

Die Abscheidung kleiner Mengen von Quecksilber durch Elektrolyse.

**Bemerkungen zu der Abhandlung von Dr. Hans Buchtala:
«Quantitativer Nachweis des Quecksilbers im Harn und in
organischen Geweben». ¹⁾**

Von
O. Schumm.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Allgemeinen Krankenhauses Hamburg-Eppendorf.)
(Der Redaktion zugegangen am 3. März 1913.)

In einer soeben erschienenen Abhandlung «Über das Verhalten des Quecksilbers gegenüber dem menschlichen und auch tierischen Organismus usw.» ¹⁾ beschäftigt sich H. Buchtala mit der quantitativen Bestimmung von Quecksilber im Harn und organischen Geweben auf elektrolytischem Wege. Zur Anwendung elektrolytischer Verfahren wurde B., wie er schreibt, besonders durch die von mir ²⁾ erzielten günstigen Resultate ermutigt. B. berichtet nun, daß er nur ganz ausnahmsweise richtige Werte erhalten habe, und führt als Beleg dafür, daß der Fehler «in der Methode» liegen müsse, einen Blindversuch an, bei dem die Versuchsbedingungen aber in wesentlichen Punkten ganz andere waren, als bei der von mir beschriebenen Ausführungsform.

Buchtala benutzte ³⁾ als Anode ein Platinblech von 10 qcm wirksamer Oberfläche, als Kathode ein Goldblech von 12 qcm Oberfläche und elektrolysierte mit 5 Volt Spannung. Das bedingte eine Stromstärke von nicht weniger als 1,25 Ampère, die B. zudem 16 Stunden lang auf die Flüssigkeit einwirken ließ. Ich hatte auf Grund besonderer Vorversuche folgende Bedingungen angegeben: Als Anode eine Platindrahtspirale, als Kathode ein Hohlzylinder aus elektrolytischem Goldblech von 6 qcm wirksamer Fläche, der an einen dünnen Platindraht angeschmolzen ist. Spannung 4 Volt. Dauer der Elektrolyse etwa 22 bis 24 Stunden. Die Größe der Anode und die Spannung habe ich so bemessen, daß die Stromstärke zu Anfang nicht mehr als 0,3 Ampère be-

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 83, Heft 4, S. 249.

²⁾ O. Schumm, Über die Bestimmung des Quecksilbers in Organen, Zeitschrift für analytische Chemie, 44. Jahrgang, 1905, S. 73.

³⁾ l. c., S. 260.

trug. Nach kurzer Zeit fällt sie auf 0,2—0,15 Ampère und nimmt dann langsam weiter ab.

Die Verhältnisse, unter denen in Buchtalas Versuchen der elektrolytische Prozeß verlief, weichen demnach von den von mir gewählten so stark ab, daß sein als Beispiel und Beleg angeführter Blindversuch jedenfalls nicht als Probe auf die Brauchbarkeit meiner Ausführungsvorschrift gelten kann.

Durch meine mit genauen Zahlenangaben belegten und am genannten Orte¹⁾ veröffentlichten Analysenprotokolle ist bewiesen, daß eine quantitative oder doch annähernd quantitative Abscheidung des Quecksilbers auf elektrolytischem Wege sowohl bei Mengen von 0,003 g als auch von 0,0003 g sehr wohl möglich ist. Bei zwei Versuchen, die ich in diesen Tagen mit 0,0118 g Quecksilber ausgeführt habe, erzielte ich ebenfalls ohne weiteres befriedigende Ergebnisse, wie die nachstehenden Protokolle ergeben:

Versuch I. 10 ccm einer Lösung, die in 1000 ccm 1,6016 g Quecksilberchlorid enthält.

5 ccm 25%iger Salzsäure,
32 ccm Wasser.

Als Kathode: An dünnen Platindraht angeschmolzener Hohlzylinder aus «elektrolytischem» Goldblech von 6 qcm wirksamer Fläche.

Als Anode: Platindrahtspirale (aus 0,7 mm dickem Platindraht) von 2 1/2 bis 3 mm Durchmesser, von der 5—6 Windungen in die Flüssigkeit eintauchen. Spannung 4 Volt. Abstand der Elektroden 20—25 mm.

Dann der Elektrolyse 23 Stunden. Elektrode mit Wasser und Alkohol gewaschen, im Exsikkator getrocknet = 2,0602 g. Vor der Elektrolyse wog die Elektrode 2,0484 g. Die Zunahme beträgt 0,0118 g. Berechneter Gehalt der Lösung an Hg = 0,0118 g.

Nach dem Glühen wog die Elektrode wieder 2,0484 g.

Versuch II. Der Versuch «I.» wird wiederholt mit der Abänderung, daß der Elektrodenabstand vergrößert wurde und die Elektrolyse nur 19 Stunden dauerte. Stromstärke anfangs ca. 0,2 Ampère, nach kurzer Zeit 0,15 Ampère, gegen Ende des Versuchs unter 0,05 Ampère. Gewicht der Elektrode nach dem Trocknen 2,05965 g, vor der Elektrolyse 2,04835 g, Zunahme 0,0113 g. Nach dem Glühen 2,04835 g. Trotz der geringeren Stromstärke und der kürzeren Dauer des Versuchs sind von den vorhandenen 0,0118 g Hg doch 0,0113 g abgeschieden. Die Flüssigkeit wurde nochmals 2 1/2 Stunden elektrolysiert, wobei die Stromstärke unter 0,05 Ampère betrug. Dabei erfolgte eine Gewichtszunahme von 0,0003 g. Jetzt geglüht hatte die Elektrode wieder dasselbe Gewicht wie vor der Elektrolyse. — Insgesamt sind von den vorhandenen 0,0118 g Hg durch 21 1/2 stün-

¹⁾ l. c., S. 77—82.

dige Elektrolyse bei sehr geringer Stromstärke 0,0116 g wiedergewonnen worden.

Hiernach kann nicht bezweifelt werden, daß beim Einhalten der von mir angegebenen Versuchsbedingungen auch Mengen von ca. 0,01 g quantitativ oder doch nahezu quantitativ abgeschieden werden. Ob diese relativ großen Mengen von Quecksilber auch aus einer Flüssigkeitsmenge von etwa 200 ccm innerhalb derselben Zeit bei der zugegebenen Stromstärke wiedergewonnen werden, müßte noch geprüft werden. —

Die letzte Phase der von mir angegebenen Ausführungsvorschrift läßt Buchtala unberücksichtigt. Weil mir aus eigenen Versuchen bekannt war, daß die nach beendeter Elektrolyse festgestellte Gewichtszunahme der Kathode nicht in allen Fällen ohne weiteres allein auf das aufgenommene Quecksilber bezogen werden darf, so habe ich außer der Gewichtszunahme der Kathode das durch Destillation daraus gewinnbare Quecksilber als solches gewichtsanalytisch bestimmt und, wie der Text der von mir im Jahre 1905 veröffentlichten Protokolle ergibt, letzteren Wert als den maßgebenden behandelt. Bei sorgfältigem Arbeiten habe ich auf diesem Wege recht befriedigende Resultate erzielt.

Da man beim Lesen von Buchtalas Ausführungen den Eindruck gewinnen muß, daß die von mir angegebene Ausführungsvorschrift sich ihm nicht bewährt habe, so sehe ich mich genötigt, darauf hinzuweisen, daß B. nach allem, was man seinen teilweise etwas allgemein gehaltenen Bemerkungen entnehmen kann, eine wirkliche Nachprüfung meiner Ausführungsvorschrift nicht vorgenommen haben dürfte.

Daß sich die von Buchtala vorgeschlagene Ausführungsform (Elektrolyse unter Anwendung einer aus Gaskohle hergestellten und von einem porösen Tonzylinder umgebenen Anode) ebenfalls eignet, ist anzunehmen. Bedenken sind nur insofern gerechtfertigt, als Buchtala den Gehalt an Quecksilber lediglich aus dem Gewichtsverlust errechnet, den die mit Quecksilber beladene Kathode beim Glühen erleidet. Ob das allgemein zulässig ist, namentlich wenn man das Verfahren, wie Buchtala es tut, zur Bestimmung des Quecksilbergehaltes der Organe anwendet, erscheint zweifelhaft. Man muß mit der Möglichkeit rechnen, daß kleine Mengen anderer Metalle vorhanden sind, die sich zusammen mit dem Quecksilber an der Kathode abscheiden können. Daß diese Fehlerquelle besteht, ist auch Buchtala bekannt, denn er gibt auf S. 263 an, wie zu verfahren ist, um etwa von der Kathode aufgenommene Spuren Eisen zu entfernen. — Ich selbst habe wiederholt die Abscheidung wägbarer Mengen Kupfer an der Kathode beobachtet, als ich die beim Zerstören von Organen mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhaltene Flüssigkeit elektrolysierte. Würde man in solchen Fällen das gleichzeitig vorhandene Quecksilber nach Buchtalas Vorgehen nur durch Wägen der Kathode vor und nach dem Ausglühen

bestimmen, so könnte man ungenaue Werte erhalten, weil die infolge der Oxydation des Kupfers eintretende Gewichtszunahme nicht berücksichtigt wird. Ob das von B. zur Entfernung von Eisen empfohlene schwache Erwärmen mit verdünnter Salzsäure auch das mit aufgenommene Kupfer (u. a.) sicher in Lösung bringt, ist mindestens zweifelhaft und müßte jedenfalls erst erwiesen werden.

Daß das meines Wissens zuerst von mir beobachtete, nicht aus Quecksilber bestehende, Sublimat aus einer «teilweise flüchtigen Platinverbindung» besteht, scheint mir durch Buchtalas Versuch mit Magnesiumplatinocyanür nicht bewiesen zu sein.

Im übrigen halte ich es für verdienstlich, daß Buchtala durch seine Mitteilung von neuem die Aufmerksamkeit auf die elektrolytische Methode der Abscheidung des Quecksilbers gelenkt hat.
