Zum Nachweis von Quecksilber im Harn.

(Aus dem chem.-bakteriol. Laboratorium Dr. M. T. Schnirer und Dr. B. Bardach.)

Von

Dr. Bruno Bardach.

Da die zum Nachweis eines Metalles in physiologischen und pathologischen Flüssigkeiten oft angewendete Oxydation mit Salzsäure und Kaliumchlorat ziemlich langwierig und der Chlorentwicklung wegen auch sehr unangenehm ist, werden derartige Oxydationen, wo eben möglich, umgangen. Dementsprechend basiren auch die am meisten angewandten Methoden zum Nachweis des Quecksilbers von Ludwig¹⁾, Fürbringer²⁾ und Modificationen dieser Methoden auf einer directen Abscheidung.

Um jedoch der Schwierigkeit zu begegnen, welche der Nachweis des Metalles in äusserst verdünnten Quecksilberlösungen bietet, wie es eben Harne, die nur minimale Quecksilberspuren enthalten, sind, habe ich versucht, der directen Abscheidung zunächst eine Anreicherung des Metalles voranzuschicken.

Unter Benutzung der ausserordentlichen Empfindlichkeit der Eiweisskörper gegen Verbindungen des Quecksilbers, fällte ich letzteres aus einer grösseren Harnquantität durch Eiweisskörper. (Ein auf gleicher Fällung beruhendes quantitatives Verfahren Stukowenkows war unterdessen vor Kurzem auch von Malkes³⁾ angegeben worden, jedoch hat mich die Verwendbarkeit zum qualitativen Nachweis sowie die raschere und einfachere Durchführbarkeit meines Verfahrens zur Beschreibung des Nachstehenden veranlasst.) Die also aus dem mit Eiweiss versetzten Harne erhaltene Fällung die nun das Quecksilber enthielt, wurde in wenig Salzsäure gelöst und so aus einem kleinen, relativ quecksilberreichen Flüssigkeitsquantum das Metall durch Kupfer abgeschieden. Zu diesen schon vor längerer Zeit angestellten Versuchen hatte ich zunächst nach meinen diesbezüglichen Angaben⁴⁾ bereitete

1) Wiener medic. Jahrbücher 1877, 1880; diese Zeitschrift **17**, 20.

2) Berliner klin. Wochenschrift 1878; diese Zeitschrift **17**, 526.

3) Chemiker-Zeitung **24**, 816.

4) Kais. Akademie d. Wissensch. Wien, Bd. CVI, 12.

alkalische Caseinlösungen angewendet, hatte dann Versuche mit Eieralbumin angestellt und war späterhin, da bei sonst gleicher Verwendbarkeit beider Eiweisskörper das Albumin leichter coagulirt werden kann, bei letzterem geblieben. Nachdem ich mich von der quantitativen Ausfällbarkeit des Quecksilbers durch Eiweisskörper überzeugt hatte, und durch Verarbeitung der verschiedenartigsten Quecksilberharnen sich die Brauchbarkeit dieses Verfahrens erwiesen hatte, gestaltete sich dasselbe schliesslich wie folgt:

250—1000 cc des zu untersuchenden Harns (am besten verwendet man 500 cc) werden in einen nicht zu enghalsigen Kolben gebracht, 1 g sehr fein (staubfein) pulverisirtes, käufliches, reines Eieralbumin, in kleinen Portionen unter Aufschütteln eingetragen und behufs vollständiger Auflösung noch einige Minuten stehen gelassen. Hierauf wird der Harn entsprechend angesäuert, wozu für je 500 cc normal saueren Harnes, je nach Acidität ¹⁾ meist 5—7 cc verdünnter (30 procentiger) Essigsäure genügen, der Kolben in ein heisses Wasserbad gehängt, welches circa 15 Minuten im flotten Sieden erhalten wird, und heiss filtrirt (Filterdurchmesser 14—15 cm). Das filtrirte Coagulum lässt man, um möglichst vollständiges Ablaufen des Harnes zu bewirken, noch kurze Zeit im Trichter, bringt die das Coagulum enthaltende Filterhälfte auf eine Glasplatte, auf der sich 2 Lagen Filtrirpapier befinden, und gibt den Niederschlag in einen kleinen weithalsigen Erlenmeyerkolben. In diesen Kolben giesst man 10 cc concentrirte Salzsäure (1,19 specifisches Gewicht), schüttelt durch, fügt eine blanke circa 2 cm lange Kupferspirale, aus 40 cm langem, dünnem Draht oder Drahtnetz hinzu und lässt den mit Trichter und Uhrglas bedeckten Kolben drei Viertelstunden im kochenden Wasserbad hängen. Nach dem Abkühlen (durch $\frac{1}{2}$ stündiges Stehen) wird die Säure abgegossen, die Spirale mit destillirtem Wasser dreimal gewaschen und durch Filtrirpapier, absoluten Alkohol und Aether vollständig getrocknet. Die trockene Spirale wird nun in ein etwa 14 cm langes, an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr (von der Weite der gewöhnlichen Verbindungsglasröhren, so dass die Spirale leicht ohne jede Reibung in das Glasrohr passt, wovon man sich zweckmässig vor jeder Amalgamirung überzeugt) gebracht, einige sehr kleine Stückchen Jod

¹⁾ Für alkalische oder neutrale Harnen verwendet man naturgemäss entsprechend mehr Essigsäure.

zugefügt und unter Drehen bei kleiner Flamme allmählich zur schwachen Rothgluth erhitzt. Als bald bildet sich an der kalten Stelle, unmittelbar neben der erhitzten, ein gelber bis röthlicher Ring, der sich durch Erhitzen leicht höher treiben lässt und namentlich, wenn man das Glasröhrchen gegen eine schwarze Platte hält, sehr deutlich sichtbar wird, so dass es mit Hülfe einer solchen Platte gelingt, noch minimale Jodquecksilberspuren zu erkennen.

Unter genauer Einhaltung der genannten Bedingungen ist die Methode unbedingt verlässlich, ausserordentlich empfindlich und rasch (bei Verwendung von 500 cc Harn meist in etwa 3 Stunden) durchführbar. Allerdings ist dies nur bei richtig geleiteter Coagulation der Fall, weshalb auf den richtigen Säuregrad besonderer Werth zu legen ist, denn nur dann filtrirt der manchmal anfangs etwas trübe Harn bald ganz klar und rasch. Filtrirt hingegen der Harn langsam und sind nicht nur die ersten, sondern auch die späteren Filtratentheile trübe, so war der Essigsäurezusatz zu gering, in welchem Falle ein nachträglicher Säurezusatz zum Harn sammt den damit vereinigten Filtraten und ein abermaliges kurzes Erhitzen genügt, um die Abscheidung des Albumins unter Anwendung eines neuen Filters zu vervollständigen. Um diese Complicationen zu verhindern, empfiehlt es sich also im Allgemeinen, lieber etwas zu viel Säure zuzusetzen, umsomehr als ein mässiger Säureüberschuss ohne Schaden für den Vorgang ist. Jedenfalls aber bringt man das Coagulum behufs rascherer Filtration erst gegen Schluss auf das Filter.

Auch quantitativ soll sich durch Vergleich der entstehenden Jodquecksilberringe mit einer auf analoge Weise selbstangelegten Scala das Quecksilber bestimmen lassen, worüber nach Abschluss meiner diesbezüglichen im Gang befindlichen Untersuchungen demnächst berichtet werden soll.

Die Empfindlichkeitsgrenze des qualitativen Nachweises liegt, wie sich aus den zahlreichen Untersuchungen ergibt, zwischen 0,025—0,05 mg und wird nur wenig von der verarbeiteten Harnquantität beeinflusst, so dass man im Nothfalle auch nur 100 cc, andererseits auch weit grössere Mengen (bis zu 2 Litern), verarbeiten kann. Die Verwendung solcher grösseren Quantitäten ermöglicht es, nach anderen Methoden kaum mehr

abscheidbare Mengen ¹⁾ mittelst dieses Verfahrens noch deutlich nachzuweisen ²⁾).

Schliesslich sei noch bemerkt, dass mässige Mengen Zucker, pathologisches Eiweiss, ausgeschiedene Harnsäure, Urate, Oxalate, Phosphate und Formelelemente den Quecksilbernachweis nach dieser Methode nicht beeinflussen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Schranz.

Ueber das elektrochemische Aequivalent des Kupfers und des Silbers haben Th. W. Richards, Edw. Collins und G. W. Heimrod ³⁾ neuere Untersuchungen angestellt und gefunden, dass das elektrochemische Aequivalent des Kupfers zwischen 0,00032915 und 0,00032925 *g* pro Ampèresekunde liegt, während das des Silbers ungefähr 0,0011172 *g* beträgt.

Als Ursache der Unregelmässigkeiten des Kupfervoltameters erkannten die Verfasser Störungen an der Berührungsstelle der Kathode mit der Lösung. Im Allgemeinen konnten die Angaben von Förster und

¹⁾ So gab zum Beispiel die Untersuchung eines Harnes mit einem Quecksilbergehalt von 0,035 *mg* per Liter bei Verwendung von 500 *cc* (entsprechend 0,017 *mg*) ein negatives Ergebniss, während bei Verarbeitung von 1500 *cc* des gleichen Harnes (entsprechend 0,05 *mg*) ein sehr deutlicher Jodquecksilberring entstand.

²⁾ Allerdings dauert der Nachweis dann in Folge der wesentlich grösseren Flüssigkeitsmengen, trotz grösseren Filters, länger und erfordert, dass zur Vermeidung der Ansammlung theerliefernder Producte, namentlich bei sehr hochgestellten Harnen, für besonders gute Entfernung des Harnes aus dem Coagulum (durch vollständiges Abtropfenlassen, Absaugen oder Behandlung mit Thonplatten) Sorge getragen wird. Auch ist dann der verwendeten Harnmenge entsprechend der Essigsäurezusatz und die Albuminmenge (1—2,5 *g*) zu regeln, und erhöht man behufs besserer Amalgamirung auch die Salzsäuremenge, für je 1 *g* Albumin um 10 *cc* Säure.

³⁾ Proceedings of the Amer. Acad. of Arts and Sciences 35, 123; von den Verfassern eingesandt.