

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's 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:¹⁾

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

¹⁾ 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.

vielleicht annehmen, dass im Liter pathologischen Harns im Durchschnitt nur 1 bis 2 *mg* Quecksilber enthalten sind. Betrachtet man nun die verschiedenen Methoden, welche ausgearbeitet sind, um Quecksilber quantitativ im Harn zu bestimmen, so ergibt sich, dass im allgemeinen der genaue Nachweis von $\frac{1}{2}$ —1 *mg* im Liter die Grenze der Nachweisbarkeit darstellt.¹⁾ Aus dem Wunsche also, noch geringere Mengen Quecksilber genau bestimmen zu können, ist nach vielen fehlgeschlagenen Versuchen die folgende Methode hervorgegangen, die sich in einigen Punkten an frühere Methoden anschliesst.

Zur Untersuchung benutzte ich in jedem Fall $\frac{1}{4}$ Liter normalen Harn, welchem 0,01—1 *mg* Quecksilber in Form von Quecksilberchlorid zugesetzt wurde. Dieser Harn wurde in einem Kolben mit 2 *g* chlor-saurem Kali und 10 *cc* konzentrierter Salzsäure versetzt und einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt war.

Die Lösung wurde alsdann, um die Oxydation der organischen Substanz zu einer möglichst vollständigen zu machen, bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Auch für pathologischen Harn kann wohl bestimmt angenommen werden, dass sich das Quecksilber nun als Chlorid in der Lösung befindet, also in der gleichen Form, in welcher es bei Ausarbeitung der Methode dem gesunden Harn zugefügt wurde. In diese Lösung bringt man nun einen dicken, etwa 50 *cm* langen, zu einer sehr steilen Spirale aufgewundenen Kupferdraht, so dass derselbe vollständig von der Lösung bedeckt ist. Der Draht ist vorher ausgeglüht und durch Eintauchen in Salpetersäure von Oxyd befreit. Mit demselben wird alsdann die Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade, und zwar so lange erwärmt, bis dieselbe eine schwach grünliche Farbe von teilweise gelöstem Kupfer angenommen hat. (Bei zu lang fortgesetztem Erwärmen fällt aus der Lösung ein schmutziger Niederschlag, welcher sich an das Kupfer ansetzt, was zweckmäßsig vermieden wird). Das Quecksilber sitzt jetzt auf der Kupferspirale, von welcher sich ungefähr 3 *g* aufgelöst haben. Die Spirale wird nach Abspülen mit heissem Wasser an der Luft getrocknet, alsdann auf einen möglichst geringen Raum zusammengeschoben und in ein trockenes Reagensrohr gebracht, welches man an dem offenen Ende nahe oberhalb der Spirale, jedoch

¹⁾ Schumacher und Jung, diese Zeitschrift **39**, 12; Jolles, ebenda **39**, 230; Jolles, Monatshefte f. Chemie **16**, 685.

unter Vermeidung stärkerer Erwärmung derselben, zu einer 1—2 mm starken Kapillare auszieht. Man schmilzt jetzt unten an das Reagensrohr, der bequemerer Handhabung wegen, einen kleinen Glasstab an und erhitzt die Spirale stark vor dem Gebläse, so dass sie schliesslich in das Reagensrohr einschmilzt, und das an dem Kupfer befindliche Quecksilber in die Kapillare überdestilliert. Die Menge des niedergeschlagenen Quecksilbers ist oft so gering, dass dieselbe mit dem blossen Auge kaum wahrzunehmen ist. Andererseits schlägt sich manchmal, wenn die Spirale nicht vollständig trocken war, etwas Wasserdampf in der Kapillare nieder. Hat man die Kupferspirale einige Zeit heftig geglüht, so wird dieselbe von der Kapillare abgezogen und die letztere noch heiss in ein Reagensrohr eingetaucht, in welchem sich etwa 5 cc eines Gemisches von 25 cc verdünnter Salpetersäure (etwa 1,32 spezifischen Gewichts) und 25 cc verdünnte Schwefelsäure (etwa 1,1 spezifischen Gewichts) auf ein Liter Wasser befinden. Die Kapillare zerspringt hierbei und wird durch einen Glasstab noch weiter zerkleinert.

Das Reagensrohr wird nun samt den Glassplittern etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich alles Quecksilber löst. Nachher wird die Flüssigkeit durch Zerstossen des Bodens des Reagensglases mit Hilfe eines starken, unten zu einer Spitze ausgezogenen Glasstabes in ein kleines, 10—15 cc fassendes Wägegläschen übergeführt und durch Nachspülen mit fünfprozentiger Kaliumsulfat-Lösung die Flüssigkeitsmenge auf etwa 10 cc gebracht. Dieses kleine Wägegläschen wird nun als elektrolytischer Trog benutzt. Die Kathode bildet ein Golddraht. Derselbe wiegt etwa 25 mg und hat eine Länge von 18—20 cm bei einer Dicke von 0,1 mm. Er wird vierfach zusammengelegt und eine kleine Öse gebildet, mittels welcher er an einen Platindraht angehängt wird. Dieser ist mit dem negativen Pole einer Batterie von 2 Akkumulatoren verbunden. Die Anode bildet ein anderer Platindraht; um die Berührung der Elektroden während der Elektrolyse unmöglich zu machen, hat man den Anodendraht um ein kleines, an beiden Seiten offenes Glasröhrchen gewickelt, die Kathode befindet sich während der Elektrolyse innerhalb des Röhrchens. Nach Schliessung des Stromkreises muss sich eine lebhafte Gasentwicklung an den Elektroden zeigen. Die Elektrolyse wird alsdann 24 Stunden im Gange gelassen, wobei die Stromstärke und der Energieverbrauch nur sehr gering ist. Die zu benutzenden Golddrähte sind vorher in einem kleinen Porzellantiegel ausgeglüht und auf der Nernst'wage gewogen worden

indem man den Draht an Stelle des kleinen Schälchens an den Wagebalken anhängt. Man benutzt hierzu am besten eine in einem Halter befestigte, vorne umgebogene Nadel.

Nach der Elektrolyse wird der Golddraht mit Wasser abgespült, auf Filtrierpapier im Exsikkator getrocknet und wieder auf der Nernst'wage gewogen. Bei 0,01 *mg* Quecksilber ist die Verquickung des Drahtes kaum zu bemerken.

Bei der Elektrolyse färbt sich der Golddraht meistens braun, welche Färbung auch bei nachherigem Ausglühen nicht vollständig verschwindet. Es konnte durch Elektrolyse (24 Stunden) einer verdünnten Schwefelsäure (1:200) mit einem Goldblech von etwa 2 *qcm* Oberfläche als Kathode und nachheriges Ausglühen dieses Bleches in vollständig (mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd) getrockneter Luft durch das Auftreten eines geringen, aber deutlichen Nebels wahrscheinlich gemacht werden, dass diese braune Färbung von der Anwesenheit von absorbiertem Wasserstoff herrührt.¹⁾ Zur Vermeidung dieses immerhin möglichen Fehlers wurde ein zweiter Golddraht während der ganzen Dauer der Elektrolyse in ein von Quecksilber freies Bad gebracht und die Gewichtszunahme dieses Kontrolldrahtes an der Quecksilberwägung in Abzug gebracht.

Wenn man den Golddraht zur Not auch auf einer genauen, analytischen Wage wägen könnte, so ist doch die Benutzung der Nernst'wage weit vorzuziehen. Bei der mir zur Verfügung stehenden Nernst'wage²⁾ wog das kleine Wägeschälchen 21—22 *mg*. Dasselbe wurde während der Wägung abgehängt, der Draht an seine Stelle gebracht und der Ausschlag vor und nach der Elektrolyse gemessen. Bei einiger Übung kann man in einer Minute mehrere Wägungen machen. Die Wage hat 10 Skalenteile, über welchen der Zeiger spielt. Um den Wert eines Skalenteilchens zu messen, hatte ich mir zwei kleine Platindrähte zurechtgeschnitten, dieselben wogen 20,85 und 26,55 *mg*, und die Differenz der Ausschläge auf der Nernst'wage betrug 6 Skalenteile. Jeder Skalenteil entspricht demnach $5,7:6 = 0,95$ *mg*. Jeder solcher, mit einer Zahl versehenen Skalenteil ist noch in 10 kleinere geteilt, deren Abstand je 0,5 *mm* ist. Mit einer einfachen Lupe kann man den 10. Teil hiervon noch schätzen. Die Genauigkeit ist also etwa

¹⁾ Vergl. Neumann und Streintz, Poggendorff's Annalen [2] 46, 443.

²⁾ Dieselbe kann von der Firma Spindler und Hoyer zu Göttingen zum Preise von 70—80 Mark bezogen werden.

0,01 mg (nach der Rechnung 0,0095 mg)¹⁾, eine Genauigkeit, die mit einer anderen Wage wohl nur sehr schwer, jedenfalls sehr viel weniger bequem zu erreichen ist.

War nun nach der vorher angegebenen Methode die Gewichtszunahme des Golddrahtes bei der Elektrolyse bestimmt, so wurde derselbe in ein kleines Glasröhrchen von etwa 1 mm lichter Weite gebracht. Dasselbe wurde kurz über dem Golddraht zu einer dünnen Kapillare ausgezogen und dann an dem anderen Ende zugeschmolzen. Nun wurde das Röhrchen in der Bunsenflamme unter fortwährendem Bewegen (damit der Golddraht nicht an die Wandung des Röhrchens anschmilzt) erhitzt und das auf dem Golddraht haftende Quecksilber in die kleine Kapillare übergetrieben.

Das Röhrchen wurde sodann an dem anderen Ende abgeschnitten, der Golddraht herausgezogen und wieder gewogen. In den unteren, offenen Teil des Röhrchens wird nun ein sehr kleines Stück Jod gebracht, das Röhrchen wieder zugeschmolzen und durch Erhitzen über einer ganz kleinen Flamme das Jod verdampft, jedoch nicht so stark, dass es sich in der Kapillare festsetzt. In vielen Fällen zeigt sich jetzt schon die rote Farbe des Jodquecksilbers, manchmal jedoch erst, wenn man das Röhrchen einen Tag lang liegen lässt, den unteren Teil wieder abschneidet und dann ohne Anwendung von Wärme durch einfaches Liegenlassen an der Luft das überschüssige Jod sich verflüchtigen lässt. Man schmilzt jetzt das Röhrchen an beiden Enden zu und hat nun ein Beweisstück für das aufgefundene Quecksilber.

Die Methode wurde in vielen Versuchen erprobt, und die gefundenen Quecksilbermengen waren im ganzen in guter Übereinstimmung mit den angewandten. Insbesondere gelang es mir, noch 0,01 mg Quecksilber in 2 Liter Harn nachzuweisen. In einer Probe von pathologischem Harn (260 cc) wurden 0,25 mg Quecksilber gefunden. Gegenüber anderen Methoden ist besonders die Anwendung der Elektrolyse nach Ausscheidung des Quecksilbers und die Benutzung der Nernst'wage neu.

¹⁾ Die Wage, die Nernst (in den Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 36, 2087) erwähnt, ist jedenfalls genauer als die, welche dem Verfasser zur Verfügung stand. Erstere gab bei einem Milligramm Belastung einen Ausschlag von etwa 3 Skalenteilen, war also etwa 3 mal so genau.

Als Vorteile der Methode sind zu nennen:

1. Die erforderlichen Operationen sind verhältnismässig einfach, insbesondere fällt das lästige Filtrieren von grossen Flüssigkeitsmengen fort, welches bei mehreren der anderen Methoden nötig ist.

2. Die Methode ist prinzipiell von der Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit unabhängig, wie der Nachweis von 0,01 mg in 2 Liter Harn beweist.

3. Die Wägungen mit Hilfe der Nernst's wage sind sehr viel rascher und genauer auszuführen, die Zahl der in einem Tage ausführbaren Analysen ist daher viel grösser als früher¹⁾, da ja mehrere Bestimmungen in den gleichen Stromkreis eingeschaltet und so gleichzeitig durchgeführt werden können.

4. Das Quecksilber kann schliesslich in Form von Jodid als Beweisobjekt vorgezeigt werden.

Der Verfasser beabsichtigt, in Gemeinschaft mit Herrn Dr. med. Billeb seine Methode weiter praktisch zu erproben.

Verbesserung der Drown- und Shimer'schen Methode zur Bestimmung des Siliziums in Eisensorten.

Von

J. Thill.

Obengenannte Methode, welche wohl allgemein in Eisenhüttenlaboratorien in Anwendung sein dürfte, hat den Übelstand, viel Zeit zu beanspruchen, da das langsame Verdampfen der hierbei angewandten Säuren längere Zeit erfordert.

Wollte man jedoch die Abdampfung beschleunigen, indem man anstatt auf dem Wasserbade direkt über der Flamme erhitzte, so wären Verluste zu befürchten, welche durch das heftige Stossen und Spritzen entstehen können. Um dieser Unannehmlichkeit abzuhelpen, füge ich bei Silizium-Bestimmungen nach besagter Methode stets etwas Chlorammonium zu. Durch diesen einfachen Zusatz werden obengenannte Übelstände vermieden, und man kann das Auflösen und Abdampfen in

¹⁾ Schumacher und Jung geben l. c. an, dass man bei Nachweis von 1 mg im Liter drei bis vier zuverlässige Bestimmungen in 24 Stunden machen kann.