

Ueber den Nachweis des Quecksilbers in thierischen Substanzen.

Von

Dr. Heinrich Paschkis.

(Aus dem Laboratorium des Professors E. LUDWIG in Wien).
(Der Redaktion zugegangen am 17. Mai 1882).

Die Untersuchungen thierischer Substanzen auf Quecksilber wurden bis vor wenigen Jahren fast ausschliesslich mit Hülfe der Elektrolyse vorgenommen. Durch die gründlichen Untersuchungen von Schneider¹⁾ war das elektrolytische Verfahren für diesen Zweck so eingerichtet, dass es in Bezug auf Sicherheit und Empfindlichkeit kaum etwas zu wünschen übrig liess und nur die Umständlichkeit dieses Verfahrens und der dazu erforderliche immerhin complicirte Apparat konnten den Wunsch nach einer leichter ausführbaren Methode rege machen.

Die von E. Ludwig²⁾ angegebene Methode zur Abscheidung des Quecksilbers aus thierischen Substanzen ist jedenfalls leichter ausführbar, sie liefert das gewünschte Resultat in viel kürzerer Zeit, als das elektrolytische Verfahren und steht an Sicherheit und Empfindlichkeit dem letzteren nicht nach, wenn sie richtig gehandhabt wird. Diese Methode beruht auf einem neuen, bis dahin für den in Rede

¹⁾ Ueber das chemische und elektrolytische Verhalten des Quecksilbers bezüglich dessen Nachweisbarkeit im Allgemeinen und in thierischen Substanzen insbesondere von Dr. F. C. Schneider. Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien. Bd. 40, S. 239.

²⁾ Eine neue Methode zum Nachweis des Quecksilbers in thierischen Substanzen von E. Ludwig. Wiener medicinische Jahrbücher 1877, S. 143 ff.

stehenden Zweck noch nicht angewendeten Principe, nämlich aus einer grossen Menge einer sehr verdünnten Quecksilberlösung das Quecksilber mit Hilfe von feinvertheiltem Zink oder Kupfer abzuscheiden, somit auf einen kleinen Raum zu concentriren und in eine Form zu bringen, welche durch Erhitzen die Austreibung, resp. Gewinnung des metallischen Quecksilbers gestattet, dessen Erkennung dann keine Schwierigkeiten mehr darbietet.

Ursprünglich destillirte Ludwig aus dem gewaschenen und getrockenen Zinkstaub das Quecksilber unter Anwendung eines langsamen Luftstromes ab. Die aus dem Zinkstaub sich entwickelnden Dämpfe passirten eine Schichte von glühendem Kupferoxyd und es konnten, nachdem daselbst eine vollständige Verbrennung trockener Destillationsprodukte stattgefunden hatte, Quecksilber und Wasser in einer etwa strohhalm dicken Capillarröhre sich condensiren.

Bei vorsichtig geleiteter Operation schied sich das Quecksilber, wie ich öfter, als hundert Male beobachtet habe, immer vollständig am Anfange der Capillaren aus und nur dann, wenn man den Luftstrom zu rasch, also unzuweckmässig gehen liess, war das Quecksilber in der Capillare der ganzen Länge nach bis an die vorderste Spitze zerstreut, was man nach der Ueberführung in Jodid leicht erkennen konnte. Die Einwendungen, welche Schridde¹⁾ gegen die Anwendung des Luftstromes bei der Ludwig'schen Methode gemacht hat, sind nicht zutreffend, wenn der Luftstrom richtig geleitet wird und die Capillare nicht zu eng ist. Ein langsamer Luftstrom und eine nicht zu enge Capillare sind aber von Ludwig, loc. cit. ausdrücklich vorgeschrieben.

Später hat Ludwig²⁾ sein Verfahren derart modificirt, dass er den Luftstrom, resp. die Anwendung eines Gas-

¹⁾ Ueber die Fürbringer'sche Methode des Quecksilbernachweises im Harn von Dr. Paul Schridde in Aachen. Berliner klinische Wochenschrift 1881, Nr. 34, S. 485.

²⁾ Ueber den Nachweis des Quecksilbers in thierischen Substanzen von E. Ludwig. Wiener medicinische Jahrbücher 1880, S. 493 ff.

mers weglass, die Erhitzung des Zinkstaubs in einer einseitig geschlossenen Röhre vornahm, und das störende Wasser dadurch beseitigte, dass die Dämpfe vor ihrem Eintritte in die Capillare eine Schicht von erhitztem Zinkstaub passiren mussten.

Fürbringer ¹⁾ hat bekanntlich das Verfahren von Ludwig in der Weise modificirt, dass er statt Zinkstaub sogenannte Messingwolle anwendet, diese nach der Aufnahme des Quecksilbers mit Wasser, Alkohol und Aether wäscht, trocknet und nun in einer an beiden Enden capillar ausgezogenen und offenen Röhre erhitzt, worauf sich das Quecksilber in beiden Capillaren condensirt.

In einer von der Berliner medicinischen Fakultät preisgekrönten Arbeit des Herrn cand. med. Victor Lehmann: «Experimentelle Untersuchungen über die besten Methoden Blei, Silber und Quecksilber bei Vergiftungen im thierischen Organismus nachzuweisen²⁾», wird u. A. auch die Methode von Ludwig einer abfälligen Kritik unterzogen, welche wie aus den Mittheilungen des Autors (Siehe S. 32 der citirten Abhandlung) zu erfahren ist, auf einigen resultatlosen und zwei gelungenen Versuchen beruht. Lehmann äussert sich wie folgt: «Ausserdem vertheilt 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». Dieser, wie mir scheint, völlig unbegründeten und nur auf dem Mangel an Uebung im chemischen Arbeiten beruhenden Aeusserung stelle ich die Urtheile einiger Autoren und meine eigenen Erfahrungen gegenüber:

¹⁾ Quecksilbernachweis im Harn mittelst Messingwolle von Dr. Paul Fürbringer. Berliner klinische Wochenschrift 1878, Nr. 23, S. 332 ff.

²⁾ Zeitschrift f. physiologische Chemie herausgegeben v. Hoppe-Seyler 1882, VI. Bd. 1. Heft, S. 20 ff.

So hat Güntz¹⁾, nachdem er bei der Elektrolyse Schneider's vor Täuschungen nicht sicher war und auch andere Methoden versucht hatte, die Ludwig'sche Methode aufgegriffen. Er schaltete nur zur vollständigen Verbrennung der organischen Substanz zwischen der oxydirten Kupferspirale und dem Amalgam noch weiteres Kupferoxyd ein und liess das sich bildende Wasser eintrocknen. «Bei 0,003 gr. Sublimat in 500 cc Harn ergab sich in dem 20 cm langen, dünn ausgezogenen Glasröhrchen, deutliche, reichliche, rothe Jodquecksilberreaktion, so dass man hiernach die Feinheit der Probe berechnen kann». «Ebenso konnte» er «die Empfindlichkeit der Reaktion bei organisch ausgeschiedenen und dem Harn nicht blos mechanisch beigemischten Quecksilberverbindungen bestätigt finden». Die Untersuchungen des genannten Autors beziehen sich auf 7 Fälle mit über 100 Quecksilberbestimmungen.

O. Hassenstein²⁾ verwendete die Methode und zwar mit Kupferstaub zu Versuchen über die Quecksilberausscheidung durch die Galle und zwar stellte er an vier Kaninchen qualitative, und an dreien quantitative an. Dieselben lehren, «dass in Galle gelöstes Quecksilber aus derselben, ohne vorhergehende Zersetzung der organischen Substanzen, durch Kupferstaub vollständig gefällt wird, sei dasselbe mit der Galle ausgeschieden, sei es derselben ausserhalb des Organismus beigemischt, dass also die Ludwig'sche Methode auch für den ersteren Fall anwendbar ist und ihre hohe Empfindlichkeit bewährt». Von einem Versuchsthiere, welches 0,0569 gr. Quecksilber bekommen hatte, ergaben noch 3 cc Galle deutliche Reaktion.

Endlich hat Oberländer³⁾ bei 4 Kranken je 125, 54,

¹⁾ Neue Erfahrungen über die Behandlung der Syphilis und der Quecksilberkrankheit mit besonderer Berücksichtigung der Schwefelwasser- und Soolbäder. Eine klinische Studie von Dr. J. Edm. Güntz, Dresden 1878.

²⁾ Versuche über Quecksilberausscheidung durch die Galle. Inaugural-Dissertation von Otto Hassenstein, Königsberg i. Pr. 1879.

³⁾ Versuche über die Quecksilberausscheidungen durch den Harn nach Quecksilberkuren von Dr. Oberländer in Dresden. — Vierteljahrsschrift f. Dermatol. u. Syphilis. Wien 1880 (Separ.-Abdr.)

43, 11, zusammen 233 Untersuchungen nach der Ludwig'schen Methode vorgenommen, wobei er zu Resultaten gelangte, die mit den von mir und Dr. v. Vajda gewonnenen vollkommen übereinstimmen.

Was endlich meine eigenen ¹⁾ Erfahrungen über die Brauchbarkeit der Ludwig'schen Methode anbelangt, so habe ich dieselben aus Hunderten von Versuchen geschöpft, bei denen theils, um die Methode vor ihrer Anwendung auf klinische Fälle zu erproben, mit geringen bekannten Mengen von Quecksilberchlorid versetzter Harn, theils Harn von Individuen zur Verwendung kam, die sich irgend einer Quecksilberkur unterzogen hatten.

Ich hatte auch Gelegenheit, in zahlreichen Fällen im Laboratorium des Herrn Prof. Ludwig zu sehen, wie von den daselbst arbeitenden Studenten und Aerzten diese Methode geübt wurde. Die Beobachtungen bei meinen Versuchen, sowie bei den zahlreichen Versuchen Anderer haben mir das zweifellose Resultat ergeben, dass die Methode sicher ist und sich zum Nachweis sehr geringer Quecksilbermengen in thierischen Substanzen eignet, sowie dass sie auch für jeden nur einigermaßen geübten Analytiker unschwer und rasch auszuführen ist.

Der Umstand, dass die, wie schon erwähnt, mir unbegründet erscheinende Kritik des Herrn Lehmann, die von Dr. von Vajda und mir gewonnenen Resultate über die Quecksilberausscheidung beeinträchtigen könnte, bewog mich zu den vorliegenden Erörterungen und veranlasste mich auch einige neue Versuche anzustellen, endlich manche vereinfachende Modification an der Ludwig'schen Methode zu erproben.

Ueber die Ergebnisse dieser Versuche kann ich Folgendes mittheilen:

1. Versuche nach der Methode von Ludwig.

Circa 400 cc des vorher mit einer bekannten Menge Quecksilberchlorid versetzten normalen Harns wurden auf

¹⁾ Ueber den Einfluss des Quecksilbers auf den Syphilisprocess etc. Klinische und chemische Untersuchungen von Dr. L. von Vajda und Dr. H. Paschkis. Wien 1880, Braumüller.

60—70° C. erwärmt, mit Salzsäure angesäuert, etwa 3 gr. Zinkstaub zugesetzt, eine Zeit lang ungerührt, nach dem Absetzen decantirt, der Zinkstaub und das Amalgam mehrere Male mit reinem Wasser, dann mit Wasser, dem einige Tropfen Kalilauge¹⁾ zugesetzt waren, gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet (oder nach dem Vorschlage Fürbringer's vor dem Trocknen noch mit Alkohol und Aether gewaschen). Dieser Zinkstaub wurde nach Ludwig's Vorschrift in einer schwer schmelzbaren, unten zugeschmolzenen Glasröhre von etwa 8 mm Durchmesser, mit Asbest, trockenem grobkörnigem Kupferoxyd und reinem Zinkstaub geschichtet und hierauf die Röhre vorne in eine strohhalmdicke Capillare ausgezogen. Nun wurde in einem kleinen Verbrennungsofen zuerst das Kupferoxyd bis zur dunkeln Rothgluth, der vorliegende Zinkstaub nur sehr mässig und zum Schlusse endlich der amalgamirte Zinkstaub ziemlich stark erhitzt. Wenn der letztere 10—15 Minuten lang erhitzt wird, so ist das Quecksilber daraus vertrieben, die Capillare wird abgesprengt, in den weitesten Theil derselben ein Körnchen Jod gelegt und sehr gelinde erwärmt. In 5 Versuchen, bei denen der Reihe nach 0,005, 0,002, 0,001, 0,0005 endlich 0,0002 gr. Quecksilberchlorid zugesetzt waren, wurden durchwegs deutliche Jodidbeschläge erhalten. In einem 6. Versuche wurden 400 cc Harn mit Eiweisslösung und 0,0002 gr. Quecksilberchlorid versetzt; auch hier wurde deutlicher Jodidbeschlag erhalten.

2. Versuche nach dem Fürbringer'schen Verfahren.

Je 400 cc desselben Harnes, der auch zu den früheren Versuchen verwendet worden war, wurden auf 60—70° C. erwärmt, mit Salzsäure angesäuert und circa $\frac{1}{2}$ gr. Messingwolle eingetragen, etwas ungerührt; der Harn sodann abgegossen, die Messingwolle nach Bedarf mehrere Male mit

¹⁾ Das Waschen des Zinkstaubs mit kalihaltigem Wasser bringt den grossen Vortheil, dass eine Menge ausgeschiedener, dem Zinkstaub anhaftender, organischer Stoffe, besonders Harnsäure in Lösung gehen, wodurch die Bildung grösserer Mengen brenzlicher Produkte beim Erhitzen des Zinkstaubs entfällt.

heissem Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen, getrocknet, und in ein an der einen Seite in eine Capillare ausgezogenes Verbrennungsrohr von etwa 8 mm Länge gebracht. Das andere Ende des Rohres wurde ebenfalls in eine Capillare ausgezogen und der Theil derselben, in welchem die Messingwolle lag, über dem Bunsen'schen Brenner erwärmt, endlich in die noch heisse Röhre ein Körnchen Jod gebracht. Bei 3 Versuchen, bei welchen je 0,001, 0,0005 und 0,0002 gr. Quecksilberchlorid in Verwendung gekommen waren, wurden immer in beiden Capillaren deutliche Jodidreaktionen erhalten. In einem 4. Falle von 50 cc Harns der Leiche eines Mannes, welcher sich mit Quecksilber vergiftet hatte, gelang die Reaktion ebenfalls vollkommen deutlich.

3. Versuche nach einer Modification der Ludwig'schen Methode.

Die günstigen Resultate, welche durch das Waschen des Zinkstaubs mit kalihaltigem Wasser erzielt werden, das Fehlen der brenzlichen Produkte und des Wassers, gaben Veranlassung, eine fernere Reihe von Versuchen anzustellen, bei welchen das Vorlegen von Kupferoxyd und trockenem Zinkstaub unterlassen, im Uebrigen aber ebenso wie bei der ersten Versuchsreihe verfahren wurde. Eine unten zugeschmolzene Röhre wurde mit dem amalgamirten, getrockneten Zinkstaub gefüllt, vorn in eine Capillare ausgezogen und der Zinkstaub über einem Bunsen'schen Gasbrenner vorsichtig erhitzt. Bei einem Gehalte von 0,001, 0,0005 und 0,0002 gr. resultirten in 3 Versuchen immer deutliche Jodidbeschläge.

4. Versuche mit Flittergold.

Fürbringer hatte schon dieses Material versuchsweise in Verwendung gebracht, war aber davon wieder abgegangen, weil der Goldschaum beim Abfiltriren am Papier festhaftet, und nur sehr schwer davon abzulösen ist. Dieser Nachtheil entfällt, da das Filtriren hier sowie auch bei der Ludwig'schen Methode besonders dann erspart werden kann, wenn mit Alkohol und Aether gewaschen wird. Im Uebrigen war der Vorgang derselbe wie bei den anderen Versuchen, nur

wurde das Goldblättchen nach dem Waschen mit Aether auf ein Uhrglas gebracht, auf dem Wasserbade getrocknet, zu einem kleinen Kügelchen zusammengeknetet und in ein unten zugeschmolzenes, dickwandiges Glasröhrchen von etwa 3 mm Lichte gebracht und das offene Ende der Röhre in eine Capillare ausgezogen. Durch Erhitzen des unteren Endes wird das Quecksilber in die Capillare getrieben, in welche sodann Jod sofort oder nach dem Absprengen derselben gebracht werden kann. Auch hier ergaben sich bei vier Versuchen mit 0,002, 0,001, 0,0005 und 0,0002 gr. Quecksilberchlorid deutlich erkennbare Jodidmengen.

Meine Erfahrungen und die eben mitgetheilten Versuche lehren über die Ludwig'sche Methode und deren Modificationen Folgendes:

Die Ludwig'sche Methode ist für einen einigermaßen geübten Analytiker weder complicirt, noch zeitraubend. Was ihre Empfindlichkeit¹⁾ betrifft, so steht sie ihren Modificationen zum Mindesten gleich.

Das Fürbringer'sche Verfahren hat den unleugbaren Vortheil, dass es etwas einfacher und etwas rascher durchzuführen ist und dass es auch von minder Geübten leichter verwendet werden kann. Es ist hierbei jedoch nicht zu übersehen, dass eine so innige Berührung der Flüssigkeitstheilehen mit dem zur Amalgamirung zugefügten Metalle, wie dies beim Zinkstaub der Fall ist, auch mit der feinsten Messingwolle kaum erreichbar ist. Die Ludwig'sche Methode verdient deshalb in Fällen, wo es sich um den genauen Nachweis minimaler Mengen handeln würde, den Vorzug.

Aus den Versuchen mit Zinkstaub allein geht hervor,

¹⁾ In der citirten Abhandlung des Herrn Lehmann heisst es von der zweiten Methode Ludwig's S. 32: «Eine Empfindlichkeitsgrenze gibt Ludwig hier nicht an», während in der citirten zweiten Abhandlung Ludwig's ausdrücklich hervorgehoben wird, dass die beschriebene modificirte Methode an Harn geprüft wurde, «dem sehr geringe Mengen 0,001 und noch weniger Quecksilber in der Form von Aetzsublimat zugesetzt waren.»

dass bei exacter Reinigung des amalgamirten Zinkstaubes das Ueberdestilliren brenzlicher Produkte und deshalb auch das Vorlegen von Kupferoxyd vermieden werden kann.

Die Versuche mit Goldschaum endlich sind so einfach, dass sie die geringsten Hilfsmittel und die mindeste Arbeit erfordern.

Die Zeitersparniss, welche aus dem von Fürbringer angegebenen Waschen mit Alkohol und Aether und dem Vermeiden des Filtrirens resultirt, kommt allen vier Methoden zu Gute.

Das Zerstören des Harnes mit Kaliumchlorat und Salzsäure, wie es Herr Lehmann für das Fürbringer'sche Verfahren empfiehlt, ist weder bei dieser noch bei einer anderen der genannten Methoden nöthig.

Um endlich noch auf eine jüngst erschienene Arbeit des Herrn Dr. Schuster¹⁾ in Aachen zurückzukommen, muss ich bemerken, dass ein Verdecken des Quecksilberspiegels durch überdestillirtes Zink nur bei übermässiger Erhitzung vorkommen könnte, und sich also nur bei schlechter Ausführung der Arbeit ereignet. Ein Verwechseln des Quecksilberjodidbeschlags mit den Jodverbindungen von Arsen und Wismuth, ist wie schon Ludwig²⁾ hervorgehoben, nur gänzlich Unerfahrenen möglich.

¹⁾ Ueber die Ausscheidung des Quecksilbers während und nach Quecksilberkuren von Dr. Schuster in Aachen. Vierteljahrsschrift für Dermatol. und Syphilis 1882, Wien. S. 52.

²⁾ Bemerkung zu dem Aufsätze des Herrn Dr. Schuster Ueber etc. etc. von E. Ludwig in Wien, ibidem S. 63 u. 64.
