übereinstimmung zwischen elektrolytischer und nasser Oxydation mit NaClO oder Br + Na-Acetat klarlegten. In Tab. 4 sind 5 Proben einmal elektrolytisch, das andere Mal naß mit Br oxydiert. Zur Auswertung der durch Elektrolyse gewonnenen Resultate wurde eine auf nassem Wege hergestellte Kontrolle genommen und umgekehrt.

Tabelle 4.

Gegeben mg Pb	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08
Gefunden mg Pb					
durch Elektrolyse	0,01	0,045	0,045	0,06	0,065
durch nasse Oxydation .	0,01	0,05	0,06	0,04	0,1

Es zeigt sich, wie zu erwarten, eine weitgehende Übereinstimmung, wobei die Überlegenheit der Elektrolyse über die nasse Oxydation deutlich zutage tritt. Auf unsere früheren Beweisführungen mittels der Sulfid- und Sulfitmethode sei hier nur kurz verwiesen (2).

5. Endlich überprüften wir alle Möglichkeiten — Anoden, Kathoden und Elektrate — mit der für Bleimengen unter 0,05 mg besonders geeigneten Dithizonmethode. Wir

hielten uns dabei an die von *H. Fischer* (7) (8) in seiner Originalarbeit angegebenen Vorschriften. Tab. 5 zeigt eine Zusammenstellung der Ergebnisse; die bereits colorimetrisch ausgewertete Lösung der Tetrabase wurde zerstört und die Bleibestimmung mit Dithizon wiederholt.

Tabelle 5.

Gegeben γ	Gefunden γ			
	an der Anode mit Tetrabase	Dithizon	im Elektrat	an der Kathode
50	55	75	1	1
40	50	45	1	1
70	70	70	2	1
20	30	30	1	1
10	10	6	7	1
100	100	140	1	1
60	65	45	1	1
90	100	80	3	1

Auf den Kathoden fanden wir niemals Bleimengen, die 1—2 γ überstiegen; bei Ausgangswerten über 20 γ ist das Elektrat praktisch bleifrei, bei kleineren Werten steigt der Bleigehalt bis zu höchstens 10 γ an.

6. Hiernach muß das Blei auf der Anode quantitativ gefällt worden sein; der Nachweis konnte tatsächlich auch jedesmal geführt werden, und zwar ebenfalls mit der Dithizonmethode.

Tabelle 6a.

Gegeben mg Pb 0,08	0,03	0,06	0,05	0,1	0,02	0,03	0,06	0,07
Gef. nach vorausgegangener Elektrolyse durch Dithizon								
0,073	0,016	0,064	0,057	0,103	0,013	0,023	0,079	0,07

Tabelle 6b.

Gegeben mg Pb. . .	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06	0,07	0,08
Gefunden							
1. d. Dithizon	0,02	0,03	0,015	0,04	0,06	0,06	0,08
2. d. darauffolgende Elektrolyse	0,02	0,035	0,015	0,045	0,06	0,055	0,07

7. Überdies haben wir nach all diesen Beweisen eine Nachprüfung unserer Methode mit radioaktivem Blei vornehmen lassen. Unsere Darlegungen fanden vollste Bestätigung. Ein Bericht hierüber folgt aus dem physikalischen Institut der Martin Luther-Universität Halle (s. die folgende Arbeit).

Zusammenfassung.

1. Die anodische Bleiabscheidung von 20 γ an aufwärts erfolgt quantitativ. Weder auf der Kathode, noch im Elektrat lassen sich nennenswerte Bleimengen nachweisen.
2. Die Bestimmung kleinster Bleimengen durch Elektrolyse ergibt also brauchbare und zuverlässige Resultate.
3. Bei Zulassung einer Toleranz von 10 γ liefert die Methode je nach Art des Untersuchungsmaterials 61,6—97,6% exakte Ergebnisse. Abweichungen über 20 γ kommen nur in 2,4—10,4% aller Fälle vor.

Schrifttum.

- (1) Diese Ztschr. **42**, 96 [1929]. — (2) *Neche u. Müller*, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **499**, 81 [1933]. — (3) *Bass*, Dtsch. med. Wschr. **59**, 1665 [1933]. — (4) *Kraus*, Z. ges. exp. Med. **95**, 4/5 [1935]. — (5) *Seelkopf u. Taeger*, Z. ges. exp. Med. **91**, 533 [1933]. — (6) *Behrens*, Dtsch. med. Wschr. **60**, 24 [1934]. — (7) *Fischer*, diese Ztschr. **46**, 442 [1933]. — (8) *Fischer*, Wiss. Veröff. Siemens-Konz. **XII**, 1 [1933]. [A. 34.]

Prüfung der quantitativen Analyse kleinster Bleimengen nach P. Schmidt und Mitarbeitern mit einer radioaktiven Methode.

Von Dr. W. MESSERSCHMIDT und Dr. G. TARTLER.

(Eingeg. 26. Februar 1935.)

Aus dem Physikalischen Institut der Martin Luther-Universität Halle (Direktor: Prof. Dr. G. Hoffmann).

Die in der vorhergehenden Arbeit beschriebene Methode zur quantitativen Bestimmung kleinster Bleimengen, wie sie bei Bleikrankheit vorkommen, nach *P. Schmidt* und Mitarbeitern in Halle hat sich in der Praxis gut bewährt. Auf die in letzter Zeit wiederholt erfolgten Angriffe gegen die Brauchbarkeit der Analyse hin wurden neue Versuchsreihen ausgeführt, die einwandfreie Ergebnisse in den Genauigkeitsgrenzen zeigten, die die Praxis fordert. Dennoch sollte eine Prüfung der Analyse mittels einer radioaktiven Methode vorgenommen werden, um die letzten Bedenken zu beseitigen. Angezweifelt im gesamten Analysengang wurde einzig und allein die vollständige anodische Abscheidung derart kleiner Bleimengen in der Elektrolyse. Aus diesem Grunde wurde die Elektrolyse einer Kontrolle unterzogen.

Den einzelnen Bleiprüben ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) — entsprechend den in der Praxis vorkommenden Werten zwischen 0,03 und 0,1 mg Pb — wurde aktives Blei in Form von ThB zugegeben. Das ThB wurde als aktiver Niederschlag eines 0,5 mg starken Mesothorpräparates gewonnen. Das Präparat war in einer Hartgummifassung eingeschlossen; es wurde mit einem Tropfen Wasser angefeuchtet. An einem Platinblech über dem Präparat lagen während 24 h—440 Volt der städtischen Gleichspannungsleitung. Der aktive Niederschlag wurde mit verdünnter Salpetersäure 1 : 1 vom Blech abgelöst und etwa $\frac{1}{3}$ der gesamten Menge einer Bleiprobe beigegeben. Die Prüben befanden sich in Glasstöpselflaschen von 100 cm³ Inhalt; die gesamte Lösungsmenge betrug etwa 10 cm³.

Zur radioaktiven Ausmessung wurde die γ -Strahl-Methode verwandt. Die β -Strahl-Methode bietet immer

Nachteile, da die Substanz zur Trockne verdampft werden muß. Geringe fremde Beimischungen können die Schichtdicke des Präparates vergrößern und durch Strahlungsabsorption das Ergebnis fälschen. Die γ -Strahl-Methode hat dagegen den Vorteil, daß die Lösungen sofort auf ihre Aktivität untersucht werden können.

Zu den Messungen wurde die hallische **Ultrastrahlungsapparat**¹⁾ benutzt (Abb. 1). Die Ionisationskammer ist ein Stahlzylinder von 30 l Inhalt, in dem durch das Schutznetz N ein Meßvolumen von 24,5 l abgegrenzt ist. Die Kammer ist mit Preßluft von 15 atü gefüllt. Der Mittelauffänger A wird durch einen großen Bernsteinisolator gehalten und führt zu einem *Wulfschen* Einfadenelektrometer. Die abgeschiedenen Ladungen werden mit einer Kompensationsschaltung²⁾ über das Schutznetz N kompensiert. Es handelt sich also um eine Nullmethode. Die Empfindlichkeit der Apparatur ist für γ -Strahlen sehr groß. Schon durch die Ultrastrahlung (Resteffekt) bewegt sich der Lichtzeiger um etwa 10 Skalenteile in 1 min vorwärts (natürlich ohne Kompensation). Die verwandten Präparate lieferten einen Strom, der 10—20mal so groß war wie der Resteffekt. Zum Schutz gegen Umgebungsstrahlung war die Ionisationskammer allseitig mit 10 cm Blei gepanzert. Durch eine Öffnung in der Panzerdecke wurden die Präparate direkt auf die Ionisationskammer gestellt. Die hohe Empfindlichkeit der Anordnung ermöglicht schon nach einer Meßdauer von etwa 15 min eine Genauigkeit von $\pm 1\%$ des Ionisationsstromes.

Bei der γ -Strahl-Methode muß berücksichtigt werden, daß nicht das ThB, sondern die Tochtersubstanz ThC'' der γ -Strahler ist. ThB hat eine Halbwertszeit von 10,6 h,

¹⁾ W. Messerschmidt, Z. Physik **78**, 668 [1932].

²⁾ G. Hoffmann, Ann. Physik **80**, 779 [1926].