

Eine Methode zur elektrolytischen Bestimmung von Quecksilber im Harn.

Von

Herman Palme.

(Aus der chemischen Abteilung des pharmazeutischen Instituts Stockholm.)

(Der Redaktion zugegangen am 23. Januar 1914.)

Von den bisher beschriebenen Methoden zur Bestimmung von kleinen Quecksilbermengen in großen Volumina des Untersuchungsmaterials zeichnen sich die meisten weder durch Einfachheit noch Genauigkeit aus. Eine eingehende Kritik der älteren Methoden ist von Schumacher und Jung¹⁾ gegeben worden. Diese Verfasser haben auch eine neue Methode zur kolorimetrischen Bestimmung des Quecksilbers ausgearbeitet,²⁾ und außerdem ist von E. Jänecke³⁾ eine Methode beschrieben worden, bei welcher das Quecksilber, an einen Golddraht elektrolytisch ausgeschieden, gewogen wird. Die beiden letztgenannten Methoden sind zwar ganz einfach, aber beide brauchen zur Konzentrationsfällung die Amalgamationsmethode. Wie es mehrere Verfasser gezeigt haben, bewirkt diese Methode keine quantitative Abscheidung des Quecksilbers. Viel günstiger gestaltet sich die Fällung durch Schwefelwasserstoff nach Zusatz von Kupfersulfat, welche Methode von P. E. Raaschou⁴⁾ verwendet worden ist. Dieser Verfasser bestimmt sodann die Quecksilbermenge durch mikroskopische Messung der in eigenartiger Weise dargestellten Quecksilberkugeln.

Bei der von mir erprobten Methode wird das wie oben erhaltene Gemenge aus Kupfer- und Quecksilbersulfid nach dem Auswaschen in verdünnter Schwefelsäure durch Zusatz von

¹⁾ Z. anal. Ch., Bd. 41, S. 462.

²⁾ Z. anal. Ch., Bd. 41, S. 482.

³⁾ Z. anal. Ch., Bd. 43, S. 547.

⁴⁾ Z. anal. Ch., Bd. 49, S. 172.

Brom oder Bromwasser gelöst, und nach der Entfernung des überschüssigen Broms wird sowohl Kupfer als Quecksilber elektrolitisch an eine Platinkathode abgeschieden und gewogen. Das Quecksilber wird sodann durch Erhitzen im Kohlendioxidstrom entfernt. Die Gewichts-differenz gibt die Menge des Quecksilbers an.

Bei der Bestimmung von Quecksilber im Harn ist es bekanntlich nötig, die organische Substanz in irgend einer Weise zu zerstören. Gewöhnlich wird dies durch Kaliumchlorat und Salzsäure bewirkt; ich ziehe jedoch die Anwendung von Schwefelsäure und Kaliumpermanganat vor. Zu diesem Zweck wird je 1 Liter Harn mit 50—75 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt und beinahe bis zum Sieden erhitzt, wonach in kleinen Portionen gepulvertes Kaliumpermanganat zugesetzt wird, bis dessen Farbe sofort nicht verschwindet. Anfangs reduziert sich das ausgeschiedene Mangansuperoxydhydrat zu Mangansulfat, aber nach einiger Zeit ist es nicht mehr möglich, es in Lösung zu bringen. Das nicht gelöste Mangansuperoxydhydrat wird in der Weise entfernt, daß man der sauren Flüssigkeit Oxalsäure oder besser Wasserstoffsuperoxyd zusetzt, das gelegentlich als 15%ige Lösung verwendet wird. Etwa überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd wird durch Erhitzen zerstört und verdampftes Wasser ersetzt. Danach wird 0,1—0,2 g Kupfersulfat, das in Wasser gelöst ist, zugesetzt, und nach dem Erkalten leitet man durch die klare Flüssigkeit während wenigstens 40 Minuten Schwefelwasserstoff. Den Niederschlag läßt man etwas absetzen und filtriert durch ein kleines Papierfilter oder am besten durch ein kleines Asbestfilter, wobei sich ein gewöhnlicher Gooch'scher Tiegel gut verwenden läßt. Sodann wird der Niederschlag mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen und nebst dem Filter mit einigen Kubikzentimetern verdünnter Schwefelsäure und ca. 5 ccm gesättigtem Bromwasser in einer Porzellschale unter gelindem Erwärmen behandelt, bis die schwarze Farbe des Sulfidniederschlages völlig verschwunden ist. Wenn die zugesetzte Bromwassermenge ungenügend ist, muß mehr davon, oder nötigenfalls einige Tropfen Brom zugesetzt werden. Die Lösung wird danach filtriert, der in der Schale befindliche

Asbest oder die Filterreste mit einem Glasstabe ausgepreßt und mehrmals mit kleinen Mengen verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen. Aus der bromhaltigen Flüssigkeit kann das Brom mittels Durchleitens von Kohlendioxyd entfernt werden.

Die Lösung, deren Volumen nach den Umständen, insbesondere nach der Menge der verwendeten Waschflüssigkeit, verschieden sein kann, wird sodann in einer genügend großen, am besten mattierten Platinschale elektrolysiert. Die Stromdichte beträgt ca. 0,1 Amp. pro Quadratdezimeter, und die Elektrolyse wird über Nacht ausgeführt. Dabei wird das Kupfer als zusammenhängende Schicht ausgefällt, und anwesendes Quecksilber damit amalgamiert. Nach beendeter Elektrolyse wird die Schale mit dem Amalgam zuerst mit Wasser gewaschen und schließlich mit Alkohol und Äther getrocknet. Nach einigem Aufbewahren im Exsikkator, der mit Kalihydrat beschickt ist, wird die Schale mit dem Amalgam gewogen.

Danach wird die Schale mit einem durchlöcherten Deckel aus Porzellan oder besser aus Platin oder Nickel bedeckt. Genau wie beim Gebrauche des Roseschen Tiegels wird ein kräftiger, trockener Kohlendioxydstrom hineingeblasen, und die Schale während einiger Minuten erhitzt, jedoch nur eben bis zur schwachen Rotglut. Man läßt im Kohlendioxydstrom erkalten und wiegt nochmals. Der Gewichtverlust gibt direkt die Quecksilbermenge an.

Anstatt einer Platinschale kann man eine aus Platinblech oder Platindrahtnetz angefertigte Kathode benutzen, wobei die Elektrolyse in einem Glasgefäße ausgeführt werden kann. Der Kathode gibt man dabei eine solche Form, z. B. die eines Zylindermantels, daß sie in ein Glasrohr hineingeschoben werden kann, in welchem sie beim Durchleiten von Kohlendioxyd erhitzt wird. Wenn man das Glasrohr am einen Ende kapillär auszieht, kann man die Quecksilberkugeln dorthin übertreiben und sie nach dem Abschneiden der Kapillare unter dem Mikroskop nachweisen oder eventuell in Quecksilberjodid in üblicher Weise überführen.

Bei den ausgeführten Versuchen habe ich einem Liter Harn eine bekannte Menge Quecksilber teils in anorganischer,

teils in organischer Bindung zugesetzt und sodann wie oben verfahren. Dabei ergaben sich folgende Werte, die als Belege angeführt werden.

	Zugesetzt mg Hg	Verbindung	Gefunden mg Hg
1.	0,8	Anorganisch	0,6
2.	1,5	„	1,6
3.	3,7	„	3,7
4.	11,3	„	11,1
5.	0,6	Organisch	0,5
6.	1,1	„	0,9
7.	3,6	„	3,6
8.	20,0	„	19,7

Außerdem sind viele Sekrete von Hunden und Kaninchen nach dieser Methode untersucht worden. Diese Versuche sind von Herrn Professor J. Almkvist an dem hiesigen Karolinschen Institut angestellt worden, um die Abscheidungsweise des Quecksilbers zu erforschen. Die chemischen Untersuchungen sind von mir ausgeführt, und hat sich dabei die Methode als zuverlässig und leicht ausführbar bewährt.

Stockholm, im Dezember 1913.