

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 $\gamma$	Gefunden $\gamma$			
	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 $\gamma$  überstiegen; bei Ausgangswerten über 20 $\gamma$  ist das Elektrat praktisch bleifrei, bei kleineren Werten steigt der Bleigehalt bis zu höchstens 10 $\gamma$  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 $\gamma$  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 $\gamma$  liefert die Methode je nach Art des Untersuchungsmaterials 61,6—97,6% exakte Ergebnisse. Abweichungen über 20 $\gamma$  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 Bleiprobe (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) — 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 Proben befanden sich in Glasstöpselflaschen von 100 cm<sup>3</sup> Inhalt; die gesamte Lösungsmenge betrug etwa 10 cm<sup>3</sup>.

Zur radioaktiven Ausmessung wurde die  $\gamma$ -Strahl-Methode verwandt. Die  $\beta$ -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  $\gamma$ -Strahl-Methode hat dagegen den Vorteil, daß die Lösungen sofort auf ihre Aktivität untersucht werden können.

Zu den Messungen wurde die hallische **Ultrastrahlungsapparat**<sup>1)</sup> 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 Kompensationsschaltung<sup>2)</sup> über das Schutznetz N kompensiert. Es handelt sich also um eine Nullmethode. Die Empfindlichkeit der Apparatur ist für  $\gamma$ -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  $\gamma$ -Strahl-Methode muß berücksichtigt werden, daß nicht das ThB, sondern die Tochtersubstanz ThC' der  $\gamma$ -Strahler ist. ThB hat eine Halbwertszeit von 10,6 h,

<sup>1)</sup> W. Messerschmidt, Z. Physik **78**, 668 [1932].

<sup>2)</sup> G. Hoffmann, Ann. Physik **80**, 779 [1926].

ThC von 55 min und ThC' von  $10^{-8}$  s. Die Messungen müssen hiernach tunlichst innerhalb 24 h beendet sein, wenn noch Ergebnisse erzielt werden sollen, die Anspruch auf Genauigkeit besitzen. Das  $\gamma$ -strahlende ThC' folgt wegen seiner kurzen Lebensdauer im Zerfall gleichzeitig mit ThC. Das ThC ist ein Wismutisotop und sollte deshalb

wobei die gesamte Flüssigkeitsmenge wieder etwa  $10 \text{ cm}^3$  betrug. Nun fand die in Zeitabständen öfters wiederholte Messung der Strahlungsintensität der einzelnen Proben statt, so daß der Präparatabfall genau kontrolliert werden konnte.

In den Tabellen sind die Aktivitäten in relativem Strommaß angegeben. Als Bezugszeit ist für alle Werte die mittlere Zeit der Elektrolyse angenommen.

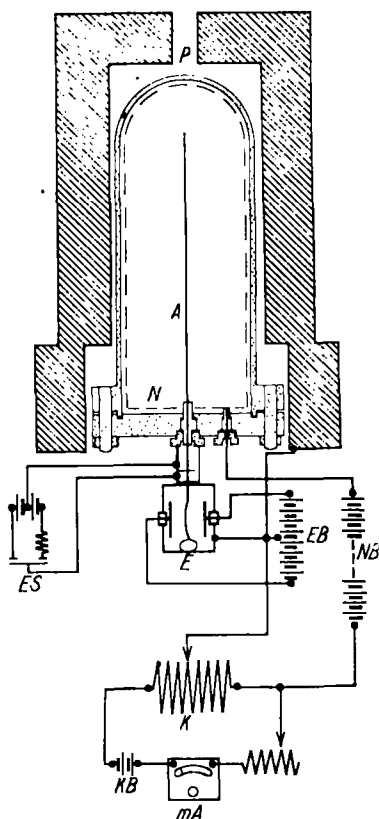


Abb. 1. Apparatur.

P=Präparat; A=Auffänger; E=Elektrometer; ES=Erdschalter;  
N=Schutznetz; NB=Netzbatterie; EB=Elektrometerbatterie;  
KB=Kompensationsbatterie; K=Kompensationswalze;  
mA=Milliamperemeter.

bei der Elektrolyse an der Kathode niedergeschlagen werden. Das ThB wird also hierbei von der  $\gamma$ -strahlenden Tochtersubstanz getrennt. Die Lösung des Anodenniederschlags dürfte kurz nach der Elektrolyse nur eine geringe Aktivität zeigen, die etwa nach 4 h ein Maximum besitzt und sich schließlich nach etwa 6 h wieder in die ursprüngliche Abfallkurve des ThB einfügt. (Abb. 2.)

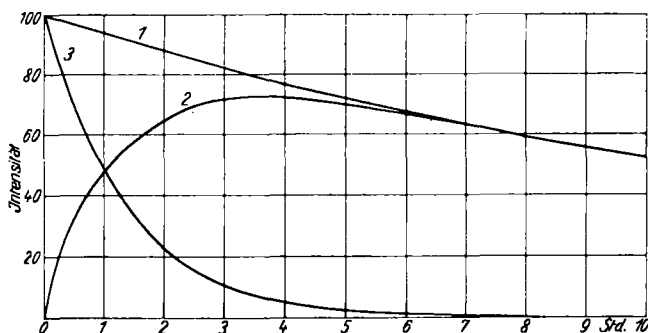


Abb. 2.

1. Zerfall von ThB. 2. Nachbildung von ThC nach Trennung vom ThB. 3. Zerfall von ThC.

Die Messungen gingen in folgender Weise vor sich: Von den oben beschriebenen Bleiprobe wurde die Aktivität bestimmt. Darauf führten Dr. Necke, Dr. H. Müller und Dr. Tartler die Elektrolyse aus. Der Anodenbeschlag wurde mit Salpetersäure abgelöst und in  $100\text{-cm}^3$ -Flaschen gefüllt,

#### 1. Meßreihe

Zugegebene Menge an inaktivem Blei	Präparatstärke vor der Elektrolyse	zur Zeit der Elektrolyse vorhandenes ThB	Zwischenmessung kurz nach der Elektrolyse, an der Anode gefunden	berechnet unter den im Text gemachten Voraussetzungen, bezogen auf die Zeit der Elektrolyse	Nach 6 h gemessen und auf die Zeit der Elektrolyse berechnet	An der Anode gefunden
100 $\gamma$	10h 50' 507	13h 30' 423	15h 20' 347	13h 30' 527	444	105%
60 $\gamma$	11h 10' 316	13h 30' 272	15h 45' 208	13h 30' 306	273	100%
30 $\gamma$	11h 30' 441	13h 30' 387	16h 10' 267	13h 30' 376	376	97%

Die Werte in Spalte 3 fallen offensichtlich zu groß aus. Nach 6 h liegen die Werte richtig. Dies erklärt sich dadurch, daß das ThC bei der Elektrolyse nicht quantitativ zur Kathode, sondern zu einem großen Teil mit zur Anode geführt wird. Der Zerfall kann demnach nicht der Kurve 2 in Abb. 2 folgen, die Werte liegen vielmehr zwischen Kurve 1 und 2. Die Waschwässer (Elektrat) waren vollständig inaktiv. Die Kathoden zeigten eine  $\gamma$ -Strahlung. Die Aktivität der 3 Kathoden war:

$$16\text{h } 30' \quad 48 \pm 5; \quad 17\text{h } 25' \quad 26 \pm 5.$$

Innerhalb der Meßgenauigkeit ist der ThC-Abfall (Halbwertszeit 55 min) zu erkennen. Die letzte Messung besitzt keine große Genauigkeit, da ja 3 bis 4 h nach der Elektrolyse der größte Teil des ThC schon zerfallen ist. (Vgl. Abb. 2 Kurve 3.)

Um die Strahlung der Kathoden genauer zu untersuchen, wurden die Kathoden in der 2. Meßreihe sofort nach der Elektrolyse ausgemessen.

Diese Meßreihe liefert den Beweis, daß nur ThC — also kein Blei — zur Kathode überführt ist.

Zusammenfassend ergibt sich: Im Mittel wurden bei 8 Analysen 99% des beigegebenen aktiven Bleies nach der Elektrolyse an der Anode wiedergefunden, wenn Bleimengen bis herab zu  $30\gamma$  zugefügt waren. Die Endwerte haben eine Genauigkeit zwischen 3 und 4%. Damit ist ein eindeutiger Beweis erbracht, daß das Blei auch bei den kleinsten Mengen quantitativ an der Anode abgeschieden wird. Ohne Bleizugabe verblieb das aktive Blei fast vollständig im Elektrolyten, ging aber nicht zur Kathode!! Die Untersuchung der Kathoden ergab, daß das Wismutisotop ThC zum Teil zur Kathode geht. Der einwandfreie Nachweis, daß es sich nur um ThC handelt, geschah durch die Zerfallsmessungen. Die Elektrolyse zur anodischen Abscheidung arbeitet demnach vollkommen sicher, sofern nur die Versuchsbedingungen streng eingehalten werden. Die radioaktiven Messungen übertreffen sogar die colorimetrischen Bestimmungen noch weit, so daß die noch vorhandenen geringen Abweichungen im gesamten Analysenverlauf auf keinen Fall in der Elektrolyse zu suchen sind.

Womit sich die Unstimmigkeiten bei B. Behrens und Mitarbeitern erklären lassen, ist nicht bestimmbar. Vermutlich wurde die Elektrolyse nicht richtig ausgeführt. Die

2. Meßreihe

Zugegebene Menge an inaktivem Blei	Präparatstärke vor der Elektrolyse		Zwischenmessung kurz nach der Elektrolyse, an der Anode gefunden		Nach 6 h gemessen und auf die Zeit der Elektrolyse berechnet	An der Anode gefunden	Bemerkung	Aktivität der Kathoden					
	gemessen	zur Zeit der Elektrolyse vorhandenes ThB	gemessen	berechnet unter den im Text gemachten Voraussetzungen, bezogen auf die Zeit der Elektrolyse				ge-messen	be-rechnet	ge-messen	be-rechnet	ge-messen	be-rechnet
60 γ	9h 55' 855	10h 30' 826	11h 15' 432	10h 30' 786	16h 00' 760	92%	Zur 1. Messung: Elektrolyse wurde gestört durch Aussetzen des Rührwerkes, etwa 2,5% gingen zur Kathode	11h 50' 193	11h 50' 193	12h 25' 133	11h 50' 194	—	—
90 γ	10h 45' 1245	11h 30' 1184	12h 05' (779)	—	16h 15' 1202	101,5%		12h 00' 313	11h 30' 457	12h 15' 253	11h 30' 445	13h 00' 145	11h 30' 456
30 γ	11h 30' 1656	12h 20' 1574	12h 45' (830)	—	16h 35' 1468	98,5%		12h 40' 539	12h 40' 539	13h 10' 380	12h 40' 556	—	—

3. Meßreihe

Zugegebene Menge an inaktivem Blei	Präparatstärke vor der Elektrolyse		5 bis 7 Stunden nach der Elektrolyse an der Anode gefunden		5 bis 7 Stunden nach der Elektrolyse an der Anode gefunden		An der Anode gefunden	Bemerkungen
	gemessen	zur Zeit der Elektrolyse vorhandenes ThB	gemessen	bezogen auf die Zeit der Elektrolyse	gemessen	bezogen auf die Zeit der Elektrolyse		
50 γ	11h 15' 895	12h 20' 887	17h 35' 595	12h 20' 888	18h 40' 563	12h 20' 846	im Mittel 100,5%	
7,5 mg	10h 55' 636	12h 30' 576	16h 45' 437	12h 30' 577	17h 55' 416	12h 30' 605	im Mittel 102,5%	
0	11h 05' 1070	12h 20' 984	17h 00' 8 ± 5	12h 20' 12	18h 05' 10 ± 5	12h 20' 14	etwa 1,5%	Im Waschwasser gefunden 97,5%, also wiedergefunden zusammen 99%

radioaktive Methode scheint von Behrens<sup>3)</sup> weit überschätzt zu sein; denn zum Erreichen einer Genauigkeit unter 1% sind selbst mit einer hochempfindlichen Apparatur langdauernde Messungen infolge der „statistischen Schwan-

kungen“ des Ionisationsstromes nötig. Eine Angabe der wiedergefundenen Substanzmenge bis auf 0,005% der Gesamtmenge erscheint daher unmöglich, wenn man sie nicht mit „völlig unphysikalisch“ bezeichnen will. Die Versuchsdauer darf auch nicht auf 80 h ausgedehnt werden, weil dann nur noch etwa 2% der Anfangsaktivität vorhanden sind. [A. 33.]

<sup>3)</sup> B. Behrens, Arch. exp. Pathol. u. Pharmakol. 109, 332 [1925].

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### 47. Kongreß der deutschen Gesellschaft für innere Medizin,

Wiesbaden, 25.—28. März 1935.

### Tagung der deutschen Gesellschaft für Kreislaufforschung,

Wiesbaden, 24.—25. März 1935.

### Tagung der Deutschen Gesellschaft für Bäder- und Klimakunde und der deutschen Gesellschaft für Rheumabekämpfung,

Wiesbaden, 28.—29. März 1935.

Der alljährlichen Frühjahrstagung der deutschen Gesellschaft für innere Medizin hatten sich in diesem Jahre mehrere andere medizinische Gesellschaften angeschlossen, und man hatte sich an einigen Tagen auf gemeinsame Verhandlungsgegenstände geeinigt. So wurde der Gedanke der Zusammenarbeit in glücklicher Weise verwirklicht und zugleich einer einseitigen Spezialisierung der Aussprachen entgegengewirkt. — Am Sonntag, dem 24. März, eröffnete der Vorsitzende der Tagung der Gesellschaft für Kreislaufforschung, E. Koch, Bad Nauheim, die Sitzung und verkündete die Verleihung der *Karl-Ludwig-Ehrenmünze* an K. F. Wenckebach, Wien. Zu dem Verhandlungsthema dieses Tages „*Kreislauf und Atmung*“ referierten Heß, Zürich (Physiologie), K. F. Wenckebach, Wien (Klinik), und Hochrein, Leipzig (Kleiner Kreislauf). In der Aussprache wurde die Frage, ob die Lunge zugleich als Blutreservoir funktioniert, eingehend erörtert, jedoch vorwiegend verneint. Für den Chemiker besonders interessant im Hinblick auf die Methodik waren die Ausführungen von Rein, Göttingen. Er zeigte Kurven über die Änderungen

des Kohlensäure- und Sauerstoffgehaltes der Atmungsluft bei leichter Arbeit, aus denen hervorging, daß die Atmung nicht erst durch den Reiz der im Blute sich anhäufenden Stoffwechselprodukte gesteigert wird, sondern sich fast momentan beim Auftreten einer Muskelanstrengung vergrößert und das Blut so vorsorglich stärker arterialisiert als im Ruhezustand.

Am 25. März eröffnete Schottmüller, Hamburg, als Vorsitzender die Tagung der deutschen Gesellschaft für innere Medizin. Die Verhandlungen dieses Tages fanden gemeinsam mit der Gesellschaft für Kreislaufforschung statt und waren aeronautisch-medizinischen Fragen und dem Problem des *Sportherzens* gewidmet. Stärkeres Interesse seitens des Chemikers beanspruchten die Vorträge des 26. März. Das Verhandlungsthema lautete „*Akute Bluterkrankungen des myeloischen Systems*“, die Referenten waren Hellman, Lund (Pathologie), und Werner Schultz, Charlottenburg (Klinik). Man weiß, daß durch bestimmte Stoffe eigentümliche und oft sehr gefährliche Veränderungen des Blutbildes, d. h. Veränderungen der absoluten und relativen Anzahl der verschiedenartigen Blutzellen, hervorgerufen werden, so z. B. durch langdauernde Aufnahme kleiner Benzolmengen die Leukämie. In den letzten Jahren sind besonders in der ausländischen Literatur mehrfach Fälle von Agranulocytose (Verschwinden der Granulocyten im Blute) beschrieben worden, die durch den Gebrauch gewisser Heilmittel hervorgerufen wurden. Die Agranulocytose ist hier nur das häufigste Krankheitsbild unter den „formes associées“, die von der Pannmyelophthase (Schwund von weißen und roten Blutkörperchen) in fließendem Übergange zu neutropenischen Formen führen. Von den als Heilmittel verwendeten Stoffen, die nach den bisherigen Erfahrungen in bestimmten Fällen — und nur in vereinzelt Fällen s. u. — derartige Veränderungen des Blutbildes bewirken können,