

Quantitative Untersuchungen über die Resorption und Ausscheidung des Quecksilbers bei innerlicher Verabreichung von Hydrargyrum salicylicum.

Von

L. Böhm, Assistent.

(Aus dem chemischen Laboratorium der k. b. Central-Thierarzneischule München.)

(Der Redaction zugegangen am 22. Mai 1890.)

Obwohl die Resorption und Ausscheidung des Quecksilbers der Gegenstand sehr zahlreicher Untersuchungen gewesen ist, so beschränkt sich doch die Mehrzahl der hierauf bezüglichen chemischen Arbeiten auf den Menschenharn und den qualitativen Nachweis. Die erstere Beschränkung ist zwar in vielen Publicationen nicht ausgesprochen, lässt sich aber in der Regel mit hinreichender Wahrscheinlichkeit aus dem Zusammenhange entnehmen. Sie erklärt sich aus der Häufigkeit der Quecksilberkuren beim Menschen, sowie aus dem Umstande, dass der Menschenharn für den Nachweis des Quecksilbers einfachere Verhältnisse bietet wie andere dem thierischen oder menschlichen Körper entstammende Stoffe.

Die qualitative Prüfung des Harnes auf Quecksilber vermag im Falle des positiven Ergebnisses den Nachweis zu liefern, dass Resorption und Ausscheidung stattgefunden hat,

sie giebt aber keinen bestimmten Aufschluss darüber, ob die eine oder die andere vollständig erfolgt ist. Diesen Aufschluss vermögen nur quantitative Untersuchungen zu geben, welche sich auf Koth und Harn, je nach der Lage des Falles auch auf die Organe des Versuchsobjectes zu erstrecken haben.

Derartige Untersuchungen habe ich in der mir zugänglichen Literatur nur in sehr beschränkter Zahl auffinden können, nämlich eine solche über Aufnahme und Ausscheidung des Quecksilbers bei innerlicher Verabreichung von Sublimat von Schneider¹⁾, bei Verabreichung von Kalomel von demselben Autor und von Riederer²⁾. Diese Arbeiten, deren Einzelheiten ich später weiter berühren werde, haben zu dem bemerkenswerthen Ergebniss geführt, dass die genannten Quecksilberverbindungen vom Darne aus nur zum Theile resorbirt, zum grösseren Theile aber mit dem Kothe wieder ausgeführt werden.

Nachdem durch Müller³⁾ der Nachweis geführt wurde, dass nach innerlicher Verabreichung des Hydrargyrum salicylicum reichlich Quecksilber im Harn auftritt, somit zweifellos vom Magendarm aus Resorption des genannten Präparates statthat, schien mir die Frage nahe zu liegen, ob auch hier die Resorption eine unvollständige sei.

Die Beantwortung dieser Frage erforderte zunächst die Wahl einer Methode für die quantitative Bestimmung des Quecksilbers in thierischen Ausscheidungen und Organen.

Solche Quecksilberbestimmungen habe ich, abgesehen von den von V. Lehmann⁴⁾ und Oskar Schmidt angegebenen Schätzungsmethoden, publicirt gefunden von Buch-

1) Wiener med. Jahrbücher, 1861, S. 124.

2) Buchner's Repertorium für Pharmazie, 1868, Bd. 17, S. 257.

3) Monatshefte für prakt. Dermatologie, VIII, S. 304.

4) Zeitschrift für physiolog. Chemie, Bd. VI, S. 39, 1881.

ner sen.¹⁾, Schneider²⁾, Riederer³⁾, Aug. Mayer⁴⁾, E. Ludwig⁵⁾, Oskar Schmidt⁶⁾, O. Hassenstein⁷⁾, Léon Brasse und Wirth⁸⁾, Remond⁹⁾, Winternitz¹⁰⁾.

Die von den genannten Autoren benützten Methoden vertheilen sich auf drei verschiedene Grundgedanken:

1. Das Quecksilber wird durch trockne Destillation gewonnen, auf verschiedene Weise gereinigt und als solches gewogen. (Bestimmung durch trockne Destillation.) Auf diese Weise hat Buchner aus dem Blute einer mit Quecksilber behandelten Person Quecksilber gewonnen. Aug. Mayer und O. Hassenstein haben hierüber Controluntersuchungen angestellt. Bei Buchner ist nicht klar ausgesprochen, ob das getrocknete Blut mit oder ohne Zusatz destillirt wurde. Wahrscheinlich wurde dasselbe mit der halben Gewichtsmenge Kaliumkarbonat verrieben, wie dies weiter unten für den Nachweis des Quecksilbers empfohlen wird. Das erhaltene Quecksilber wurde mit warmem Alkohol gereinigt. Da über Controlversuche nichts angegeben ist, so bleibt es unentschieden, ob die Buchner'sche Methode als quantitative Bestimmung gelten kann. Aug. Mayer und O. Hassenstein destillirten die betr. Substanzen mit Cal-

¹⁾ Buchner, Vollständiger Inbegriff der Pharmazie, Bk. VII, Toxikologie, 1827, S. 538.

²⁾ A. a. O.

³⁾ A. a. O.

⁴⁾ Wiener med. Jahrbücher, 1877, S. 29.

⁵⁾ Ebenda, S. 143.

⁶⁾ Ein Beitrag zur Elimination des Quecksilbers aus dem Körper etc., Inaug.-Diss., Dorpat 1879.

⁷⁾ Versuche über die Quecksilberausscheidung durch die Galle, Inaug.-Diss., Königsberg 1879.

⁸⁾ Compt. rend. de la société de biologie, 1887, S. 297 und S. 774.

⁹⁾ Referat im Jahresb. f. gesammte Medicin, 1888, Bd. II, S. 662 und 667. Original nicht zugänglich.

¹⁰⁾ Archiv f. experim. Path. u. Pharm., Bd. XXV, S. 225.

ciumhydroxyd und verbrannten die Destillationsproducte mit Kupferoxyd. Das Quecksilber wurde als solches oder (von O. Hassenstein) als Chlorür (nach Rose) gewogen.

2. Die quecksilberhaltige Substanz wird mit Salzsäure und Kaliumchlorat zerstört, im Filtrat das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag nach wiederholtem Auflösen mit Salzsäure und Kaliumchlorat und Wiederausfällen auf gewogenem Filter gesammelt und gewogen. (Bestimmung als Quecksilbersulfid.) Hierauf beruhen die Untersuchungen von Schneider, Riederer, Oskar Schmidt. Riederer wandte gleichzeitig die Dialyse an.

3. Das Quecksilber wird aus der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit oder aus der Flüssigkeit, welche aus den betr. thierischen Substanzen durch Zerstörung mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhalten wurde, durch Zink, Kupfer oder Messing niedergeschlagen, aus den erhaltenen Amalgamen durch Erhitzen gewonnen und als solches gewogen. (Bestimmung durch Amalgamirung.) Der Grundgedanke dieser Methode ist wohl durch die von Schneider (a. a. O.) ausgebildete Electrolyse angeregt worden und zuerst durch E. Ludwig (a. a. O.) zur Ausführung gekommen.

Aus den Angaben dieses Autors über die Controlversuche ist, wie dies auch Hassenstein bemerkt, leider nicht zu entnehmen, ob diese Controlversuche mit Wasser, Harn oder einer durch Zerstörung mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhaltenen Flüssigkeit vorgenommen wurden. O. Hassenstein hat die Anwendbarkeit des Verfahrens an nicht zerstörter Galle, Brasse und Winternitz am Menschenharn erprobt.

Um für die Beurtheilung der angeführten Methoden die nöthigen Anhaltspunkte zu bieten, gebe ich in der nachstehenden Tabelle eine Uebersicht der von den verschiedenen Autoren in den Controlversuchen erhaltenen Ergebnisse. Die Zahlen sind sämmtlich auf metallisches Quecksilber umgerechnet.

Art der Bestimmung.	Autor.	Untersuchungs- object.	Substanz- menge.	Menge des zu- gesetzten Quecksilbers.	Menge des erhaltenen Quecksilbers.	Absoluter Fehler.	Fehler in Procenten.
				gr.	gr.	gr.	gr.
Trockne Destillation.	Aug. Mayer	Harnrückstand	Von 1/2 Liter	0,0894	0,0886	- 0,0008	- 0,9
		»	»	0,0509	0,0506	- 0,0003	- 0,6
		»	»	0,0955	0,0953	- 0,0002	- 0,2
		»	»	0,3253	0,3241	- 0,0012	- 0,4
		Harn	1/2 Liter	0,0887	0,0879	- 0,0008	- 0,9
		»	»	0,0349	0,0336	- 0,0013	- 3,7
		»	»	0,0214	0,0209	- 0,0005	- 2,3
		»	»	0,0039	0,0035	- 0,0004	- 10,3
		Harn	4 Liter	0,0738	0,0655	- 0,0083	- 11,2
		Harn	150 cchem.	0,1469	0,1379	- 0,0090	- 6,1
Bestimmung als Quecksilbersulfid	Schneider Riederer	Blut	200 cchem.	0,2103	0,2091	- 0,0012	- 0,6
		Blut	180 cchem.	0,0114	0,0110	- 0,0004	- 3,5
		Muskel	70 gr.	0,0078	0,0072	- 0,0006	- 7,7
		Harn	3000 cchem.	0,0369	0,0355	- 0,0014	- 3,8 ¹⁾
		?	?	0,04—0,24	—	—	- 0,4—1
		Galle	20 cchem.	0,0055	0,0058	+ 0,0003	+ 5,8
		»	»	0,0055	0,0052	- 0,0003	- 5,8
		Harn	100 cchem.	0,001	0,0009	- 0,0001	- 10.
		»	»	0,0015	0,0015	0	0
		»	»	0,00369	0,00365	- 0,00004	1,1
Bestimmung durch Amalgamirung	Oskar Schmidt F. Ludwig Hassenstein	»	300 gr.	0,0037	0,0038	+ 0,0001	+ 2,7
		»	»	»	»	»	»
»	Brasse Winternitz	»	»	»	»	»	»
		»	»	»	»	»	»

¹⁾ Die betr. Angabe von O. Schmidt (a a O.) enthält einen Rechnungsfehler, indem 0,05 Sublimat 0,0428, nicht 0,0424 Quecksilbersulfid entsprechen.

Bei der Würdigung der vorstehenden Zahlen ist noch in Betracht zu ziehen, dass bei der Bestimmung als Quecksilbersulfid eine gegenseitige Compensation verschiedener Fehler nicht ausgeschlossen ist, da der bei der Zerstörung durch Salzsäure und Kaliumchlorat durch Verdampfen entstehende Verlust durch gleichzeitig ausfallende organische Substanzen, sowie durch entstehenden Schwefel theilweise aufgewogen werden kann. Ebenso kann eine Erhöhung des Quecksilbergewichtes bzw. Compensation von Verlusten bei der Amalgamirungsmethode statthaben, wenn Asbestfasern oder Glassplitter in die Vorlage gelangen und diese nach Trocknung und Wägung durch Salpetersäure, Wasser, Alkohol und Aether gereinigt wird, wie das durch O. Hassenstein ausgeführt wurde. Bei der Ausführungsweise von Brasse und Winternitz ist dies ausgeschlossen, indem bei Ersterem eine derartige Verunreinigung nicht möglich, bei Letzterem dieselben den Glühverlust nicht erhöhen kann.

Die Bestimmungsmethoden von Brasse und Winternitz bilden Modificationen der von Fürbringer¹⁾ angegebenen Lamettaprobe. Durch die Untersuchungen von Wolff und Nega²⁾, sowie von Welander³⁾ ist festgestellt, dass durch Kupfer⁴⁾ das Quecksilber aus dem Harn nicht vollständig abgeschieden wird, auch nicht nach Zerstörung desselben durch Salzsäure und Kaliumchlorat.

¹⁾ Berl. klin. Wochenschrift, 1878, S. 332.

²⁾ Deutsche med. Wochenschrift, 1886, S. 272.

³⁾ Citat aus Landsberg: Ueber die Ausscheidung des Quecksilbers aus dem Organismus, Inaug.-Diss., Breslau 1886. Original nicht zugänglich.

⁴⁾ Auch bei der sog. Lametta dürfte hauptsächlich nur das Kupfer zur Geltung kommen, indem der äusserst dünne Zinküberzug wohl durch die Salzsäure rasch aufgelöst wird. Nach der Reduction im Wasserstoffstromer bietet die Substanz ganz das Aussehen des Kupfers. Vergl. Vulpius, Arch. f. Pharmaz. (3), Bd. XIV, S. 344. Anfangs hätten wir es hier mit der Wirkung einer Kupfer-Zinkkette zu thun. Vergl. Versuche von Gladstone und Triebe (Ann. f. Physik u. Chemie, Beiblätter 2 (1878) und 4 (1880)).

Brasse¹⁾ verwendet nun so kleine Flüssigkeitsmengen, dass der hierdurch entstehende Fehler sehr wohl der Wägung entgehen kann, andererseits aber auch die Genauigkeit der Bestimmung durch die Kleinheit der erhaltenen Gewichtsmengen sehr beeinträchtigt wird. Dagegen scheint die Methode von Winternitz sehr wohl geeignet, die einzelnen Flüssigkeitstheilchen mit dem zu verquickenden Metalle in so nahe Berührung zu bringen und die Verquickung durch die beständige Bewegung der Flüssigkeit so zu begünstigen, dass eine vollständige Abscheidung des Quecksilbers bei vollster Anerkennung der von Wolff und Nega, sowie von Weland er erhaltenen Resultate nicht undenkbar ist.

Deshalb und mit Rücksicht auf die angegebenen Nachteile der übrigen Methoden habe ich mich entschlossen, das von Winternitz angegebene Verfahren zu verwenden bezw. vorher für meine Zwecke zu modificiren.

Das Verfahren ist folgendes: Mehrere Liter des zu untersuchenden Menschenharnes werden mit $\frac{1}{10}$ Volumen conc.

¹⁾ Die Methode von Brasse (a. a. O.) ist folgende: 100 ccm. Harn werden mit 10 ccm. Salzsäure versetzt, dann mit einem Streifen aus Messinggewebe von 1 cm. Breite und 50 cm. Länge, welcher vorher zu einem Cylinder von 1 cm. Höhe und Durchmesser aufgerollt, gegläht und mit Salzsäure gereinigt wurde, 12 Stunden bei 75–80° unter zeitweiligem Umrühren digerirt. Hiernach wird die Messingrolle mit Alkohol und Aether gereinigt, getrocknet (durch Stehen an der Luft), in einen Porzellantiegel gebracht und mit einer Schicht Mennige bedeckt. Der Tiegel wird durch einen concav geformten, gut passenden, vorher gewogenen Golddeckel verschlossen und, während die Höhlung des Deckels stets mit Wasser gefüllt ist, auf offener Flamme erhitzt. Nach dem ungefähr zwei Minuten dauernden Erhitzen wird der Deckel mit Alkohol und Aether gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Gewichtszunahme des Golddeckels bezw. auch die Gewichtsabnahme desselben beim nachherigen Glühen giebt das Gewicht des erhaltenen Quecksilbers. Obwohl diese Methode wegen der kleinen Flüssigkeitsmenge und wohl auch wegen der Unvollkommenheit der Quecksilberausscheidung nicht als vollständig genau gelten kann, so wird sie doch bei Reihenuntersuchungen, bei welchen es mehr auf eine grosse Anzahl von Versuchen als auf vollkommene Genauigkeit des einzelnen Versuches ankommt, die besten Dienste leisten.

Salzsäure vermischt und nach 1 bis 2 Tagen filtrirt. Das Filtrat muss sodann durch Glasröhren fliessen, welche mit aufgerolltem Kupferdrahtnetz gefüllt sind, und zwar muss jeder Liter eine ca. 30 cm. hohe Kupferschicht zweimal durchfliessen. Die Schnelligkeit des Fliessens wird durch Glashähne in der Weise regulirt, dass aus dem schnabelförmig gekrümmten Ende eines jeden Rohres in der Minute ca. 50 Tropfen ausfliessen und die einmalige Durchströmung 24—48 Stunden in Anspruch nimmt¹⁾. Nach zweimaliger Durchströmung werden die Röhren mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Dann kommen die Kupferrollen mit oder ohne die geradelaufenden Theile der Glasröhren in ein Bajonetterohr aus leicht schmelzbarem Glase unter Vorlage einer 4 cm. langen Schicht gekörnten Kupferoxyds und für den Fall, dass der Harn Jod enthalten hat, unter weiterer Vorlage einer Spirale aus Silberdraht. Alle Theile der Beschickung sind nach beiden Seiten durch Asbestpfropfe abgeschlossen. Nach vollendeter Füllung wird das dem Bajonette entgegengesetzte Rohrende in eine 4 mm. weite, 20 cm. lange Capillare ausgezogen, welche an beiden Enden Erweiterungen trägt. In die äussere Erweiterung wird ein mässig fester Pfropf von 3—4 Blättern Blattgold eingeführt und hierauf dieselbe in eine Capillare ausgezogen.

Das Rohr wird hierauf in einen Verbrennungsofen so gelegt, dass die Capillare sich ausserhalb des Ofens befindet, durch eine Asbestplatte vor der Ofenwärme geschützt und passend gestützt ist, und das Bajonette mit einem Gasentwickler verbunden, welcher trockne und möglichst sauerstofffreie Kohlensäure liefert. Man leitet ca. $\frac{1}{4}$ Stunde lang diese Kohlensäure durch die Röhre, ermässigt sodann den Strom derselben auf 40 Blasen in der Minute und erhitzt die Kupferoxydschicht zur dunkeln Rothgluth, um dann die Erhitzung der Kupferrollen vom Bajonette aus zu beginnen und in

¹⁾ Wenn man auf den Cubikcentimeter 25 Tropfen rechnet, so würden in der Minute 2, in der Stunde 120, in 8 St. 20 M. 1000 eben, die Röhre durchfliessen. Es scheinen also beim Ausfliessen vorkommende Unregelmässigkeiten in Rechnung gezogen zu sein.

$\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden zu vollenden. Zuletzt wird die der Füllung zunächst gelegene Erweiterung der Capillare erhitzt. Nach Auslöschten der Flammen wird das Durchleiten von Kohlensäure noch ca. $\frac{1}{4}$ Stunde fortgesetzt, die Capillare abgesprengt, im trocknen Luftstrom getrocknet und gewogen. Nachdem durch Gleichbleiben des Gewichtes die vollendete Trocknung constatirt ist, wird die Capillare in einer schwer schmelzbaren Röhre unter Anwendung eines rascheren Kohlensäurestromes geglüht und nach Erkalten und halbstündigem Liegen an der Luft gewogen. Die Gewichtsabnahme giebt das Gewicht des in der untersuchten Harnmenge enthaltenen Quecksilbers.

Bei Verwendung dieser Untersuchungsmethode beim Hunde durfte zunächst nicht übersehen werden, dass sich der Hundeharn beim Zusatz von Salzsäure wesentlich anders verhält wie der Menschenharn. In letzterem bildet sich ein krystallinischer Niederschlag von Harnsäure, in ersterem ein solcher von Kynurensäure und Schwefel¹⁾, und bei der Verwandtschaft des Quecksilbers zum Schwefel, welche die der übrigen bekannteren Metalle übertrifft²⁾, darf dieser Niederschlag bei der Bestimmung des Quecksilbers nicht ohne Weiteres vernachlässigt werden.

Die von mir gewählte Ausführungsweise des Winternitz'schen Verfahrens werde ich unten im Einzelnen beschreiben. Zunächst will ich über einige Vorversuche berichten, welche zwar hauptsächlich zur Einübung der nöthigen Manipulationen bestimmt waren, aber doch zu Ergebnissen führten, durch welche der weitere Verlauf dieser Untersuchung wesentlich beeinflusst wurde. Zu diesen Vorversuchen stand mir ein Hund zur Verfügung, welcher einige Tage vorher einige Gaben Quecksilberchlorür erhalten hatte, dessen Harn also möglicherweise Quecksilber enthalten konnte. Von diesem Harne wurde 1 Liter mit $\frac{1}{10}$ Volumen conc. Salzsäure versetzt und nach drei Tagen filtrirt. Hierbei wurde bemerkt,

¹⁾ Vergl. Drechsel, «Chemie der Absonderungen und Gewebe», in Hermann's Handbuch der Physiologie, Bd. V 1, S. 486.

²⁾ Vergl. E. Schürmann, Ber. d. d. chem. Ges., 1889, Referate S. 129.

dass der Harn ausserordentlich schlecht filtrirte¹⁾, und erst nach mehrmaliger Filtration durch schwedisches Filtrirpapier konnte ich ein annähernd klares Filtrat erhalten. Dieses wurde durch eine Amalgamirungsröhre geschickt, hierauf sowohl das Filtrat wie der Filterrückstand mit den Filtern mit Salzsäure und Kaliumchlorat zerstört und die erhaltene filtrirte Flüssigkeit durch dieselbe Amalgamirungsröhre geschickt. Nach dem Ausglühen der gewaschenen und getrockneten Kupferrollen wurde in der Goldvorlage durch Behandlung mit Jod im Luftstrome ein spärlicher, aber deutlicher Quecksilberjodidbeslag erhalten.

Weiter habe ich von diesem Harne einen Liter mit 2 cbcm. einer 1promilligen Sublimatlösung versetzt und auf dieselbe Weise behandelt mit dem Unterschiede, dass in diesem Falle das Filtrat und die durch Zerstörung des Filterrückstandes erhaltene Flüssigkeit durch 2 verschiedene Amalgamirungsröhren geschickt und diese einzeln geglüht wurden. Aus dem Filtrate wurden nur Spuren, aus dem Filterrückstande 0,0012 Quecksilber erhalten.

Mit Rücksicht auf dieses Ergebniss waren vorerst folgende Fragen zu beantworten:

1. Wie viel von dem dem Harne zugesetzten Quecksilber geht bei Behandlung mit Salzsäure in das Filtrat und wie viel in den Niederschlag über?
2. Wie gestaltet sich dieses Verhältniss bei dem Quecksilber, welches im Harne aus dem Organismus zur Ausscheidung gelangt?
3. Wie viel von dem dem Harne zugesetzten Quecksilber kann nach Zerstörung mit Salzsäure und Kaliumchlorat durch das Verfahren von Winternitz wiedergewonnen werden?

¹⁾ Auch als zunächst nur $\frac{4}{100}$ Volumen conc. Salzsäure, wie dies zur Ausfällung der Kynurensäure üblich ist, und nach der Filtration die übrige Salzsäuremenge zugesetzt wurde, war das Verhältniss nicht viel besser, indem sich das Filtrat nachträglich trübte. Dieselbe Beobachtung wurde von Schneider und Wolff und Nega bei dem mit Schwefelwasserstoff behandelten Menschenharn gemacht. (An den ang. Orten.)

Die von mir gewählte Versuchsweise umfasst sonach 2 Theile, die Zerstörung der organischen Substanzen und die Gewinnung des Quecksilbers aus der erhaltenen Flüssigkeit nach dem Verfahren von Winternitz.

1. Zerstörung der organischen Substanz.

Sowohl die zu diesen Versuchen verwendete Salzsäure wie das Kaliumchlorat wurde vorher auf Quecksilber untersucht mit negativem Resultate.

Zum Zweck der Zerstörung der organischen Substanzen bezw. auch des wahrscheinlich vorhandenen Quecksilbersulfids wurde so viel verdünnte Salzsäure (sp. G. 1,124) verwendet, dass diese $\frac{1}{3}$ des Gemisches betrug. Nur, wenn zum Nachspülen des Sammelgefässes viel Wasser verwendet werden musste, wurde weniger Salzsäure zugesetzt, dafür aber während der Zerstörung und der Verjagung des Chlors entsprechend weniger Wasser nachgegossen, als zur Erhaltung des ursprünglichen Volumens nöthig gewesen wäre. Die Zerstörung wurde durch geringeren Zusatz von Salzsäure wesentlich verzögert.

Bei Ausführung der Zerstörung wurde die mit Salzsäure vermischte Flüssigkeit oder die mit Wasser und Salzsäure übergossenen Filter mit den Rückständen auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf in Pausen von ca. 15 Minuten je $\frac{1}{2}$ —3 gr. Kaliumchlorat (nach der Menge der Flüssigkeit) unter zeitweiligem Umrühren so lange zugesetzt, bis ein starker und anhaltender Chlorgeruch auftrat. Ein irgendwie bedeutendes Schäumen der Flüssigkeit wurde nie beobachtet. Nach beendeter Zerstörung wurde die Flüssigkeit in den ersten Versuchen noch einige Stunden auf dem Wasserbade leicht erwärmt. Nachdem sich aber gezeigt hatte, dass hierdurch das Chlor nicht vollständig ausgetrieben wurde und ein, wenn auch geringer, Chlorgehalt der Flüssigkeit das Resultat der Untersuchung absolut unbrauchbar macht (Versuch 2), wurde die Flüssigkeit bei den ferneren Versuchen am folgenden Tage weitere 9 bis 10 Stunden auf dem Wasserbade bei gelinder

Wärme digerirt¹⁾). Die Temperatur des Harngemisches erreichte nur ausnahmsweise eine Temperatur von über 60—65° C. und wurde dann sofort erniedrigt.

Am folgenden Tage wurde filtrirt und der orangerothe spärliche Rückstand mit heissem Wasser durch dreimalige Decantation und darauf auf dem Filter bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen. Die saure Reaction verschwand, wie in einigen Fällen constatirt wurde, gleichzeitig mit der Chlorsilberreaction. Die Farbe des ohne vorherige weitere Behandlung zerstörten Harnes war die eines dunklen Weissweines (Marsala). Die Filtrerrückstände lieferten farblose oder grünlich gefärbte Filtrate.

In einzelnen Fällen wurde der nach der Zerstörung auf dem Filter bleibende Rückstand mit Salzsäure und Kaliumchlorat behandelt und das Filtrat auf Quecksilber untersucht.

2. Abscheidung des Quecksilbers aus den filtrirten Flüssigkeiten.

Der hierfür bestimmte Apparat wurde der von Winteritz (a. a. O.) gegebenen Beschreibung und Abbildung entsprechend zusammengestellt. Eine Aenderung habe ich insofern getroffen, als ich die Schnäbel der Amalgamirungsröhren durch Kautschuk mit den übrigen Theilen dieser Röhren verband, wodurch das Durchsaugen von Flüssigkeit erleichtert und eine mehrmalige Benutzung der Röhren ermöglicht wurde. Diese Röhren besaßen eine Lichtung von 5—6 mm. Die Füllung wurde auf folgende Weise vorbereitet: Streifen vom feinsten Kupferdrahtnetz von 3,5—4,5 cm. Breite und gewöhnlich 15 cm. Länge wurden der Länge nach um ein Stück Messingdraht von 1,5 mm. Dicke als Kern festgerollt. Die Rollen waren dann so dick, dass sie die Röhre nicht ganz ausfüllten. Sie wurden behufs Entfernung organischer Substanz und vielleicht vorhandenen Quecksilbers in ein Ver-

¹⁾ Die Schwierigkeit, das Chlor vollständig zu entfernen, wird auch von Wolff und Nega (a. a. O.), sowie von Landsberg (a. a. O., S. 11) betont.

brennungsrohr gebracht, durch Erhitzen im Luftstrome oberflächlich oxydirt, dann im Wasserstoffstrome reducirt und in der gut verschlossenen Röhre bis zur Verwendung aufbewahrt. Vor der Füllung der Amalgamirungsröhren wurden die Rollen mit einer ausgeglühten Pincette so weit geöffnet, dass sie zum Zweck des Einbringens in die Röhre etwas zusammengedrückt werden mussten und sich so leicht federnd der Rohrwand genau anlegten. In jede Röhre wurden zunächst so viel Kupfernetzrollen eingeführt, dass die Gesamtlänge der letzteren 30 cm. betrug. In einzelnen Fällen hielt ich es für zweckmässig, diese Gesamtlänge durch Einschieben weiterer Rollen zu vergrössern. Nach geschehener Füllung wurden die Amalgamirungsröhren an den U-förmig gebogenen Enden in senkrechter Stellung durch Kautschukschlauchstücke mit ebenfalls senkrecht stehenden Glashahnröhren verbunden, welche ihrerseits wieder nach oben durch ein Zweigrohr mit einem Trichter verbunden waren. Der Trichter wurde durch den Ring eines gewöhnlichen eisernen Statives getragen, die senkrecht stehenden Röhren an Holzleisten festgebunden, die an eine an demselben Stative angeschraubte Brennergabel angesteckt waren. Es wurde als zweckmässig, wenn auch nicht nothwendig, erkannt, dass die Ausflussöffnungen der schnabelförmigen Rohrenden nur wenige Centimeter unterhalb der Trichterspitze (Uebergang des Trichters in seine Röhre) zu liegen kamen, weil hierdurch das Eindringen von Luft in die oberste Kautschukverbindung vermieden wird.

Nach Zusammenstellung des Apparates wurde der Trichter mit Wasser gefüllt und dieses so lange durch die Röhren gesaugt, bis alle Luft aus denselben entfernt war, hierauf, wenn nöthig, die Flüssigkeit durch Einblasen etwas zurückgedrängt, die Glashähne geschlossen und die schnabelförmigen Rohrstücke an die oberen Enden der Amalgamirungsröhren angesteckt. Nach Abfliessen des Wassers wurde verdünnte Salzsäure (10 ccm. conc. Salzsäure im Liter) durch die Röhren geschickt, wodurch die Kupferrollen, welche sich gewöhnlich bis dahin ein wenig oxydirt hatten, wieder ganz blank wurden.

Sodann wurde mit dem Durchleiten der zu untersuchenden Flüssigkeit begonnen. Dieselbe befand sich in einer kurzhalsigen Flasche, welche ohne Verlust über den Trichter gestürzt und dort durch einen Ring des Gestelles festgehalten wurde.

Soferne die Flüssigkeit nicht ganz klar oder eine spätere Trübung zu erwarten war, wurde der Trichter vorher mit einem Papierfilter versehen.

Die Geschwindigkeit des Fliessens wurde durch die Glashähne so regulirt, dass jedenfalls weniger als 50 Tropfen in der Minute aus jedem Rohrende austraten. Diese Anzahl verminderte sich stets im Verlauf des Durchfliessens, wodurch wiederholte Regulation nothwendig wurde. Ein und dieselbe Flüssigkeit wurde meist 4mal durch die Röhren geschickt und auf den Liter eine Röhre gerechnet.

Meist waren zwei Apparate an einem Gestelle befestigt und jeder mit 1—3 Amalgamirungsröhren versehen.

Nach Beendigung der Amalgamirung, welche 3—4 Tage erforderte, wurden die Röhren so lange mit Wasser durchspült, bis das abfliessende Wasser nicht mehr sauer reagirte, wozu zwei Füllungen des Trichters nothwendig wurden. Dann wurde Weingeist und schliesslich Aether durch die Röhren geschickt; sodann die Amalgamirungsröhren nach Unterstellung einer Porzellanschale vom Apparate getrennt und jede 15—30 Minuten lang von trockner Luft durchströmt. Da das untere Ende der untersten Kupfernetzrolle immer mehr oder weniger zerbröckelt war, sammelten sich in der Biegung des Rohres Kupferdrahtstücke und schwarzes Pulver, welche möglichst vollständig mit Hülfe des in den Röhren und dann in der Porzellanschale befindlichen Aethers in diese Schale gespült und dann vom Aether durch Decantation und Trocknen befreit wurden. Es wurde darauf geachtet, dass bei der späteren Behandlung der Röhren nichts von diesen Abfällen verloren ging.

Die getrockneten Kupferrollen wurden über einem Bogen weissen Papiers mit Hülfe eines jedesmal vorher ausgeglühten

Messingdrahtes, welcher an einem Ende ein kleines spitzes Häkchen besass, aus den Röhren gezogen, und diese durch Aufstossen und Auskehren mit einer Federfahne vollständig entleert. Die Kupferrollen, sowie die in der Porzellanschale und auf dem Papier befindlichen Abfälle wurden mit Hilfe eines Kartenblattes und einer Federfahne in eine Bajonett-röhre aus leicht schmelzbarem Glase, in welche bereits vorher ein Asbestpfropf eingeführt war, gebracht. In der Porzellanschale und auf dem Papier blieb hin und wieder eine Spur des schwarzen Pulvers zurück, welche nicht entfernt werden konnte und wodurch möglicher Weise ein — jedenfalls geringer — Fehler bedingt wurde. Dieselbe war in Salzsäure zum grössten Theile mit grüner Farbe löslich. In einem Falle habe ich den aussergewöhnlich reichlichen Beschlag der Porzellanschale mit Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst und bei Behandlung mit Messingwolle mit nachheriger Jodirung einen ganz schwachen, gerade noch sichtbaren Quecksilberjodidring erhalten.

In die mit dem amalgamirten Kupfer beschickte Bajonett-röhre wurde ein Asbestpfropf, dann eine 4—5 cm. lange Schicht gekörnten Kupferoxyds und wieder ein Asbestpfropf eingeführt. Sowohl das Kupferoxyd wie auch der Asbest wurde vorher im Luftstrom mindestens 30 Minuten geglüht. Die so gefüllte Röhre wurde hierauf am offenen Ende in eine Capillare von ca. 4 mm. Weite und ca. 20 cm. Länge ausgezogen, welche an beiden Enden Erweiterungen trug, in deren äussere 2—3 Blättchen Blattgold in Form eines losen Pfropfes eingeführt wurden, worauf das äusserste Ende in eine Capillare von ca. 3 cm. Länge und 1 mm. Weite ausgezogen wurde. Es gelang mir nicht, eine vollständig cylindrische Capillare zu erhalten. Dieselbe war durch das zwei- oder mehrmalige Ausziehen stellenweise ampullenförmig erweitert. Doch glaube ich, dass hierdurch die Genauigkeit der Versuche in keiner Weise beeinträchtigt wurde.

Behufs Trennung des Quecksilbers vom Kupfer wurde die Röhre bis über die am Anfang der Capillare befindliche Erweiterung in einen Verbrennungsofen gelegt, die Capillare

durch eine Asbestplatte geschützt und passend gestützt; dann $\frac{3}{4}$ Stunden lang ein Strom von trockenem Kohlendioxyd durch die Röhre geleitet. Nach Verlauf dieser Zeit wurde der Gasstrom auf 40 Blasen in der Minute ermässigt, die Kupferoxydschicht in beginnende Rothgluth gebracht, wozu $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden nothwendig waren, hierauf der übrige Theil der Röhre vom Bajonette an beginnend allmählich erhitzt und die höchste ohne zu starkes Erweichen der Röhre zulässige Hitze $\frac{1}{2}$ Stunde unterhalten. Vor dem Auslöschen der Flammen wurde das in der Erweiterung der Capillare (welche der Thonrinne des Ofens nicht unmittelbar auflag und daher weniger erwärmt wurde) enthaltene Quecksilber durch Erwärmen mit dem Bunsenbrenner nach vorn getrieben, nach dem Erkalten¹⁾ die Capillare abgesprengt und durch langsames gegen die Goldvorlage gerichtetes Durchleiten mit Schwefelsäure getrockneter Luft bis zum Constantbleiben des Gewichtes getrocknet. Die Constanz des Gewichtes war jedesmal in 3 Stunden erreicht, wurde aber immer controlirt. Nach der letzten Wägung wurde die Capillare mit Asbestpapier umhüllt, in eine Bajonetteröhre aus schwer schmelzbarem Glase eingeführt, wobei der Goldpfropf gegen das Bajonette gerichtet war, und in einem mässig raschen Strom trocken Kohlendioxydes $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden geglüht. Die entweichenden Gase wurden durch einen Aspirator aufgenommen und nach aussen geführt. Nach dem Erkalten wurde einige Minuten lang Luft durch

¹⁾ Hierbei wurde wiederholt Springen der Röhre beobachtet, obwohl zuerst die Flammen verkleinert und erst nach einigen Minuten und nach vollständigem Auflegen der Ziegel (die während der Operation nur auf einer Seite aufgelegt waren) ausgelöscht wurden. Später wurden etwas weniger leicht schmelzbare Röhren (sogen. Wasserstandröhren) verwendet, bei welchen ein Springen zu dieser Zeit nicht eintrat, dagegen mitunter vorher beim Beginne des Ausziehens oder beim einfachen Liegen und in einigen Fällen beim Beginne des Erhitzens im Verbrennungsofen. Das Springen der Röhre beim Erkalten nach hinreichend langem Erhitzen dürfte wohl kaum wägbare Verluste bedingen, viel eher das wiederholte Umfüllen und besonders das Springen während des Erhitzens, wesshalb doch das leicht schmelzbare Glas vorzuziehen sein dürfte. Im Nachstehenden werden derartige Störungen stets erwähnt werden.

die Röhre gesaugt und die Capillare nach Abwischen und $\frac{1}{2}$ stündigem Liegen im Wagkasten gewogen. Die Wägungen wurden auf 0,2 mgr. genau ausgeführt.

Der zu den nachstehend beschriebenen Vorversuchen, mit Ausnahme des ersten, verwendete Harn stammte von einem 37,3 K. schweren, vollständig gesunden Versuchshunde, welcher mit Fleisch gefüttert wurde. Der Harn wurde wiederholt untersucht, war leicht getrübt (in dünner Schicht klar) und reagierte schwach sauer. Bei längerem Stehen bildete sich ein reichlicher graugelber, flockiger Niederschlag. Beim Kochen zeigte sich leichte Trübung, die auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure verschwand. Zusatz von Essigsäure und Ferrocyankalium erzeugte keine Veränderung; durch etwas Stickstoffdioxid enthaltende Salpetersäure wurde Grünfärbung in verschiedener Intensität erhalten. 500 gr. des Harnes wurden nach Zerstörung durch Salzsäure und Kaliumchlorat mit $\frac{1}{2}$ gr. im Wasserstoffstrome reducirter Messingwolle bei 61—63° C. über 20 Minuten digerirt. Die Messingwolle wurde nach Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether getrocknet und in einem mit Capillare versehenen, von Kohlendioxid langsam durchströmten Verbrennungsrohre erhitzt. Es wurde weder Quecksilber noch durch Jod Quecksilberjodid erhalten. Der Harn war demnach frei von Eiweiss und, wie zu erwarten, auch von Quecksilber, enthielt aber Gallefarbstoffe in wechselnder Menge.

Zu dem ersten Versuche wurde Harn von verschiedenen am hiesigen Thierspitale untergebrachten Hunden verwendet, welcher sich übrigens ebenso verhielt, wie oben angegeben.

Versuch 1. 1080 gr. Harn (ca. 1 Liter) wird mit 10,5 ccm. einer einprocentigen Lösung von reinem Sublimat versetzt (= 0,0775 Quecksilber). Am Tage darauf wurden 100 ccm. conc. Salzsäure zugesetzt. Nach weiterem eintägigen Stehen wird durch ein doppeltes Filter aus schwedischem Filtrirpapier filtrirt, der Rückstand ausgewaschen, bis die saure Reaction des Waschwassers kaum mehr wahrnehmbar ist. Filtrat und Waschwasser werden zweimal durch zwei Amalgamirungsröhren geschickt. Die Kupferrollen sind nachher anscheinend blank, nur an einzelnen Stellen etwas dunkler gefärbt. Die aus ihnen erhaltene Quecksilbermenge beträgt 0,0066 gr.

Die Filtrerrückstände und Filter werden zerstört und nach der Zerstörung noch einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Filtrat und Waschwasser werden dreimal durch drei Amalgamirungsröhren geschickt, wobei die Flüssigkeit hellgrün gefärbt wird. Durch Erhitzen der Kupferrollen wird 0,0606 gr. Quecksilber erhalten.

Ergebniss:

Berechnet	0,0775 Quecksilber	
Gefunden im Filtrat . . .	0,0066	= 8,5%
» im Rückstand . . .	0,0606	= 78,2%
im Ganzen	0,0672 Quecksilber	
Verlust	0,0103	= 13,3%

Versuch 2. 500 ccm. Harn werden mit 12,3 ccm. der einprocentigen Sublimatlösung (= 0,0908 Quecksilber) versetzt, drei Tage nachher zerstört, dann am nächstfolgenden Tage filtrirt und ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden einmal durch drei Amalgamirungsröhren geschickt und die dadurch smaragdgrün gefärbte Flüssigkeit noch zweimal durch zwei weitere Amalgamirungsröhren. Die Kupferrollen des ersten Röhrensystems sind der ganzen Ausdehnung nach, die des zweiten unten zerbröckelt. Sie liefern 0,0600 gr. Quecksilber. Das Verhrehnungsröhr zeigt nach Entleerung auf der Innenseite einen gelblichen Beschlag, welcher beim Erhitzen an der Luft schwarz wird und sich in Salzsäure zu einer missfarbig grünen Flüssigkeit löst, welche auf Eisen Kupfer abscheidet. (Kupferchlorür.)

Ergebniss:

Berechnet	0,0908 Quecksilber
Gefunden	0,0600
Verlust	0,0308 Quecksilber = 33,9%

Versuch 3. Ein Liter Harn wird mit 0,2366 gr. Sublimat (= 0,1745 Quecksilber) versetzt, worauf sich am nächsten Tage ein schwarzer flockiger Niederschlag zeigt. Fünf Tage nach dem Sublimatzusatz wird der Harn zerstört, dann noch 5 Stunden und am nächsten Tage 9 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, worauf Chlorweder durch den Geruch noch durch Darüberhalten von befeuchtetem Jodkaliumstärkepapier nachzuweisen ist. Am folgenden Tage wird filtrirt, der Rückstand auf das Filter gespült, mit heisser 1promilliger Salzsäure und dann mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen. Filtrat mit Waschwasser wird viermal durch ein System von drei Amalgamirungsröhren geschickt und bleibt dunkelgelb gefärbt.

1) Es ist inzwischen ein schwarzer flockiger Niederschlag entstanden.

Die sichtbar amalgamirten Kupferrollen liefern 0,1690 Quecksilber, welches sich zum Theil in einer Erweiterung der Capillare zu einer rein spiegelnden Kugel vereinigt.

Der Filtrerrückstand wird mit den Filtern zerstört, das Filtrat mit Waschwasser liefert, wie sonst untersucht, 0,0004 gr. Quecksilber, dessen Identität durch Behandlung mit Jod im Luftstrom nachgewiesen wird.

Ergebniss:

Berechnet 0,1745 Quecksilber

Gefunden 0,1690

Verlust . 0,0055 Quecksilber = 3,2^o „

Der Filtrerrückstand enthält Spuren von Quecksilber, welche jedoch das Ergebniss nicht wesentlich beeinflussen.

Versuch 4. 1 Liter wird mit 0,3734 gr. Sublimat versetzt. Am nächsten Tage hat sich reichlich schwarzer Niederschlag gebildet, besonders auch an Stelle der oben schwimmenden Sublimattheilchen.

Bei Wiederholung des Versuches mit 0,1240 Sublimat zeigt sich ebenfalls ein spärlicher schwarzer Niederschlag.

Versuch 5. 1 Liter Harn wird mit 0,1560 gr. Sublimat (= 0,1151 Quecksilber) versetzt. Am nächsten Tage werden 100 ccm. conc. Salzsäure zugesetzt. Es hatte sich bis dahin ein schwarzer flockiger Niederschlag gebildet. Nach weiteren fünf Tagen wird durch ein doppeltes Filter (aus schwedischem Filtrirpapier) filtrirt und zuerst ein ganz schwach opalisirendes, später ganz klares Filtrat erhalten. Die Flüssigkeit wird vom Niederschlage möglichst vollständig abgossen, der letztere nicht ausgewaschen.

Das Filtrat wird dreimal durch eine Amalgamirungsröhre geschickt. Die Kupferrollen liefern 0,0090 gr. Quecksilber.

Der Niederschlag und die Filter werden zerstört, Filtrat und Waschwasser viermal durch drei Amalgamirungsröhren geschickt, wobei die ursprünglich vorhandene hellgrüne Färbung der Flüssigkeit kaum zunimmt. Die Kupferrollen liefern 0,0952 gr. Quecksilber.

Das bereits untersuchte Filtrat des nicht zerstörten Harnes wird zerstört, Filtrat mit Waschwasser viermal durch drei Amalgamirungsröhren geschickt. Die Kupferrollen liefern einen zarten, mittels der Loupe in Kügelchen auflösbaren Beschlag, der nach Behandlung mit Jod in einen reichlichen grellrothen Beschlag übergeht. Die Menge des erhaltenen Quecksilbers beträgt 0,0014 gr.

Der bei Zerstörung der Filtrerrückstände gebliebene Rückstand liefert, wie im Versuch 3 behandelt, kein mit Jod nachweisbares Quecksilber.

Ergebniss:

Berechnet 0,1151 Quecksilber

Gefunden:

im Filtrat vor der Zerstörung	0,0090	»	=	7.8 ^o / _o	} 9.0 ^o / _o
» » nach »	0,0014	»	=	1.2 ^o / _o	
im Niederschlag	0,0952	»	=	82.7 ^o / _o	
im Ganzen	0,1056	Quecksilber			
Verlust	0,0095	»	=	8.3 ^o / _o	

Versuch 6. 1 Liter Harn wird mit 0,0434 Sublimat (= 0,0320 Quecksilber) versetzt und neun Tage nachher zerstört. Nach erfolgter Zerstörung wird noch einige Stunden und am folgenden Tage weitere 9 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Filtrat mit Waschwasser wird viermal durch drei Amalgamirungsröhren geschickt. Durch Springen des Verbrennungsrohres im Beginn des Ausziehens der Capillare wird Umfüllen in ein neues Rohr nothwendig. Beim Erhitzen der Kupferrollen wird 0,0302 gr. Quecksilber erhalten. Der Rückstand liefert, wie im Versuch 3 untersucht, kein sichtbares, aber durch Behandlung mit Jod im langsamen Kohlendioxydstrom gerade noch erkennbares Quecksilber. Durch die Wägungen vor und nach dem Ausglühen der getrockneten Vorlage kann eine Gewichts-differenz nicht constatirt werden.

Ergebniss:

Berechnet 0,0320 Quecksilber

Gefunden 0,0302 »

Verlust . . 0,0018 Quecksilber = 5,6^o/_o.

Der bei der Zerstörung ungelöst gebliebene Rückstand enthält eine nur qualitativ nachweisbare Menge Quecksilber.

Versuch 7. 964,5 gr. (nahezu 1 Liter) Harn wird mit 0,0034 gr. Sublimat (= 0,0025 gr. Quecksilber) versetzt und sechs Tage später, nachdem sich ein zum Theil gelber, zum Theil schwarzer Niederschlag gebildet hatte, zerstört. Nach erfolgter Zerstörung wird noch einige Stunden, am folgenden Tage weitere 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Filtrat mit Waschwasser wird viermal durch zwei Amalgamirungsröhren geschickt, wobei eine Aenderung der hellbraunen Farbe nicht eintritt. Die Kupferrollen liefern 0,0024 gr. Quecksilber.

Ergebniss:

Berechnet 0,0025 Quecksilber

Gefunden 0,0024

Verlust . . 0,0001 Quecksilber = 4^o/_o.

Der Verlust befindet sich innerhalb der durch die Wägungen bedingten Fehlergrenzen.

Versuch 8. 1 Liter Hundeharn, welcher nach Verabreichung von Hydrargyrum salicylicum 0,0046 Quecksilber enthält (vergl. Hauptversuch 2), wird mit 100 cem. conc. Salzsäure versetzt und fünf Tage nachher filtrirt. Trotz wiederholter Filtration und 2¹/₂ stündiger Centrifugirung mit der Soxhlet'schen Handcentrifuge wird kein klares Filtrat erhalten. Der Niederschlag wird schliesslich ausgewaschen, Filtrat mit Waschwasser viermal durch zwei Amalgamirungsröhren geschickt. Die Kupferrollen, welche unten etwas zerbröckelt sind, liefern 0,0010 gr. Quecksilber.

Der Niederschlag mit den Filtern wird zerstört, hierauf einige Stunden, am nächsten Tage 10¹/₂ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, Filtrat und Waschwasser viermal durch zwei Amalgamirungsröhren geschickt. Die Flüssigkeit ist nach dem zweiten Durchlaufen noch wasserhell, nach dem dritten schwach blaugrün, nach dem vierten dunkelblaugrün. Die Kupferrollen liefern 0,0032 gr. Quecksilber.

Das bereits untersuchte Filtrat wird zerstört, Filtrat mit Waschwasser zweimal durch eine Amalgamirungsröhre geschickt. Die Kupferrollen liefern kein sichtbares Quecksilber; durch Behandlung mit Jod wird ein deutlicher Beschlag von Quecksilberjodid erhalten. Die dem Quecksilber entsprechende Gewichts-differenz beträgt 0,0004 gr.

Ergebniss:

Aus dem vorigen Versuche berechnet 0,0046 Quecksilber

Gefunden:

im Filtrat vor der Zerstörung.	0,0010	= 21,7 %	} 30,4 %
nach » » »	0,0004	= 8,7 %	
im Niederschlag	0,0032	= 69,6 %	
im Ganzen.	0,0046 Quecksilber.		

Versuch 9. Um über die Ursache der in den Versuchen 3 und 6 erlittenen Verluste ein begründetes Urtheil zu gewinnen, wurden 500 gr. Harn, welche von demselben Hunde vor der Behandlung mit Hydrargyrum salicylicum erhalten worden waren, mit 0,4364 gr. Sublimat (entsprechend 0,3221 Quecksilber) versetzt und, wie folgt, behandelt:

Nach erfolgter Zerstörung wird die Flüssigkeit noch ca. 24 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, das Filtrat mit Waschwasser zweimal durch eine Amalgamirungsröhre geschickt. Die Flüssigkeit lässt erst nach dem zweiten Durchlaufen einen schwachen Stich in's Grüne erkennen. Die Kupferrollen zeigen sich gar nicht zerbröckelt, dagegen in der ganzen Ausdehnung die Farbe ungleichmässig verändert, indem einzelne Stellen braunroth, andere schwarz, wieder andere silberähnlich gefärbt erscheinen. In der Porzellanschale findet sich eine spärliche Menge schwarzen Pulvers.

Die Kupferrollen liefern 0,2900 gr. Quecksilber in grossen, rein glänzenden Tropfen.

Die Flüssigkeit wird mit dem zum Nachspülen der Amalgamirungsröhre verwendeten Wasser zweimal durch eine weitere Amalgamirungsröhre geschickt, wonach die Flüssigkeit ziemlich dunkel gelbgrün gefärbt ist. Die untere Kupferrolle ist am unteren Ende wenig zerbröckelt. Beim Erhitzen des Kupfers wird 0,0260 gr. Quecksilber erhalten.

Dieselbe Operation wird zum dritten Male ausgeführt und 0,0030 gr. Quecksilber erhalten. Die Flüssigkeit zeigt nachher eine grüne Farbe mit einem schwachen Stich in's Gelbe. Die Kupferrollen sind stark zerbröckelt.

Bei der weiteren Wiederholung derselben Operation werden die Kupferrollen in der ganzen Ausdehnung missfarbig braun oder grau, die Flüssigkeit wird dunkelmaragdgrün. Befeuchtetes Jodkaliumstärkepapper wird über die Flüssigkeit gehalten, nicht gebläut, wohl aber beim Benetzen mit derselben. Es wird kein sichtbares Quecksilber, aber ein sehr deutlicher Beschlag von Quecksilberjodid erhalten. Die dem Quecksilber entsprechende Gewichts-differenz beträgt 0,0004 gr.

Nachdem die Flüssigkeit ca. 17 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt worden, wird dieselbe von dem spärlichen schwarzen Niederschlage abfiltrirt und mit dem zum Auswaschen des Filters verwendeten Wasser durch eine weitere (fünfte) Amalgamirungsröhre geschickt. Schon $\frac{1}{4}$ Stunden nach dem Beginn des Durchleitens erscheint die untere Kupferrolle und der untere Theil der oberen missfarbig braun, welche Färbung sich bald auf die ganze Ausdehnung des Kupfers erstreckt. Die Flüssigkeit färbt sich im Beginn des Durchleitens grünlichbraun, welche Farbenänderung später nicht mehr beobachtet wird. Nach dem zweiten Durchlaufen ist die Flüssigkeit schwarzgrün. Es wird kein sichtbares Quecksilber, wohl aber deutliches Quecksilberjodid erhalten. Während der Jodirung erhält die Capillare einen Stoss, wesshalb ein Glasverlust wahrscheinlich ist. Die erhaltene, dem Quecksilber entsprechende Gewichts-differenz von 0,0012 ist zu gross. Der Jodidbeschlag war nicht stärker als bei der vierten Bestimmung.

Um von dem Grade, in welchem das Kupfer gelöst wurde, eine Vorstellung zu geben, sei Folgendes bemerkt: Die zu jeder Bestimmung verwendeten zwei Kupferrollen wogen vor der Verwendung gegen $8\frac{1}{2}$ gr., nach dem Erhitzen bei der ersten Bestimmung 8, bei der zweiten 7, bei der dritten $5\frac{1}{2}$; bei der vierten 3, bei der fünften 5 gr.

Nach der vierten Bestimmung ist im Verbrennungsrohre, ähnlich wie bei 2. Versuch, ein gelbbrauner Beschlag sichtbar, der sich an der Luft allmählich grün färbt (Kupferchlorür). Ebenso nach der fünften Bestimmung.

Ergebniss:

Berechnet	0,3221 Quecksilber	
Gefunden bei der 1. Bestimmung	0,2900	= 90,0%
» » » 2.	0,0260	= 8,1%
» » » 3.	0,0030	= 0,9%
» » » 4.	0,0004	= 0,1%
im Ganzen	0,3194 Quecksilber	= 99,1%

Auch nach der vierten Bestimmung war die Flüssigkeit noch nicht frei von Quecksilber.

Aus den Versuchen 1, 5 und 8 geht hervor, dass nach der Behandlung von quecksilberhaltigem Hundeharn mit Salzsäure der grössere Theil des vorhandenen Quecksilbers (69,6—82,7%) in dem Niederschlag, der kleinere (8,5—30,4%) in der abfiltrirten Flüssigkeit sich vorfindet.

Hieraus ergibt sich, dass das von Winternitz beschriebene Verfahren beim Hundeharn nicht ohne weitere Vorbereitung anzuwenden ist. Der bei den Versuchen 2, 3, 4, 5, 7 beobachtete schwarze Niederschlag gestattet die Vermuthung, dass schon vor dem Zusatz der Salzsäure ein Theil des Quecksilbers (als Schwefelquecksilber) sich ausscheidet, und hieraus ergibt sich die Nothwendigkeit, den auf Quecksilber zu untersuchenden Hundeharn quantitativ aus den Sammelgefässen zu spülen.

Der im Versuche 1 erlittene verhältnissmässig hohe Verlust (13,3%) dürfte durch mangelhafte Austreibung des Chlors, sowie durch unvollständige Abscheidung des Quecksilbers aus dem nicht zerstörten Filtrate bedingt sein.

Das unbrauchbare Ergebniss des Versuches 2 ist veranlasst durch die mangelhafte Austreibung des Chlors.

Bei den Versuchen 3, 6, 7 wurden von dem dem Harne zugesetzten Quecksilber 94,4—96,8% wiedergefunden. Die dort angewendete Bestimmungsweise kann also nicht als «genau» gelten. Jedoch wird der Verlust bei der Kleinheit der im Harne vorkommenden Quecksilbermengen, soferne nicht sehr grosse Harnmengen zur Untersuchung gelangen, innerhalb die durch die Wägung bedingten Fehlergrenzen zu

liegen kommen (Versuche 7 und 8), wesshalb das Verfahren immerhin auf die Bezeichnung «brauchbar» wird Anspruch erheben können (vergl. Tabelle S. 5). Bezüglich der Ursache des Verlustes musste zunächst auffallen, dass bei bedeutender Verschiedenheit der absoluten Grösse desselben (0,0055, 0,0018, 0,0001) die durch Umrechnung in Procente erhaltenen Zahlen einander ziemlich nahe stehen (3,2—5,6‰). Anfangs glaubte ich, die Verflüchtigung von Sublimat beim Erhitzen auf dem Wasserbade als Ursache annehmen zu können, denn diese Verflüchtigung ist längst bekannt und die Versuche von A. Mayer¹⁾ liefern Anhaltspunkte für die Beurtheilung ihres Umfanges. Die von Winternitz erhaltenen genauen Resultate konnten diese Vermuthung nur unterstützen.

Dem gegenüber liefert der Versuch 9 den Beweis, dass die Abscheidung des Quecksilbers durch das Kupfer auch im Winternitz'schen Verfahren nicht, oder doch nicht unter allen Umständen vollständig ist. Bei der Kleinheit der von diesem Autor zugesetzten Quecksilbermengen ist es nicht undenkbar, dass beim Menschenharn dasselbe Verhältniss obwaltet, indem ein Verlust von 5‰ hier einem absoluten Verluste von nur 0,1—0,2 mgr. entspricht.

Ausserdem bestätigt und ergänzt der Versuch 9 die bei früheren Versuchen gewonnene Erfahrung, dass nach vollständiger Austreibung des Chlors während des Amalgamirungsverfahrens die Flüssigkeit in zunehmendem Grade die Fähigkeit erhält, Kupfer zu lösen. Diesem Missstande kann auch durch wiederholtes Erwärmen auf dem Wasserbade nicht abgeholfen werden; er beruht nicht auf dem Vorhandensein von freiem Chlor, welches durch das Kupfer gebunden würde und auch durch Jodkaliumstärkepapier nicht nachgewiesen werden konnte.

Der bei diesem Versuche (9) nach der ersten Bestimmung noch gegebene verhältnissmässig grosse Verlust von 0,0321 gr.

¹⁾ A. a. O. Mit Salzsäure versetzte Sublimatlösungen auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, erlitten Verluste von 47,7—95,1‰, nach Zusatz von Natriumchlorid 4,7—11,8‰.

= 10% kann nicht auffallen, da für die Amalgamirung eine geringere Kupferfläche, sowie eine kürzere Zeit, also ungünstigere Verhältnisse wie in den Versuchen 3, 6 und 7 gegeben waren.

Um zu sehen, ob die unvollständige Abscheidung des Quecksilbers durch das Kupfer etwa in der chemischen Zusammensetzung des Harnes ihren Grund hat, habe ich folgende Versuche mit Hundekoth (schwarzer Fleischkoth) angestellt.

Versuch 10. 15 gr. Hundekoth werden mit 0,0492 gr. Sublimat (0,0363 gr. Quecksilber) versetzt und zerstört, die Flüssigkeit nachher noch 20 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Filtrat und Waschwasser wird viermal durch ein System von drei Amalgamirungsröhren geleitet, worauf die Kupferrollen 0,0340 gr. Quecksilber abgeben.

Ergebniss:	Berechnet . . .	0,0363
	Gefunden . . .	0,0340

Verlust . 0,0023 = 6,3%

Versuch 11. 50 gr. Hundekoth wird mit 0,0562 gr. Sublimat (0,0415 gr. Quecksilber) versetzt und wie beim vorigen Versuche verarbeitet, mit dem Unterschied, dass Filtrat und Waschwasser je zweimal durch drei getrennte Amalgamirungsröhren geleitet wurden. Das Kupfer der ersten Röhre lieferte 0,0366 gr., das der zweiten einige Milligramme (Wägung durch einen Glasverlust misslungen), das der dritten 0,0016 gr. Quecksilber.

Somit verhält sich die durch Zerstörung des Kothes erhaltene Flüssigkeit bezüglich der Abscheidung des Quecksilbers nicht wesentlich anders wie der zerstörte Harn, und ist die Unvollständigkeit dieser Abscheidung nicht durch die Zusammensetzung des Harnes bedingt, sondern darf wohl für alle durch Zerstörung thierischer Substanzen mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhaltene Flüssigkeiten angenommen werden, wie dies schon durch die bereits erwähnten Angaben Welanders wahrscheinlich gemacht ist.

Hauptversuche.

Der verwendete Präparat wurde durch Vermittlung einer Münchener Firma von Dr. F. von Heyden Nachfolger, Radebeul bei Dresden, bezogen und war mit der Etiquette der letztgenannten Firma versehen.

Es ist ein rein weisses, feines, leicht verstaubendes, auf der Unterlage stark adhärirendes Pulver und reagirt schwach, aber deutlich sauer. Beim Verkosten hinterlässt es, anfangs geschmacklos, einen eigenthümlichen unangenehmen Nachgeschmack.

0,1 gr. des Präparates mit 5 chem. Wasser geschüttelt giebt mit zwei Tropfen Eisenchloridlösung violette Färbung, 0,2 gr. im Glasröhrchen erhitzt einen Beschlag aus Metallkügelchen, der mit Jod gelb, dann roth wird. Mit der zehnfachen Menge Natronlauge giebt das Präparat eine opalisirende, schwach graugelblich gefärbte Flüssigkeit. Der kaltbereitete wässrige Auszug (1 : 100) wird durch Schwefelwasserstoffwasser, Schwefelammonium, Ammoniumoxalat, Bariumchlorid nicht verändert, durch Silbernitrat kaum wahrnehmbar getrübt, welche Trübung durch Salpetersäure nicht beseitigt wird. 0,4958 gr. hinterlassen im Platintiegel erhitzt 0,0002 gr. eines gelbbraunen eisenhaltigen Rückstandes. 1,1714 gr. erliden 3 Tage über Schwefelsäure in luftverdünntem Raume aufgestellt keinen Gewichtsverlust.

Der Quecksilbergehalt beträgt 56,9%. Es dürfte demnach das Präparat der Hauptsache nach aus secundärem (basischem) Salicylat bestehen, dabei aber auch freie Salicylsäure bezw. primäres Salicylat enthalten.

Zur Bestimmung des Quecksilbers wurden zuerst nach der Anweisung von Fischer¹⁾ 0,6764 bezw. 0,5294 gr. des Präparates mit Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der wässrige Auszug des Rückstandes mit Salzsäure versetzt und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die Menge des erhaltenen Quecksilbersulfides betrug 0,4422 bezw. 0,3466, was 56,36 bezw. 56,44% Quecksilber entspricht. Trotz dieser Uebereinstimmung der Resultate konnte ich denselben nicht vollständig vertrauen, weil bei der angewandten Methode die Verflüchtigung von Quecksilberchlorid nicht berücksichtigt ist. Desshalb habe ich die Quecksilberbestimmung weiter in folgender Weise ausgeführt: In ein Bajonetterohr aus leicht schmelzbarem Glase kam ein Asbestpfropf, eine 10 cm. lange Schicht gekörnten Kupferoxyds, dann in einem Porzellanschiffchen die Substanz, welche an Ort und Stelle mit feinkörnigem Kupferoxyd gemischt wurde, dann 20 cm. grobkörniges Kupferoxyd und 10 cm. metallisches Kupfergewebe. Hiernach wurde die Röhre wie sonst mit Goldvorlage versehen und die Füllung von beiden Enden her erhitzt. Das Kupferoxyd wurde in der Ausdehnung von ca. 11 cm. theilweise reducirt, das Quecksilber erschien in der Vorlage in grossen rein spiegelnden Tropfen.

Bei Verwendung von 0,4868 und 0,5730 gr. Substanz erhielt ich 0,2770 bezw. 0,3262 gr. Quecksilber, was 56,90 bezw. 56,93% entspricht.

¹⁾ Die neueren Arzneimittel », 1889. S. 36.

Hauptversuch 1¹⁾. Eine Kuh, welche ihr Kalb säugt, erhält 1 gr. Hydrargyrum salicylicum in zwei Dosen. Der am Abend desselben Tages, sowie der in den nächsten vier Tagen erhaltene Harn, die während derselben Zeit gewonnene Milch, sowie der Harn des Kalbes wird mit Messingwolle auf Quecksilber untersucht, aber durchweg mit negativen Ergebnissen. Während derselben Zeit werden nahezu 10 Kilo Koth zurückgelegt und wie beschrieben auf Quecksilber untersucht, mit dem Unterschiede, dass nach der Zerstörung mit Kaliumchlorat colirt, die Colaturrückstände dann noch zweimal mit Wasser angerührt und ausgepresst wurden²⁾. Es wurden 0,0562 gr. Quecksilber erhalten, also nahezu 10⁰/₁₀₀ der gegebenen Menge.

Bezüglich der Deutung dieser Ergebnisse ist zu bedenken, dass die im Koth gefundene Quecksilbermenge nur einen Bruchtheil des im Koth ausgeschiedenen Quecksilbers darstellt, denn abgesehen von der in den Rückständen zweifellos noch vorhandenen kleinen Quecksilbermenge wurde nicht die gesammte während der Versuchsdauer producirte Kothmenge untersucht, sondern etwa nur die Hälfte. Weiter ist nicht annehmbar, dass das in dem complicirten Magen-Darmkanal des Rindes eingeführte Quecksilber denselben in wenigen Tagen verlässt.

Kleine Quecksilbermengen im Koth würden für die vorliegende Frage nichts beweisen, denn es wird resorbirtes Quecksilber z. Th. im Koth ausgeschieden. Einzelne Beobachter haben sich sogar dafür ausgesprochen, dass von dem resorbirten Quecksilber mehr durch den Koth als durch den Harn ausgeschieden werde.

Jedoch ist Schuster³⁾ durch weitere Versuche zu anderer Ansicht gekommen und aus den Angaben von

¹⁾ Dieser Versuch ist bereits im Jahresbericht der k. b. Centralthierarzneischule München für 1888/89 veröffentlicht, wesshalb ich mich hier auf kurze Angaben beschränke.

²⁾ Das vollständige Auswaschen hätte viele Monate beansprucht.

³⁾ Zeitschr. f. klin. Med., Bd. VII, 1883, S. 80, und Deutsche med. Wochenschr., 1884, S. 278.

Fr. Müller¹⁾ kann nicht entnommen werden, dass der Unterschied zwischen den im Harn und den im Koth gefundenen Quecksilbermengen ein sehr beträchtlicher war. Riederer (a. a. O.) fand bei seinem zweiten Versuchshunde in dem Koth, welcher nach der Quecksilberverabreichung abgesetzt worden war, eine beträchtliche Menge Quecksilber, welche er aber, gewiss mit Recht, als nicht resorbirt betrachtet, um so mehr, als sie der Grösse nach der letzten Tagesdosis ziemlich genau entspricht, vorausgesetzt, dass täglich gleiche Mengen gegeben wurden. Desshalb halte ich die Annahme für berechtigt, dass die in unserem Falle im Koth gefundene beträchtliche Quecksilbermenge zum grössten Theile der Resorption entgangen ist, dass also das Hydrargyrum salicylicum im Darmkanal des Rindes nicht oder nur unvollständig resorbirt wird. Dass von diesem Präparate nichts resorbirt wurde, ist jedoch durch die negativen Ergebnisse der Harnuntersuchung nicht bewiesen, weil dies durch Harnuntersuchungen überhaupt nicht bewiesen werden kann, auch wenn dieselben Wochen hindurch mit den empfindlichsten Proben ausgeführt werden, was für den vorliegenden Fall nicht zutrifft²⁾.

Hauptversuch 2. Ein älterer männlicher, vollständig gesunder Hofhund von 37,3 Kilo Körpergewicht, bisher mit gekochtem Pferdefleisch gefüttert, erhält am 1. Versuchstage ein Futter, welches der Hauptsache nach aus Kalbsknochen besteht, am 2., 3. und 4. Versuchstage neben seinem gewöhnlichen Fleischfutter je 0,5 gr. Hydrarg. salicyl. in Fleisch eingelegt, am 5. Versuchstage wieder Knochenfutter, am 6. Fleisch. Am 7. Versuchstage Morgens wird der Hund durch Chloroform und nachfolgende Blutentziehung getödtet, das Blut mit ca. 50 gr. Verlust aufgefangen.

Vom 2. Versuchstage Morgens bis zum 7. Morgens wurde der Harn möglichst vollständig direct mit dem Glase auf-

¹⁾ Mittheil. d. med. Klinik zu Würzburg. Bd. II, 1886, S. 355.

²⁾ Bezüglich der Empfindlichkeit der Lamettaprobe vergl. Wolff u. Nega, Deutsche med. Wochenschr., 1885, S. 847, und 1886, S. 256.

gefangen. Verluste konnten hierbei nicht ganz vermieden werden, zumal der Hund zweimal während der Nacht Harn abgesetzt hatte, welcher der Untersuchung entging. Dagegen ist eine Verunreinigung des Harnes durch (quecksilberhaltigen) Koth vollständig ausgeschlossen, auch habe ich mich bestrebt, die verloren gehenden Harnmengen der Grösse nach abzuschätzen. Sie betragen zusammen ungefähr $\frac{1}{2}$ Liter.

Desgleichen wurde der im Verlaufe der Versuchstage abgesetzte Koth gesammelt. Da derselbe am 3. und 4. Versuchstage dickflüssig war und die Streu (Heu) durchtränkte, wurde diese in kleinen Partien genau durchmustert und die mit Koth beschmutzten Theile derselben zur Untersuchung aufgehoben. Hierbei wurde auch eine mässige Menge etwas fauler Fleischstücke aufgefunden. Nachdem die Möglichkeit, dass der Hund erbrochen, nicht ganz ausgeschlossen war, wurden auch diese Fleischstücke aufbewahrt.

Nach der Tödtung des Thieres wurde der in der Harnblase enthaltene Harn zu dem übrigen gefügt.

Die Gegenstände der chemischen Untersuchung waren folgende:

1. der Harn;
2. der dem quecksilberhaltigen Futter entsprechende Koth, also der erste Knochenkoth, der darauffolgende Fleischkoth mit einem kleinen Stück vom Anfang des zweiten Knochenkoths;
3. der dem späteren quecksilberfreien Futter entsprechende Koth bezw. Darminhalt, also der grösste Theil des zweiten Knochenkoths und der nach dem Tode gewonnene Darminhalt;
4. das in der Streu vorgefundene Fleisch;
5. das Blut;
6. Leber und Magendarm;
7. die Galle.

1. Untersuchung des Harnes. Der gesammelte Harn im Gewichte von 3,590 Kilo wurde mit dem gebildeten Niederschlag in eine Schale gegossen, hierauf 1 Liter = 1024 gr. unter beständigem Rühren

abgegossen und für den Versuch 8 zurückgestellt. Vom Reste wurden ca. 10 ccm. zur Prüfung auf Eiweiss und Gallefarbstoffe verwendet. Der kaum merklich sauer reagirende Harn blieb beim Kochen und nachherigem Zusatz von Salpetersäure zunächst klar, um sich später zu trüben (Kynurensäure), Essigsäure und Ferrocyankalium erzeugten keine Aenderung, stickstoffdioxydhaltige Salpetersäure erzeugte starke Grünfärbung. Der Harn war also frei von Eiweiss, enthielt aber ziemlich reichlich Gallefarbstoffe.

Der Rest des Harns ($2\frac{1}{2}$ Liter) wird zerstört, am nächsten Tage noch 12 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Ungefähr $2\frac{1}{2}$ Liter des Filtrates werden viermal durch ein System von drei Amalgamirungsröhren geschickt, der Rest des Filtrates mit dem Waschwasser, ungefähr ebenso viel, durch dieselben mit je einer 15 cm. langen Kupferrolle verstärkten Röhren ebenfalls viermal. Nur der letztere Theil der Flüssigkeit wird hierbei gelbgrün gefärbt und deshalb für weitere Untersuchung zurückgestellt. Die Kupferrollen liefern 0,0110 gr. Quecksilber.

Der zurückgestellte Theil der bereits untersuchten Flüssigkeit wird zweimal durch eine Amalgamirungsröhre geschickt, wodurch die Flüssigkeit smaragdgrün gefärbt wird, die obere Kupferrolle sehr stark, die untere fast ganz zerbröckelt. Durch Springen des Verbrennungsrohres beim Ausziehen wird Umfüllen nothwendig. Die Reste der Kupferrollen liefern 0,0006 gr. Quecksilber, dessen Identität durch Jod nachgewiesen wird.

Der Rückstand des Harnes lässt, wie sonst untersucht, kein Quecksilber nachweisen. Der Harn enthält hiernach im Liter 0,0046 gr. Quecksilber, was mit dem im Versuch 8 erhaltenen Resultate übereinstimmt.

2. Untersuchung des dem quecksilberhaltigen Futter entsprechenden Kothes. Nachdem nach den bisherigen Erfahrungen anzunehmen war, dass das bei Zerstörung der thierischen Substanzen entstehende Quecksilberchlorid aus den Rückständen durch Auswaschen nicht ganz vollständig erhalten werden kann, und weil das Auswaschen des sehr voluminösen Heurückstandes, auf gewöhnliche Weise vorgenommen, die Beendigung der Untersuchung ausserordentlich verzögert hätte, hielt ich es für zweckmässig, vor der weiteren Verarbeitung den Koth möglichst vom Heu zu trennen. Desshalb wird das mit Koth beschmutzte Heu mit 4 Liter warmen Wassers anhaltend durchknetet, die Flüssigkeit abgegossen und dieses Verfahren mit einer geringeren Quantität Wasser wiederholt. Die abgegossenen Flüssigkeiten werden mit dem übrigen Koth vereinigt, zerstört und nachher noch 10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt.

Dasselbe geschieht in einer anderen Schale mit dem Heu. Der Rückstand des letzteren wird abcolirt und so oft mit heissem Wasser

angerührt und ausgepresst, bis dieses keine saure Reaction mehr annimmt. Die Colaturen, sowie die durch Zerstörung des Kothes erhaltene Flüssigkeit werden filtrirt, die Rückstände durch Decantation und dann auf dem Saugfilter mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen. Die Untersuchung der Flüssigkeit geschieht wie beim Harn. Es werden 15 Amalgamirungsröhren mit je 45 cm. hoher Kupferschicht gebraucht. Die Kupferrollen liefern 0,3796 gr. Quecksilber.

3. Die Untersuchung des dem späteren quecksilberfreien Futter entsprechenden Kothes bezw. Darminhaltes. Der Magendarmkanal wird durch Ligaturen in fusslange Stücke gelegt, diese einzeln entleert, auf einer Glasplatte ausgebreitet und durch einen Wasserstrahl unter gleichzeitigem Reiben abgespült. Darminhalt, Waschwasser und der grössere Rest des zweiten Knochenkothes werden zerstört, dann noch 26 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt.

Die weitere Untersuchung wird wie oben ausgeführt. Als mit dem Erhitzen des Kupferoxyds im Verbrennungsrohre begonnen war, springt dieses. Dasselbe wiederholt sich bei Verwendung eines weiteren Rohres. Die vorderen Enden der gesprungenen Rohre werden erhitzt, während ein Luftstrom gegen die Goldvorlage das Rohrstück durchstreicht. Die Goldvorlagen werden schliesslich mit dem Kupfer erhitzt und 0,0040 gr. Quecksilber erhalten. Obwohl bei der sehr geringen Veränderung des Kupfers eine grössere Quecksilbermenge nicht zu erwarten war, so sind kleinere Verluste nicht ausgeschlossen.

Die bei beiden Kothuntersuchungen bleibenden Rückstände im Gewichte von 375 gr. werden zerstört. Das erhaltene Filtrat liefert 0,0016 gr. Quecksilber. Nach dem Abtropfen des Filtrates bleibt auf dem Faltenfilter ein Rückstand von 382 gr.

4. Die Untersuchung des in der Streu vorgefundenen Fleisches (574 gr.) wird wie sonst ausgeführt und liefert 0,0106 gr. Quecksilber.

5. Die Untersuchung des Blutes (2 Kilo). Hier wurde dasselbe Verfahren ausgeführt mit folgender Aenderung: Der nach der Zerstörung bleibende Rückstand wurde 5 mal mit heissem Wasser decantirt, dann auf dem Filter die Flüssigkeit vollständig abgesaugt und dieses Absaugen nach Uebergiessen mit heissem Wasser wiederholt. Um zu sehen, ob diese Art des Auswaschens genügt, wurde der letzte Liter des Waschwassers gesondert untersucht.

Als mit dem Erhitzen des dem Haupttheil der Flüssigkeit entsprechenden Kupfers begonnen wurde, springt die Verbrennungsrohre. Die Untersuchung kann desshalb nicht als quantitativ gelten. Die bei wiederholtem Erhitzen des Kupfers und der ersten Goldvorlage

erhaltene Quecksilbermenge von 0,0022 gr. ist jedenfalls zu klein, doch dürfte nach der Veränderung des Kupfers die wirkliche Menge 0,01 gr. nicht erreicht haben.

Der letzte Liter des Waschwassers liefert 0,0018 gr. Quecksilber.

Weiteres Auswaschen des 640 gr. wiegenden Rückstandes unterbleibt als zwecklos.

6. Die Untersuchung der Leber und des Magendarms (1600 gr.) liefert 0,0042 gr. Quecksilber.

7. Die Untersuchung der Galle (ungefähr 50 gr.), welche genau wie die zweite Kothuntersuchung durch zweimaliges Springen der Verbrennungsröhre (beim Erhitzen der Kupferoxydschicht) beeinträchtigt wird, liefert 0,0006 gr. Quecksilber, dessen Identität durch Jod festgestellt wird.

Ergebniss:

Gegeben Hydrarg. salicyl. 1,5 gr. = 0,8535 gr. Quecksilber.

Gefunden:

1. im Harn	0,0162	»	»
2. im dem quecksilberhaltigen Futter entsprechenden Kothe	0,3796	»	»
3. im späteren Kothe bezw. Darm- inhalt	0,0040	»	»
4. im Rückstand beider	0,0016	»	»
5. im in der Streu gefundenen Fleische	0,0106	»	»
6. im Blute	0,0040	»	»
7. in Magendarm und Leber	0,0042	»	»
8. in der Galle	0,0006	»	»

Bei Verwerthung dieser Zahlen ist zunächst zu erwägen, dass die Summe von 2, 4 und 5 den nicht resorbirten Theil des verabreichten Quecksilbers darstellt, gleichviel ob das in 5 aufgeführte Fleisch wirklich erbrochen oder, was wahrscheinlicher ist, mit diarrhoischem Kothe verunreinigt wurde. Diese Summe beträgt 0,3918. Es ist hiermit höchstens 0,4617 gr. Quecksilber resorbirt worden, also pro Kilo Körpergewicht 0,0124, wobei jedoch zu bedenken ist, dass die Art, auf welche der Koth gesammelt werden musste, trotz aller

Sorgfalt kleinere Verluste nicht ausschliesst. Diese Zahl an sich bietet nichts Auffälliges, indem bei den Versuchen Riederer's (a. a. O.) an 6 bzw. 5 Kilo schweren Hunden nach monatlicher Kalomelbehandlung Abgänge von ca. 0,5 gr. Quecksilber, also ungefähr 0,1 gr. pro Kilo, sich ergaben. Bei einem dieser Versuche wurde in 3,03 Kilo untersuchter Körpersubstanz 0,0297 gr. Quecksilber, also 0,0098 pro Kilo, gefunden.

Auffällig ist die geringe Menge des in der Leber gefundenen Quecksilbers, nachdem Riederer aus der nur 213 gr. schweren Leber desselben Versuchstieres 0,0140 gr. Quecksilbersulfid (0,0121 Quecksilber) erhalten hat. Uebrigens hat V. Lehmann (a. a. O.) nach seiner Schätzungsmethode bei einem Kaninchen in der Leber einen geringeren Quecksilbergehalt (0,4 mgr.) gefunden wie in Herz und Lunge (1 mgr.), und auch von Schneider und O. Schmidt (a. d. a. O.) liegen Beobachtungen vor, nach welchen der Quecksilbergehalt der Nieren den der Leber übertrifft. Vielleicht verhält sich die Leber bezüglich der Aufnahme und Abgabe von Quecksilberverbindungen bei kurzdauernder Verabreichung anders als bei lang fortgesetzten, schliesslich vergiftenden Gaben. Dann war in Riederer's Versuche beim Tode des Thieres die letzte Quecksilbergabe noch im Darm, die Resorption also noch nicht beendet.

Dem geringen Quecksilbergehalt der Leber entspricht der der Galle, indem Hassenstein (a. a. O.) bei Kaninchen dieselbe Quecksilbermenge in viel geringeren Gallenmengen aufgefunden hat.

Die mit dem Harn ausgeschiedene Quecksilbermenge lässt sich mit Rücksicht auf die Verluste auf durchschnittlich 0,0001 gr. pro Tag und Kilo Körpergewicht veranschlagen.

Schlussbemerkungen.

Was zunächst die angewendete Methode betrifft, so kann zu ihren Gunsten angeführt werden, dass die Wägung des metallischen Quecksilbers in der Goldvorlage bei sehr kleinen

Mengen genauer sein muss, als die Wägung irgend welchen Niederschlages auf gewogenem Filter. Im Uebrigen ist die Methode sehr mühevoll und zeitraubend, ohne bei grösseren Quecksilbermengen genauer zu sein als die Fällungsmethode. Einen schwerwiegenden Missstand bildet das nicht seltene Springen der Verbrennungsröhren, das auch durch die grösste Sorgfalt nicht ganz sicher vermieden werden kann, vielleicht aber durch Auswahl einer bestimmten Glassorte.

Der für die quantitative Quecksilberbestimmung erforderliche Zeitaufwand ist indessen, abgesehen vom Harne, weniger durch die Art der Bestimmung als durch das Auswaschen der sehr voluminösen Rückstände bedingt und wird sich überhaupt nicht wesentlich reduciren lassen. Desshalb gewann ich die Ueberzeugung, dass quantitative Bestimmungen des Quecksilbers in thierischen Substanzen, abgesehen vom Harn, die darauf verwendete Mühe und Zeit nur dann lohnen, wenn man durch entsprechende Stalleinrichtung oder durch Verwendung der Ludwig'schen Schwebel im Stande ist, Koth und Harn gesondert und ohne Verluste zu sammeln, welche Bedingung ich in den vorliegenden Versuchen aus äusseren Gründen nicht erfüllen konnte.

In Bezug auf die Resorption des Hydrarg. salicyl. ergibt sich aus dem Hauptversuch 2 im Einklang mit 1 ohne Weiteres, dass dieselbe eine unvollständige ist.

Es liegt nahe, das Hydrarg. salicyl. in dieser Hinsicht mit dem ihm bezüglich der Löslichkeit nahe stehenden Kalomel zu vergleichen. Leider ist das hierfür verfügbare Beobachtungsmaterial ein sehr spärliches.

Bei den mehrfach erwähnten Versuchen Riederer's ist im Verhältniss zur verabreichten Menge Quecksilber allerdings weniger, im Verhältniss zur Grösse der Thiere aber mehr resorbirt worden als bei meinem Hauptversuche 2. Abgesehen von der nicht sicher verwerthbaren grösseren Differenz zwischen der gegebenen und im Koth gefundenen Quecksilbermenge, war mehr Quecksilber in der Leber und, worauf ich am meisten Werth lege, mehr im Harn enthalten.

Bei einem Hunde (6 K.) wurde in dem Harn von 31 Tagen 0,0550 gr. Quecksilbersulfid (= 0,0474 gr. Quecksilber) gefunden, bei dem anderen (5 K.) in dem Harn von 29 Tagen 0,046 gr. Sulfid (= 0,0397 gr. Quecksilber). Hieraus berechnen sich pro Tag und Kilo Körpergewicht 0,00025 bzw. 0,0003 Quecksilber. Allein ein Vergleich dieser Zahlen mit den in meinem Hauptversuche 2 erhaltenen erregt Bedenken, weil bei Riederer's Hunden sehr lange Zeit hindurch das Präparat gegeben wurde und schliesslich Vergiftung eintrat, durch welche der eine zu Grunde ging, der andere in Lebensgefahr gerieth.

Wenn man die bei den Versuchen am Menschen erhaltenen Zahlen verwendet, so gestaltet sich das Verhältniss ganz ganz anders. Schneider (a. a. O.) hat bei Verabreichung von 25 Gran = 1,5625 gr. Kalomel in 12 Tagen 1,239 gr. Quecksilbersulfid (= 1,2577 Kalomel) im Kothe wiedergefunden, so dass also nur 0,3048 gr. resorbirt werden konnten, woraus sich, das Versuchsindividuum zu 70 Kilo gerechnet, pro Kilo 0,0037 Quecksilber ergibt. Im Harn wurde 0,029 Sulfid (= 0,025 Quecksilber), pro Tag und Kilo also 0,00003, gefunden.

O. Schmidt (a. a. O.) fand bei 47 Tage dauernder innerlicher Kalomelbehandlung, bei welcher Stomatitis auftrat, in der 5tägigen Harnmenge 0,0180 gr., nahezu 4 Wochen später 0,0287 Quecksilbersulfid, woraus sich wie oben pro Tag und Kilo Körpergewicht 0,00004 bzw. 0,00007 gr. Quecksilber berechnet.

Winternitz (a. a. O.) fand als höchste tägliche Ausscheidung bei einem 7jährigen Knaben im Verlauf einer forcirten Kalomelkur 0,0014 gr. Quecksilber, was etwa 0,00007 pro Kilo entsprechen dürfte; die übrigen bei innerlicher Kalomelbehandlung erhaltenen Zahlen sind durchweg kleiner.

Vergleicht man diese Zahlen mit der von mir im Hauptversuch 2 erhaltenen (0,0001 pro Tag und Kilo Körpergewicht) und berücksichtigt man, dass die von Oskar Schmidt und Winternitz gefundenen grösseren Quecksilbermengen erst nach längerer Kalomelbehandlung erhalten wurden und nach

den übereinstimmenden Erfahrungen beider Autoren der Quecksilbergehalt des Harnes mit der Dauer dieser Behandlung zunimmt, so wird der Schluss statthaft erscheinen, dass bei innerlicher Verabreichung von Hydrarg. salicyl. mehr Quecksilber resorbirt wird wie bei nichtgiftigen Gaben von Kalomel.

Somit bin ich in der Lage, die Resultate von Müller (a. a. O.) bezüglich der reichlichen Resorption des Hydrarg. salicyl. zu bestätigen. Nur bemerke ich, dass die bereits nach 36 Stunden erhaltenen negativen Ergebnisse der Harnuntersuchung nicht den Schluss gestatten, dass die Quecksilberausscheidung zu dieser Zeit bereits beendet war, da in meinem Falle nahezu 3 Tage nach dem Eingeben des letzten Pulvers noch Quecksilber im Blute und in den Baueingeweiden zu finden war, dass ferner bei meinem Versuchshunde Störung des Allgemeinbefindens eintrat, die zwar nicht hochgradig, aber doch beträchtlich war und sich in Diarrhoe, verminderter Futteraufnahme und Vermehrung des Harnabsatzes kundgab. Die von mir angewendeten Gaben waren kleiner als bei den Müller'schen Versuchen (mit Rücksicht auf die Grösse der Versuchsthiere).

Indem ich mir vorbehalte, die bei den Versuchen beobachteten Erscheinungen und die hieraus für die Anwendung des Hydrarg. salicyl. in der Thierheilkunde sich ergebenden Schlussfolgerungen an anderer Stelle zu besprechen, glaube ich das Ergebniss meiner Versuche, wie folgt, aussprechen zu können:

Bei innerlicher Verabreichung von Hydrargyrum salicylicum ist die Resorption eine unvollständige, aber doch beträchtliche und wahrscheinlich reichlicher als bei nichtgiftigen Gaben von Kalomel.