

†

# Experimentelle Untersuchungen über die besten Methoden, Blei, Silber und Quecksilber bei Vergiftungen im thierischen Organismus nachzuweisen.

Von **Victor Lehmann**, cand. med.  
Von der med. Facultät in Berlin preisgekrönte Arbeit.

Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Institutes in Berlin.  
(Der Redaction zugegangen am 13. August 1881).

## Nachweis des Bleies.

Das Blei findet sich bei Vergiftungen fast in allen darauf untersuchten Organen und Sekreten.

Im Magen und Darmkanal werden die Bleisalze, auch die schwerlöslichen, wie das Sulfat und Phosphat<sup>1)</sup> zu einem grösseren oder kleineren Theile resorbirt; unlösliche Verbindungen, wie z. B. Bleipflaster werden dagegen nicht aufgenommen.

Ueber das zufällige Vorkommen von Blei in menschlichen und thierischen Organen liegen eine Reihe älterer Angaben von Chevalier<sup>2)</sup>, Millon<sup>3)</sup>, Wackenroder<sup>4)</sup> vor.

Die Aufnahme des Bleis in das Blut ist von Tiedemann und Gmelin, Cozzi<sup>5)</sup>, Devergie, Meurer, Lassaigne, Ausset, Letheby<sup>6)</sup> nachgewiesen. Orfila jun., Fletcher<sup>7)</sup> fanden es im Harn wieder, Melsens<sup>8)</sup>,

<sup>1)</sup> Siehe Gusserow in Virchow's Archiv, Bd. XXI.

<sup>2)</sup> Journal de Chim. méd. [3] III, 375.

<sup>3)</sup> Annales de Chim. et de Phys. [3] XXIII. 508 und XXIV. 255.

<sup>4)</sup> Archiv für Pharmacie LXXV. 140, 127 und LXXVI. 1.

<sup>5)</sup> Journal de Pharmacie 1844, V. p. 157.

<sup>6)</sup> Journal de Chim. méd. 1846, p. 605.

<sup>7)</sup> Dublin, med. Press. Jan. 1848.

<sup>8)</sup> Annales de Chim. et de Phys. XXIV.

Parker und Oettinger <sup>1)</sup>, Annuschat <sup>2)</sup> besonders reichlich nach Jodkaliumgebrauch; Lewald <sup>3)</sup> konnte es nur bei gleichzeitigem Eiweissgehalt des Harnes finden, Gusserow <sup>4)</sup> den Uebergang in den Harn bei sieben Versuchsthieren nur einmal nachweisen. Dagegen konnte es von Heller <sup>5)</sup>, Letheby <sup>6)</sup>, Mérat und Barruel nicht im Harn nachgewiesen werden. Heller <sup>5)</sup> und Annuschat <sup>2)</sup> fanden es in der Galle, wo es Letheby nicht nachweisen konnte. Sein Uebergang in den Speichel wurde von Fletcher <sup>7)</sup> und Pouchet <sup>8)</sup>, der in die Milch von Lewald <sup>9)</sup> konstatirt. In den Knochen wurde es von Gusserow <sup>4)</sup>, Heubel <sup>10)</sup>, Verneuil <sup>11)</sup> gefunden, in Muskeln, Gehirn, Nieren, Leber und Herz von Gusserow <sup>4)</sup>, Heubel <sup>10)</sup>, Meurer, Devergie, Orfila, Chevalier, Chatin, Rumpelt <sup>12)</sup>.

Zur Aufsuchung und Trennung des Bleis dienen hauptsächlich folgende Reaktionen. Nebst vielen anderen Metallen wird es, aus nicht zu saurer Lösung, durch Schwefelwasserstoff als Schwefelblei abgeschieden. Das Schwefelblei ist unlöslich in Schwefelammonium, es löst sich in verdünnter Salpetersäure. In dieser Lösung kann es dann von anderen Metallen durch Fällung mit Schwefelsäure, unter Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol, vollständig getrennt werden.

Zum Nachweise des Bleis dient, ausser der Fällung als Sulfid und als Sulfat, noch seine Fällbarkeit durch Jodkalium, wobei gelbes Jodblei, sowie durch Kaliumchromat, wodurch

<sup>1)</sup> Wiener medicin. Wochenschrift VII, 1858.

<sup>2)</sup> Archiv f. experimentelle Pathologie u. Pharmakologie Bd. X.

<sup>3)</sup> Abhandlungen der Schlesischen Gesellschaft f. vaterland. Kultur

<sup>4)</sup> Virchow's Archiv Bd. XXI, 1861. Abth. f. Naturw. u. Med

Heft 3, p. 236.

<sup>5)</sup> Hellers's Archiv 1845, p. 228. 321.

<sup>6)</sup> Journal de Chim. méd. 1846, p. 605.

<sup>7)</sup> Dublin. med. Press. Jan. 1848.

<sup>8)</sup> Compt. rend. Nr. 4, 1879.

<sup>9)</sup> Untersuchungen über den Uebergang von Arzneistoffen in die Milch. Breslau 1857.

<sup>10)</sup> Pathogenese und Symptome der chronischen Bleivergiftung.

<sup>11)</sup> Gazette hebdom. de méd. 8, p. 118.

<sup>12)</sup> Das Blei und seine Wirkung auf den thierischen Körper.

gelbes chromsaures Blei erhalten wird. Endlich bietet das Verhalten der Bleiverbindungen vor dem Löthrohre, wenn nicht allzukleine Quantitäten von Substanzen zur Verfügung stehen, eine sehr charakteristische Reaction.

Da nun das Blei nach erfolgter Vergiftung oft nur in sehr kleinen Mengen in den Organen vorhanden ist, so ist es von Wichtigkeit, zuerst die einzelnen Reagentien auf ihre Empfindlichkeit zu prüfen. Da ich Angaben über diesen Punkt in der Litteratur nicht vorfand, so habe ich die einzelnen Reagentien in dieser Hinsicht geprüft.

Als empfindlichstes Reagens erwies sich Schwefelwasserstoff: 0,01 mgr. Bleinitrat in 100 Ccm. Wasser (also eine Verdünnung von  $\frac{1}{10\,000\,000}$ ) konnten in neutraler und in alkalischer Lösung noch durch Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden; in saurer Lösung war der Schwefelbleiniederschlag erst bei 0,5 mgr. in 100 Ccm ( $\frac{1}{200\,000}$ ) deutlich sichtbar. Durch Schwefelsäure, unter Zusatz von Alkohol, wurde 1 mgr. in 50 Ccm. ( $\frac{1}{50\,000}$ ) deutlich erkannt. Chromsaures Kali liess gleichfalls 1 mgr. in 50 Ccm. Jodkalium: erst 4 mgr. in 50 Ccm. ( $\frac{1}{12\,500}$ ) deutlich erkennen.

Durch Schwefelwasserstoff lassen sich also noch die geringsten Spuren von Blei nachweisen. Die Reaction tritt bedeutend schärfer in alkalischer als in saurer Lösung ein.

Die Fällung durch Schwefelwasserstoff bietet noch den Vortheil, dass man das Sulfid zur Bestätigung wieder durch verdünnte Salpetersäure in Lösung bringen und aus dieser Lösung das Blei durch Schwefelsäure und Alkohol als Sulfat ausfällen kann.

Dies muss geschehen, wenn andere Metalle, die dunkle Niederschläge mit Schwefelwasserstoff geben, nicht ausgeschlossen sind.

Bei festen Organen kann man natürlich den Nachweis durch Schwefelwasserstoff nicht direkt unternehmen, es ist

immer nöthig, das Blei aus den Organen in Lösung zu bringen. Aber auch in den natürlichen Flüssigkeiten des Körpers, wie im Harn, ist der Nachweis nicht gut durch direkte Fällung mit Schwefelwasserstoff zu führen, da die Eigenfärbung der Flüssigkeit die Färbung, welche durch Spuren von Schwefelblei entsteht, verdeckt. Auch macht z. B. das Blutserum den direkten Nachweis durch Schwefelwasserstoff unmöglich, weil der Niederschlag, wie sich aus einem angestellten Versuche ergibt, nicht abzufiltriren war. Es wird daher in den meisten Fällen schon aus diesen Gründen wünschenswerth sein, das Blei erst nach Zerstörung der organischen Substanzen abzuscheiden.

Die Abscheidung des Bleis aus den Organen ist in den im Folgenden zu beschreibenden Versuchen versucht worden durch Schwefelwasserstoff <sup>1)</sup>, durch Elektrolyse <sup>2)</sup> und durch eine Methode von Mayençon und Bergeret <sup>3)</sup>. Endlich ist noch die Abscheidung auf Kupferblech, die sogenannte Reinsch'sche Reaktion, zur Anwendung gekommen.

## I.

### Abscheidung des Bleis durch Schwefelwasserstoff.

Als Versuchsobjekte dienten zunächst Harn und Blutserum, als verschiedene Repräsentanten von Körperflüssigkeiten, von denen die eine bei sehr complicirter Zusammensetzung einen grossen Salzgehalt hat, die andere einen grossen Eiweissgehalt aufweist. Es wurde versucht, ob es gelingt, das Blei, das man diesen Flüssigkeiten zugesetzt hat, direkt durch Schwefelwasserstoff abzuscheiden.

#### Versuch 1.

50 Ccm. Harn wurden mit 1 mgr.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  versetzt und etwas mit Salzsäure angesäuert. Dann wurde Schwefel-

<sup>1)</sup> Siehe Annuschat im Archiv f. exper. Pathol. u. Pharmakol. Bd. IX.

<sup>2)</sup> Siehe u. A. Hoppe-Seyler, Handbuch der physiolog.- und pathol.-chem. Analyse.

Siehe L. Hermann, Toxikologie.

<sup>3)</sup> Journal de l'anatomie et de la physiologie 1873.

wasserstoff eingeleitet. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, in warmer verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockene verdampft. Der Rückstand, in wenig Wasser gelöst, gab mit Schwefelwasserstoffwasser, nach Zusatz von Natronlauge (die durch  $H_2S$  nicht gefärbt wurde), eine dunkle Färbung; allmählich setzte sich ein deutlicher Niederschlag von Schwefelblei ab.

#### Versuch 2.

Ebenso wurden 50 Ccm. Blutserum, die mit 1 mgr.  $Pb(NO_3)_2$  versetzt waren, behandelt. Indessen war es hier nicht möglich, den Schwefelwasserstoffniederschlag abzufiltriren.

Dieselben Versuche wurden nun mit der Abänderung wiederholt, dass die organischen Bestandtheile von Harn und Blutserum erst durch chloresaures Kali und Salzsäure zerstört wurden.

#### Versuch 3.

50 Ccm. Harn, mit 1 mgr.  $Pb(NO_3)_2$  versetzt, wurden mit fast dem gleichen Volumen verdünnter Salzsäure im Wasserbade erwärmt und von Zeit zu Zeit so lange mit kleinen Portionen chloresauren Kali's versetzt, bis deutlicher Chlorgeruch auftrat. Dann wurde abgedampft, bis das Chlor ausgetrieben war, die Flüssigkeit verdünnt, und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Niederschlag wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung wurde zur Trockene verdampft. Der Rückstand, in wenig Wasser unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst, gab mit Schwefelwasserstoff dunkle Färbung, und nach einiger Zeit setzte sich ein Niederschlag ab.

#### Versuch 4.

Ebenso wurden 50 Ccm. Blutserum behandelt, nur wurde die Lösung des Rückstandes hier alkalisch gemacht. Das Resultat war ungefähr das gleiche wie in den vorhergehenden Versuchen.

Es ergiebt sich aus den angeführten Versuchen, dass bei Zusatz von Blei der Nachweis desselben im Harn ohne vorhergehende Zerstörung der organischen Substanzen gelingt, im Blutserum aber nicht ausführbar ist.

Nun war aber zunächst noch die Frage zu entscheiden: Geht das Blei, welches in den lebenden Organismus eingeführt wird, so in den Harn über, dass es direkt durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden kann, oder tritt es in eine organische Verbindung ein, in der es ähnlich gebunden ist, wie z. B. das Eisen im Ferrocyankalium oder das Eisen im normalen Harn <sup>1)</sup>? Zu diesem Zwecke wurden die folgenden Versuche angestellt.

#### Versuch 5.

Es wurden 10 Ccm. Harn von einem Kaninchen, dem 12 mgr. Bleinitrat unter die Haut gespritzt worden waren, direkt mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es entstand keine Spur eines Schwefelbleiniederschlags.

#### Versuch 6.

10 Ccm. desselben Harnes wurden auf die oben angegebene Weise mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zerstört, dann mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die salpetersaure Lösung des Niederschlags wurde abgedampft; der Rückstand in Wasser unter Zusatz von Natronlauge gelöst, gab deutliche Fällung durch Schwefelwasserstoff.

Die beiden letzten Versuche zeigen, dass das Blei bei Vergiftungen in einer derartigen Verbindung im Harne enthalten ist, dass es durch Schwefelwasserstoff nicht direkt gefällt werden kann. Es ist daher nothwendig, vorher die organischen Substanzen zu zerstören.

## II.

### Abscheidung durch Elektrolyse.

Zur Abscheidung durch die Elektrolyse wurde nur der Harn benutzt.

Es wurde zuerst versucht, ob bestimmte Quantitäten Blei, die dem Harne zugesetzt waren, ohne weitere Behandlung elektrolytisch abgeschieden werden konnten.

#### Versuch 7.

Es wurden 50 Ccm. Harn mit 1 mgr. Bleinitrat ver-

---

<sup>1)</sup> Siehe Magnier, in den Ber. d. Chem. Gesellsch. 1874, S. 1796.  
— Hamburger, in der Zeitschr. f. physiol. Chem, II., 102.

setzt und in einer Glasglocke, die unten durch Pergamentpapier verschlossen war und auf einem kleinen Dreifuss in einem mit sehr verdünnter Schwefelsäure gefüllten Glasgefäße stand, der Elektrolyse unterworfen. Die positive Elektrode tauchte in den Harn und lag auf dem Pergamentdiaphragma, unter welchem möglichst nahe die negative Elektrode angebracht war. Als Batterie dienten drei kleine Kupfer-Zinkelemente, die Elektroden waren Platinbleche. Der Harn in der Glasglocke wurde mit etwa 5 Ccm. Salzsäure angesäuert. Nach etwa 24stündiger Elektrolyse wurde die positive Elektrode, die sich in dem Harn befunden hatte, mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht. Die salpetersaure Lösung wurde zur Trockene verdampft, der Rückstand in Wasser unter Zusatz von Natronlauge gelöst. Schwefelwasserstoff bewirkte in der Lösung eine deutliche Fällung.

#### Versuch 8.

Ebenso wie in Versuch 7 wurden 50 Ccm. Harn, denen 1 mgr.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  zugesetzt war, behandelt, nur wurde die organische Substanz vor der Elektrolyse zerstört. Es ergab sich ein noch deutlicheres Resultat, als im vorigen Versuche.

Es ergibt sich schon aus den angeführten Versuchen, dass das Blei durch die Elektrolyse vollständiger aus dem zerstörten, als aus dem nicht zerstörten Harne abgeschieden wird, wenn das Blei vorher zugesetzt war.

Es lag auch hier wieder die Frage vor, wie sich das im Harne ausgeschiedene Blei der Elektrolyse gegenüber verhalten würde. Dies sollte durch die folgenden Versuche ermittelt werden.

#### Versuch 9.

Vom Harn eines Kaninchens, welches 9 mgr.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  subkutan erhalten hatte, wurden 50 Ccm. direkt der Elektrolyse unterworfen und wie oben angegeben, weiter behandelt. Durch die später zu erwähnende quantitative Methode wurden hier 0,3 mgr.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  nachgewiesen.

#### Versuche 10.

50 Ccm. desselben Harnes, die nach Zerstörung der organischen Substanz elektrolysirt wurden, ergaben 0,5 mgr.

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Es geht daraus hervor, dass durch die Elektrolyse das Blei aus den unzerstörten Organen nicht so vollständig abgeschieden wird, wie nach voraufgegangener Zerstörung.

Um nun zu ermitteln, ob das Blei vollständiger durch die Fällung mit Schwefelwasserstoff oder die Elektrolyse abgeschieden wird, wurde der folgende Versuch angestellt.

#### Versuch 11.

Es wurden 50 Ccm. Harn mit 0,01 mgr.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  versetzt und zerstört. Dann wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt, die salpetersaure Lösung des Niederschlags zur Trockene verdampft, der Rückstand mit Wasser und Natronlauge in einen engen Cylinder gespült. Andere 50 Ccm. Harn, ebenfalls mit 0,01 mgr.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  versetzt, wurden nach der Zerstörung der organischen Stoffe der Elektrolyse unterworfen. Der Rückstand der salpetersauren Lösung wurde ebenso in einen ganz gleichen Cylinder gespült. Die Flüssigkeiten in beiden Cylindern wurden mit etwas gutem Schwefelwasserstoffwasser versetzt und auf das gleiche Niveau verdünnt. Es war in der Intensität der durch den Schwefelwasserstoff bewirkten Braunfärbung kein Unterschied festzustellen. Es wurde nun in einen dritten, den beiden ersten ganz gleichen Cylinder Wasser, etwas Natronlauge und Schwefelwasserstoffwasser gegossen, dann wurde von einer Bleinitratlösung, die im Ccm. 0,1 mgr  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  enthielt, 1 Ccm. hinzugesetzt, schliesslich die drei Flüssigkeiten wieder auf das gleiche Niveau gebracht. Die Färbung im dritten Cylinder hatte fast genau dieselbe Stärke, wie in den beiden andern Cylindern.

Es ist aus diesem Versuche zu ersehen, dass sich beide Methoden an Genauigkeit gleichkommen, und dass durch beide das vorhandene Blei fast vollkommen abgeschieden ist.

### III.

Methode von Mayençon und Bergeret <sup>1)</sup>.

Nach dieser Methode wird der Harn oder die Flüssigkeit, welche durch Auskochen des vergifteten Organs mit

<sup>1)</sup> Loc. cit.



Salpetersäure erhalten ist, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, dann in die Flüssigkeit ein Stück Aluminiumblech gelegt, an dem ein Platindraht befestigt ist. Das Blei scheidet sich auf dem Platin ab. Mayençon und Bergeret behandeln dann den Platindraht mit Chlor (um Chlorblei zu bilden) und bereiten ihn auf einem feuchten Jodkaliumpapier aus.

Da aber, nach oben angeführten Versuchen, Schwefelwasserstoff ein viel empfindlicheres Reagens auf Blei ist, als Jodkalium, und da man noch bei letzterem Gefahr läuft, durch einen geringen Ueberschuss die Reaktion unsichtbar zu machen, so wurde das Blei in den folgenden Versuchen nicht als Jodblei, sondern als Schwefelblei nachgewiesen.

Die von Mayençon und Bergert angegebene Empfindlichkeitsgrenze ist  $\frac{1}{180000}$ . Diese Empfindlichkeitsgrenze konnte nicht erreicht werden, wenn das auf dem Platindrahte abgeschiedene Blei in Jodblei, wohl aber, wenn es in Schwefelblei übergeführt wurde.

#### Versuch 12.

Es wurden 50 Ccm. Harn mit 1 mgr. Bleinitrat versetzt und mit Natronlauge stark alkalisch gemacht. Dann wurde das Aluminium-Platinelement hineingelegt. Am anderen Tage wurde der Platindraht herausgenommen, mit destillirtem Wasser gewaschen und mit Salpetersäure ausgekocht. Der Abdampfrückstand der salpetersauren Lösung wurde unter Zusatz von Natronlauge in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Es wurden durch die quantitative Bestimmung 0,15 mgr. wiedergefunden.

#### Versuch 13.

180 Ccm. Harn wurden mit 1 mgr. Bleinitrat versetzt und wie im vorigen Versuche behandelt. Es wurden hier 0,2 mgr. wiedergefunden.

Wie aus den Versuchen hervorgeht, ist die Methode von Mayençon und Bergeret, mit der angeführten Abänderung zwar zu gebrauchen, es werden aber nach dieser Methode nur etwa 15—20% des vorhandenen Bleis abgeschieden.

## III.

## Reinsch'sche Reaktion.

## Versuch 14.

50 Ccm. Harn wurden mit 1 mgr.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  versetzt und mit Salpetersäure schwach angesäuert. Dann wurde ein blankes Kupferblech in die Flüssigkeit gelegt. Nach 24stündigem Stehen war eine Ausscheidung von Blei auf dem Kupfer kaum noch deutlich zu erkennen.

Diese Abscheidung verlangt also mindestens einen Gehalt der Flüssigkeit von 1 mgr. Bleinitrat (0,625 mgr. metallisches Blei) in 50 Ccm. Sie ist ausserdem nicht empfehlenswerth, weil die weitere Trennung von Spuren von Blei von dem Kupfer mit Schwierigkeiten verknüpft ist.

Aus den bisher angeführten Versuchen geht hervor, dass die Abscheidung des Bleis durch Schwefelwasserstoff, sowie die Elektrolyse, beide nach Zerstörung der organischen Substanz, die besten Resultate geben. Bequemer ist die Elektrolyse, da bei ihr das öftere Filtriren vermieden wird, indessen eignet sich dieselbe nicht für sehr grosse Flüssigkeitsmengen. Wenn diese zur Untersuchung vorliegen, wird die Abscheidung durch Schwefelwasserstoff vorzuziehen sein.

Quantitative Bestimmung. <sup>1)</sup>

Die Menge des Bleis kann bei Quantitäten unter 1 mgr. nicht mehr gut durch Wägung bestimmt werden. <sup>2)</sup> Es wurde deshalb für die quantitative Bestimmung die kolorimetrische Methode, ähnlich wie sie G. Bischoff <sup>3)</sup> angegeben hat, zur Anwendung gebracht. Dieselbe ist schon in Versuch 11 beschrieben und beruht darauf, dass die Färbung, welche Schwefelwasserstoffwasser in der alkalisch gemachten Bleilösung hervorbringt, mit der Färbung verglichen wird, die

<sup>1)</sup> Quantitative Untersuchungen über die Vertheilung des Bleis in einzelnen Organen sind von Gusserow und von Heubel gemacht worden.

<sup>2)</sup> Gusserow und Heubel, die nur durch Wägung bestimmten, bezeichnen die Menge des Bleis mehrfach als «nur qualitativ nachweisbar» oder als «Spuren».

<sup>3)</sup> Zeitschrift für analytische Chemie, 1879.

auf Zusatz einer Bleilösung von bekanntem Gehalt zu Natronlauge und Schwefelwasserstoffwasser entsteht.

Es blieb noch übrig, die Genauigkeit dieser Methode näher zu bestimmen.

#### Versuch 15.

50 Ccm. Harn wurden mit 0,1 mgr. Bleinitrat versetzt, nach Zerstörung der organischen Substanz elektrolysiert und wie gewöhnlich weiter behandelt. Der Abdampfrückstand der salpetersauren Lösung wurde mit Wasser unter Zusatz von Natronlauge in einen schmalen Glascylinder gespült. In einen ganz gleichen Cylinder wurde Wasser, Natronlauge und Schwefelwasserstoffwasser gegossen. Dann wurden von einer Lösung, die im Ccm. 0,01 mgr.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  enthielt, 10 Ccm. hinzugesetzt. Dann wurde so lange verdünnt, bis die Färbung der im ersten Cylinder gleich war. Das Flüssigkeitsvolumen im ersten Cylinder war 19 Ccm. Die Probeflüssigkeit war auf 26 Ccm. verdünnt worden, um gleiche Färbung zu erzielen.

Es ist also  $26 : 19 = 0,1 : x$ .

$$x = \frac{1,9}{26} = 0,073 \text{ mgr.}$$

Es wurden also 73% der zugesetzten Menge wiedererhalten.

Vermittelt der elektrolytischen Methode und mit Zuhilfenahme der quantitativen Bestimmung wurden verschiedene Organe von mit Bleinitrat vergifteten Kaninchen untersucht. Es wurden zwei Reihen von Versuchen vorgenommen, deren Resultate in den nachstehenden Tabellen angegeben sind. Jedes der Kaninchen hatte 16 mgr. Bleinitrat (10 mgr. metallisches Blei) subkutan erhalten.

## A.

Organ.	Gewicht des Organs in Gramm	Bleigehalt in Milligramm.	100 grm. des Organs enthalten Blei in Milligr.
Leber . . . . .	59	0,0625	0,106
Nieren . . . . .	10	0,05	0,5
Herz und Lungen	17	0,1125	0,662
Gehirn . . . . .	6	0,0375	0,625
Darm . . . . .	23	0,08125	0,353
Muskeln . . . . .	144	0,125	0,087
Rechtes Os femoris.	Gewicht wurde nicht bestimmt.	0,03125	?
Blut . . . . .	33	0,00625	0,018

Nach Injektion von 3 mgr. Bleinitrat (1.875 mgr. Blei) ergaben 60 Ccm. Harn einen Bleigehalt von 0,01875 mgr. Der übrige Harn, der bis zum Tode des Thieres gesammelt wurde, betrug 80 Ccm. und enthielt 0,05 mgr. Blei.

## B.

Organ.	Gewicht des Organs in Gramm	Bleigehalt in Milligramm.	100 grm. des Organs enthalten Blei in Milligr.
Leber . . . . .	22	0,05	0,227
Nieren . . . . .	9	0,05625	0,625
Herz . . . . .	2	0,08125	4,0625
Lungen . . . . .	3	0,03125	1,042
Gehirn . . . . .	9	Entging der Analyse.	
Darm . . . . .	5	0,15625	3,125
Muskeln . . . . .	38	0,05625	0,14
Rechtes Os femoris.	7	0,1875	2,68
Blut . . . . .	22	0,03125	0,142
Harn mit Excrementen.	75	0,04375	0,0583

Ordnet man die Organe nach ihrem procentischen Bleigehalt in eine absteigende Reihe, so lauten in unserem Falle die beiden Reihen:

A. Herz und Lungen. Gehirn. Nieren. Darm. Leber. Muskeln. Blut.

B. Herz. Darm. Knochen. Lungen. Nieren. Leber. Blut. Muskeln.

Die beiden Reihen sind zwar nicht ganz gleichlautend, was kaum zu erwarten ist, sie zeigen aber doch in vielen Punkten Uebereinstimmung, wie in dem grossen Bleigehalt von Herz und Lungen, dem niedrigen von Leber und Muskeln. Die Reihen weichen aber ziemlich bedeutend von denen Gusserow's und Heubel's ab.

Die Reihe von Gusserow lautet:

Knochen. Nieren. Muskeln. Blut. Gehirn und Rückenmark (nur zuweilen). Harn (nur zuweilen).

Die Reihe von Heubel:

Knochen. Nieren. Leber. Gehirn und Rückenmark. Muskeln. Darm. Blut.

Indessen ist bei den Unterschieden, welche die Ergebnisse meiner Untersuchungen von denen Gusserow's und Heubel's darbieten, zu berücksichtigen, dass, während Heubel und Gusserow wochenlang grössere Bleiquantitäten eingaben, die Thiere in den hier vorliegenden Versuchen im Ganzen 10 mgr. Blei in 5 Tagen erhielten.

Empis und Robinet<sup>1)</sup> haben bei Encephalopathia saturnina, Rosenstein<sup>2)</sup> bei Epilepsia saturnina in der Leber relativ weniger Blei gefunden, als im Gehirn. Diese Angaben stehen im Einklang mit meiner ersten Versuchsreihe; dagegen haben Gusserow und Heubel im Gehirn relativ weniger Blei gefunden als in der Leber.

---

### Nachweis des Silbers.

Das Silber ist bei Vergiftungen in Harn, Galle, Exkrementen, sowie in vielen Organen nachgewiesen worden.

Von seinen Salzen ist bei Vergiftungen fast immer nur eins, das salpetersaure Silber, in Betracht gezogen worden.

---

<sup>1)</sup> Archives générales de médecine 1851. Sept. p. 67.

<sup>2)</sup> Virchow's Archiv. 1867. Bd. XXXIX, Heft 1. p. 12.

Dasselbe bewirkt schon im Munde, dann im Magen, die Bildung von Silberalbuminat, woraus wahrscheinlich seine Resorption theilweise zu erklären ist, da sich das Silberalbuminat in sauren wie alkalischen Flüssigkeiten löst<sup>1)</sup>. Werden Silbersalze resorbirt, so scheinen sie überall im Körper reducirt zu werden, und es lagert sich dann in den Organen metallisches Silber ab, wie sich aus der Untersuchung von Individuen die an Argyria gelitten hatten, ergeben hat.

Der Uebergang des Silbers in den Harn konnte von Orfila<sup>2)</sup> und von Jacobi<sup>3)</sup> nicht nachgewiesen werden, der Nachweis gelang dagegen Orfila junior, Landerer, Panizza, Rózsahégzi<sup>4)</sup>, Mayençon und Bergeret, und Bogoslowsky<sup>5)</sup>, der es auch in der Galle fand.

Rózsahégzi<sup>4)</sup> fand es auch bei subkutaner Injektion im Koth, Magen und Darm, Orfila wies es in der Leber nach.

Zur Trennung des Silbers von anderen Metallen dient zunächst seine Fällbarkeit durch Salzsäure. Das dadurch gefällte Chlorsilber ist in kaltem, wie in heissem Wasser unlöslich, und man kann durch heisses Wasser das Chlorblei davon trennen. Das Chlorsilber löst sich in Ammoniak und wird dadurch vom Quecksilberchlorür, das darin unlöslich ist, getrennt. Durch Uebersättigen der ammoniakalischen Lösung mit Salpetersäure wird das Chlorsilber wieder abgeschieden. Es gibt mit Soda vor dem Löthrohr ein weisses duktiles Silberkorn ohne Beschlag. Zum Nachweis des Silbers in Lösungen wird auch noch Kaliumchromat, sowie Schwefelwasserstoff verwendet, welche einen Niederschlag von rothem chromsauren Silber, resp. von schwarzem Schwefelsilber geben.

Das in den Organen befindliche Silber muss natürlich zum Zwecke des Nachweises erst in Lösung gebracht werden.

1) Siehe Gmelin, Organische Chemie. 5. Bd. Zoochemie S. 574.

2) Toxikologie.

3) Archiv f. exper. Pathol. u. Pharm. VIII. 3. S. 217.

4) Archiv für exper. Pathol. und Pharmak. IX. Heft 3 u. 4. S. 289.

5) Journal de Anatomie et de la physiologie. 1873.

6) Archiv für pathol. Anatomie. XLVI. 4. S. 409.

Hat man bei der Untersuchung neben dem Silber noch auf andere Metalle Rücksicht zu nehmen, so müssen die Objekte mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zerstört werden; das Silber ist dann im Rückstande als Chlorsilber nachzuweisen. Indessen birgt dieses Verfahren doch einen kleinen Fehler, da das Chlorsilber etwas in Chloralkalien löslich ist. Man schlägt daher, wenn Silber allein nachgewiesen werden soll, besser ein anderes Verfahren ein, nämlich man verascht die Untersuchungsobjekte mit Soda und Salpeter<sup>1)</sup>, was unten näher zu beschreiben ist.

Es war nun erst nöthig die Empfindlichkeit der Reaktionen, welche zum Nachweise des Silbers dienen, zu prüfen.

Die Reaktion mit Schwefelwasserstoff ist gerade noch sichtbar für einen Gehalt von 0,5 mgr.  $\text{AgNO}_3$  in 100 Ccm. Lösung ( $\frac{1}{20000}$ ), die mit Kaliumchromat erst für 5 mgr. in 50 Ccm. ( $\frac{1}{10000}$ ) deutlich. Dagegen zeigte Salzsäure noch deutlich 0,5 mgr. in 100 Ccm. ( $\frac{1}{20000}$ ), nicht mehr ganz deutlich 0,25 mgr. in 100 Ccm. ( $\frac{1}{40000}$ ) an.

Salzsäure ist also das empfindlichste Reagens für Silber.

Dass die Salzsäure nun nicht direkt zum Nachweis des Silbers in Organen benutzt werden kann, ist selbstverständlich; sie kann aber auch nicht direkt zum Nachweis im Harn dienen, da derselbe ziemlich viel Chloralkalien enthält, die das Chlorsilber zum Theil auflösen<sup>2)</sup>. Durch folgenden Versuch wurde dies noch deutlich gemacht.

#### Versuch 1.

Es wurden 200 Ccm. filtrirter Harn mit 10 mgr. Silbernitrat versetzt, so dass bleibende Trübung von Chlorsilber entstand. Diese Trübung wurde abfiltrirt. Das klare Filtrat wurde auf dem Wasserbade mit etwa 20 grm. Salpeter und 10 grm. Soda zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde verkohlt und geschmolzen, die Schmelze, welche das reducirte Silber enthielt, wurde mit heissem Wasser ausgezogen, der Rückstand in warmer verdünnter Salpetersäure gelöst. Die

<sup>1)</sup> Siehe u. A. Sonnenschein, Gerichtliche Chemie.

<sup>2)</sup> Dies ist wohl auch der Grund, weshalb Orfila nach Eingabe von salpetersauren Silber im Harn kein Silber nachweisen konnte.

salpetersaure Lösung gab mit Salzsäure eine deutliche Trübung, die auf Zusatz von Ammoniak wieder verschwand.

In dem Filtrate war also noch Silber vorhanden gewesen. Es ist deshalb auch hier nöthig, das Silber erst durch Veraschen mit Soda und Salpeter, oder auf eine andere Weise von den organischen Substanzen zu trennen.

Ausser der Veraschung mit Soda und Salpeter ist im Folgenden noch die Abscheidung auf Kupfer, auf Zinkstaub und durch die Elektrolyse geprüft worden.

## I.

### Zerstörung der organischen Substanz durch Veraschung mit Soda und Salpeter.

Es wurden nach dieser Methode die folgenden Versuche mit Harn und Blutserum vorgenommen.

#### Versuch 2.

50 Ccm. Harn, die mit 1 mgr.  $\text{AgNO}_3$  versetzt waren, wurden mit etwa 5 grm. Salpeter und 3 grm. Soda zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde verkohlt, geschmolzen, die Schmelze mit heissem Wasser ausgezogen, dann in warmer Salpetersäure gelöst. Die Lösung gab mit Salzsäure deutliche Trübung.

#### Versuch 3.

Ebenso wurden 50 Ccm. Blutserum behandelt, die mit 1 mgr.  $\text{AgNO}_3$  versetzt waren. Es ergab sich das gleiche Resultat.

Um die Genauigkeit der angewandten Methode zu prüfen, wurde folgender Versuch angestellt.

#### Versuch 4.

50 Ccm. Harn wurden mit 5 mgr. Silbernitrat versetzt und auf die angegebene Weise behandelt. Die salpetersaure Lösung wurde in einen Kolben gebracht; in einen ganz gleichen Kolben wurde bis ungefähr zu derselben Höhe verdünnte Salzsäure gegossen. Im ersten Kolben brachte Salzsäure eine Trübung hervor. Zu dem Inhalt des zweiten Kolbens wurde nun so lange von einer Silberlösung, die im Ccm. 1 mgr.  $\text{AgNO}_3$  enthielt, hinzugesetzt, bis die Trübung in beiden



Kolben, nach Ausgleichung der Niveaus, gleich stark war. Es waren hierzu über 40 Ccm. der Lösung erforderlich.

Man erhält also nach dieser Methode über 80% des zugesetzten Silbers wieder.

## II.

### Abscheidung auf Kupfer.

(Reinsch'sche Reaktion.)

Zur direkten Erkennung des Silbers im Harn wurde die Abscheidung auf Kupferblech versucht.

#### Versuch 5.

Es wurden 50 Ccm. Harn mit 1 mgr. Silbernitrat versetzt und etwas mit Salpetersäure angesäuert. Das Kupferblech zeigte am anderen Tage gerade noch etwas erkennbare Versilberung. Ausserdem schien sich aber noch Silber in der Flüssigkeit vertheilt vorzufinden.

Es ergibt sich daraus, dass diese Abscheidung jedenfalls nur in sehr wenig gefärbten Flüssigkeiten und bei einem Gehalt von mindestens 1 mgr.  $\text{AgNO}_3$  in 50 Ccm. anzuwenden ist. Sie kann überhaupt nur dann angewendet werden, wenn andere Metalle, wie Blei, Quecksilber etc., welche gleichfalls auf dem Kupfer abgeschieden werden können, ausgeschlossen sind.

## III.

### Abscheidung auf Zinkstaub.

Es wurde versucht, die Flüssigkeiten — Harn und Blutserum — auf dem Wasserbade mit rauchender Salpetersäure zu oxydiren, dann das Silber auf Zinkstaub abzuscheiden, das Metallpulver in verdünnter Salpetersäure zu lösen und in der salpetersauren Lösung das Silber durch Salzsäure nachzuweisen. Diese Methode erwies sich für das Blutserum von vornherein als unbrauchbar, weil sich hier beim Abdampfen der Säure harzartige Körper ausschieden, die in Wasser nicht löslich waren, in denen also der grösste Theil des Silbers verborgen sein konnte.

### Versuch 6.

50 Ccm. Harn, die mit 3 mgr. Silbernitrat versetzt waren, wurden so lange auf dem Wasserbade mit rauchender Salpetersäure behandelt, als Aufbrausen erfolgte. Dann wurde die Flüssigkeit auf ein kleines Volumen eingedampft, mit Wasser verdünnt und in einem Kolben mit etwa 3 gm. Zinkstaub geschüttelt und einige Zeit stehen gelassen. Das abfiltrirte Metallpulver wurde mit heissem Wasser gewaschen und mit warmer verdünnter Salpetersäure übergossen. In der salpetersauren Lösung entstand zwar durch Salzsäure noch eine geringe Trübung, indessen hatte sich nicht die ganze Menge des Silbers auf dem Zinkstaub abgeschieden, sondern es blieb immer ein Theil als Chlorsilber in der Flüssigkeit zurück. Der Versuch wurde mehrmals wiederholt und lieferte immer dasselbe Resultat.

## IV.

### Electrolyse.

Sind — besonders im Harn — nur kleine Mengen von Silber vorhanden, so kann durch den grossen Salzgehalt nach der Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali das Chlorsilber ganz oder zum grösseren Theile in der Lösung bleiben. Die folgenden Versuche sollten darüber Aufschluss geben, ob das unter solchen Umständen gelöste Chlorsilber durch die Electrolyse abgeschieden werden kann.

### Versuch 7.

50 Ccm. Harn wurden mit 5 mgr.  $\text{AgNO}_3$  versetzt und mit viel chlorsaurem Kali und Salzsäure zerstört. Die filtrirte Flüssigkeit wurde dann der Electrolyse unterworfen; als Elektroden dienten Platinbleche. Die positive Elektrode wurde am nächsten Tage aus der Flüssigkeit herausgenommen, mit Wasser abgespült und mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht. Die salpetersaure Lösung wurde zur Trockene verdampft, der Rückstand mit wenig Wasser in einen Cylinder gespült und mit Salzsäure versetzt. In einem gleichen Cylinder wurde etwas Salzsäure gegossen und von einer Silberlösung von bekanntem Gehalt so lange hinzugesetzt, bis die Trübung

in beiden Cylindern, bei gleichem Niveau der Flüssigkeiten, gleich war. Es waren hierzu 2—2,5 mgr.  $\text{AgNO}_3$  erforderlich.

Man erhielt also in diesem Versuche 40—50% des zugesetzten Silbers zurück.

#### Versuch 8.

100 Ccm. Harn wurden mit 1 mgr.  $\text{AgNO}_3$  versetzt und wie im vorigen Versuche behandelt. Durch die kolorimetrische Bestimmung wurde noch nicht 0,5 mgr. wiedergefunden.

Also auch in diesem Versuche, bei dem ein viel geringerer Silbergehalt genommen war, bekam man noch nicht 50% des Silbers wieder.

### Quantitative Bestimmung.

Sind grössere Quantitäten von Chlorsilber gefällt, so können dieselben natürlich gewogen werden. Wenn aber, wie dies bei Silbervergiftungen meistens der Fall ist, nur kleine Mengen vorhanden sind, so können dieselben so bestimmt werden, dass man die Trübung, welche in der salpetersauren Lösung durch Salzsäure entsteht, mit der Trübung vergleicht, welche eine Silberlösung von bekanntem Gehalt in verdünnter Salzsäure hervorruft. Die nähere Ausführung ist schon in Versuch 7 gegeben.

Die beste und fast allein brauchbare, wenn auch nicht sehr bequeme Methode für den Nachweis des Silbers ist nach den angeführten Versuchen unzweifelhaft diejenige, nach welcher die Organe mit Soda und Salpeter geglüht und geschmolzen werden, wodurch das Silber reducirt wird und in seiner salpetersauren Lösung nachgewiesen werden kann. — Die Abscheidung auf Kupfer lässt sich nur bei klaren Flüssigkeiten und da nur sicher bei Mengen von über 1 mgr. anwenden. — Die Abscheidung auf Zinkstaub ist unvollständig. — Die Elektrolyse liefert bei kleineren Silbermengen höchstens 50% des Silbers, während nach der ersten Methode über 80% wieder erhalten wurden. Abgesehen davon ist die Elektrolyse nur da von Vortheil, wo man sehr geringe Mengen zu erwarten hat, da die Zerstörung durch Salzsäure und

chlorsaures Kali bei grösseren Mengen die Abscheidung von Chlorsilber bewirkt. Zerstört man aber die organische Substanz durch Schmelzen mit Soda und Salpeter, so ist es eben viel einfacher, das reducirte Silber nach der Lösung in Salpetersäure direkt mit Salzsäure nachzuweisen, als diese Lösung erst wieder zu elektrolysiren.

Mittelst der angegebenen Methode wurden Harn und Leber eines Kaninchens untersucht, das 48 mgr.  $\text{AgNO}_3$  in 8 Tagen subkutan erhalten hatte. Es konnte durch Salzsäure in 200 Ccm. Harn, nach dem Veraschen mit Soda und Salpeter deutlich Silbernachgewiesen werden, dagegen zeigte die Leber nur einen sehr geringen Gehalt an Silber. 60 Ccm. Harn, die nach Injektion von 18 mgr.  $\text{AgNO}_3$  untersucht wurden, liessen ebenfalls Silbergehalt erkennen.

### Nachweis des Quecksilbers.

Das Quecksilber findet sich bei Vergiftungen in allen Organen und Sekreten des Körpers.

Die Art seiner Resorption, die auch bei Eingabe gewisser unlöslicher Salze, wie des Calomels erfolgt, ist nicht sicher festgestellt.<sup>1)</sup> Calomel geht im Darm zum grossen Theile in Schwefelquecksilber über und gelangt so in die Exkremente.

Im Harn will Petronius<sup>2)</sup> Quecksilber bei Speichelfluss gesehen haben, ferner ist es im Harn von Breger, Valvasor, Guidot, Vercelloni, Burghardt, Didiet, Cantu<sup>3)</sup>, Landerer, Audouard<sup>4)</sup>, Mialhe<sup>5)</sup>, Orfila<sup>6)</sup>, Van den Broek<sup>7)</sup>, Overbeck<sup>1)</sup> und Anderen gefunden

<sup>1)</sup> Siehe hierüber u. A. Overbeck, Merkur und Syphilis.

<sup>2)</sup> De morbo gallico, libr. VI, c. 1.

<sup>3)</sup> Annales de Chim. et de Phys. Th. 27, p. 335. Aus dem Bodensatze durch Destillation gewonnen.

<sup>4)</sup> Journal de Chim. médicale. 1843. Mars. p. 137.

<sup>5)</sup> Annales de Chim. et de Phys. Série 3, 1842. Durch Kupferstäbchen.

<sup>6)</sup> Journal de Chim. médicale. 1842.

<sup>7)</sup> Donders, Physiologie, Bd. 1, S. 475.

worden. Nicht nachweisen konnten es Wöhler<sup>1)</sup>, Liebig<sup>2)</sup>, Mitscherlich, Tiedemann und Gmelin<sup>3)</sup>. Im Speichel wurde es von Bernazky<sup>4)</sup>, Audouard<sup>5)</sup>, Buchner, Lehmann<sup>6)</sup>, Feinsberg<sup>7)</sup>, Bostock, Landerer<sup>8)</sup> nachgewiesen, dagegen von Wright, Mitscherlich, Mayencon und Bergeret nicht gefunden. Der Uebergang in die Milch wurde von Personne, G. Lewald<sup>9)</sup>, Klinck<sup>10)</sup>, Hamburger<sup>11)</sup> nachgewiesen. In Gehirn, Lungen, Herz, Leber, Galle, Blut, Muskeln wiesen es Zeller, Pickel, Buchner, Landerer<sup>12)</sup>, Riederer<sup>13)</sup> nach. Angaben über das Vorkommen in den Knochen finden sich bei Wepfer<sup>14)</sup>, Theoph, Bonetus<sup>15)</sup>, N. G. Beckers<sup>16)</sup>, Mayerne<sup>17)</sup>, Lentilius<sup>18)</sup>, Franz Riggy Brodbelt<sup>19)</sup>, Otto<sup>20)</sup>, Voit<sup>21)</sup>.

<sup>1)</sup> Tiedemann und Treviranus, Zeitschrift für Physiologie. Bd. 1. S. 303.

<sup>2)</sup> Voit, Physiologisch-chemische Untersuchungen. 1854. S. 50.

<sup>3)</sup> Versuch über die Wege, auf welchen Substanzen aus dem Magen- und Darmkanal in's Blut gelangen. — Der Nachweis war durch Einleiten von H<sub>2</sub>S versucht.

<sup>4)</sup> Zur Lehre von der merkuriellen Salivation.

<sup>5)</sup> Journal de Chim. médicale. 1843. Mars. p. 137.

<sup>6)</sup> Gmelin, Org. Chemie. Bd. V. Zoochemie. S. 15. — Durch trockene Destillation oder ein kleines Plattenpaar aus Kupfer und Zink.

<sup>7)</sup> Beitrag zur chronischen gewerblichen Quecksilberintoxikation. Dissert. Erlangen.

<sup>8)</sup> Buchner's Repertorium, Bd. XXV, Heft 2.

<sup>9)</sup> Untersuchungen über den Uebergang von Arzneistoffen in die Milch. 1877.

<sup>10)</sup> Vierteljahrsschrift f. Dermatologie und Syphilis. Wien. 3. Jahrg S. 207.

<sup>11)</sup> Prager Med. Wochenschrift. 4. 5.

<sup>12)</sup> Buchner's Repertorium, Bd. XXV, Heft 2.

<sup>13)</sup> Buchner's Neues Repertorium. 1868. Bd. XVII, Heft 5.

<sup>14)</sup> Observationes anatomicæ de apoplexia. Schaffh. 1658. p. 303.

<sup>15)</sup> Sepulchret. Lib. IV, Sect. IX, Obs. III.

<sup>16)</sup> Ephem. Nat. Cur. Dec. I. Ann. I. 1670. Obs. 81.

<sup>17)</sup> Prax. med. 1601. L. 1. c. 8.

<sup>18)</sup> Miscell. med. pr. 1698. P. I, p. 74.

<sup>19)</sup> Mem. of the Med. Soc. of London 1773, Vol. IV. pag. 112.

<sup>20)</sup> Neue seltene Beobachtungen zur Anat., Physiol. und Pathol. Berlin. 1824. S. 36.

<sup>21)</sup> Physiolog.-chem. Untersuchungen. S. 51.

Für den Nachweis des Quecksilbers und seine Trennung von anderen Substanzen kommen hauptsächlich folgende Reaktionen in Betracht.

Die Oxydulsalze geben mit Salzsäure oder löslichen Chloriden Quecksilberchlorür, das in Wasser, verdünnten Säuren und in Ammoniak unlöslich ist. Durch Ammoniak wird es in schwarzes Hydrargyro-ammoniumchlorid verwandelt, das sich leicht unter Abscheidung von Quecksilber zersetzt. Durch Oxydationsmittel werden die Oxydulsalze leicht in Oxydsalze umgewandelt, welche bei den später zu beschreibenden Versuchen allein in Betracht kommen.

Die Quecksilberoxydsalze geben mit Schwefelwasserstoff sowohl in Schwefelammonium als in Salpetersäure unlösliches Schwefelquecksilber. Dasselbe ist in alkalischen Sulfiden und in Königswasser löslich; die Lösung gibt auf blankem Kupferblech eine Abscheidung von metallischem Quecksilber, die schon bei schwachem Erhitzen wieder verschwindet. Ammoniak bewirkt in der Lösung eine weisse Fällung von Quecksilberamidochlorid. Die Ausscheidung von metallischem Quecksilber aus der sauren Lösung erfolgt, ausser durch Kupfer, noch durch andere Metalle und Metalllegierungen; eine völlige Ausscheidung kleiner Mengen von Quecksilber gelingt durch die Elektrolyse.

Das metallische Quecksilber verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erhitzen, mit überschüssigem Jod zu gelbem krystallinischem Quecksilberjodid, das bald, besonders beim Reiben, in amorphes rothes Jodid übergeht. Durch diese Reaktion können die kleinsten Mengen von Quecksilber sicher erkannt werden; die Sublimirbarkeit und die ebenso charakteristische wie intensive Färbung des Jodids schützt vor Verwechslung mit allen anderen Jodiden. Weniger scharf ist der Nachweis des Quecksilbers durch Abscheidung von Quecksilberjodid aus Lösungen, weil das gebildete Jodid im kleinsten Ueberschuss von Jodkalium löslich ist. Aus allen löslichen Salzen, sowie aus dem Quecksilberchlorür, wird durch Kochen mit Zinnchlorür, metallisches Quecksilber ausgeschieden. Sehr kleine Quecksilbermengen

können von anderen Substanzen auch durch Destillation mit Wasserdampf getrennt werden.

Bei den kleinen Quantitäten von Quecksilbersalzen, welche Vergiftungserscheinungen hervorrufen können, sowie wegen der Wichtigkeit, welche der Nachweis kleiner Quecksilbermengen, z. B. bei Untersuchungen über Quecksilberbehandlung bei Syphilis hat, ist es nothwendig, diejenige Reaktion ausfindig zu machen, durch welche das Quecksilber einerseits untrüglich, andererseits in Spuren nachzuweisen ist.

Ueber die Empfindlichkeit, sowie die Vortheile der verschiedenen Reagentien sind von Schneider<sup>1)</sup> umfassende Untersuchungen angestellt worden, aus denen sich mit Sicherheit ergeben hat, dass das Quecksilber unter allen Umständen am schärfsten dadurch nachgewiesen wird, dass man das metallisch abgeschiedene Quecksilber auf trockenem Wege in das Jodid überführt. Aus diesem Grunde haben die meisten späteren Autoren, welche Methoden in Vorschlag brachten, sich dieser Art der Erkennung für den Nachweis des Quecksilbers bedient, und die Methoden unterscheiden sich von einander meist nur durch die Art und Weise, in der die Abscheidung des metallischen Quecksilbers bewirkt wird. Die Methoden, welche vor Schneider in Anwendung gekommen sind, sind von diesem in seiner Arbeit geprüft und kritisirt worden. Diese Kritik überhebt mich der Nothwendigkeit, auf diese Methoden, wie die Fällung mit Zinnchlorür, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Ammoniak, die Abscheidung auf Gold, Kupfer, durch die Smithson'sche Säule, die Extraction mit Aether und Alkohol, hier einzugehen. Daher sind ausser der Methode von Schneider nur die nach ihm in Anwendung gebrachten neuen Methoden einer Prüfung unterzogen worden,

Schneider bediente sich der elektrolytischen Abscheidung auf einer Goldelektrode. Byasson<sup>2)</sup> schied das Quecksilber durch die sogenannte Smithson'sche Säule

<sup>1)</sup> Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften Mathemat.-naturwissensch. Classe. XL. Bd. Nr. 8. Wien. 1860.

<sup>2)</sup> Journal de l'anatomie et de la physiologie. 1872.

(Gold mit Stanniol umwickelt) ab und wies es durch eine besondere Reaktion nach. Mayençon und Bergeret<sup>1)</sup> empfehlen es auf Platin niederzuschlagen. Ludwig<sup>2)</sup> schlägt das Quecksilber aus Harn mittelst Zinkstaub nieder; Fürbringer<sup>3)</sup> bediente sich zu diesem Zwecke der Messingwolle. A. Mayer<sup>4)</sup> endlich trennte das Quecksilber durch Destillation und sammelte es entweder direkt in der Vorlage oder auf Glaswolle, welche mit Silbernitrat getränkt war.

In den folgenden Versuchen wurden die genannten Methoden mit einander verglichen und in Bezug auf die Leichtigkeit der Ausführung und die Empfindlichkeit einer Prüfung unterworfen.

## I.

## Methode von Schneider.

Nach Schneider gibt das folgende Verfahren die besten Resultate.

Die Untersuchungsobjekte werden auf dem Wasserbade mit Salzsäure und chlorsaurem Kali zerstört; dann wird die filtrirte Flüssigkeit der Elektrolyse unterworfen. Schneider benutzte eine Smee'sche Säule von sechs Elementen, deren Anode aus einem Platinblech, deren Kathode aus einem Golddraht mit keulenförmig verdicktem Ende bestand. Das auf dem Gold niedergeschlagene Quecksilber wurde in folgender Weise in Jodid übergeführt: Die Elektrode wird in eine Glasröhre gesteckt, die an einem Ende zu einer Capillare ausgezogen ist und darauf an dem weiteren Ende zugeschmolzen wird: Man erhitzt den weiteren, das Metall enthaltenden Theil der Röhre der ganzen Länge nach zum Glühen; hat sich nach etwa 5 Minuten an dem kälteren Theil der Glühröhre ein Anflug abgelagert, so treibt man denselben durch Erhitzen in den kapillaren Röhrentheil und erhitzt hierauf nochmals das Metall, um zu erfahren, ob ein

<sup>1)</sup> Journal de l'anatomie et de la physiologie. 1873.

<sup>2)</sup> Wiener Med. Jahrbücher. 1. Heft. 1877. — Verbessert: Wiener Med. Jahrbücher 1880.

<sup>3)</sup> Berliner Klinische Wochenschrift 1878. Heft 23.

<sup>4)</sup> Wiener Med. Jahrbücher. 1. Heft. 1877.



neues Sublimat zum Vorschein kommt; ist dies nicht mehr der Fall, so schmilzt man den das Metall enthaltenden Röhrentheil vom kapillaren Theile so ab, dass an letzterem ein kurzes Stück des weiteren Röhrentheils als kolbenartige Auftreibung zurückbleibt. Diese wird geöffnet, dann etwas Jod in dieselbe gebracht und wieder zugeschmolzen. Der Joddampf zieht sich in den kapillaren Theil der Röhre und verschwindet dort, wo das Quecksilber sitzt; es entsteht dort das Quecksilberjodid.

Schneider gibt an, durch seine Methode auf 500 Ccm. Flüssigkeit noch 1 mgr.  $\text{HgCl}_2$  nachweisen zu können.

#### Versuch 1.

Bei Beobachtung der von Schneider angegebenen Bedingungen gelang es, in 100 Ccm. Harn, dem 0,2 mgr.  $\text{HgCl}_2$  zugesetzt waren, das Quecksilber deutlich nachzuweisen,

Die Empfindlichkeit dieses Nachweises kann noch über die von Schneider angegebene Grenze erhöht werden wenn man das auf der Goldelektrode abgeschiedene Quecksilber durch einen langsamen Luftstrom und vorsichtiges Erhitzen in eine Capillare treibt und dort die Bildung des Jodids hervorruft.

#### Versuch 2.

Es wurden 100 Ccm. Harn mit 0,1 mgr.  $\text{HgCl}_2$  versetzt, zerstört und elektrolysiert. Die Goldelektrode wurde dann in eine weitere Röhre gesteckt, die an einem Ende zu einer Capillare ausgezogen war. Am anderen Ende war die Röhre so verjüngt, dass sie an einen Kautschukschlauch passte, welcher aus einem Gasometer einen langsamen trockenen Luftstrom lieferte. Die Röhre wurde so befestigt, dass das kapillare Ende etwas tiefer lag. Dann wurde dieselbe an der Stelle, wo das Goldblatt lag, erhitzt, die Capillare abgesprengt, an das Verbindungsende der Capillare etwas Jod gebracht, und der Joddampf hindurchgesaugt. Trotzdem sich hier das Jodid an zwei Stellen absetzte, war dasselbe doch noch deutlich zu erkennen.

Es gelingt also, mit dem Schneider'schen Verfahren

noch 0,1 mgr. in 100 Cem. Flüssigkeit nachzuweisen, wenn man das Jodid auf die zuletzt beschriebene Weise darstellt.

Schneider konnte bei Anwendung einer Kupferelektrode ebenfalls noch  $\frac{1}{500000}$  HgCl<sub>2</sub> im Harn nachweisen; der so erhaltene Jodidbeschlag war indessen bei meinen Versuchen nicht so stark wie der von der Goldelektrode erhaltene.

## II.

### Methode von Byasson.

In den angesäuerten Harn wird eine sogenannte Smithson'sche Säule<sup>1)</sup> gelegt, d. h. ein Goldblech, das mit einem Staniolstreifen umwunden ist. Nach einiger Zeit wird das Gold herausgenommen, mit destillirtem Wasser gewaschen und in eine Probirrhöhre gethan. Oben an der Röhre werden Papierstreifen angebracht, die mit folgender Lösung getränkt sind:

Destillirtes Wasser . . . . .	100	gm.
Goldchlornatrium . . . . .	0,6	»
Platinchlorid . . . . .	0,4	»

Dann wird das Gold erhitzt, das Quecksilber verflüchtigt sich und schwärzt das Reagenspapier.

Bei einem Vorversuche stellte es sich als sehr schwierig heraus, das sich leicht kondensirende Quecksilber bis oben an die Papierstreifen zu treiben. Deshalb wurde statt des Papiers ein lockerer Propf aus Glaswolle benutzt, der mit der Lösung getränkt und bis in die Mitte der Röhre vorgeschoben wurde.

#### Versuch 3.

In 50 Cem. angesäuerten Harn, der mit 1 mgr. HgCl<sub>2</sub> versetzt war, wurde die Smithson'sche Säule gelegt. Am andern Tage wurde das amalgamirte Goldblech, nachdem es gewaschen war, in eine Probirrhöhre gebracht. Bis zur Mitte der Röhre wurde ein mit der Byasson'schen Lösung getränkter Glaswollenpropf geschoben. Dann wurde erhitzt, bis der Quecksilberdampf an die Glaswolle gelangte. Die getränkten Stellen derselben wurden schwarz.

<sup>1)</sup> Ueber die Wirkung der Smithson'schen Säule, siehe Schneider.

Es würde sich aus dem vorstehenden Versuche die Anwendbarkeit des Byasson'schen Verfahrens ohne Weiteres ergeben, wenn man die Gewissheit hätte, dass die Schwärzung wirklich durch den Quecksilberdampf bewirkt wurde. Allerdings wirkt Quecksilberdampf reducirend auf die Byasson'sche Lösung, aber, wie Byasson selbst angibt, wird dieselbe auch durch das Licht, durch Ammoniak, durch organische Materien u. s. w. reducirt. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass vielleicht das Erhitzen allein auch die Schwärzung hervorrufen könnte. Es wurde daher der folgende Versuch gemacht.

#### Versuch 4.

Es wurde in die Mitte einer ganz reinen, leeren Probirröhre die mit der Lösung getränkte Glaswolle geschoben, und die Röhre so erhitzt, als wenn das amalgamirte Goldblech darin läge. Die Glaswolle schwärzte sich an den getränkten Stellen. Der Versuch wurde zweimal mit dem gleichen Resultate gemacht.

Es kann also aus der Schwärzung der mit der Byasson'schen Lösung getränkten Glaswolle durchaus nicht auf die Anwesenheit von Quecksilber geschlossen werden.

Es wurde nun noch untersucht, ob sich das auf dem Gold befindliche Quecksilber gut durch die Jodidreaktion erkennen liesse.

#### Versuch 5.

Die Smithsonian'sche Säule wurde in 50 Ccm. Harn, die mit 1 mgr.  $\text{HgCl}_2$  versetzt waren, hineingelegt. Das amalgamirte Goldblech wurde in einer engen Röhre erhitzt, und in die Röhre etwas Jod gebracht. Es entstanden in der Röhre braune und gelbe Ablagerungen, die theils gleichmässig die Glaswand bedeckten, theils in öligen Tröpfchen erschienen.

Es geht daraus hervor, dass auf dem Gold zugleich organische Substanzen abgeschieden waren. Man ersieht daher aus diesem Versuch, dass, wie schon Schneider gezeigt hat, die Abscheidung des Quecksilbers auf anderen Metallen aus dem Harn nur nach Zerstörung der organischen Substanzen ausgeführt werden kann.

## III.

## Methode von Mayençon und Bergeret.

Die Verfasser verfahren bei ihrer Quecksilberabscheidung ganz ähmlich wie bei ihrer Abscheidung des Bleis. Aus der angesäuerten Flüssigkeit schlägt sich das Quecksilber auf einen Platindraht nieder, der an einem eisernen Nagel befestigt ist. Das Quecksilber wird auf dem Platin durch Chlorgas in Chlorid verwandelt, und dieses erzeugt auf einem feuchten Jodkaliumpapier rothe Flecken. Als Empfindlichkeitsgrenze wird  $\frac{1}{150000}$  angegeben.

Diese Ueberführung des Quecksilberchlorids in das Jodid bietet mancherlei Schwierigkeiten; in mehreren Versuchen, die genau nach den Angaben von Mayençon und Bergeret angestellt wurden, gelang der Nachweis des Quecksilbers nicht mehr bei der von diesen Forschern angegebenen Empfindlichkeitsgrenze. Ohne Zweifel ist auch hier die Empfindlichkeit der Reaktion dadurch gestört, dass das im Papier enthaltene überschüssige Jodkalium das Quecksilberjodid wieder löst. Es wurde daher versucht, das auf dem Platin abgeschiedene Quecksilber nach dem Schneider'schen Verfahren, das keine solche Fehlerquellen in sich schliesst, in Jodid zu verwandeln.

## Versuch 6.

50 Ccm. Harn wurden mit 1 mgr.  $\text{HgCl}_2$  versetzt, angesäuert, und es wurde ein eiserner Nagel, an dem ein Platindraht befestigt war, hineingelegt. Am anderen Tage wurde der Platindraht herausgenommen, mit destillirtem Wasser ab gespült, in eine enge Röhre gesteckt und erhitzt, dann ein Körnchen Jod in die Röhre gebracht. Es bildeten sich an der Innenseite verschiedene, gelb bis rothbraun gefärbte Ablagerungen, unter denen das Quecksilberjodid nicht sicher herauszufinden war.

## Versuch 7.

150 Ccm. Harn, mit 1 mgr.  $\text{HgCl}_2$  versetzt, wurden wie im vorigen Versuche behandelt. Das Resultat war dasselbe: es setzten sich in der Röhre so viele Substanzen ab, dass man das Jodid nicht mit Sicherheit erkennen konnte.

Es war zu vermuthen, dass die Substanzen, welche die Erkennung des Jodids erschwerten, vielleicht durch die Zerstörung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali beseitigt werden könnten.

#### Versuch 8.

Es wurden 50 Ccm. Harn, die mit 1 mgr.  $\text{HgCl}_2$  versetzt waren, durch Salzsäure und Kaliumchlorat zerstört und dann wie in den vorhergehenden Versuchen behandelt. Auch hier war die Jodidreaktion sehr schmutzig und undeutlich.

Es gelang also nicht, die Substanzen auszuschliessen, welche die Deutlichkeit der Reaktion beeinträchtigen.

### IV.

#### Methode von Ludwig.

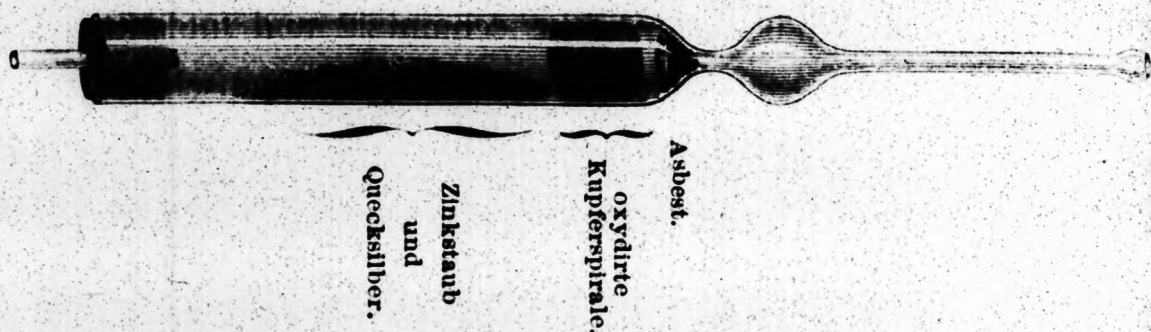
Diese Methode ist hauptsächlich für den Harn in Anwendung gekommen. Zur Fällung des Quecksilbers bedient sich Ludwig des Zinkstaubs oder auch des Kupfers.

Das Verfahren ist folgendes:

Der zu untersuchende Harn wird angesäuert, in einem Kochbecher auf  $50-60^\circ$  erwärmt, und nun unter Umrühren etwa 5 grm. Zinkstaub eingetragen, das Umrühren etwa eine halbe Minute fortgesetzt. Hat sich das Metallpulver zu Boden gesenkt, so wird die Flüssigkeit durch Dekantiren vom Niederschlag getrennt, der Niederschlag auf dem Filter mit heissem Wasser gewaschen. Das Filter mit Niederschlag wird bei etwa  $60^\circ$  getrocknet. Um nun einerseits das Quecksilber vom Zink zu trennen, andererseits die vom Zinkstaub mit gefällten organischen Substanzen zu beseitigen, wird folgendermassen verfahren.

Ein Stück Verbrennungsrohr von etwa 12 mm. innerem Durchmesser wird an einem Ende zu einer Capillare von etwa 12 cm. Länge und 1 mm. innerem Durchmesser ausgezogen; das weitere Stück des Rohres hat eine Länge von 22—25 cm. Die Capillare hat an ihrem Anfange noch eine kugelförmige Erweiterung von der ursprünglichen Weite des Verbrennungsrohres.

In das Rohr wird nun zuerst ein kleiner lockerer Asbestpfropf bis zum Beginn der Capillare geschoben, dann folgt eine 5 cm. lange, oberflächlich oxydirte Kupferdrahtspirale, dann das Metallpulver. Am weiten Ende ist das Rohr mit einem durchbohrten Pfropfen verschlossen, der ein Röhrchen enthält, welches mit einem Gasometer in Verbindung steht, der einen Luftstrom liefert. Am kapillaren Ende befindet sich ein Wulst, um einen Kautschukschlauch anzubringen.



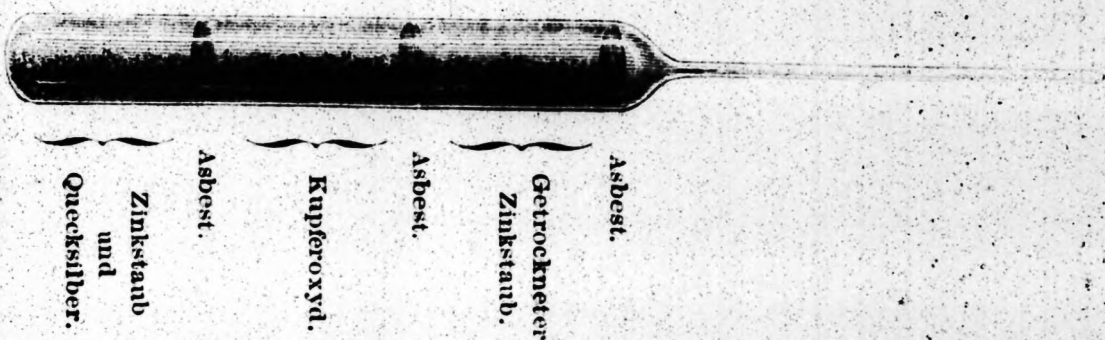
Die Röhre wird mit ihrem weiten Theil in den Verbrennungsofen geschoben. Zuerst wird die Stelle erhitzt, wo der Asbestpfropf und die Kupferspirale liegen, und so fort ein langsamer Luftstrom durchgeleitet. Ist die Spirale glühend geworden, so erhitzt man mit einem Brenner zwischen dem Metallpulver und dem weiten Ende des Rohres. Hierauf wird die Stelle, wo das Metallpulver liegt, 10—15 Minuten vorsichtig erhitzt. Nun wird das Rohr so weit in den Verbrennungsofen geschoben, dass auch die kugelförmige Erweiterung erhitzt wird, damit das dort condensirte Quecksilber in die Capillare geschafft werde. — Ist das Quecksilber in das Capillarrohr überdestillirt, so wird das Erhitzen eingestellt, das Rohr aus dem Ofen genommen und zwischen dem weiten Theil und der kugelförmigen Erweiterung entzwei geschnitten. Ueber das capillare Ende wird ein Kautschukschlauch gezogen, der mit einem Aspirator in Verbindung steht. In die Kugel wird etwas Jod gebracht und erhitzt. Während das Jod verdampft, wird durch den Aspirator Luft durch die Röhre gesaugt. Es entsteht nun das Quecksilberjodid. Es soll durch diese Methode noch 0,1 mgr.  $\text{HgCl}_2$  in 500 Ccm. Harn nachgewiesen worden sein. An dieser Methode hatte Ludwig selbst bald Folgendes auszusetzen.

Erstens condensiren sich öfters beim Abdestilliren des Quecksilbers so grosse Wassertropfen, dass sie das Lumen des Capillarrohrs vollständig ausfüllen. Diese Wassertropfen werden dann durch den Luftstrom fortgeschoben, reissen die Quecksilberkügelchen mit, und es kann leicht geschehen, dass die letzteren aus der Röhre herausgeschleudert werden. Der zweite Mangel besteht in der Complication, welche die Methode dadurch erfährt, dass man das Abdestilliren des Quecksilbers im Luftstrome vornimmt, wozu man einen Gasometer braucht, der den Apparat complicirt und seine Handhabung erschwert.

Ludwig hat nun den Uebelstand, der durch das mitgerissene Wasser verursacht wird, dadurch verhindert, dass er die Dämpfe, ehe sie in die Capillare gelangen, über trockenen Zinkstaub streichen lässt, welcher das Wasser zersetzt. Ferner ist der Luftstrom aufgegeben worden, da Ludwig sich überzeugt hat, dass die Gasentwicklung in dem Rohre ausreicht, um das Quecksilber in die Capillare zu drängen.

Das verbesserte Ludwig'sche Verfahren ist nun folgendes:

Der Harn wird angesäuert, mit etwa 3 grm. Zinkstaub versetzt und umgerührt. Nach einiger Zeit wird der Harn abgessen, der Zinkstaub mit warmem Wasser gewaschen und



bei 60—70° getrocknet, dann in ein an einem Ende geschlossenes, schwer schmelzbares Glasrohr gefüllt. Darauf kommen nach einander in das Rohr: ein Asbestpfropf, eine Schicht Kupferoxyd, ein Asbestpfropf, eine Schicht gut getrockneten Zinkstaubs, ein Asbestpfropf. Hinter letzterem

wird die Röhre zur Capillare ausgezogen. In einem Verbrennungssofen wird zuerst der weite Theil der Röhre, mit Ausnahme des amalgamirten Zinkstaubs stark erhitzt, dann wird letzterer 10–15 Minuten erhitzt; dann wird die Capillare abgesprengt, etwas Jod an die abgesprengte Stelle gebracht, und der Joddampf mittelst eines Aspirators durch die Capillare gezogen.

Eine Empfindlichkeitsgrenze gibt Ludwig hier nicht an.

Die Versuche wurden mit 450 Ccm. Harn, die mit 5 mgr.  $\text{HgCl}_2$  versetzt waren, angestellt. Nach einigen resultatlosen Versuchen gelang die Jodidreaktion zweimal, das Jodid war aber sehr verunreinigt, selbst bei Anwendung von geglühtem Kupferoxyd und geglühtem Asbest. Ausserdem vertheilte sich das Jodid fast auf die ganze Capillare. Abgesehen davon, dass der Nachweis nach der Ludwig'schen Methode nicht beim ersten Male gelingt, im Gegentheil, ziemliche Uebung erfordert, ist die Methode sehr complicirt und zeitraubend.

## V.

### Methode von Fürbringer.

Diese Methode, die zunächst nur für den Harn angegeben worden ist, ist viel leichter ausführbar als die Ludwig'sche Methode.

In den angesäuerten Harn werden auf 500 Ccm. etwa 0,25 gm. Messingwolle eingetragen. Der Harn wird dann auf 60–70° erwärmt. Nach einiger Zeit wird der Harn abge-



gossen, die Messingwolle mit heissem Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen. Die trockene Messingwolle wird in eine an einem Ende ausgezogene Röhre gesteckt, deren anderes Ende dann ebenfalls ausgezogen wird. Die Messingwolle wird erhitzt, dann wird etwas Jod in die Röhre gebracht. An den Anfängen der beiden Capillaren entsteht das Jodid.

### Versuch 9.

500 Ccm. Harn, die mit 3 mgr.  $\text{HgCl}_2$  versetzt waren.



wurden nach der angegebenen Methode behandelt. Es entstand sehr deutliches, reines Jodid.

Es ist bei dieser Methode nicht recht einzusehen, weshalb die Bildung des Jodids so bewirkt wird, dass sich das Jodid an zwei Stellen ablagern muss, wodurch die Deutlichkeit der Reaktion beeinträchtigt wird. Es wurde deshalb die amalgamirte Messingwolle wie das Goldblech nach der Schneider'schen Methode weiter behandelt.

#### Versuch 10.

500 Ccm. Harn wurden mit 1 mgr  $\text{HgCl}_2$  versetzt und wie angegeben behandelt. Es entstand deutliches Jodid.

#### Versuch 11.

100 Ccm. Harn, mit 0,2 mgr.  $\text{HgCl}_2$  versetzt, wurden ebenso behandelt. Es entstand kein Jodid.

Nun wurde versucht, die Empfindlichkeit der Methode dadurch zu steigern, dass man die Messingwolle in den vorher zerstörten Harn einträgt.

#### Versuch 12.

100 Ccm. Harn wurden mit 0,2 mgr.  $\text{HgCl}_2$  versetzt, durch Kaliumchlorat und Salzsäure zerstört und wie in den vorigen Versuchen behandelt. Es entstand deutliches Jodid, das aber schwächer war, als das bei gleichem Quecksilbergehalt nach der Schneider'schen Methode erhaltene.

Aus dem Versuche ergibt sich, dass die Empfindlichkeit der Fürbringer'schen Methode wesentlich dadurch gesteigert wird, dass man die organischen Substanzen vor der Abscheidung des Quecksilbers zerstört.

## VI.

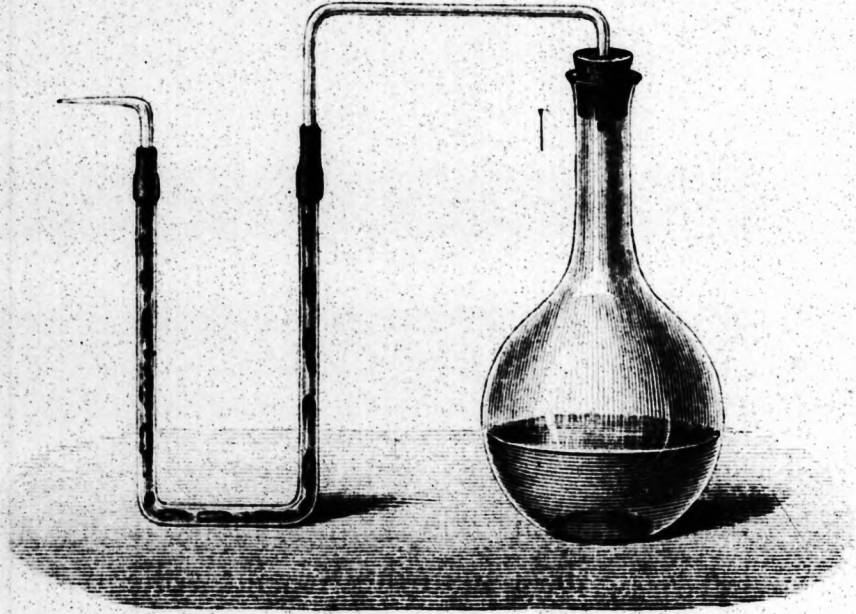
### Methoden von A. Mayer.

Mayer hat verschiedene Methoden versucht, um das Quecksilber im Harn nachzuweisen, so die Verbrennung des Harnabdampfrückstandes mit Kupferoxyd, die Behandlung mit Chlor und mit Brom. Brauchbar hat er zwei davon gefunden.

#### A.

Der Harn wird in einem Kolben, der etwa das Dreifache des Harnvolumens fasst, mit Kalk und Kalilauge ver-

setzt. Mit dem Kolben wird ein U-rohr verbunden, das mit Silbernitrat-Glaswolle gefüllt ist. Kolben und U-rohr werden in einem Chlorcalciumbade auf 130—140° erwärmt. Die Glaswolle, die sich bei Gegenwart von Quecksilber — aller-



dings auch schon durch das blosse Erhitzen - geschwärzt hat, wird in eine an einem Ende stark ausgezogene Röhre gebracht, und die Darstellung des Jodids wie bei Schneider (Versuch 2) vorgenommen.

Mayer gibt an, durch dies Verfahren noch 0,1 mgr.  $\text{HgCl}_2$  in 1 Ltr. Harn nachweisen zu können.

In den folgenden beiden Versuchen wurde erst das Verfahren bei grösseren Quecksilbermengen geprüft.

#### Versuch 13.

Es wurden nach dem angegebenen Verfahren 250 Ccm. Harn behandelt, die mit 2 mgr.  $\text{HgCl}_2$  versetzt waren. Als Reduktionsmittel dienten 30 gm.  $\text{Ca}(\text{HO})_2$  und 20 Ccm. Kalilauge. Die vorgelegte Glaswolle färbte sich schwarz und gab im Robre sehr reines, deutliches Jodid.

#### Versuch 14.

Ebenso wurden 500 Ccm. Harn verarbeitet, die mit 1 mgr.  $\text{HgCl}_2$  versetzt waren. Es entstand auch hier deutliches Jodid.

Es wurde nun versucht, ob bei der von Mayer angegebenen Empfindlichkeitsgrenze das Verfahren noch deutliche Resultate gibt.

## Versuch 15.

1 Ltr. Harn, mit 0,1 mgr.  $\text{HgCl}_2$  versetzt, lieferte noch deutliches Jodid.

Mayer wendet als Reduktionsmittel auch Kalk und schwefligsaures Natron an; es wurde daher der vorige Versuch wiederholt, statt der Kalilauge aber schwefligsaures Natron angewendet.

## Versuch 16.

1 Ltr. Harn, mit 0,1 mgr.  $\text{HgCl}_2$  versetzt, wurde mit Kalk (50 grm.) und schwefligsaurem Natron (5 grm.) gekocht und lieferte ebenfalls Jodid.

Es war die Frage, ob auch Schwefelquecksilber auf die angegebene Art reducirt wird, da im Harn Substanzen vorkommen, welche Schwefel abspalten, also Schwefelquecksilber bilden können. Der folgende Versuch sollte dies entscheiden.

## Versuch 17.

Es wurde 1 Ltr. Harn mit  $\text{HgS}$  versetzt und mit 30 grm. Kalk und 20 Cem. Kalilauge gekocht. Die vorgelegte Glaswolle lieferte starkes Jodid.

Da die Verflüchtigung des Quecksilbers mit den Wasserdämpfen nur allmählich vor sich geht, so hat man dafür Sorge zu tragen, dass in dem Destillationskolben stets eine reichliche Menge von Flüssigkeit enthalten ist, so dass dieselbe längere Zeit im Sieden bleiben kann. Es wurde daher bei den Versuchen, das Quecksilber aus Organen abzudestilliren, der Inhalt des Kolbens zuerst durch Wasserzusatz verdünnt. Es zeigte sich indessen, dass bei der Destillation von zerkleinerten Organen mit Kalilauge, Kalk und Wasser ein so starkes Schäumen eintritt, dass die Destillation nicht zu Ende geführt werden kann. Aus diesem Grunde wurde statt des Wassers etwa  $\frac{1}{2}$  Ltr. 2%ige Kochsalzlösung zugesetzt; dadurch wurde das Schäumen vollständig vermieden und zugleich eine schnellere Verflüchtigung des Quecksilbers erreicht, da die Siedetemperatur der Salzlösung höher ist als die des Wassers.

Die so für Organe modificirte Methode wurde nun mit der Schneider'schen folgendermassen verglichen.

### Versuch 18.

Herz und Lungen eines Kaninchens, das in 5 Tagen im Ganzen 15 mgr.  $\text{HgCl}_2$  subkutan erhalten hatte, wurden in zwei gleiche Theile, zu je 10 grm., getheilt. Der eine Theil wurde in Stücke zerschnitten und mit 20 Ccm. Kalilauge, 30 grm. Kalk und etwa 500 Ccm. einer 2%igen Kochsalzlösung in einem geräumigen Kolben im Chlorecalciumbade längere Zeit auf etwa  $130^\circ$  erhitzt. Die vorgelegte Glaswolle lieferte sehr starkes Jodid. — Der andere Theil, nach der Schneider'schen Methode behandelt, lieferte fast ebensoviel Jodid.

Aus dem Versuche geht hervor, dass die Mayer'sche Methode auch für den Nachweis in Organen gut anwendbar ist. Ueberhaupt ist dieselbe, besonders zum Nachweis kleiner Quecksilbermengen in einem grossen Quantum der zu untersuchenden Substanz, sehr gut zu gebrauchen.

### B.

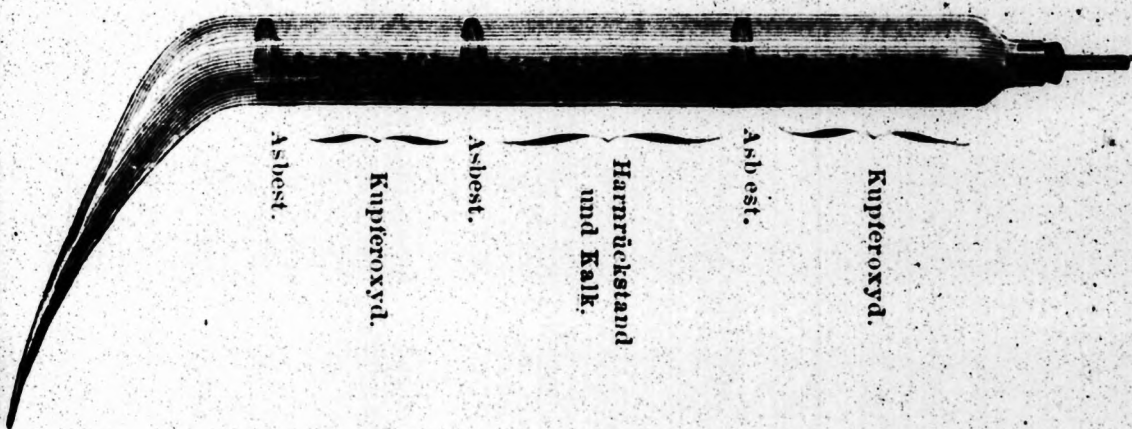
Der Abdampfrückstand des Harnes wird mit einem Gemenge von gelöschtem und ungelöschtem Kalk verrieben. Ein Glasrohr von  $3-3\frac{1}{2}$  cm. innerem Durchmesser und 50—60 cm. Länge wird an einem Ende stark verjüngt ausgezogen und in folgender Reihenfolge gefüllt: Zunächst dem ausgezogenen Ende ein lockerer Asbestpropf, eine Schicht von gelöschtem und ungelöschtem Kalk, das Gemenge von Harnrückstand und Kalk, endlich ein langer dichter Asbestpropf. Das ausgezogene Ende wird mit langfaserigem Asbest umwickelt und in ein Verbrennungsrohr gesteckt; zwischen beide Röhren wird Asbest gestopft. Im Verbrennungsrohre befindet sich etwa 15—20 cm. vom Verbindungsende ein lockerer Asbestpropf und vor diesem eine Schicht Kupferoxyd. Die Röhren werden mit dünnem Kupferblech umwickelt und in den Verbrennungsofen gelegt. Vom hinteren Ende aus wird angefangen zu erhitzen. Während der ganzen Dauer der Verbrennung wird ein langsamer, allmählich schwächer werdender Luftstrom durchgeleitet. Nach beendeter Destillation werden die Röhren getrennt, und das Verbrennungsrohr wird

vom rückwärtigen Ende aus sogleich, vom vorderen nach Beseitigung des etwa vorhandenen Beschlages, mit Kupferoxyd angefüllt, und die Verbrennung wird vorgenommen. In der Vorlage sammelt sich Wasser und Quecksilber.<sup>9</sup> Nachdem die Vorlage abgesprengt ist, wird das Wasser, entweder durch Alkohol und Aether, oder vermittelt der Luftpumpe entfernt, und die Darstellung des Jodids wird vorgenommen. — Es sollen auf diese Weise noch 0,02 mgr. Hg in  $\frac{1}{2}$  Ltr. Harn nachgewiesen worden zu sein.

Statt, wie Mayer, zwei Röhren anzuwenden, deren geeignete Verbindung schwierig herzustellen ist, habe ich vorgezogen, die Reduktion und Verflüchtigung des Quecksilbers und die Zerstörung der zugleich verflüchtigten organischen Stoffe in einer und derselben Röhre auszuführen; der ganze Apparat gewinnt dadurch wesentlich an Einfachheit.

Es wurde der Versuch daher in folgender Weise an- gestellt:

Ein Rohr von der Länge des Verbrennungsofens war an einem Ende kapillar ausgezogen, die Capillare reichte in eine Probiröhre, die als Vorlage diente. Vom anderen Ende



aus wurde das Rohr in folgender Reihenfolge gefüllt: Eine Schicht Kupferoxyd, ein Asbestpropf, das Gemenge von Harnrückstand und Kalk, ein Asbestpropf, eine Schicht Kupferoxyd, ein Asbestpropf. Es wurde dann ein langsamer trockener Luftstrom hindurchgeleitet, der die Richtung nach der Capillare hatte, und von beiden Enden aus wurde, wie bei der Elementaranalyse, das Kupferoxyd zu erhitzen begonnen. Allmählich wurde dann die Substanz, schliesslich die ganze

Röhre 10—15 Minuten zur dunklen Rothgluth erhitzt. Indessen liessen sich durch dieses Verfahren kleinere Mengen von  $\text{HgCl}_2$  nicht nachweisen; besonders störend war das reichlich mit überdestillirende Wasser.

Diese Methode, die bei grosser Uebung vielleicht gute Resultate liefern mag, ist ebenso complicirt, wie die Ludwig'sche Methode und nach meinen Erfahrungen hinsichtlich der Empfindlichkeit mit der anderen Methode von Mayer gar nicht zu vergleichen.

In den angeführten Versuchen liess sich noch 0,1 mgr.  $\text{HgCl}_2$  in 1 Liter Harn durch die Mayer'sche Destillation mit Wasserdampf nachweisen. Durch die Schneider'sche Methode (Elektrolyse mit Goldelektrode) war noch 0,1 mgr. in 100 Cc. nachweisbar; nach der Fürbringer'schen Methode (Messingwolle) wurden 0,2 mgr. in 100 Cc. nachgewiesen. Die Methode B von Mayer (trockene Destillation mit Kalk) und die Ludwig'sche Methode (Zinkstaub) sind complicirt und nur nach einiger Uebung mit Erfolg anwendbar. Die Methode von Mayençon und Bergeret (Platin-Eisenelement) giebt für kleinere Mengen keine deutlichen Resultate. Die von Byasson angegebene Methode gestattet nicht den sicheren Nachweis des Quecksilbers. Hat man unter den erstgenannten Methoden zu wählen, so kann man die von Schneider anwenden, wenn nicht zu grosse Mengen von Flüssigkeit zu untersuchen sind; handelt es sich darum, sehr geringe Mengen aus viel Flüssigkeit oder grossen Organen zu isoliren, so ist die Methode A von Meyer, eventuell mit der angegebenen Modification (Zusatz von Kochsalzlösung) zu empfehlen.

### Quantitative Bestimmung<sup>1)</sup>.

Für die quantitative Bestimmung wäre nach einer der angegebenen Methoden das Quecksilber im metallischen Zu-

<sup>1)</sup> Quantitative Untersuchungen über die Vertheilung des Quecksilbers hat Riederer (Buchner's neues Repertorium für Pharmacie 1868, Bd. 17) gemacht.

stande abzusecheiden und zu wägen. Um Quantitäten bestimmen zu können, die nicht mehr durch die Wage zu ermitteln sind, wurde versucht, das elektrolytisch abgeschiedene Quecksilber, ähnlich wie das Blei, durch Schwefelwasserstoff kolorimetrisch zu bestimmen. Die darauf gerichteten Versuche gaben indessen sehr abweichende Resultate.

Es blieb für eine annähernde Schätzung noch die Möglichkeit, wie Otto <sup>1)</sup> die Arsenspiegel, so die erhaltenen Jodidbeschlüge mit solchen zu vergleichen, die in gleichen Röhren aus bekannten Quantitäten  $\text{Hg Cl}_2$  erhalten waren.

So wurden immer 100 Cc. Harn mit beziehungsweise 2, 0,8, 0,6, 0,4, 0,2 mgr.  $\text{Hg Cl}_2$  versetzt und nach vorausgegangener Zerstörung elektrolysiert. Die aus dem amalgamirten Goldblech erhaltenen Jodide, in gleichen Röhren dargestellt, gaben eine deutliche Stufenfolge zu erkennen.

Mittelst der Schneider'schen Methode wurden von einem Kaninchen, das 12 mgr.  $\text{Hg Cl}_2$  subkutan erhalten hatte, Leber, Gehirn, Herz und Lungen, Muskeln, Knochen, Harn mit Exkrementen untersucht und nach dem erhaltenen Jodidbeschlüge die Quecksilbermenge geschätzt.

Der Gehalt von Herz und Lungen entsprach etwa 1 mgr.  $\text{Hg Cl}_2$ , der von Leber sowie Muskeln etwa 0,4 mgr. Zwischen 0,4 und 0,2 enthielt der Harn mit Exkrementen, weniger als 0,2 mgr. Knochen und Gehirn.

Die hauptsächlichsten Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Das empfindlichste Reagens auf Blei ist Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung; durch diese Reaktion giebt sich die Gegenwart von Blei in einer wässrigen Lösung bei einem Gehalte von 0,01 mgr. in 100 Cc. noch durch eine deutliche Braunfärbung zu erkennen.

2. Zur vollständigen Abscheidung des Bleis aus thierischen Organen oder Flüssigkeiten ist es nöthig, die organischen Substanzen zuvor zu zerstören.

3. Aus den nach Zerstörung der organischen

<sup>1)</sup> Anl. zur Ausmittlung der Gifte.

Substanzen gewonnenen bleihaltigen Lösungen wird das Blei durch die Elektrolyse ebenso vollständig abgeschieden, als durch Fällung mit Schwefelwasserstoff.

4. Die von Mayençon und Bergeret vorgeschlagene Methode, das Blei auf Platin mittelst eines Platin-Aluminiumelementes niederzuschlagen, ergibt keine vollständige Abscheidung des Bleis; aus einer Lösung, welche 1 mgr. Bleinitrat in 180 Cc. enthielt, wurden nur 20 % des zugesetzten Bleis wiedererhalten.

5. Die Abscheidung des Bleis aus thierischen Flüssigkeiten auf Kupferblech nach Reinsch ist erst deutlich sichtbar, wenn die Flüssigkeit 0,625 mgr. Blei in 50 Cc. enthält.

6. Nach Eingabe von Bleisalzen, welche resorbirt werden, ist das Blei nachweisbar im Harn und in allen Organen; wird das Blei in kleinen Gaben (3—4 mgr. pro Tag) Kaninchen eingegeben, so sind Spuren von Blei schon nach dem ersten Tage im Harn nachweisbar, die grössere Menge des Bleis wird in den Organen abgelagert. Nach 4 bis 5 Tagen finden sich im Blute nur Spuren von Blei, grössere Mengen in Herz, Lungen, Nieren, Gehirn, Knochen.

7. Salzsäure ist das empfindlichste Reagens zum Nachweise des Silbers in reinen wässrigen Lösungen; bei einem Gehalt von 0,5 bis 0,25 mgr. Silbernitrat auf 100 Cc. Wasser entsteht durch Salzsäure noch eine erkennbare Trübung. Aus Lösungen, welche Salze und organische Substanzen enthalten, ist dagegen die Abscheidung eine unvollkommene.

8. Aus Harn und thierischen Organen wird das Silber am vollkommensten durch Glühen mit Soda und Salpeter abgeschieden; zum Nachweis wird die Schmelze mit Wasser extrahirt, der Rückstand in Salpetersäure gelöst, filtrirt, verdunstet, in Wasser gelöst und mit Salzsäure geprüft.

9. Die Abscheidung des Silbers auf blankem Kupferblech ist erst deutlich erkennbar, wenn die schwach saure Lösung 1 mgr.  $\text{Ag NO}_3$  auf 50 Cc. Harn enthält



10. Durch Zinkstaub werden kleine Mengen von Silber aus Harn, auch nach Zerstörung der organischen Substanzen, unvollständig abgeschieden.

11. Die Abscheidung des Silbers durch Elektrolyse aus salzhaltigen Lösungen ergab bei kleinen Mengen von Silber nur etwa die Hälfte der zugesetzten Menge.

12. Im Harn eines Kaninchens, dem 18 mgr. Ag NO<sub>3</sub> unter die Haut gebracht werden, lässt sich Silber mit der unter 8 genannten Methode nachweisen, ebenso in der Leber und im Harn nach Injektion von 48 mgr. Ag NO<sub>3</sub> in 8 Tagen.

13. Diejenige Methode, welche die kleinsten Mengen von Quecksilber im Harn und in den Organen nachzuweisen gestattet, ist die Destillation mit Wasserdampf nach Mayer. Durch dieselbe kann noch deutlich 0,1 mgr. Quecksilberchlorid in 1 Ltr. Harn nachgewiesen werden.

14. Bequemer, wenn auch nicht ganz so empfindlich, als diese Methode von Mayer, ist die Elektrolyse nach dem Schneider'schen Verfahren. Dieselbe lässt 0,1 mgr. Hg Cl<sub>2</sub> in 100 Cc. Harn gut erkennen, wenn die Darstellung des Jodids in der früher angegebenen Weise geschieht. Wendet man statt der Goldelektrode eine Kupferelektrode an, so wird die genannte Empfindlichkeitsgrenze nicht erreicht.

15. Die Fürbringer'sche Methode eignet sich gut für die Untersuchung grösserer Flüssigkeitsmengen; sie lässt nach vorangegangener Zerstörung der organischen Substanz, 0,2 mgr. Hg Cl<sub>2</sub> in 100 Cc. Harn erkennen.

16. Die Methode von Mayençon und Bergeret liefert, selbst nach Zerstörung der organischen Substanz kein deutliches Quecksilberjodid.

17. Die Abscheidung des Quecksilbers nach der Methode von Ludwig und der zweiten Methode von Mayer ergaben grössere Schwierigkeiten in der Ausführung und unsicherere Resultate als die unter 13—15 genannten Methoden.

18. Nach subkutaner Injektion von Sublimat (3—4 mgr. pro Tag) lässt sich beim Kaninchen nach 5 Tagen das Quecksilber in Harn, Leber, Gehirn, Herz und Lungen, Muskeln und Knochen nachweisen. Eine grössere Menge lagert sich unter diesen Umständen in Herz und Lungen, Leber und Muskeln ab, viel weniger im Gehirn und im Knochen. Ebenso geht eine geringere Menge in den Harn über.