ist ein für flammenphotometrische Methoden nicht ungewöhnlicher Befund. Voraussetzung ist, daß die untere Konzentration genügend über der Nachweisgrenze liegt (4). Die nach KAISER und SPECKER (7) berechnete Nachweisgrenze ergibt sich zu $0,79 \mu\text{Val/l}$ bzw. $5,4 \mu\text{g/l}$. Damit liegt die untere für diese Methode empfohlene Lithiumkonzentration ($0,3 \text{ mVal/l Serum}$) in den 1:20 verdünnten Serumproben noch um das 19fache über der Nachweisgrenze.

Probeverwahrung

Zur Frage der Probeverwahrung sei noch kurz erwähnt, daß an lithiumhaltigen Patientenserum, die gut verschlossen bei Zimmertemperatur oder im Kühlschrank $+4^\circ$ 5 Tage aufbewahrt wurden, keine Änderung der Lithiumkonzentration festgestellt werden konnte.

Diskussion

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß die Kontrolle des Serumlithiumspiegels während der Be-

handlung mit dem Eppendorf-Flammenphotometer zuverlässig durchgeführt werden kann. Das Verfahren ist nicht schwieriger als die üblichen Elektrolytbestimmungen mit diesem Gerät.

Die Richtigkeit ist durch Zumischversuche und Vergleichsuntersuchungen zwischen wäßrig verdünnten Seren und veraschten Seren geprüft. Die gemessenen Lithiumkonzentrationen der veraschten Seren liegen gegenüber den 1:20 verdünnten Seren um $2,8 \pm 0,5\%$ höher. Es überrascht, daß AMDISEN (8) erst bei einer Serumkonzentration von mehr als 60% im Probeansatz einen Einfluß auf die gemessene Lithiumkonzentration feststellte. Daß HELM (9) bei einer Verdünnung von 1:10 noch merklich erniedrigte Lithiumwerte fand, steht im Einklang mit unseren Ergebnissen.

Die Präzision in der Serie (s) ist der Lithiumkonzentration proportional und liegt, als Variationskoeffizient ausgedrückt, zwischen 1,1 und 1,6%.

Herrn Professor R. HERRMANN danken wir für wertvolle Anregungen und die lebenswürdige Durchsicht des Manuskripts.

Literatur

1. GERSHON, S. und A. YUWILER, J. Neuropsychiatry 1, 229 (1960).
2. SCHOU, M., Acta pharmac. tox. K'hn 15, 70 (1958). — 3. LANG, W. und R. HERRMANN, Zschr. exper. Med. 139, 200 (1965). — 4. HERRMANN, R. und C. TH. J. ALKEMADE, Flammenphotometrie; 2. Aufl. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1960). — 5. WEBER, E., Grundriß der biologischen Statistik; 5. Aufl. S. 264, VEB, G. Fischer Verlag, Jena (1964). — 6. BILLS, CH. E., F. G. McDONALD, W. NIEDERMEIER und M. C. SCHWARTZ, Analytic. Chem. 21, 1076 (1949). — 7. KAISER, H., Z. analyt. Chem. 209, 1 (1965). — 8. AMDISEN, A., Scand. J. Clin. Laborat. Invest. 20, 104 (1967). — 9. VON DER HELM, H. J. und D. ANDRIESE, Clin. chim. Acta (Amsterdam) 6, 747 (1961).

Priv.-Doz. Dr. Dr. D. Stamm
8 München 23
Kraepelinstr. 10

Bestimmung von Blei in biologischem Material durch zweifache direkte extraktive Titration mit Dithizon

Von G. KAMM

Aus dem Institut für gerichtliche Medizin der Universität Marburg (Direktor: Prof. Dr. F. Schleyer)

(Eingegangen am 23. Februar 1968)

Blei in Blut, Urin und Faeces wird durch zweifache direkte extraktive Titration mit Dithizon in Chloroform quantitativ bestimmt. Thallium und Wismut werden vor der zweiten Titration selektiv abgetrennt. Für die Bestimmung von Blei in Knochen wird ein besonderes Verfahren angegeben.

The quantitative estimation of lead in blood, urine and faeces is carried out by double, direct extractive titration with a solution of dithizone (diphenyl thiocarbazon) in chloroform. Thallium and bismuth are selectively eliminated before the final (second) titration. A special procedure for the estimation of lead in bones is also described.

Die häufig herangetragene Bitte um Bestimmung des Bleispiegels in Blut und Urin gab Veranlassung, ein leicht zu handhabendes Verfahren ausreichender Spezifität und hoher Reproduzierbarkeit für das klinisch-chemische Laboratorium auszuarbeiten.

Für die quantitative Bestimmung von Blei in sehr unterschiedlichen Materialien sind zahlreiche Verfahren entwickelt worden. Seit aber 1925 H. FISCHER (1) das Diphenylthiocarbazon (= Dithizon) als äußerst empfindliches photometrisches Reagens für diejenigen Metallionen erkannte, die in wäßriger Lösung schwerlösliche

Sulfide bilden, wurde das Dithizon zum häufigst gebrauchten Reagens in der Metallspurenanalyse. Bis heute sind 18 Metalle bekannt geworden, die in jeweils begrenzten pH-Bereichen zu meist lebhaft gefärbte innere Komplexe bilden, die in Wasser praktisch nicht, in Tetrachlorkohlenstoff oder besser Chloroform mäßig, aber für die Spurenanalyse ausreichend löslich sind. IWANTSCHOFF (2) hat in einer Monografie eingehend die Analysetechnik der Dithizonbestimmungsmethoden mit zahlreichen Einzelvorschriften beschrieben. Ausgezeichnete Analysenverfahren sind auch bei KOCH und KOCH-DEDIC (3) angegeben.

In der vorliegenden Studie wurden viele der bei (2) und (3) und weiteren Autoren (4) angegebenen Verfahren nachgearbeitet und miteinander verglichen. Soll sich ein Verfahren im Routinebetrieb des klinisch-chemischen Laboratoriums bewähren, so muß es folgende Eigenschaften aufweisen: hohe Reproduzierbarkeit und Spezifität, große Genauigkeit, weite Erfassungsgrenzen, möglichst geringer Zeit- und Materialbedarf, möglichst lange Haltbarkeit der verwendeten Chemikalien und der daraus hergestellten Zubereitungen und nicht zuletzt keine unangemessen hohen Analysenkosten. Eine optimale Abstimmung auf diese Forderungen läßt sich nur mit Hilfe einer der Dithizonbestimmungsmethoden erreichen.

Blei bildet mit Dithizon im Bereich von pH 5–12, vollständig aber erst ab pH 7 ein primäres Dithizonat (I) von roter bis blauroter Farbe (Abb. 1), das in Chloroform 17mal besser löslich ist als in Tetrachlorkohlenstoff. Das in Organmaterial oder Körperflüssigkeiten in μg -Mengen enthaltene Blei kann erst nach vollständiger Zerstörung der organischen Substanz durch trockene, besser nasse Veraschung und selektive Abtrennung aus dem mineralischen Rückstand mit Dithizon quantitativ erfaßt werden.

Abb. 1
Spektrale Absorption von Dithizon (-----) und Bleidithizonat (—) in CCl_4 nach IWANTSCHOFF

Die quantitative Bestimmung von Metallspuren im Mikrogrammbereich stellt hohe Anforderungen an die genaue Einhaltung der Arbeitsvorschrift für jeden einzelnen Analysenschritt. Es wurden deshalb in mehreren Versuchsreihen die optimalen Bedingungen für jeden Teilabschnitt der Methode ermittelt:

1. Veraschung

Wie oben schon erwähnt, muß das zu untersuchende organische Material zunächst verascht werden. Zahlreiche Versuche mit unterschiedlichen Veraschungsvorschriften, ausgeführt an jeweils gleichen Mengen organischer Substanzen mit einem definierten Bleigehalt, ergaben, daß bei Verwendung von Schwefelsäure zum Aufschluß bei gleichzeitiger Anwesenheit größerer Mengen Calcium im Untersuchungsgut ein Teil des Bleies sich dem Nachweis entzieht, offensichtlich weil es von dem ausfallenden Calciumsulfat mitgerissen wird.

Auch das zum Aufschluß verwendete Gerätematerial kann zur Verfälschung der Analysenergebnisse führen, indem es entweder selbst bleihaltig ist oder Bleispuren auf seiner Oberfläche adsorptiv bindet. Ideal in mehrfacher Hinsicht haben sich deshalb Quarz-Kjeldahlkolben mit einem Fassungsvermögen von 50–150 ml bewährt. Die Veraschung ohne Schwefelsäure allein mit Salpetersäure und Perchlorsäure ist leider etwas schwieriger und zeitraubender, weil man sehr vorsichtig aufheizen muß, damit der

Kolbeninhalt nicht vorzeitig verkohlt. Gegen Ende der Veraschung kommt es hin und wieder zum Aufglühen der letzten organischen Substanz im Kolben; Quarzgefäße überstehen diese plötzliche Überhitzung ohne Schaden.

2. Abtrennung von Blei aus der Asche

Nach der Zerstörung der organischen Substanz liegt das Blei neben vielen anderen Elementen in ionisierter Form in der Asche vor. Nach vollständigem Lösen der Salze, am besten in verd. Salzsäure, kann das Blei durch Einstellung auf pH 9,0–9,5 und Maskierung einer Reihe von Elementen mit Hilfe der Komplexbildner Citrat und Cyanid gemeinsam mit Thallium, (Indium) und Wismut durch extraktive Titration mit einer eingestellten Dithizonlösung in Chloroform vollständig abgetrennt werden.

Bei Anwesenheit größerer Mengen Calcium, Magnesium und Phosphat in der Asche (Knochen) kann das Blei wegen der Bildung sehr voluminöser Niederschläge nicht in alkalischer Lösung extrahiert werden. In Gegenwart von 1N Salzsäure, Jodid und Bisulfit bildet es aber mit Diäthylammoniumdiäthylthiocarbamat¹⁾ (II) einen sehr stabilen, mit Chloroform vollständig ausschüttelbaren Komplex. Durch Eindampfen des Chloroforms und Aufschließen des Rückstandes mit wenig Perchlorsäure in der Wärme wird das Blei wieder in ionisierte Form überführt und kann nach pH-Einstellung mit Dithizon bestimmt werden. Bei diesem Extraktionsverfahren bleibt das Wismut fast vollständig in der Asche.

3. Quantitative Bestimmung von Blei durch direkte extraktive Titration mit Dithizon

In Gegenwart von Citrat und Cyanid im Überschuß reagieren bei pH 9,0–9,5 nur Blei, Thallium und Wismut mit Dithizon zu chloroformlöslichen Dithizonaten. (Die unvollständige Bildung von Indiumdithizonat kann in diesem Zusammenhang vernachlässigt werden.) Durch Zugabe von kleinen Portionen (0,05–0,1 ml) einer Chloroformlösung mit bekanntem Dithizongehalt zu der Untersuchungslösung im Scheidetrichter und anschließendes kräftiges Schütteln werden die rotgefärbten Dithizonate erhalten. Die Chloroformschicht wird jeweils abgelassen, und diese Operation solange wiederholt, bis das Chloroform rein grün (Dithizon) gefärbt bleibt. Der Verbrauch an Dithizonlösung läßt Rückschlüsse auf den zu erwartenden Bleigehalt zu. Die vereinigten Chloroformfraktionen werden zweimal mit bidest. Wasser oder besser sehr verdünntem Puffer pH 7,0 gewaschen. Da das Thalliumdithizonat bei pH 7,0 nicht beständig ist, wird es ganz in seine Komponenten zerlegt, dabei wird das ionisierte Thallium mit der wäßrigen Phase verworfen.

Die Trennung von Wismut und Blei gelingt durch 2maliges Schütteln mit Phthalatpuffer pH 3,4. Bei diesem pH wird das Bleidithizonat schnell vollständig gespalten, erkennbar am fast unmittelbaren Farbumschlag der Chloroformschicht von Rot nach Grün. Ein mehr oder weniger kräftiger Rotstich der Chloroformphase zeigt die Anwesenheit von Wismut an. Das Blei befindet sich nach dem Ausschütteln vollständig in der wäßrigen Pufferphase,

¹⁾ Abkürzungen: DADDTC = Diäthylammoniumdiäthylthiocarbamat, H_2Dz = Dithizon.

die sorgfältig abgetrennt und durch Zugabe von 5 ml/ Kaliumcyanidlösung auf pH 9,5 gebracht wird. Mit dieser Lösung, die nur noch Blei enthält, wird die zweite extraktive Titration vorgenommen. Unter diesen Bedingungen ist die Farbe des Bleidithizonats erdbeerrot, und das Titrationsende ist am Umschlag nach Blaurot sehr gut zu erkennen.

Material und Methoden

Dithizonlösung

0,1 g Dithizon werden in 30 ml/ Chloroform gelöst, durch ein aschefreies Filter filtriert und mit 900 ml/ 0,5proz. Ammoniaklösung ausgeschüttelt. Die Chloroformschicht wird vollständig abgetrennt (mit wenig reinem Chloroform nachschütteln) und verworfen. Nach Zugabe von 10proz. Salzsäure bis zur neutralen Reaktion der Lösung wird das Dithizon in Chloroform (Qualität für Dithizonbestimmungen) zurückgeschüttelt. Es werden etwa 3 Portionen von je 500 ml/ Chloroform benötigt. Die Chloroformlösung wird so eingestellt, daß 1 ml/ 5–10 µg Blei entsprechen. Die Dithizonlösung wird in eine braune, mit einer Bürette verbundene Flasche gefüllt und im Kühlschrank bei +4° im Dunkeln aufbewahrt. (Wir fanden, daß die Lösung in den ersten Tagen ihren Titer etwas ändert, danach praktisch nicht mehr, wenn dafür gesorgt wird, daß nicht im prallen Sonnenlicht titriert wird, und die Lösung nur für kurze Zeit aus dem Kühlschrank entfernt wird).

Kaliumcyanidlösung 10proz., bleifrei

25 g Kaliumcyanid p. a. werden in 50 ml/ bidest. Wasser gelöst und mit wenig Dithizonlösung solange geschüttelt, bis die Dithizon-schicht grün bleibt. Ein großer Überschuß an Dithizon ist zu vermeiden, da er nur sehr schwer wieder entfernt werden kann. Durch mehrmaliges Ausschütteln mit reinem Chloroform wird alles freie Dithizon extrahiert. Dann wird auf nahezu 250 ml/ aufgefüllt, im Wasserbad erwärmt, bis alles Chloroform abdestilliert ist, und nach dem Abkühlen auf exakt 250 ml/ aufgefüllt. (Die Lösung soll mindestens 2 Tage alt sein, damit vielleicht vorhandenes Sulfid völlig zu Sulfat oxydiert ist.)

Ammoniumcitratlösung 25proz., bleifrei

62,5 g Diammoniumhydrogencitrat werden in etwa 100 ml/ bidest. Wasser gelöst und mit Ammoniak gegen Lackmuspapier schwach alkalisch gemacht (man braucht dazu etwa 75 ml/ 25proz. Ammoniak). Daran anschließend wird, wie oben beschrieben, das vielleicht vorhandene Blei mit Dithizon abgetrennt, und nach Ansäuern mit verd. Salzsäure durch mehrmaliges Ausschütteln mit reinem Chloroform der Dithizonüberschuß entfernt. Wenn der letzte Chloroformanteil farblos bleibt, wird mit bidest. Wasser auf 250 ml/ aufgefüllt.

Hydroxylaminhydrochloridlösung 20proz., metalfrei

20 g Reagenz werden in 65 ml/ bidest. Wasser gelöst, mit Ammoniak bis zum Umschlag von m-Kresolpurpur nach Gelb versetzt, und 2 ml/ 1proz. Na-diäthylthiocarbamatlösung hinzugefügt. Dann werden mit Chloroform sowohl die Metallcarbamate als auch der Überschuß an Carbamat selbst völlig extrahiert (Prüfung des Extrakts mit verd. Kupferlösung; Ausbleiben einer Gelbfärbung zeigt die Entfernung des Carbamats an). Dann wird mit HCl bis zur Rosafärbung versetzt und mit Wasser auf 100 ml/ aufgefüllt.

Pufferlösung, pH 3,4, metalfrei

Lösung A:

4,0844 g Kalium-hydrogenphthalat werden in 50 ml/ Wasser gelöst und zur Entfernung von Metallspuren mit 1 ml/ 1proz. frisch bereiteter DADDTC-Lösung in Chloroform ausgeschüttelt. Färbt sich die organische Phase gelb, so muß die Operation so oft wiederholt werden, bis keine Färbung mehr auftritt. Anschließend wird der Überschuß an Reagenz mit Chloroform wieder entfernt. Die Chloroformauszüge werden, wie oben angegeben, mit verd. Kupfersulfatlösung auf das Vorhandensein von überschüssigem Carbamat geprüft. Im Anschluß daran werden zu der Lösung 9,95 ml/ 0,2N Salzsäure gegeben, und es wird auf 100,0 ml/ aufgefüllt. (Der pH des 0,2M Puffers soll bei 3,4 liegen oder muß entsprechend korrigiert werden.)

Lösung B:

9,1 ml/ konz. Salpetersäure ($d = 1,40$) werden mit bidest. Wasser auf 500 ml/ verdünnt, mit Ammoniak (destilliert) auf exakt pH 3,4 eingestellt, mit 50 ml/ Phthalatpuffer pH 3,4 (Lösung A) versetzt und schließlich auf 1000 ml/ aufgefüllt.

Natriumjodid, 20proz. wäßrige Lösung.

Natriumpyrosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), 1,25proz. wäßrige Lösung; vor Gebrauch frisch ansetzen und filtrieren.

Diäthylammoniumdiäthylthiocarbamat, 1proz. in Chloroform. Dunkel und kühl aufbewahrt, 1 Woche haltbar.

Ammoniak, destilliert und in einem bleifreien Gefäß aufbewahrt.

Arbeitsvorschriften

1. Blut, Urin und Faeces

In den Quarz-Kjeldahlkolben werden 10–15 g Blut oder 50–100 ml/ Urin oder 10–15 g Faeces, verrührt mit einer gleichen Menge Wasser, eingewogen und mit 10 ml/ konz. HNO_3 ($d = 1,40$) und 1 ml/ 70proz. HClO_4 versetzt. Der Kolben wird dann langsam auf Temperaturen bis 150° erwärmt, daß der Inhalt eben zu sieden beginnt (a). Der Urin muß zuerst fast vollständig eingedampft werden. Das Ende der Aufheizzeit wird am Hellerwerden des Veraschungsgutes erkennbar. Jetzt wird die Temperatur auf über 200° gesteigert, bis sich weiße Säurenebel bilden. Man versetzt nochmals mit 1–3 ml/ konz. HNO_3 und notfalls 1 ml/ HClO_4 und raucht die überschüssigen Säuren ab (b). Bilden sich keine braunen Dämpfe mehr, und bleibt der Veraschungsrückstand weiß bis hellgelb gefärbt, so ist der Aufschluß beendet.

Der kristalline Rückstand wird mit 10 ml/ Wasser versetzt und zur Vertreibung nitroser Gase aufgeköcht. Meist löst sich dabei der gesamte Rückstand, und die Lösung wird in einen bleifrei gemachten (c) Scheidetrichter mit einem Fassungsvermögen von 100–150 ml/ überführt. Den Kjeldahlkolben erwärmt man anschließend mit 10 ml/ 5N HCl unter Umschwenken, um alle Bleispuren zu erfassen, und gibt diese Lösung ebenfalls in den Scheidetrichter (d). Darauf werden 15 ml/ Ammoniumcitratlösung zupipettiert, mit 1 ml/ Hydroxylaminlösung alles Fe-[III] zu Fe-[II] reduziert und dann mit Ammoniak gegen Thymolblau neutralisiert. Nach Zugabe von 5 ml/ KCN-Lösung wird auf pH 9,0–9,5 eingestellt.

In diese Lösung läßt man aus der Bürette in Portionen von 0,2–0,5 ml/ die eingestellte Dithizonlösung einfließen, schüttelt 30 Sek. kräftig durch, läßt absitzen und trennt die rot bis blaurot gefärbte Chloroformschicht so oft in ein sauberes Gefäß ab, bis sie grüne färbt erscheint. Der Verbrauch an Dithizon wird vermerkt, und die wäßrige Phase nach Durchschütteln mit reinem Chloroform verworfen.

Der Chloroformextrakt wird zur Abtrennung des Thalliums zweimal mit 15 ml/ bidest. Wasser geschüttelt (e); die wäßrigen Anteile werden verworfen.

Zur Trennung von Blei und Wismut schüttelt man die Lösung der Dithizonate in Chloroform zweimal mit je 15 ml/ der Pufferlösung pH 3,4. Das Blei wandert dabei in die wäßrige Phase, die sorgfältig abgetrennt wird (f). Die Chloroformschicht färbt sich grün; bei

Anwesenheit von Wismut ergibt sich eine Mischfarbe von Grün und Rot.

Nach Zugabe von 5 ml KCN-Lösung zu den vereinigten Pufferphasen stellt sich ein pH von 9,0–9,5 ein und die zweite extraktive Titration kann vorgenommen werden. Der dabei erhaltene Chloroformextrakt, der das gesamte Bleidithizonat neben wenig Dithizon enthält, kann sofort bei 520 nm nach der Mischfarbenmethode photometriert werden (Abb. 2).

Abb. 2
Schematische Darstellung der Analysenmethodik

Bemerkungen zu 1:

a) Gut bewährt haben sich Elektroheizplatten mit mehrstufiger, besser thermostatisch regelbarer Heizung. Die Verwendung passend zum Kolben geformter Siluminschalen verbessert den Wärmeübergang und gewährleistet eine gleichmäßigere Aufheizung des Kolbeninhaltes.

b) Die dazu benötigte Zeit kann durch Absaugen der Säurenebel, am besten mit Hilfe eines winklig gebogenen Glasrohres, das tief

in den Kolbenhals eintaucht, wesentlich verkürzt werden. Unter Umständen muß man nochmals Salpetersäure und etwas Perchlorsäure zusetzen, da sich beim Absaugen der Säurenebel der Bodensatz im Veraschkungskolben wieder dunkel verfärben kann.

c) Dazu werden die Glasgefäße mit warmer verd. Salpetersäure gespült und mit Dithizonlösung auf Bleifreiheit geprüft. Es empfiehlt sich, einen Satz Glasgeräte, entsprechend gekennzeichnet, nur für Bleianalysen zu verwenden.

d) Sollten im Kolben immer noch ungelöste Krusten vorhanden sein, so wird durch erneute Säurezugabe und Erwärmen auch der Rest in Lösung gebracht und mit der Hauptmenge im Scheidetrichter vereinigt. (Vorsichtig vom Ungelösten dekantieren.)

e) Man läßt die Chloroformschicht gut absitzen, entfernt sie durch Öffnen des Hahnes, schüttelt die wäßrige Phase mit reinem Chloroform nach und vereinigt anschließend beide Chloroformextrakte.

f) Die wäßrigen Pufferphasen werden vereinigt und durch Ausschütteln mit Chloroform gereinigt.

2. Knochen

3–5 g Knochensplitter werden abgewogen, mit 10 ml HNO_3 und 1 ml H_2O_2 (30proz.) versetzt und, wie für Blut usw. angegeben, verascht.

Der Rückstand wird in Wasser und Salzsäure möglichst vollständig gelöst (vgl. Bemerkung 1d), filtriert, mit Ammoniak eben alkalisch gemacht und darauf mit 5N HCl so angesäuert, daß ein Überschuß von etwa 10 ml 5N HCl erhalten wird. Diese Lösung wird auf 70° erwärmt, mit 2 ml NaJ-Lösung versetzt und das freiwerdende Jod mit Bisulfitlösung reduziert; dann abkühlen lassen. Anschließend wird das Gemisch vollständig in einen 100–150 ml fassenden Scheidetrichter überführt und mit bidest. Wasser nachgespült, so daß ein Gesamtvolumen von 50–75 ml entsteht. Durch Zugabe von 10 ml der 1proz. DADDTC-Lösung und kräftiges Schütteln wird das vorhandene Blei als Carbamat abgetrennt. Diese Operation wird einmal wiederholt und beide Extrakte vereinigt. Die wäßrige Phase wird verworfen.

Zu dem Chloroformextrakt gibt man 2 ml 50proz. H_2SO_4 und dampft das Lösungsmittel vorsichtig ab. Nach Zugabe von 0,5 ml 70proz. HClO_4 , zum Rückstand wird bei 220° aufgeschlossen, bis eine klare Lösung erhalten wird.

Die weitere Verarbeitung folgt dann nach der für Blut usw. angegebenen Vorschrift.

Literatur

1. FISCHER, H., Die Metallverbindungen des Diphenylthiocarbazon und ihre Verwendbarkeit für die chemische Analyse. Wiss. Veröff. Siemens-Werken 4, 158 (1925). — 2. IWANTSCHOFF, G., Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße (1958). — 3. KOCH, O. G. und G. A. KOCH-DEDIC, Handbuch der Spurenanalyse, Springer Berlin (1964). — 4. WILKINS jr., E. S., C. E.

WILLOUGHBY, E. O. KRAEMER und F. L. SMITH, Ind. Engng. Chem. analyt. Edit. 7, 33 (1935). — TAEGER, H., und F. SCHMITT, Zschr. exper. Med. 100, 717 (1937). — TOMPSETT, S. L. und A. B. ANDERSON, Biochem. J. 29, 1851 (1935); 35, 48 (1941). — Analytical methods committee. Metallic impurities in organic matter sub-committee. Analyst 84, 127 (1959).

Dipl.-Chem. G. Kamm
355 Marburg
Mannkopf-Str. 2