

scheinungen beschränken können, die vom Handarbeiter leicht übersehen werden, solange sie einigermaßen erträglich bleiben. Kräftiges und blühendes Aussehen will wenig bedeuten; es kann, wie mein eigener Fall zeigt, bei einer schon starke nervöse Störungen verursachenden Vergiftung durch Quecksilberdampf erhalten bleiben.

Herr Pinkus vermutet, daß die in meinem Laboratorium beobachteten Beschwerden nicht auf den Quecksilberdampf zurückzuführen, sondern wenigstens teilweise, nervösen Ursprungs seien. Er erinnert dabei an eine eigene Erkrankung, für die er einen bestimmten chemischen Stoff verantwortlich mache, während seine Mitarbeiter, die mit demselben Stoff zu tun hatten, gesund blieben. Unser Fall liegt insofern wesentlich anders, als alle Laboratoriumsinsassen ohne Ausnahme erkrankten. Im übrigen bekommt man durch Neurasthenie weder Speichelfluß, noch Mundentzündungen, noch lose Zähne!

Herr Pinkus beruft sich auf die „Ärzlichen Merkblätter“, nach denen „das Vorkommen von Quecksilbervergiftungen in Deutschland nur vereinzelt sei“. Nach meinen Feststellungen scheint dies nicht zuzutreffen. Ich ersehe es aus zahlreichen Zuschriften und Äußerungen, die mir nach Veröffentlichung meines ersten Aufsatzes zugegangen sind, und die von vielen Quecksilbervergiftungen berichten, deren Ursache bisher nur nicht erkannt war.

Und nun zu den Darlegungen des Herrn Gradenwitz über die Amalgamfüllungen:

Gewiß ist richtig, daß die Voraussetzungen für die Quecksilberverdampfung aus dem Amalgam bei der im Munde befindlichen Füllung erheblich andere sind als bei dem von mir beschriebenen Laboratoriumsversuch, wo das Amalgam im Vakuum auf 30–35° erwärmt wurde. Die kleinere Oberfläche, die Befeuchtung mit Speichel, das Fehlen des Vakuums werden das Verdampfen des Quecksilbers verlangsamen. Glücklicherweise! Denn gäben die Füllungen im Munde ähnlich schnell Quecksilber ab, so könnten sie tödlich wirken! Anderseits bestehen im Munde auch Einflüsse, welche die Zersetzung des Amalgams zu beschleunigen geeignet sind, z. B. mechanische Beanspruchung der Füllungen beim Kauen, chemische Einwirkung des Speichels u. dgl.

Doch wenn auch die Verdampfung des Quecksilbers im Munde weit langsamer erfolgt, so kann dieser Umstand nicht die durch den Laboratoriumsversuch unzweideutig bewiesene Tatsache aus der Welt schaffen, daß das Quecksilber im Amalgam, und zwar auch im besten Silberamalgam, flüchtig ist und eine merkliche Dampfspannung besitzt. Amalgamfüllungen müssen daher auch im Munde Quecksilber abdunsten lassen. Wie viel und wie schnell, hängt von den Verhältnissen des Einzelfalles ab, von Größe und Lage der Füllung, von der mechanischen Beanspruchung beim Kauen u. dgl. m. Aber auch wenn die Quecksilberverdampfung im Munde nur Hundertstel oder selbst Tausendstel von derjenigen des Laboratoriumsversuches beträgt, wird sie im Laufe der Jahre und Jahrzehnte bei weniger günstigen Verhältnissen Gesundheitsstörungen hervorrufen müssen.

Es verhält sich keineswegs so, wie Herr Gradenwitz annimmt, daß die Oberfläche einer Amalgamfüllung, nachdem sie zunächst Quecksilber verloren hat, quecksilberarm wird und dann kein Quecksilber mehr abgibt. Vielmehr wird sie, wovon man sich durch mikroskopische Betrachtung alter Füllungen leicht überzeugen kann, an der Oberfläche rauh, rissig, porös und bröckelig, mechanisch angreifbarer⁵⁾, so daß sie sich leichter abreibt und neue quecksilberreiche Schichten freigibt.

Zur Ergänzung unserer früheren Versuche haben wir festgestellt, wieviel Quecksilber Silberamalgamfüllungen, die sich in ausgezogenen Zähnen befanden, verloren, wenn sie drei Tage im Vakuum auf 30°, also erheblich unter Mundtemperatur, erwärmt wurden:

1. Drei große Füllungen (Oberfläche zusammen: 300 qmm) in zwei Zähnen (großenteils Kauflächen): 150 mg Quecksilber, eine erschreckende Menge!

meinem Laboratorium merkten einige Insassen die Folgen der Quecksilbervergiftung erst nach Jahren.

5) Man sieht oft deutlich vom Kauen herrührende Schrammen.

2. Eine recht gut aussehende Füllung (70 qmm): 1,3 mg Quecksilber.

Selbst eine kleine, besonders glatt und blank erscheinende Füllung von nur 25 qmm Fläche (nicht Kaufläche) gab in drei Tagen über 0,1 mg Quecksilber ab.

Die Schädigungen durch Amalgamfüllungen werden, je nach Lage der Verhältnisse, alle Stufen durchlaufen, von jenem krassesten Falle an, wo eine Menge großer, ausgedehnte Kauflächen bildender Kupferamalgamfüllungen zu geistiger und körperlicher Zerrüttung führte, bis zu geringfügigen, kaum wahrnehmbaren Erscheinungen und bis zum Fehlen merklicher Beschwerden. Es ist mir nicht eingefallen, wie mir Herr Pinkus zuschreibt, „das Herausreißen sämtlicher Amalgamfüllungen zu befürworten“. Aber wer Anzeichen spürt, die ohne sonstige erkennbare Ursache auf Quecksilbervergiftung deuten, sei es von seinen Zahnfüllungen oder von beruflicher Tätigkeit her oder aus anderen Gründen (z. B. Aufenthalt in einem Raume, in dem ein Quecksilberthermometer zerbrochen war), sollte sich schleunigst alle Amalgamfüllungen entfernen lassen, denn er ist besonders empfindlich gegen die geringsten Spuren Quecksilber.

Eine Gefahrenquelle bleiben Amalgamfüllungen immer. Wer meine Darlegungen als Warnung vor den Amalgamfüllungen auffaßt, faßt sie nicht falsch, sondern ganz richtig so auf, wie sie gemeint waren. Und wenn „ängstliche Patienten in Zukunft ihren Zahnärzten und Dentisten Schwierigkeiten machen, wenn ihnen Amalgamfüllungen vorgeschlagen werden“, so handeln sie zu ihrem Besten und können verlangen, daß man ihren durchaus begründeten Bedenken Rechnung trägt.

Es ist sicher nicht leicht, einen vollwertigen Ersatz für die so einfach anzubringenden, billigen und vergleichsweise haltbaren Amalgamfüllungen zu finden. Vielleicht kann man diese auch, sofern ihr Umfang klein bleibt, bei dem Milchzähnen der Kinder unbedenklich weiter verwenden, da sie beim Zahnteilwechsel wieder verschwinden. Die Herren Amalgamfabrikanten sollten aber ihr Augenmerk mehr darauf richten, einen unschädlichen Ersatz für das Amalgam zu schaffen, als die so berechtigte Warnung vor der Gefährlichkeit des Quecksilberdampfes zu entkräften.

Übrigens sei hier darauf hingewiesen, daß das Entfernen vorhandener Amalgamfüllungen mit äußerster Vorsicht geschehen muß. Während des Herausbohrens der Füllung ist das Einatmen des dabei entstehenden feinen Amalgamstaubes sorgfältig zu vermeiden, damit nicht alsbald stärkere Quecksilberschädigungen auftreten.

Darin stimme ich Herrn Pinkus zu: Eine möglichst viele Fälle umfassende Statistik, die mit Zahl, Größe, Alter und Beschaffenheit der Amalgamfüllungen das Befinden der Träger vergleicht⁶⁾, ist höchst wünschenswert und sollte von berufener Stelle alsbald in die Wege geleitet werden. [A. 107.]

Kolorimetrische Bestimmung sehr kleiner Quecksilbermengen.

Von ALFRED STOCK und ERICH POHLAND.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.)

(Eingeg. 13. Mai 1926.)

Kürzlich empfahlen wir hier¹⁾ einige Verfahren zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung kleiner Quecksilbermengen: Elektrolytisch ließen sich Mengen bis hinunter zu $\frac{1}{100}$ mg einwandfrei quantitativ bestimmen; die Überführung des Quecksilbers in das rote Quecksilber(II)-jodid erlaubte noch $\frac{1}{10000}$ mg Quecksilber zu erkennen und die Menge zu schätzen, allerdings nur sehr ungefähr, weil das Jodid von Versuch zu Versuch seine Erscheinungsform so stark ändern kann, daß die

⁶⁾ Und auch die von Herrn Gradenwitz hervorgehobene besondere Gefährlichkeit benachbarter Amalgam- und Goldfüllungen berücksichtigt.

¹⁾ Z. ang. Ch. 39, 466 [1926].

Vergleichung trügerisch wird. Die gleiche Menge liefert einmal eine feine lange Linie dickerer Kriställchen, ein andermal einen hauchdünnen breiten „Spiegel“; offenbar gibt dabei die Beschaffenheit der Glasflächen den Ausschlag.

Für die Bestimmung kleiner Quecksilbergehalte in den physiologischen Flüssigkeiten oder in der Luft der Arbeitsräume erschien es wünschenswert, auch ein Verfahren zu genauerer quantitativer Bestimmung von weniger als $\frac{1}{100}$ mg Quecksilber zu haben. Ein solches ließ sich auf die seit längerem bekannte²⁾ Tatsache gründen, daß neutrale Quecksilbersalzlösungen durch Diphenylcarbazid, $OC(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$, blau-violett gefärbt werden. $\frac{5}{10000}$ mg Quecksilber (als $HgCl_2$) in 2 ccm Lösung, d. h. 1 Teil Quecksilber in 4 000 000 Teilen Wasser, sind so noch zu erkennen.

Als Reagens dient eine gesättigte alkoholische Lösung des nötigenfalls aus Alkohol umkristallisierten Diphenylcarbazides; sie ist farblos oder schwach gelblich.

Wir brachten die zu untersuchende neutrale wässrige Lösung in einem kleinen Reagensglas (0,8 cm weit, 5 cm lang) auf 2 ccm, versetzten sie mit vier Tropfen Carbazidlösung und verglichen ihre Farbe auf einfachste Weise mit derjenigen von ebenso behandelten, frisch hergestellten Lösungen bekannten $HgCl_2$ -Gehaltes, die in 2 ccm 10, 8, 6, 4, 2, 1 und $\frac{1}{2}$ Tausendstel Milligramm Quecksilber enthielten³⁾. Ihre Farbstufen lassen sich gut voneinander unterscheiden. Lösungen mit $\frac{1}{100}$ mg Quecksilber sind schon fast undurchsichtig, solche mit $\frac{5}{10000}$ mg eben noch gefärbt⁴⁾. Enthält die zu analysierende Lösung mehr als $\frac{1}{100}$ mg Quecksilber⁵⁾, so muß sie vor der kolorimetrischen Untersuchung entsprechend verdünnt werden.

Das Verfahren arbeitet hinreichend genau, wie nachstehende Beleganalysen beweisen:

Vorhanden mg Hg:	$\frac{1}{10}^*$	$\frac{1}{10}^*$	$\frac{5}{100}^*$	$\frac{2}{100}^*$	$\frac{1}{100}^*$	$\frac{8}{1000}$
Gefunden mg Hg:	$\frac{9}{10}$	$\frac{9}{100}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{5}{100}$	$\frac{2}{100}$	$\frac{1}{100}$
Vorhanden mg Hg:	$\frac{6}{1000}$	$\frac{4}{1000}$	$\frac{2}{1000}$	$\frac{1}{1000}$		
Gefunden mg Hg:	$\frac{6}{1000}$	$\frac{4}{1000}$	$\frac{5}{1000}$	$\frac{2}{1000}$	$\frac{1}{1000}$	

Bei den mit * bezeichneten Analysen wurden die Lösungen erst soweit verdünnt, daß sich die Carbazidfärbung in die Vergleichsstufen einordnete.

Die farbigen (kolloiden) Lösungen entfärben sich im Lichte in einigen Stunden unter Niederschlagsbildung; im Dunkeln halten sie sich mehrere Tage lang unverändert.

Ist die Lösung nicht neutral, sondern schwach sauer, so versetzt man sie zunächst mit etwas kalt gesättigter Natriumacetatlösung; die kolorimetrische Bestimmung ist dann glatt durchzuführen. Dagegen wird sie unmöglich, wenn die Lösungen alkalisch (Rotfärbung) oder stärker sauer (Ausbleiben einer Färbung) sind. Überhaupt wird die Reaktion durch eine ganze Reihe von Stoffen gestört, so durch Gegenwart von Zink, Eisen, Kobalt, Nickel, Blei, Kupfer, Silber, Gold, von Cyanid und Bromid und Jodid, sobald diese letzten in etwas größerer Menge vorhanden sind. Ohne Einfluß bleiben Natrium, Kalium, Ammonium, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum,

²⁾ Cazeneuve, C. r. 130, 1478 [1900] und 131, 346 [1900]; Böttger, Z. f. Elektroch. 22, 69 [1916]; Feigl und Neuber, Z. f. analyt. Ch. 62, 369 [1923]. H. Fischer, Wissenschaftliche Veröffentlichungen des Siemens-Konzerns 4, 158 [1926], empfiehlt Diphenylthiocarbazon zum Quecksilber-nachweis.

³⁾ Die beiden Gläschchen steckten dicht nebeneinander in Bohrungen eines Holzklotzes. Die Augen waren durch ein Pappkästchen gegen fremdes Licht geschützt. Wir beobachteten gegen eine weiße Papierunterlage. Ein für so kleine Flüssigkeitsmengen geeignetes Kolorimeter stand leider nicht zur Verfügung.

⁴⁾ Durch Ausschütteln der wässrigen Lösung mit Benzol, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff lässt sich der Nachweis noch empfindlicher machen. Jedoch verliert er an Sicherheit, weil sich Lösungen des Diphenylcarbazides in den genannten Lösungsmitteln auch bei Abwesenheit von Quecksilber durch Luft rotviolett färben.

⁵⁾ Bei der ersten Untersuchung ist zu prüfen, ob weiterer Diphenylcarbazidzusatz die Färbung noch vertieft.

Aluminium, Mangan und Fluorid, Chlorid (sofern die Menge beträchtlich ist, nach Natriumacetatzugabe), Sulfat, Nitrat, Carbonat, Acetat, Oxalat.

Praktisch werden diese Störungen selten in Betracht kommen. Man fällt ja das Quecksilber im Laufe der Analyse meist erst auf Kupfer oder dergleichen aus und destilliert es dann ab, so daß es keine anderen Metalle enthalten kann. Bei der in unserer ersten Mitteilung beschriebenen Bestimmung des Quecksilbergehaltes der Luft bekommt man es ebenfalls frei von fremden Metallen. Löst man es dann in Chlor- oder Bromwasser und vertreibt das überschüssige Halogen durch Einleiten von Luft⁶⁾, so läßt sich die Lösung, nachdem man sie mit etwas Natriumacetatlösung versetzt hat, gut kolorimetrieren. Liegt das Quecksilber als Jodid vor, so löst man dieses ebenfalls in Chlorwasser und verfährt auch im übrigen wie vorher.

Nachricht: Erst nach Erledigung der Korrektur vorstehender Mitteilung wurden wir auf die Veröffentlichung von Ménière über die Bestimmung des Quecksilbergehaltes der Luft (C. r. 146, 754 [1908]) aufmerksam, in der die kolorimetrische Bestimmung kleiner Quecksilbermengen mit Diphenylcarbazid bereits beschrieben ist. Da sie keine Einzelheiten bringt, halten wir die Mitteilung unserer Erfahrungen mit dieser Methode trotzdem für nützlich. [A. 108.]

Neue Apparate.

Neuer Apparat für automatisches Auswaschen der Niederschläge.

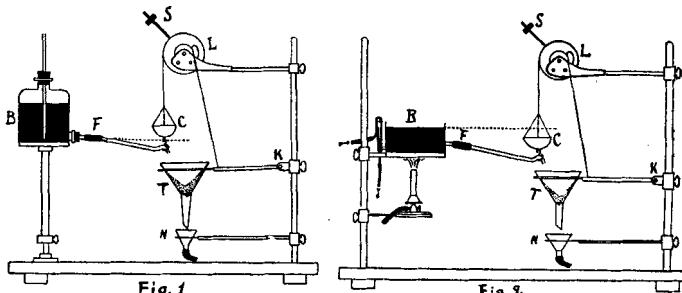
Von Mich. Dimitroff Hadjieff.

Agrikulturchemisches Institut der Universität Sofia.

(Eingeg. 27. April 1926.)

Es gibt verschiedene Apparate für diesen Zweck (z. B. nach Haury, Berzelius, Mohr, Kaplan, Knorr, Stanek, Ehmann usw.), jeder von ihnen hat jedoch seinen Nachteil.

Es handelt sich hier um einen neuen Apparat, der allen Ansprüchen an ein vollständiges Auswaschen des Niederschlags, auch für quantitative Zwecke, entspricht. Man kann diesen Apparat für das Auswaschen verschiedener Substanzen bei gewöhnlicher und bei hoher Temperatur anwenden.



Der Apparat besteht hauptsächlich aus folgenden Teilen: 1. einer Mariotteschen Flasche oder einem Wasserbad mit konstantem Niveau (s. Fig. 1 u. 2 — B); 2. zwei konzentrisch festverbundenen Metallscheiben mit Regulator (L, S); 3. einem Filtertrichter (T). Die Scheiben haben folgenden Durchmesser: Der große — 35 mm und der kleine — 7 mm, d. h. 5 : 1.

Der Apparat wird zusammengestellt, wie auf Fig. 1 u. 2 gezeigt ist. Die beiden Metallscheiben und die zugehörige Schale (C) werden mittels eines Gummischlauches (F) und eines Glasröhrchens mit einer Mariotteschen Flasche (Fig. 1 B), resp. einem Wasserbade (Fig. 2 B) verbunden. Die Flüssigkeit für das Auswaschen wird in die Mariottesche Flasche (Wasserbad) eingegossen. Den auszuwaschenden Niederschlag legt man samt Filter in den Trichter (T). Die Mariottesche

⁶⁾ Nicht von Kohlendioxyd, weil dieses die Empfindlichkeit der Farbreaktion verringert.