

Über eine schnelle und exacte Methode zum Nachweis von Quecksilber im Harn

von

Dr. Adolf Jolles,

Docent am k. k. Technologischen Gewerbemuseum in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. März 1900.)

In Anbetracht des Umstandes, dass es bei den physiologischen und pathologischen Harnuntersuchungen auf Quecksilber hauptsächlich darauf ankommt, die Anwesenheit oder Abwesenheit von Quecksilber unzweideutig zu erweisen, und dass ferner im Falle einer quantitativen Bestimmung die geringe Menge Quecksilber, welche sich im Harn überhaupt vorzufinden pflegt, die gewichtsanalytische Bestimmung einigermaßen unsicher erscheinen lässt, habe ich mich veranlasst gefunden, die seinerzeit publicierte Methode¹ in mehreren Punkten wesentlich zu vereinfachen.

Eine Unzukömmlichkeit des früheren Verfahrens ist die Verwendung des gekörnten Goldes, welches erst zu diesem Zwecke hergestellt werden muss. Nun ist die Herstellung der feinen Goldkörner ein Vorgang, dessen einzelne Factoren man nicht ganz in der Hand hat, so dass es nicht immer gelingt, die Goldkörner in jener Form zu erhalten, dass man später durch Plattdrücken derselben Goldplättchen von der nöthigen Oberflächenbeschaffenheit erhält. Überdies musste dieses Gold behufs Erzielung einer möglichst großen Oberfläche im Mörser in der Form dünner Plättchen gedrückt werden, welche bei längerem Gebrauche abzubröckeln beginnen, so dass mit der Zeit ein Verlust an Gold unvermeidlich wird. Überdies haben

¹ Aus den Sitzungsberichten der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Classe; Bd. CIV, Abth. II. b, Juli 1895.

Versuche ergeben, dass das elektrolytisch abgeschiedene Gold, wie es z. B. bei vergoldeten Elektroden in Verwendung steht, in Bezug auf Amalgamierungsfähigkeit gleich verwendbar wie das gekörnte Gold ist. Auf Grund dieser Erfahrung wurde zur Amalgamierung ein elektrolytisch vergoldetes Platinblech verwendet, welches durch seine handliche Form, sowie durch die große Oberfläche, trotz welcher nur eine relativ minimale Goldmenge nothwendig war, eine wesentliche Vereinfachung und Verbilligung des Verfahrens erzielt.

In der weiteren Ausführung wurde die Modification angebracht, dass statt der bekannten Zinnchlorürreaction als Reagens zum Nachweise des Quecksilbers Schwefelwasserstoffwasser angewendet wurde, eine Reaction, die an Empfindlichkeit und Deutlichkeit diejenige mit Zinnchlorür noch übertrifft.

Eben dieselbe Reaction mit Schwefelwasserstoffwasser dient zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Harne. Das Verfahren ist ein colorimetrisches, wie solche bereits von mehreren Autoren¹ in Vorschlag gebracht wurden, und besteht in der Vergleichung von aus dem Harne dargestellten Quecksilberlösungen mit Lösungen von bekanntem Quecksilbergehalte, welche letztere im Interesse der Genauigkeit unter absolut gleichen Bedingungen hergestellt werden mussten, wie die aus dem Harne gewonnenen Quecksilberlösungen.

Bei den geringen Quecksilbermengen, die sich erfahrungsgemäß im Harne vorzufinden pflegen, erscheint eine colorimetrische Bestimmung — unter Voraussetzung der Einhaltung aller erforderlichen Vorsichtsmaßregeln — zuverlässiger als eine gewichtsanalytische Bestimmung, wo die gefundene kleine Gewichtsmenge als Differenz zweier relativ großer Gewichte auftritt, so dass ein eventueller sehr geringer Wägungsfehler auf das Resultat einen bedeutenden Einfluss haben muss.

Qualitativer Nachweis des Quecksilbers.

100 bis 150 cm^3 Harne werden mit circa 5 bis 10 cm^3 concentrirter Salzsäure versetzt, erwärmt, hierauf portionenweise

¹ Nachweis und Bestimmung des Quecksilberdampfes in der Luft. Von Kunkel und Fessel (Verhandlungen der physik.-med. Gesellschaft, Würzburg 1899, 33, 1).

chlorsaures Kali bis zur Gesamtmenge von circa 1.5 bis 2 g hinzugefügt, und die Flüssigkeit so lange im schwachen Kochen erhalten, bis kein Chlorgeruch mehr wahrnehmbar ist. Hierauf wird das Gefäß mit heißem destilliertem Wasser bis zum ursprünglichem Volumen aufgefüllt, und dann das galvanisch vergoldete Platinwellblech¹ mittels eines Platindrahtes, welcher durch zwei in der Platte angebrachte Ösen durchgezogen ist, eingesenkt, das Gefäß auf dem Drahtnetze mäßig erwärmt, 30 cm^3 Zinnchlorürlösung² zugesetzt und das Erwärmen durch eine Viertelstunde fortgesetzt. Hierauf wird das vergoldete Platinwellblech — oder kurz die Platte genannt — herausgenommen, zuerst unter der Wasserleitung und dann mit destilliertem Wasser abgespült. Alsdann wird die Platte über einem entsprechend großen Uhrglase oder noch besser über eine möglichst flache, mit Ausguss versehene Schale gehalten, mit warmer verdünnter Salpetersäure abgespritzt, in die Salpetersäure gelegt, so dass sie allseitig von dieser bespült ist, und eventuell noch einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nunmehr wird die Platte mit einer geringen Menge destilliertem Wasser abgespritzt, die salpetersaure Lösung für sich weiter auf dem Wasserbade eingedampft, und zwar bis auf ein Volumen von 2 bis 3 cm^3 . Diese Flüssigkeit wird in ein Reagensglas übergeleert und entweder mit dem gleichen Volumen einer Zinnchlorürlösung oder noch besser mit 2 bis 3 cm^3 frisch hergestelltem Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Bei Gegenwart von Quecksilber entsteht im ersteren Falle eine deutliche Trübung, im letzteren Falle eine deutlich wahrnehmbare Braungelbfärbung.

Die unterste Grenze dieser Probe liegt bei Verwendung von Zinnchlorür bei

0.00016 g Hg für 100 cm^3 Harn

¹ Zu diesem Zwecke eignen sich die von W. C. Heraeus in Hanau hergestellten Platinwellblech-Elektroden (circa 5 cm lang, circa 5 cm breit). Übrigens leistet ein vergoldetes Platinblech, welches leicht erhältlich ist, dieselben Dienste.

² 40 g Zinn werden in concentrirter Salzsäure unter Erwärmen gelöst und die verdampfte Salzsäure solange ergänzt, bis sämtliches Zinn gelöst ist. Alsdann wird die Lösung mit etwas destilliertem Wasser verdünnt, filtriert und auf 300 cm^3 aufgefüllt.

und bei Verwendung von Schwefelwasserstoffwasser bei

0·000066 g für 100 cm^3 Harn.

Quantitative Quecksilberbestimmung.

Princip der Methode.

Das Princip der Methode beruht auf den Gelbfärbungen, welche durch Schwefelwasserstoffwasser in sehr verdünnten Quecksilberlösungen entstehen, und auf der colorimetrischen Feststellung des Gehaltes an Quecksilber durch den Vergleich mit Lösungen von bekanntem Quecksilbergehalte. Bei derartigen Bestimmungen ist es aber von Wichtigkeit, unter absolut gleichen Bedingungen zu arbeiten, d. h. man muss die Vergleichslösungen in dieselben Quecksilberverbindungen überführen, wie sie bei der zu untersuchenden Lösung zum Zwecke der colorimetrischen Bestimmung erhalten wird. Dies wird dadurch erreicht, dass man abgemessene Mengen von Sublimatlösungen von bekanntem Gehalte an Quecksilber mit Salpetersäure eindampft und auf bestimmte Volumina auffüllt.

Nachdem die Anwendung des metallischen Quecksilbers besonders beim Abwägen minimaler Quantitäten eine etwas umständliche Procedur ist, wurde zunächst untersucht, ob es möglich sei, aus dem viel handlicheren und ganz rein erhältlichen Sublimat durch Eindampfen mit Salpetersäure das Chlor soweit zu verdrängen, dass ein störender Einfluss auf die colorimetrische Bestimmung ausgeschlossen ist. Zu diesem Zwecke wurden zwei Lösungen hergestellt von genau gleichem Quecksilbergehalte, die eine durch Auflösen einer bestimmten Quecksilbermenge in Salpetersäure und darauffolgendes entsprechendes Verdünnen, die andere durch Auflösen der äquivalenten $HgCl_2$ -Menge in Wasser, Eindampfen mit Salpetersäure und Auffüllen auf dasselbe Volumen. Zahlreiche vergleichende colorimetrische Bestimmungen gaben ganz gleiche Farbenintensität, wodurch also die Verwendbarkeit der Sublimatlösung zur Herstellung der Vergleichslösung auf dem angegebenen Wege zweifellos dargelegt ist.

Experimenteller Theil.

Für die Versuche diene eine Sublimatlösung, die durch Auflösen von 2·0504 g Sublimat in 500 cm^3 destilliertem Wasser hergestellt wurde.

50 cm^3 dieser Lösung wurden mit destilliertem Wasser verdünnt und auf 500 cm^3 aufgefüllt.

Diese 500 cm^3 entsprechen 0·20504 g $HgCl_2$.

Von dieser Lösung wurden 50 cm^3 entnommen und auf 500 cm^3 gebracht.

100 cm^3 dieser Lösung enthalten 4·1008 mg $HgCl_2$ (Lösung I). 100 cm^3 der Lösung I wurden in ein der Goldplatte entsprechendes Becherglas gebracht, mit circa 200 cm^3 destilliertem Wasser versetzt, dann circa 10 cm^3 concentrirte Salzsäure hinzugefügt,¹ die Wellblechplatte eingesenkt, 30 cm^3 der Zinnchlorürlösung hinzugefügt und circa 20 Minuten mäßig auf dem Drahtnetze erwärmt. Die Platte wurde hierauf herausgenommen, mit Wasser abgespült und in eine passende, mit Ausguss versehene, sehr flache Glasschale gebracht. Hierauf wurden 100 cm^3 Salpetersäure (1:10) hinzugefügt, die Schale auf dem Wasserbade erwärmt, bis Dämpfe von Salpetersäure zu entweichen begannen, alsdann die Platte vorsichtig mit destilliertem Wasser abgespritzt, der Inhalt der Schale in einen Messkolben von 50 cm^3 Inhalt gebracht, die Schale zweimal mit geringen Mengen destillierten Wassers nachgespült, und der Kolben mit destilliertem Wasser auf 50 cm^3 aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden 5 cm^3 zur colorimetrischen Bestimmung verwendet.

Ausführung der colorimetrischen Bestimmung.

Je 6 Eprovetten von gleicher Höhe und Breite wurden mit 2, 4, 6, 8, 10, 12 cm^3 einer Sublimatlösung gefüllt, die wie folgt hergestellt wurde.

50 cm^3 der Lösung I wurden mit 10 cm^3 Salpetersäure (1:10) auf circa 20 cm^3 eingedampft und alsdann mit destilliertem

¹ Ein Zusatz von chloresäurem Kalium war in Ermangelung von organischen Substanzen bei diesen Versuchen überflüssig.

Wasser wieder auf 50 cm^3 aufgefüllt. Durch diesen Vorgang wird erreicht, dass die Vergleichslösungen in genau derselben Weise hergestellt erscheinen, wie die zu untersuchende Lösung, was insofern von Bedeutung ist, als bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Quecksilberverbindungen Umsetzungen erfolgen können, die bei der colorimetrischen Bestimmung — wie vergleichende Versuche gezeigt haben — von wesentlichem Einflusse sind.

Jede dieser mit 2, 4, 6, 8, 10 cm^3 der Sublimatlösung gefüllten Eprouvetten wurden der Reihe nach mit 10, 8, 6, 4, 2 cm^3 destillierten Wassers gefüllt, ebenso wurde die mit 5 cm^3 der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllte Eprouvette mit 7 cm^3 destillierten Wassers verdünnt, und alle Eprouvetten mit 3 cm^3 Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Nach sorgfältigem Umschütteln werden dann die Farbenintensitäten miteinander verglichen.

Die Beobachtung ergab, dass die Farbe der zu untersuchenden Quecksilberlösung zwischen der vierten und fünften Röhre lag. Um nun den Gehalt an Quecksilber noch genauer festzustellen, wurde ein zweiter Versuch in gleicher Weise wiederholt, nur mit dem Unterschiede, dass der Zusatz von Sublimatlösung folgender war.

Rohr	I	enthielt	$8\cdot4\text{ cm}^3$
»	II	»	8·8
»	III	»	9·2
»	IV	»	9·6
»	V	»	10·0.

Jedem Rohre wurden 3 cm^3 Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt, hierauf bis zur Marke 15 mit destilliertem Wasser versetzt, umgeschüttelt und neuerdings mit 5 cm^3 der zu untersuchenden Flüssigkeit, die in oben angegebener Weise wieder frisch hergestellt wurde, verglichen. Die Beobachtung ergab, dass die Farbenintensität zwischen 9·6 und 10·0 lag. Zur Berechnung wurde das Mittel, also 9·8 cm^3 , gewählt.

Diese 9·8 cm^3 entsprechen $0\cdot041008 \times 9\cdot8 = 0\cdot4019\text{ mg}$ HgCl_2 . Nun enthalten 5 cm^3 der zur Controlbestimmung verwendeten Lösung $0\cdot41008\text{ mg}$ HgCl_2 . Somit resultiert eine

Differenz von $0\cdot0082$ *mg* oder in Procenten ausgedrückt circa 2% .

Versuch II. Die Quecksilberbestimmung wurde in gleicher Weise durchgeführt, nur wurden von der Vergleichslösung 6 *cm*³ zur Bestimmung verwendet,

entsprechend $0\cdot4923$ *mg* HgCl₂.

Gefunden wurden $0\cdot4839$ *mg* »

Die Differenz beträgt $0\cdot0084$ *mg* »,

oder in Procenten ausgedrückt $1\cdot7\%$.

Versuch III. Verwendet wurden 7 *cm*³ Vergleichslösung,

entsprechend $0\cdot5635$ *mg* HgCl₂.

Gefunden wurden $0\cdot5561$ *mg* »

Die Differenz beträgt $0\cdot0074$ *mg* »,

oder in Procenten ausgedrückt $1\cdot41\%$.

Bei den oben angeführten Versuchen wurde auch festgestellt, dass ein einmaliges Einsenken der Platte genügt, da nach dem zweiten Einsenken der ausgeglühten Platte die qualitative Probe mit Schwefelwasserstoffwasser nur eine sehr schwache Färbung ergab, aus deren Bestimmung eine so minimale Differenz resultierte, dass sich ein zweites Einsenken der Platte vollkommen erübrigte.

Wurden jedoch mehr als 7 *cm*³ der Vergleichslösung verwendet, dann ergab nach dem zweiten Einsenken der Platte die qualitative Probe eine deutlich erkennbare Färbung. Aus diesem Grunde ist bei den nachfolgenden Versuchen, wo mehr als 7 *cm*³ der Vergleichslösung in Verwendung genommen wurden, die Platte zweimal und auch dreimal eingesenkt worden.

Versuch IV. 200 *cm*³ der Vergleichslösung wurden auf ein kleines Volumen eingedampft und der Rückstand in 50 *cm*³-Kölbchen bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt (Vergleichslösung II).

Von dieser Lösung wurden 5 *cm*³ = $0\cdot82016$ *mg* Hg zur colorimetrischen Bestimmung verwendet und zur Abscheidung des gesammten Quecksilbers die Platte dreimal eingesenkt.

Gefunden $0\cdot81061$ *mg* Hg

Differenz $0\cdot00955$ *mg* » ,

in Procenten ausgedrückt $1\cdot2\%$.

Versuch V. Von der Vergleichslösung II wurden 6 cm^3 verwendet,

entsprechend $0\cdot9709\text{ mg Hg}$.
 Gefunden $0\cdot9869\text{ mg } \gg$
 Differenz $0\cdot0160\text{ mg } \gg$,

in Procenten ausgedrückt $1\cdot6\%$.

Versuch VI. Von der Vergleichslösung II wurden 10 cm^3 verwendet,

entsprechend $2\cdot2320\text{ mg Hg}$.
 Gefunden $2\cdot1855\text{ mg } \gg$
 Differenz $0\cdot0475\text{ mg } \gg$,

in Procenten ausgedrückt $2\cdot1\%$.

Wie aus obigen Versuchen hervorgeht, ist es erforderlich, um das Hg aus dem Harn vollständig abzuschcheiden, die Platte dreimal und bei noch größeren Quecksilbermengen eventuell auch noch öfter die Platte einzusenken.

Um sich diese etwas zeitraubende Manipulation zu ersparen, ist es bei der quantitativen Bestimmung des Quecksilbers in Harnen am besten, sich vorerst durch einen Vorversuch zu überzeugen, ob bei einem zweiten Einsenken der Platte noch Quecksilber zur Abscheidung gelangt. Ist dies der Fall, dann empfiehlt es sich, statt 300 cm^3 Harn nur 150 cm^3 Harn für die quantitative Hg-Bestimmung zu verwenden, die entnommene Harnmenge mit destilliertem Wasser auf circa 300 cm^3 zu verdünnen und den Vorversuch zu wiederholen. Ergibt sich nunmehr, dass bei dem zweiten Einsenken der Platte keine Spur von Quecksilber mehr nachweisbar ist, dann wird die durch die erste Einsenkung der Platte gewonnene Quecksilbersalz-Lösung direct zur colorimetrischen Bestimmung verwendet. Findet man jedoch bei der zweiten Einsenkung noch deutliche Spuren von Quecksilber, dann entnimmt man für die quantitative Bestimmung nur 100 oder eventuell 50 cm^3 Harn, verdünnt die entnommene Harnmenge mit destilliertem Wasser auf circa 300 cm^3 , setzt circa 10 cm^3 concentrirte Salzsäure und behufs Zerstörung der organischen Substanzen etwa 2 bis 5 g chlorsaures Kali hinzu, erwärmt die Flüssigkeit

so lange, bis kein Chlorgeruch mehr wahrnehmbar ist und führt die Bestimmung in der bereits angegebenen Weise weiter durch.

Ich habe nach diesem Verfahren in diversen normalen quecksilberfreien Harnproben, welche mit bestimmten Mengen von Sublimatlösungen versetzt wurden, den Quecksilbergehalt bestimmt, und gestatte mir nachstehend einige Beleganalysen, welche sich alle auf pro Liter Harn beziehen, anzuführen.

Laufende Nummer	Hg vorhanden	Hg gefunden	Differenz in Procenten
1	16·4 <i>mg</i>	16·00 <i>mg</i>	2·5
2	16·4	16·00	2·5
3	22·8	22·45	1·8
4	34·2	33·45	2·2
5	46·0	44·6	3·05

Auf Grund der bei den verschiedenen Versuchsreihen erhaltenen Resultate, kann die zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Harn in Vorschlag gebrachte Methode als eine genügend zuverlässige und für die Praxis sehr wohl geeignete Methode bezeichnet werden.