

Dieser so leicht zu erzielende Farbenwechsel ist so charakteristisch, dass man daraus, selbst ohne Spektroskop, auf die Anwesenheit von Blutfarbstoff mit Sicherheit schliessen kann.

---

## Zum Nachweis und zur Bestimmung des Quecksilbers in ganz geringen Mengen.

Von

C. Zenghelis.

Die empfindlichsten Methoden zum Nachweis von Spuren Quecksilber sind diejenigen, welche man bei dem Nachweis desselben im Harn sowie im Blut anwendet und welche hauptsächlich darauf beruhen, dass man das Quecksilber aus seiner angesäuerten Lösung durch Zink, Kupfer, Messing oder Gold abscheidet und in Jodid überführt.<sup>1)</sup> Die Überführung in Jodid geschieht gewöhnlich durch Erhitzen und Austreiben des Quecksilbers in eine Kapillare, in welche man Joddampf hineinbläst; das gebildete Jodid lässt sich leicht mit blossem Auge oder nötigenfalls mittels einer Lupe erkennen. Nach dieser Methode kann man in 200—300 cc Harn 0,2 mg Quecksilber sicher nachweisen.

Wir haben nach demselben Verfahren gearbeitet und uns bemüht, den Nachweis so viel wie möglich zu vereinfachen und zugleich möglichst empfindlich zu machen, was uns nach wiederholten Versuchen in befriedigender Weise gelungen ist.

Was manche andere Methoden anbelangt (Mergel, Brugnatelli<sup>2)</sup>), so sind dieselben, ohne empfindlicher zu sein, wesentlich komplizierter.

Indem wir davon absehen die verschiedenen Zahlen, welche wir bei wiederholten und nach verschiedenen Richtungen abgeänderten Versuchen erhielten, anzuführen, kommen wir sofort zur Beschreibung der Einzelheiten der Methode, bei der wir die besten Resultate erzielten.

Man tut in eine durch wenige Tropfen Chlorwasserstoff angesäuerte Flüssigkeit, zum Beispiel den zu untersuchenden Harn, das zu amalgamierende Metall. Von allen untersuchten Metallen (Zink, Kupferblech,

---

<sup>1)</sup> Siehe Neubauer und Vogel, Anleitung zur Analyse des Harns (1898), S. 601.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst S. 603.

Kupferdraht und Kupferfolien, Messingdraht, Gold, vergoldetes Kupfer, Kupfer-Gold, Kupfer-Platinspiralen), bekommen wir die besten Resultate, nämlich in derselben Zeit die möglichst vollständige Abscheidung des Quecksilbers, durch eine aus Kupfer- und Platindraht hergestellte Spirale; eine solche aus mitteldünnem Draht, 20 *cm* lang, genügte vollständig.

Man lässt die Flüssigkeit etwa zwölf Stunden stehen, nimmt die Spirale heraus, wäscht mit sehr verdünnter Natronlauge, Wasser, Alkohol und Äther gut ab, wischt sie mit Filtrierpapier vorsichtig ab, lässt sie, etwa eine Stunde lang, über Schwefelsäure vollständig trocknen, bringt sie in eine Probierröhre von etwa 10 *mm* lichter Weite, 7—10 *cm* Höhe, und drückt die Spirale auf den Boden der Röhre, so dass sie einen möglichst kleinen Raum einnimmt.

Man löst andererseits 1 *g* Jod in 4 *cc* absolut wasserfreien Äthers auf und zeichnet mit einer feinen Gänsefeder durch diese Lösung im Innern der Röhre einen engen Ring  $1\frac{1}{2}$ —2 *cm* oberhalb der Spirale. Gleich über demselben legt man von aussen um die Röhre einen Ring von feuchtem Filtrierpapier und verschliesst die Röhre oben leicht durch Watte.

Die Röhre wird dann in fast horizontaler Lage vorsichtig da, wo die Spirale sich befindet, erwärmt, wobei die entweichenden Quecksilberdämpfe mit dem Jod ringsum rotes und gelbes Jodid bilden, welches man, besonders bei guter Beleuchtung und auf schwarzem Grund, sehr leicht erkennen kann, selbst bei geringen Spuren von Quecksilber. Auf diese Weise kann man also ganz sicher eine Quantität von 0,02 *mg* in 200—300 *cc* Harn nachweisen. Hauptbedingung zum Gelingen der Reaktion ist die vollständige Trockenheit des Rohres und der Spirale, sowie dass der Äther absolut wasserfrei ist. Im anderen Falle wird die Jodidbildung durch die Wassertropfen, welche sich mit dem Jod zu einer dunkelroten Flüssigkeit vereinen, verdeckt und kommt nicht klar zur Wahrnehmung. Wenn man etwas mehr Jod als nötig hinzutut, kann es geschehen, dass sich auf der Spirale Kupferjodid bildet und dieses an dem Innern der Röhre haftet. Es ist schwer dies mit dem Quecksilberjodid zu verwechseln, erstens, weil es sich nur um das Kupfer herum bildet und eine gelblichgrüne Farbe besitzt, während das Quecksilberjodid teils die rote und teils die gelbe Form annimmt, und zweitens, weil es nicht flüchtig ist und bei mälsigem Erhitzen nicht weiter sublimiert.

Schneller kann man arbeiten, wenn man in der Flüssigkeit eine Goldspirale als Kathode benutzt und während dreissig Minuten einen Strom von 3—4 trockenen oder Meidinger-Elementen bei 40—50° hindurchleitet.

Ist die Menge des Harnes zu gross, so erwärmt man ihn nach Almén während einer Viertelstunde mit überschüssiger Natronlauge und einem kleinen Zusatz von reduzierendem Zucker bis zum Sieden, dann löst man den Phosphatniederschlag in verdünnter Salzsäure auf und verfährt wie oben.

Dasselbe Verfahren, mit durchaus befriedigendem Resultat, haben wir auch zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Harn benutzt.

Zu diesem Zweck lösen wir den Phosphatniederschlag in einer geringen Menge verdünnter Salpetersäure, verdünnen die Lösung bis auf etwa 25 cc mit Wasser und elektrolysieren die Flüssigkeit bei 40—50° während 45—60 Minuten bei einem Strom von 4 trockenen oder Meidinger-Elementen, indem wir als Kathode ein abgewogenes Platinblech benutzen. Das letztere wird nachher mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, während 2—3 Stunden über Schwefelsäure getrocknet und gewogen.

Wir führen einige in dieser Art unternommene Versuche an. Die Temperatur wurde immer auf 45—50° gehalten.

Menge der Lösung in cc	Zahl der angewandten Elemente	Zeit der Wirkung des Stromes	Dem Harn zugefügte Menge von Hg als HgCl <sub>2</sub> in g	Gefundene Menge Quecksilber in g
25	2 Meidinger	4 Stunden	0,02	0,0192
25	3 "	1 "	0,01	0,01
50	4 "	40 Minuten	0,02	0,0196
50	4 "	40 "	0,04	0,0401
25	3 trockene von Gassner	30 "	0,02	0,0197
50	3 "	40 "	0,04	0,0401
50	4 "	60 "	0,10	0,101
50	4 "	40 "	0,05	0,0497
50	4 "	40 "	0,10	0,0979

Die Einfachheit der Reaktion ermöglicht uns auch dieselbe zum Nachweis von Quecksilberspuren in Mineralien und bei sonstigen Analysen bestens zu benutzen. Dazu wird die zu untersuchende Substanz

mit ein wenig Cyankalium in einer ähnlichen kleinen Röhre gemischt,  $1\frac{1}{2}$ —2 cm oberhalb der Mischung die Röhre mit der ätherischen Jodlösung bestrichen und dann in derselben Weise wie oben weiter verfahren.

Athen, Chem. Laboratorium der technischen Hochschule,  
Juni 1904.

---

## Über eine Methode zur quantitativen Bestimmung und zum Nachweis sehr geringer Quecksilbermengen im Harn unter Zuhilfenahme der Nernst'wage.

Von

**Dr. Ernst Jänecke.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Hannover.)

Bei den nachstehenden Untersuchungen über die quantitative Bestimmung von Quecksilber im pathologischen Harn wurde von folgender Überlegung ausgegangen:<sup>1)</sup>

Von den beiden Kuren, die man zur Bekämpfung von Lues anwendet, der sogenannten Spritz- und der Schmierkur, weiss man nur bei der ersteren genau, wieviel Quecksilber dem Körper wirklich zugeführt wird; er bekommt innerhalb 50 Tagen im ganzen 10 cc einer 10-prozentigen Lösung von salizylsaurem Quecksilber zur Verarbeitung. Da diese Verbindung 59,50 % Quecksilber enthält, so entsprechen 10 cc insgesamt nur 595 mg metallischem Quecksilber. (Beiläufig würde dies einem Quecksilberkügelchen von noch nicht 4,4 mm Durchmesser entsprechen.) Nimmt man nun an, dieses Quecksilber würde alles wieder durch den Harn, und zwar in den 50 Tagen, ausgeschieden, so enthält, falls man die gesamte Harnausscheidung in dieser Zeit zu 75 Liter (täglich  $1\frac{1}{2}$  Liter) annimmt, jedes Liter durchschnittlich 7—8 mg. Dieses stellt also die maximale Durchschnittsmenge dar; denn einmal braucht die Ausscheidung des Quecksilbers nicht nur durch den Harn zu geschehen, und andererseits beträgt die Zeit, während welcher die Ausscheidung erfolgt, jedenfalls mehr als 50 Tage. Die obige Zahl von 7—8 mg Hg im Liter ist also jedenfalls erheblich zu hoch gegriffen. Man kann

---

<sup>1)</sup> Die medizinischen Daten verdankt der Verfasser Herrn Dr. med. Billeb, ebenso den zur Untersuchung nötigen pathologischen Harn, wofür er ihm auch an dieser Stelle seinen Dank ausspricht.