

Freunde begeben und ihm über Schwindel und Kopfschmerz klagen müsse, daß er keinen Namen behalte, daß er die Verbindung mit den Fachgenossen verliere, daß er seine eigenen Arbeiten und Notizen, seine Korrespondenz vergesse, nicht mehr wisse, wie die Worte geschrieben werden. „Das betroffene Organ ist mein Kopf. Die Folge ist Gedächtnisverlust, Unklarheit und Schwindel.“ Alle diese Erscheinungen machen höchst wahrscheinlich, daß es eine schleichende Vergiftung durch den Dampf des im Laboratorium benutzten Quecksilbers war, an der Faraday litt. Erschütternd ist der Gedanke, wie leicht aller Wahrscheinlichkeit nach dieser reiche Geist von seinem Leid zu befreien gewesen wäre und welche Gaben er der Wissenschaft noch hätte schenken können, wenn man die Ursache des Übels erkannt und beseitigt hätte.

Vielleicht war — hierauf macht mich Professor E. Jaensch-Marburg aufmerksam — auch das rätselhafte Siechtum, dem der Mathematiker, Physiker und Philosoph Blaise Pascal (1623—1661) in jungen Jahren erlag, eine Quecksilbervergiftung. Pascal arbeitete bei seinen bekannten Barometerversuchen viel mit Quecksilber. Seine Leiden (anhaltender Kopfschmerz, Schwindel, Zahnschmerzen, Appetitlosigkeit, schwere dauernde Koliken) fügten sich zum vollständigen Bilde einer weit fortgeschrittenen langsamen Quecksilbervergiftung zusammen.

Unzweifelhaft hat das Quecksilber, auf dessen Benutzung die Forschung ja leider nicht verzichten kann, der Wissenschaft, in der Vergangenheit wie noch heute, schweren Schaden verursacht, indem es die Leistungsfähigkeit so manches Forschers herabdrückte. Möchte diese heutige Warnung helfen, daß man die Gefahren des tückischen Metalles besser beachte und vermeide.

[A. 29.]

## Die Bestimmung kleiner Quecksilbermengen.

Von ALFRED STOCK und RICHARD HELLER, Berlin-Dahlem  
Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.

(Eingeg. 9. Febr. 1926.)

Im Anschluß an die vorangehende Mitteilung seien einige Verfahren beschrieben, die wir bei unseren Untersuchungen für den Nachweis und für die quantitative Bestimmung kleiner, unter 1 mg liegender Quecksilbermengen benutzten. Sie lehnen sich an bekannte Vorschriften an, geben aber verschiedene für den Erfolg wesentliche neue Einzelheiten. Auf das umfangreiche einschlägige Schrifttum hier einzugehen, ist nicht unsere Absicht<sup>1)</sup>.

### 1. Qualitativer Nachweis kleiner Quecksilbermengen.

Das Quecksilber wird in Quecksilber(II)-chlorid übergeführt. Man versetzt dessen wässrige Lösung, die meist Chlorwasserstoff enthält, mit Ammoniumoxalat, fällt das Quecksilber auf einem Kupferdraht aus, wäscht und trocknet diesen, erhitzt ihn bis zum Abdestillieren des Quecksilbers und verwandelt das kondensierte Quecksilber mit Joddampf in das leicht zu beobachtende, charakteristische, rote Quecksilber(II)-jodid. Bei Fortfall

der letzten Reaktion läßt sich dieses Verfahren auch bei der quantitativen Bestimmung benutzen (s. unter 3).

Metallisches Quecksilber ist durch Behandeln mit Chlorwasser leicht in das Chlorid zu verwandeln. Der Chlorüberschuß wird durch Durchleiten von Luft oder Kohlendioxyd durch die Lösung in der Kälte beseitigt. Dabei verflüchtigt sich kein Quecksilberchlorid; wohl aber, wie bekannt, wenn die Chloridlösung erhitzt wird: 5 ccm Quecksilber(II)-chloridlösung mit einem Gehalt von 0,15 mg Quecksilber verloren beim Eindampfen auf dem Wasserbade zur Trockene über 70%, beim Eindampfen auf die Hälfte des Volumens 15% ihres Quecksilbergehaltes.

Von Bedeutung ist, daß die Ausfällung des Quecksilbers auf dem Kupferdraht (besonders wenn die Lösung, wie bei dem unten beschriebenen Verfahren zur Analyse organischer Flüssigkeiten, kupferhaltig ist) in oxalsaurer, mit überschüssigem Ammoniumoxalat versetzter Lösung vorgenommen wird. So bekommt man einen reinen Quecksilberbeschlag auf dem Draht und ein reines Quecksilberdestillat. Enthält die Lösung z. B. Mineralsäuren oder Acetat, so wird das Kupfer ohne den Oxalatzusatz beim längeren Stehen unter der Lösung unter der Einwirkung des Luftsauerstoffes angegriffen; es bilden sich auf dem Draht kleine Mengen unlöslicher Kupfersalze (Kupfer(I)-chlorid; basische Salze), die sich beim Erhitzen zersetzen und den Nachweis des Quecksilbers stören oder verhindern, indem das destillierende Quecksilber durch freies Chlor angegriffen oder mit allerlei anderen Sublimaten verunreinigt wird. Auf das Übersehen dieses Umstandes ist es zurückzuführen, daß diese bequeme, auf der Stellung des Quecksilbers in der Spannungsreihe beruhende Isolierung des Quecksilbers oft, besonders bei quantitativen Versuchen versagte.

Auch bei Anwendung von kaliumcyanidhaltigen Lösungen erhält man reine Quecksilberkondensate.

Die Ausführung der Probe im einzelnen und ihre Leistungsfähigkeit werden unter 3. beschrieben.

Zu beachten ist, daß sich das auf dem Kupfer niedergeschlagene Quecksilber teilweise langsam verflüchtigt, wenn es mit größeren Luftmengen in Berührung kommt. Von 0,271 mg Quecksilber, die auf einem 1/2 mm starken, 8 cm langen Kupferdraht niedergeschlagen waren, verdunsteten 0,02 mg bei 18 stündigem Liegen in einem Exsikkator (nicht evakuiert) von 4 l Inhalt. Etwa ebenso viel verdampfte bei mehrstündigem Überleiten von Luft.

<sup>1/10000</sup> bis <sup>2/10000</sup> mg Quecksilber lassen sich nach diesem Verfahren noch erkennen. Angenehm ist, daß die Menge des Jodides einigermaßen zu entscheiden erlaubt, ob viel oder wenig Quecksilber vorlag. Dies ist ein Vorteil gegenüber dem kürzlich beschriebenen, gleichfalls sehr empfindlichen Verfahren von Booth und Schreiber (vgl. Anmerk. 1), welche das Quecksilber elektrolytisch auf der Spitze eines Kupferdrahtes abscheiden und mikroskopisch beobachten.

Andere Metalle, z. B. Zink, Aluminium, Messing, eignen sich nicht so gut für die Ausfällung des Quecksilbers wie das Kupfer<sup>2)</sup>.

<sup>2)</sup> Bei diesbezüglichen Versuchen machten wir eine unseres Wissens noch nicht bekannte Beobachtung, die mit dem vorliegenden Gegenstande zwar nichts zu tun hat, aber hier wiedergegeben werden mag:

Die Abscheidung von Kupfer aus Kupfersalzlösung durch Aluminium wird durch Spuren Chlorion außerordentlich stark beschleunigt. Wir brachten in eine Kupfersulfatlösung (50 mg Kupfer; 5 ccm Lösung) einen Aluminiumdraht: Zunächst keine Einwirkung; erst nach vielen Stunden begann sich an den Schnittflächen des Drahtes vereinzelt Kupfer abzusetzen. Die gleiche Lösung, mit <sup>1/10</sup> mg Chlorwasserstoff oder der ent-

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. A. Blomquist, Ber. d. D. Pharmaz. Ges. 23, 29 [1913]; H. S. Booth und N. E. Schreiber, J. of the Amer. Chem. Soc. 47, 2625 [1925]; E. Jänecke, Z. f. anal. Ch. 43, 547 [1904]; M. Kohn-Abrest, Bull. Soc. Chim. de France (4) 37, 802 [1925]; P. E. Raschou und E. Hintz, Z. f. anal. Ch. 49, 172 [1910]; C. Siebert, Biochem. Z. 23, 328 [1910].



(keine Tuchfasern u. dgl.!) und getrocknetes Rohr aus schwer schmelzbarem blasenfreiem Glas. Der Draht wird bis an das geschlossene Ende des Röhrchens geschoben. Einige Zentimeter vor dem Draht bringt man eine einfache Kühlvorrichtung an: ein  $\frac{1}{2}$ —1 cm breites um das Rohr gewickeltes Streifen Filtrierpapier, auf das man Leitungswasser tropfen läßt. Man klemmt das Röhrchen in wagerechter Lage fest und erhitzt den Teil, wo der Kupferdraht liegt, langsam, zuletzt einige Minuten lang bis zum Glühen des Kupfers und Erweichen des Glases. Bei der quantitativen Quecksilberbestimmung empfiehlt es sich, das offene Rohrende zu einer Capillare auszuziehen, um die Luftströmungen im Rohre zu verringern, die sonst Quecksilber aus dem Rohre hinausführen würden<sup>3)</sup>).

Das Quecksilber setzt sich an der gekühlten Rohrstelle als ringförmiger Beschlag oder in Form einzelner Ketten und Gruppen von Tröpfchen (mit Vorliebe an Unebenheiten der Glasfläche, z. B. längs feiner Rillen) an und ist, wenn seine Menge nicht unter 0,02 mg hinuntergeht, bei guter Beleuchtung vor dunklem Hintergrund meist mit bloßem Auge zu sehen. Unter dem Mikroskop lassen sich seine bei auffallendem Licht hell glänzenden, bei durchfallendem Licht schwarzen Kügelchen deutlich erkennen. Hat man sauber gearbeitet, so besteht das Kondensat ausschließlich aus den Quecksilberkügelchen. Andernfalls findet man neben dem Quecksilber noch farblose oder gelbliche feste Sublimate. Nähert sich die Quecksilbermenge der Größenordnung  $\frac{1}{1000}$  mg, so macht es Schwierigkeiten, das Kondensat zu bemerken. Viel besser ist das Quecksilber(II)-jodid zu beobachten, in das sich das Quecksilber mit Joddampf leicht verwandeln läßt. Zu diesem Zwecke (ebenso wenn das Quecksilber zur quantitativen Bestimmung in Chlorid übergeführt werden soll), sprengt man das erkaltete Rohr zwischen der gekühlten Stelle und dem Draht entzwei (bei quantitativen Versuchen vermeiden, daß Kupferoxydsplinterchen in den Quecksilberteile gelangen!), schiebt das Stück mit dem Kondensat in ein Reagensglas, auf dessen Boden sich einige Körnchen Jod befinden, und überläßt es bei gewöhnlicher oder ganz schwach erhöhter Temperatur einige Stunden der Einwirkung des Joddampfes. War Quecksilber vorhanden, so ist das leuchtend rote Jodid nun ausgezeichnet zu sehen, wenn man das Röhrchen aus dem Reagensglas herausnimmt und es nach kurzem Warten (bis Jodkondensate, die sich manchmal ansetzen, verdampft sind) vor dunklem Untergrund mit einer starken Lupe (10 mal. Vergrößerung) oder mit dem schwach vergrößernden binokularen Mikroskop durchmustert. Je nach der Menge sind die Jodidkriställchen in Nestern oder einzelnen Streifen angeordnet. 0,001 mg Quecksilber lassen sich mit bloßem Auge, 0,0002 mg mit der Lupe noch unzweideutig erkennen, was uns Versuche bewiesen, die wir mit bekannten Quecksilbermengen vornahmen. Aber auch noch weniger Quecksilber läßt sich finden. Bei einiger Übung kann man die Menge, wenigstens der Größenordnung nach, leidlich schätzen, so lange sie nicht über  $\frac{1}{100}$  mg hinausgeht. Bei mehr Quecksilber begeht man leicht Fehler, weil sich das Jodid einmal als dünner Anflug, ein anderes Mal in Gestalt weniger, derberer Kristalle ansetzen kann.

Für die quantitative Bestimmung wird das abgesprengte Rohrstück mit dem Quecksilberkondensat in einem engen Reagensglas mit 2—3 ccm Chlorwasser behandelt. Mit der Lösung verfährt man nach 2. Die elektrolitisch gefundene Quecksilbermenge bleibt bei wenig

Quecksilber nicht unerheblich, für eine bestimmte Menge jedesmal um einen annähernd gleichen Betrag, hinter der ursprünglich in der Lösung, dem Harn usw., vorhandenen zurück. Wir fanden z. B. nach dem beschriebenen Verfahren bei

- I. 1 l Wasser, das 0,1 mg Quecksilber als Chlorid enthielt<sup>4)</sup>, 0,072 mg Quecksilber,
- II. 740 ccm quecksilberfreiem Harn, dem 0,1 mg Quecksilber zugesetzt waren, 0,063 mg Quecksilber,
- III. 1100 ccm Harn, der ebenfalls 0,1 mg Quecksilber enthielt, 0,071 mg Quecksilber.

Für Vergleiche reichen diese Resultate aus. Worauf die Quecksilberfehlbeträge beruhen und wo das fehlende Quecksilber bleibt, haben wir nicht festgestellt, weil wir der ziemlich schwierigen Frage nicht mehr Zeit widmen konnten, als wir ihr ohnehin schon opfern mußten, um anfänglich auftretende, die Ergebnisse viel stärker beeinflussende Schwierigkeiten zu überwinden.

#### 4. Nachweis des Quecksilbers in der Luft.

Einige 100 l Luft werden unter Vermeidung von Gummischläuchen durch zwei dünnwandige geräumige U-Rohre (25 cm lang; erster Schenkel 20 mm, zweiter 10 mm weit) gesaugt, die sich in flüssiger Luft befinden. Bei der niedrigen Temperatur schlägt sich der Quecksilberdampf quantitativ, neben Wasser und Kohlendioxyd, in den U-Rohren nieder, wenn die Strömungsgeschwindigkeit der Luft (an einer hinter den U-Rohren befindlichen Gasuhr gemessen) 1 l je Minute nicht überschreitet. Bei weitem die Hauptmenge Quecksilber usw. befindet sich im ersten U-Rohr. In einem zur Prüfung eingeschalteten dritten gekühlten U-Rohr war kein Quecksilber mehr nachzuweisen. Das kondensierte Quecksilber wird in Chlorwasser gelöst und nach 3. qualitativ oder quantitativ bestimmt.

Wie schnell die Luft Quecksilber aufnimmt, zeigt folgender Versuch: 112 l quecksilberfreie Luft wurden schnell, minütlich 1 l, bei Zimmertemperatur über 10 ccm Quecksilber geleitet, die sich in einem kleinen Rundkolben befanden. Sie enthielten danach 0,17 mg Quecksilber, d. h. etwa 15 % der Menge, die sie bei Sättigung mit Quecksilberdampf hätten aufnehmen können. [A. 30.]

## Über Sexualhormone.

Von Dr.-Ing. F. WADEHN, Danzig-Langfuhr.

(Eingeg. 10. Jan. 1926.)

Im letzten Jahrzehnt sind unsere Kenntnisse über Sexualhormone bedeutend gefördert worden. Die betreffenden Arbeiten sind fast ausschließlich in medizinischen, besonders in den schwer zugänglichen gynäkologischen Fachzeitschriften erschienen. Eine Zusammenfassung über die bisherigen Resultate ist daher vielleicht an dieser Stelle erwünscht.

Sexualhormone sind Stoffe, die von den Keimdrüsen produziert werden, und von denen man annimmt, daß sie die sexuelle körperliche und seelische Entwicklung des Organismus, in dem sie gebildet werden, bestimmen. Das Ovar bzw. der Hoden und ihre Hormone schaffen die Summe der Merkmale, die wir als sekundäre Geschlechtscharaktere bezeichnen. Die sekundären Geschlechtscharaktere sind also in der Tat „sekundär“, d. h. sie sind bedingt durch die primär vorhandenen Keimdrüsen und deren Hormone.

Es sind nicht nervöse Bahnen, auf denen die Keimdrüse ihren Einfluß ausübt, wie man früher annahm.

<sup>3)</sup> Wir haben auch versucht, das Quecksilber im geschlossenen evakuierten Rohre abzudestillieren. Die Ergebnisse wurden dadurch nicht geändert.

<sup>4)</sup> Die Lösung wurde wie Harn genau nach der obigen Vorschrift behandelt.