

wortung hingewiesen zu werden, die auf den Schultern dieser Führer ruhte, denen es im Verein mit den Kollegen *Neumann* und *Wetzell* bei steter Ausdehnung des Werkes trotz der Krisenjahre gelang, den Weltruf der Gesellschaft zu erhalten und zu mehren.

Besondere Sorgfalt erforderte in dieser Zeit die soziale Fürsorge für die Werksangehörigen, der sich besonders Zeiss annahm. Zum Gebiete des kaufmännischen Direktors dagegen gehörten die im Laufe der Jahre sich stetig mehrenden, über die ganze Erde verteilten auswärtigen Niederlassungen und Tochtergesellschaften.

Mit dem 1. April scheidet Zeiss aus Gesundheitsrücksichten aus dem Vorstande, da er auf ärztlichen Rat

seine geschäftliche Tätigkeit einzuschränken genötigt ist; für die Gesellschaft und für das Werk ein großer Verlust, der jedoch dadurch gemildert wird, daß er sich als Mitglied der Arbeitskommission des Aufsichtsrats bestimmte Gebiete zur Bearbeitung vorbehalten hat.

Wer Walther Zeiss kennt, schätzt an ihm nicht nur sein Wissen und Können, sondern vor allem seinen Charakter, seine unbestechliche Wahrheitsliebe, seine Pflichttreue, seine eiserne Energie und sein warmes Herz für die Sorgen anderer. Möge es ihm vergönnt sein, seine Arbeitskraft im engeren Wirkungskreise noch lange dem Scheringwerk und der deutschen Chemie zu erhalten. [A. 25.]

Die Bestimmung kleinster Quecksilbermengen in organischem Material.

Von ALFRED STOCK, FRIEDRICH CUCUEL und HERBERT KÖHLE.

(Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Eingeg. 21. Januar 1933.)

Spuren Quecksilber sind fast überall vorhanden¹⁾: in Gesteinen, im Ackerboden, in Pflanzen und Tieren, in unseren Nahrungsmitteln, im menschlichen Körper und dessen Ausscheidungen, in den meisten Reagenzien, auch in der atmosphärischen Luft²⁾. Es erheben sich manche Fragen; mit der experimentellen Untersuchung einiger von ihnen sind wir beschäftigt. Wie verteilt sich das Quecksilber, wo ist es in der unbelebten Natur, in der Pflanze, im Tierkörper angereichert? Spielt es eine physiologische Rolle? Was ist als normale Quecksilbermenge in den menschlichen Ausscheidungen anzusehen; von welcher Menge an kann man auf eine ungewöhnliche Quecksilberaufnahme, auf die Möglichkeit einer Quecksilbervergiftung schließen? Diese Frage wird immer wieder aus ärztlichen Kreisen an uns gerichtet, seit wir auf die Verbreitung der chronischen Quecksilbervergiftung aufmerksam machten³⁾, deren sichere Diagnose in den ersten, meist nur mit nervös-psychischen Störungen verbundenen Stufen Schwierigkeiten macht.

Damit hat die zuverlässige Bestimmung kleinster Quecksilbermengen in organischem Material, in der Größenordnung von zehnteln, hundertsteln und tausendsteln mg Quecksilber je Kilogramm Substanz, eine weitreichende Bedeutung erlangt. Man ist dabei auf die chemische Analyse angewiesen. Das in der Ausführung einfache, freilich in der Apparatur anspruchsvolle spektroskopische Verfahren, wie es für quantitative Zwecke z. B. von *Gerlach* entwickelt ist⁴⁾, läßt sich beim Quecksilber weniger gut gebrauchen als bei anderen Metallen und macht auch eine voraufgehende Aufschließung des organischen Ausgangsmaterials und eine Anreicherung des Quecksilbers nicht entbehrlich⁵⁾.

Ein chemisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Quecksilbermengen bis hinab zu 0,01 γ haben wir ausgearbeitet und beschrieben⁶⁾. Das Quecksilber wird elektrolytisch auf Kupfer abgeschieden, abdestilliert und als Kügelchen mikrometrisch bestimmt. Es muß zunächst als Sulfid aus einer Quecksilber(II)-Salzlösung, die salz- oder salpetersauer sein kann, ausgefällt werden.

In welcher Form die organischen Materialien das Quecksilber enthalten, ist nicht bekannt; vermutlich meist

an Eiweiß gebunden. Sie geben ihr Quecksilber nur schwer ab. Auch eine gründliche Behandlung des fein zerkleinerten Materials mit Chlor und Wasser, wie sie für analytische Zwecke vielfach und auch von uns⁷⁾ angewendet wurde, bringt nach unseren neueren Feststellungen das Metall nur unvollkommen in Lösung. Es bedarf einer weitgehenden Zerstörung, einer gründlichen „Aufschließung“ der organischen Substanz, um alles Quecksilber als lösliches anorganisches Salz zu bekommen. Nur in einzelnen Fällen, z. B. bei der Harnanalyse, genügt die Chlorbehandlung. Unsere heutige Mitteilung berichtet über die vergleichende Prüfung verschiedener Aufschließungsverfahren und gibt einige genaue Analysenvorschriften. Wegen der Flüchtigkeit des Quecksilbers kommen nur „nasse“ Verfahren in Betracht; die bei der Bestimmung der meisten anderen Metalle übliche Veraschung ist nicht zu gebrauchen.

Wir behandeln die folgenden Aufschließungsverfahren:

1. Mit Salpetersäure im Bombenrohr nach *Carius*.
2. Mit Chlor nach *Godeffroy*⁸⁾.
3. Mit Kaliumchlorat-Salzsäure nach *Fresenius-Babo*⁹⁾.
- 3a. Dasselbe unter Vorbehandlung mit Hypochlorit nach *Friedmann*¹⁰⁾.
4. Mit Schwefelsäure-Persulfat nach *Duret*¹¹⁾.
5. Mit Schwefelsäure-Permanganat nach *Dénigès*¹²⁾.
6. Mit Schwefelsäure-Salpetersäure nach *Kerboesch*¹³⁾.
7. Mit Salpetersäure-Wasserstoffperoxyd nach *Mancini*¹⁴⁾.
8. Die Aufschließung von Fett.

Es war bei jedem Verfahren hauptsächlich zu prüfen: Gestattet es die Aufschließung der beträchtlichen Substanzmengen, von denen man ausgehen muß, wenn es sich um Bestimmung kleinster Quecksilbergehalte handelt? Ist die Aufschließung vollständig genug? Sind die Reagenzien hinreichend quecksilberfrei zu beschaffen?

⁷⁾ Z. B. bei der Analyse von Getreide, das quecksilbergebeiztem Saatgut entstammte (*A. Stock* u. *W. Zimmermann*, Ztschr. angew. Chem. 41, 1337 [1928]), und von Tieren, die Quecksilber eingeatmet hatten (*A. Stock* u. *W. Zimmermann*, Biochem. Ztschr. 216, 243 [1929]).

⁸⁾ Wittsteins Vierteljahrsschr. 22, 398 [1872].

⁹⁾ Liebig's Ann. 49, 308 [1844].

¹⁰⁾ Ztschr. physiol. Chem. 92, 46 [1914].

¹¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 167, 129 [1918].

¹²⁾ Journ. Pharmac. Chim. 14, 241 [1901].

¹³⁾ Pharmac. Weekbl. 45, 1210 [1899].

¹⁴⁾ Arch. Farmacol. sperim. 41, 170 [1926].

¹⁾ *P. Borinski*, Klin. Wchschr. 10, 149 [1931]. *A. Stock* u. *H. Lux*, Ztschr. angew. Chem. 44, 200 [1931]. *A. Stock*, Naturwiss. 19, 499 [1931].

²⁾ Hierüber werden wir demnächst berichten.

³⁾ Vgl. *A. Stock*, Ztschr. angew. Chem. 41, 633 [1928].

⁴⁾ *W. Gerlach* u. *E. Schueitler*, Die chemische Emissions-Spektralanalyse, Leipzig 1930.

⁵⁾ Nach einer brieflichen Mitteilung von Herrn *Gerlach* läßt sich der Quecksilbergehalt des Harnes größenordnungs-mäßig ohne große Umstände feststellen.

⁶⁾ Ztschr. angew. Chem. 44, 200 [1931]; 46, 62 [1933].

Als Material für die Prüfung des Aufschließungsgrades dienten uns Kartoffeln, Brot, Kohlrüben, Hackfleisch (halb Rind, halb Schwein), mit Quecksilberdampf vergiftete Meerschweinchen (alles fein zerkleinert), gelegentlich auch menschliche Faeces. Nichtzerstörte Rückstände wurden nach Trocknen bei 100° gewogen, ein etwas willkürliches Verfahren, das aber für Vergleichungszwecke genügt. Manche hier nicht erwähnte Einzelheiten finden sich in den Dissertationen von F. Cucuel¹⁵⁾ und H. Köhle¹⁶⁾.

1. Aufschließung mit Salpetersäure nach Carius.

Dieses wohlbekannte Verfahren hat den Vorteil, daß es die organische Substanz vollständig oxydiert und daß es durch den Gebrauch des geschlossenen Rohres Verdampfungsverluste an Quecksilber, wie sie sonst beim Erhitzen quecksilberhaltiger Lösungen auftreten, vermeidet. Seiner Natur nach eignet es sich aber nur zur Zerstörung von zehntel Gramm organischen Materials, so daß es für unseren Fall, wo man gewöhnlich von 50 bis 100 g ausgehen muß, nicht in Betracht kommt.

2. Aufschließung mit Chlor.

Sie erfolgte wie üblich: Das zerkleinerte Material wurde mit Wasser in einen Brei verwandelt und unter kräftigem Rühren bei Zimmertemperatur und unter Erwärmen mit Chlor behandelt¹⁷⁾. Auch nach tagelanger Einwirkung blieben große Rückstände, bei Fleisch, Brot und Kartoffeln 60 bis 70% des angewendeten Gewichtes. Wurde quecksilberhaltiges Material der Chlorbehandlung unterworfen, so enthielten die Rückstände noch viel Quecksilber, bei tierischen Produkten manchmal die Hauptmenge des überhaupt vorhandenen, wie sich ergab, als wir die Rückstände nach den unten besprochenen Verfahren vollständig aufschlossen. So fanden wir z. B.:

Material	In der mit Chlor erhaltenen Lösung	Im Rückstand
	γ Hg	γ Hg
1. 50 g Kohlrüben, durch Überleiten Hg-haltiger Luft Hg-haltig gemacht	130	27
2. Desgl.	118	34
3. 80 g Fleisch eines mit Hg-Dampf vergifteten Meerschweinchens	24,5	190
4. Niere eines mit Hg-Dampf vergifteten Meerschweinchens	105	30
5. Lunge desselben Tieres	87	23
6. Rest desselben Tieres	160	180

Die Chlorbehandlung hat nur bei leicht zerteilbarem, nichtfaserigem Material (Rüben, Niere, Lunge) den größeren Teil des Quecksilbers in Lösung gebracht. Im allgemeinen ist die Chloraufschließung also unbrauchbar. Daß sie sich für die Harnanalyse eignet, wurde schon erwähnt und wird weiter unten näher ausgeführt.

3. Aufschließung mit Kaliumchlorat-Salzsäure.

Dieses bei toxikologischen Untersuchungen häufig angewendete Aufschließungsverfahren ist viel wirksamer als die Behandlung mit Chlor. Obwohl es ebenfalls einen

¹⁵⁾ „Die Bestimmung kleinster Mengen Quecksilber und ihre Anwendung auf Fragen der Quecksilbervergiftung“, Universität Freiburg, 1931.

¹⁶⁾ „Die Bestimmung kleinster Quecksilbermengen in organischen Substanzen. Das Verhalten des metallischen Quecksilbers gegenüber wäßrigen Lösungen“, Technische Hochschule Karlsruhe, 1933.

¹⁷⁾ Die Bestimmung des Quecksilbers in den Lösungen erfolgte nach den früher gegebenen Vorschriften (Ztschr. angew. Chem. 44, 200 [1931]; 46, 62 [1933]).

Teil des vorhandenen Quecksilbers nicht erfaßt, wird es in den meisten Fällen genügen.

Stark wasserhaltige Substanzen, wie Kartoffeln, Rüben, Früchte, lassen sich schnell größtenteils zerstören, wenn man von Anfang an kräftig kocht (Rückflußkühler). Z. B. wurden 100 g Tomaten von 100 g konzentrierter (40%iger) Salzsäure und 5 g Kaliumchlorat bis auf etwa 20% gelöst. Auch Brot ist weitgehend aufzuschließen. Weil es mit Säure stark aufquillt und das Reaktionsgemisch leicht überschäumt, nimmt man die Aufschließung in einem großen Kolben vor, fügt die Säure langsam hinzu und erwärmt erst, nachdem die Reaktion bei Zimmertemperatur aufgehört hat. 50 g Brot, die mit 10 g Chlorat und 100 cm³ Säure 5 h gekocht wurden, hinterließen 15% Rückstand. Stärke- und cellulosehaltige Pflanzenteile werden weniger leicht angegriffen. Es empfiehlt sich, sie zunächst mehrere Stunden nur mit Säure zu erhitzen, wobei teilweise Verzuckerung erfolgt, und dann erst Chlorat zuzugeben. Bei der Behandlung von Fleisch mit Kaliumchlorat-Salzsäure bleibt mehr Rückstand; vor allem wird Fett nicht zerstört. Es erwies sich als vorteilhaft, das zerkleinerte Fleisch zuerst innig mit dem Chlorat zu mischen, ehe die Salzsäure hinzugefügt wurde. Von je 50 g Hackfleisch, die mit 5 bis 10 g Chlorat und 50 bis 100 cm³ Salzsäure behandelt wurden, zuletzt unter mehrstündigem Kochen am Rückflußkühler, blieben durchschnittlich 40% ungelöst.

Wir nahmen wieder eine Reihe von Analysen mit quecksilberhaltigem Material vor, indem wir auch in den Rückständen nach vollständiger Aufschließung (mit Salpetersäure-Wasserstoffperoxyd) das Quecksilber bestimmten:

Material	In der Lösung γ Hg	Im Rückstand γ Hg
1. 50 g Kohlrüben	150	3,7
2. Desgleichen	170	4,1
3. 300 g Stuhl	13	1,5
Meerschweinchen, ganz durch die Fleischhackmaschine getrieben (unzerstört blieben bei den einzelnen Analysen etwa 30 g Substanz):		
4. 80 g	375	9
5. Desgleichen	370	41
6. 90 g	200	29
7. Desgleichen	190	5,0

Auch im ungünstigen Fall ging also die Menge des im Rückstand gebliebenen Quecksilbers nicht wesentlich über 10% hinaus; meist blieb sie erheblich darunter. Derartige Fehler sind bei physiologischen Versuchen oder bei Analysen von Naturstoffen gewöhnlich belanglos, weil sie hinter der natürlichen Streuung der vorhandenen Quecksilbermengen zurücktreten. Die Aufschließung mit Kaliumchlorat-Salzsäure empfiehlt sich in der Regel für die Quecksilberbestimmung in organischen Materialien. Sie gibt bei leichter Ausführbarkeit hinreichend genaue Ergebnisse; auch kann man die Reagenzien genügend quecksilberfrei bekommen¹⁸⁾, was bei den folgenden, an und für sich wirksameren Verfahren nicht möglich ist.

Nach Friedmann (l. c.) erhöht sich die Wirksamkeit der Chloraufschließung, wenn man das organische Material 24 h mit einer alkalischen Hypochloritlösung vorbehandelt. Wir fanden, daß Brot in der Tat stärker angegriffen wurde; auch trat beim Zusetzen der Säure kein Aufquellen ein. Bei Fleisch veränderte sich der Aufschließungsgrad nur unwesentlich. Die Vorteile dieser Abänderung wiegen die damit verbundene Um-

¹⁸⁾ Quecksilbergehalt der verschiedenen Reagenzien: Ztschr. angew. Chem. 46, 64 [1933].

ständigkeit und die erhöhte Gefahr, mit den Reagenzien Quecksilber in die Analyse hineinzubringen, kaum auf.

4. Aufschließung mit Schwefelsäure-Persulfat und

5. mit Schwefelsäure-Permanganat.

50 g Substanz (Hackfleisch, Rüben, Brot) wurden in 100 cm³ 10%iger Schwefelsäure aufgeschlämmt und mit 5 g Ammoniumpersulfat versetzt. Wir erhitzen die Flüssigkeit unter allmählichem Zugeben weiterer 10 g Persulfat mehrere Stunden auf dem Wasserbad. Danach blieben beim Fleisch und Brot etwa 25%, bei Rüben etwa 5% Rückstand. Ähnlich war das Ergebnis, wenn das Persulfat, bei sonst gleicher Arbeitsweise, durch dasselbe Gewicht Kaliumpermanganat ersetzt wurde. Hierbei trat ein die weitere Analyse störender dunkler Niederschlag von Mangandioxyd auf.

Obgleich diese Verfahren eine weitergehende Aufschließung ermöglichen, bieten sie für unseren Zweck keinen Vorteil gegenüber der Chlorataufschließung, zumal Schwefelsäure nur mit verhältnismäßig hohem Quecksilbergehalt zu haben ist.

6. Aufschließung mit Schwefelsäure-Salpetersäure.

Auch dieses Verfahren ist dem Chloratverfahren nicht überlegen. Es verwendet außer Schwefelsäure Salpetersäure, deren Quecksilbergehalt selbst bei den besten käuflichen Sorten denjenigen der Schwefelsäure noch übertrifft. Stark wasserhaltige Substanzen werden von einem Gemisch gleicher Teile konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure schon bei schwachem Erwärmen vollständig aufgeschlossen. Weniger befriedigend verläuft die Einwirkung bei Brot, Fleisch u. dgl. Bei dem nicht zu vermeidenden Erhitzen scheidet sich Kohle ab, die nur mit großen Mengen rauchender Salpetersäure in Lösung zu bringen ist. Behandelt man das Material zuerst mit verdünnter Schwefelsäure, so wird zwar die Kohlebildung vermieden, doch bleibt nachher bei der Oxydation mit Salpetersäure mehr Rückstand.

7. Aufschließung mit Salpetersäure-Wasserstoffperoxyd.

Die Wirkung dieses Oxydationsmittels ist ausgezeichnet und übertrifft diejenige der übrigen Aufschließungsverfahren. Unsere Arbeitsweise war die folgende:

50 g Fleisch werden in einem mit aufgeschliffenem Rückflußkühler versehenen 1-l-Rundkolben mit 30 cm³ reinster konzentrierter Salpetersäure versetzt. Man erwärmt das Gemisch unter kräftigem Schütteln vorsichtig mit kleiner Flamme, bis die Reaktion unter Entwicklung brauner Gase einsetzt, worauf man mit Erhitzen aufhört. Nachdem die Reaktion nach etwa einer Stunde nachgelassen hat, gibt man zu der braunen Flüssigkeit 2 cm³ 30%iges Perhydrol oder die entsprechende Menge 10%iges Wasserstoffperoxyd. Unter starkem Schäumen färbt sich die Lösung gelb. Halbstündiges Kochen beendet die Aufschließung. Es soll eine klare Lösung entstanden sein, auf der das nicht oxydierte Fett als wasserhelle Schicht schwimmt. Nötigenfalls setzt man noch 10 bis 20 cm³ Salpetersäure und 1 bis 2 cm³ Perhydrol hinzu und kocht, bis nur das reine Fett übrigbleibt. Es erstarrt beim Abkühlen und wird abfiltriert.

50 g Brot werden im Kühlerkolben zur Abschwächung der Salpetersäurereaktion mit 20 cm³ Wasser angefeuchtet und mit 30 cm³ konzentrierter Salpetersäure versetzt. Die Reaktion tritt ohne Wärmezuführung ein. Nach Zugeben von 2 cm³ Perhydrol und nach Aufhören

des hierbei erfolgenden Schäumens erhitzt man, bis eine vollständig klare Lösung vorliegt.

Von Kartoffeln, Rüben, Früchten u. dgl. versetzt man 50 g im Kühlerkolben mit 50 cm³ Salpetersäure¹⁹⁾, leitet die Reaktion durch vorsichtiges Erwärmen ein, fügt nach einer Stunde 2 cm³ Perhydrol hinzu und kocht eine halbe Stunde, wonach die Substanz in der Regel so vollständig zerstört ist, daß sich Filtrieren erübrigt.

In allen Fällen wird die erhaltene Lösung, bevor man sie zur Quecksilberbestimmung mit Kupfersulfat versetzt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, von den Stickstoffoxyden befreit. Man erwärmt sie auf dem Wasserbad, bis kein Gas mehr entweicht, gibt unter dauerndem Erhitzen kleine Mengen Harnstoff hinzu, solange noch Stickstoff entsteht, und verdünnt sie schließlich auf etwa 500 cm³.

Die bei der Aufschließung massenhaft entwickelten Gase führen etwas Quecksilber mit sich; doch sind die dadurch verursachten Verluste nicht beträchtlich. Wir leiteten die beim Aufschließen von je 50 g Fleisch oder Brot, die mit 100 γ Quecksilber (als Sublimat) versetzt waren, entstehenden Gase durch ein mit dem Kühler des Reaktionskolbens durch einen Schliff verbundenes, mit flüssiger Luft gekühltes U-Rohr, in dem sich neben Stickstoffoxyden das mitverflüchtigte Quecksilbersalz kondensierte. Es blieb nach Wiederverdampfen der ersteren zurück, wurde in Chlorwasser aufgenommen und zur Analyse gebracht. Bei drei Versuchen betrug die Quecksilbermenge 2,1 γ , 3,7 γ , 1,2 γ , d. h. nur einige Hundertstel des insgesamt vorhandenen.

Handelt es sich um Bestimmung von sehr wenig Quecksilber, so darf man den Quecksilbergehalt der benutzten Mengen Salpetersäure, Perhydrol und Harnstoff nicht vernachlässigen²⁰⁾.

Zur Prüfung des Verfahrens führten wir einige Analysen mit Fleisch und Brot durch, denen je 50 γ Quecksilber (als Sublimat) zugesetzt war. Wir fanden beim Aufschließen von

1. 100 g	2. 100 g	3. 80 g Fleisch;	4. 50 g	5. 50 g Brot
48,7	49,0	50,3	51,0	50,8 γ Hg

Gegenüber dem Vorzug der weitgehenden Aufschließung hat das Salpetersäure-Wasserstoffperoxyd-Verfahren den Nachteil, daß es mehr Überwachung und Arbeit erfordert als das Chloratverfahren, was bei Serienanalysen ins Gewicht fällt, und daß der Quecksilbergehalt der Reagenzien einerseits, das Mitgehen von Quecksilber mit den Stickstoffoxyden andererseits Unsicherheiten in die Analysen hineinbringen. In manchen Fällen kann es gute Dienste leisten, so wie uns bei den Analysen der Aufschließungsrückstände.

8. Die Aufschließung von Fett.

Das im organischen Material enthaltene Fett setzt sämtlichen besprochenen Aufschließungsverfahren hartnäckigen Widerstand entgegen. Selbst mit dem alles übrige zerstörenden Salpetersäure-Wasserstoffperoxyd-Gemisch ist es nicht in Lösung zu bringen, sondern bleibt allein übrig. Auch andere Oxydationsmittel erwiesen sich als unwirksam. Beispielsweise wurde tierisches oder pflanzliches Fett bei stundenlangem Kochen mit Natriumperoxyd-Natronlauge so gut wie nicht, mit Chromat-Schwefelsäure nur zum kleinsten Teil zum Verschwinden gebracht.

Nach manchen vergeblichen Versuchen kamen wir zum Ziel, indem wir das Fett verbrannten, die Ver-

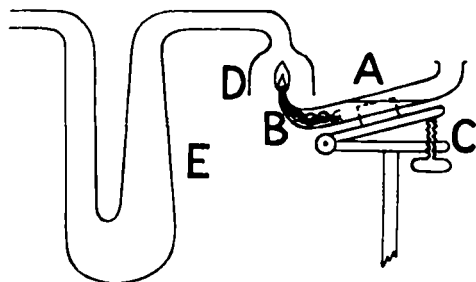
¹⁹⁾ Eine etwas größere Menge als sonst wegen des höheren Wassergehaltes der Ausgangsmaterialien.

²⁰⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 46, 64 [1933].

brennungsgase, mit denen das vorhandene Quecksilber mitging, mit flüssiger Luft kühlen und im Kondensat das Quecksilber in der üblichen Weise durch Aufnehmen in Chlorwasser usw. bestimmten. Die Fettverbrennung nach Art der organischen Elementaranalyse durchzuführen, erwies sich bei den erforderlichen großen Substanzmengen als unmöglich. Wurde ein Sauerstoffüberschuß benutzt, so verlief die Reaktion explosionsartig heftig; andernfalls destillierte unverbranntes Fett in die Vorlage hinein.

Dagegen ließ sich das Fett in einer kleinen Lampe gut verbrennen.

Das röhrenförmige Lämpchen A (s. Abb.) aus schwerschmelzbarem Glas (Durchmesser im mittleren Teil 15 mm) faßte, etwa zur Hälfte gefüllt, 5 bis 6 g Fett.



Vorrichtung zum Verbrennen von Fett.

In seiner 2 mm weiten Spitze trug es einen aus zusammengeflochtenen Asbestfäden hergestellten Docht B. Mittels der Schraubvorrichtung C ließ es sich kippen, so daß die Flammenhöhe zu regeln war und alles Fett in den Docht gebracht und verbrannt werden konnte. Die Verbrennungsgase wurden unter schwachem Saugen mit einer Wasserstrahlpumpen (Strömungsgeschwindigkeit etwa 50 l Luft je Stunde²¹⁾) durch den Trichter D dem mit flüssiger Luft gekühlten Kondensationsrohr E zugeführt. Die meisten Fette brannten ruhig und gleichmäßig, indem sie, einmal zum Schmelzen gebracht, durch die Hitze der Flamme flüssig blieben. Nötigenfalls wurde mit schwachem Erwärmen nachgeholfen. Die Verbrennung einzelner Fettsorten, auch der nach der Aufschließung von Fleisch bleibenden Fettrückstände, machte Schwierigkeiten, weil die Flamme rußte und sich am Docht Kohle ansetzte. In solchen Fällen wurde das Fett im gleichen Volum Benzin gelöst und die Lösung verbrannt. Auch war es zweckmäßig, einen besonders langen Docht zu verwenden, dessen Spitze abgeschnitten werden konnte, sobald sie verrußt war. Die der Chlorat-Salzsäure-Aufschließung entstammenden Fettrückstände ließen sich unmittelbar überhaupt nicht verbrennen, weil sie noch zu viel Fleischsubstanz enthielten. Sie mußten von dieser erst durch Behandlung mit Salpetersäure-Wasserstoffperoxyd befreit werden.

Daß sich ein Quecksilbergehalt im Fett nach diesem Verfahren hinreichend genau bestimmen läßt, wird durch die folgenden Analysen bewiesen²²⁾:

4 g Palmin, das an und für sich 0,1 γ Hg je Gramm enthielt, wurde mit 20 γ Quecksilber versetzt, indem wir eine Lösung der entsprechenden Menge Sublimat in 0,1 cm³ Wasser mit dem geschmolzenen Fett mischten. Die Analyse durch Verbrennung ergab 19,7 γ Hg. Bei einer zweiten mit 3 g Palmin, sonst genau so durchge-

föhrt fanden wir ebenfalls 19,7 γ Hg. Bei zwei weiteren wurde das Palmin (je 3 g) nach Lösen im gleichen Volum Benzin verbrannt:

γ Hg zugesetzt	1. 20	2. 20
γ Hg gefunden	19,3	19,7

Weiter versetzten wir 3 g Fett, das beim Aufschließen von Hackfleisch mit Salpetersäure-Wasserstoffperoxyd zurückgeblieben war, mit 10 γ Hg und fanden 9,4 γ Hg. Auch hier gelangte eine Benzinlösung zur Verbrennung.

Nebenbei sei bemerkt, daß auch die Fette wie fast alle natürlichen Materialien Spuren Quecksilber enthalten. In die nachstehende Zusammenstellung unserer Analysenergebnisse ist außer verschiedenen Handelsfetten auch Stearinsäure aufgenommen, die wir als Verseifungsprodukt der Fette ebenfalls untersuchten und die sich bei der Verbrennung wie Fett verhielt.

Material	Verbrannte Menge	Hg gefunden	Hg je 1g Substanz
	g	γ	γ
Palmin	4	0,42	0,10
Kokosfett	5	0,31	0,06
Palmkernfett	5	0,43	0,09
Gehärtetes Erdnußöl	5	0,12	0,02
Tran	5	0,34	0,07
Hammeltalg	4	1,13	0,28
Stearinsäure I	6	7,60	1,27
Stearinsäure II	4	1,18	0,30

Nur der Hammeltalg mußte mit Benzin verbrannt werden.

Wir teilen noch einige Beobachtungen über das Aufnehmen und Zurückhalten von Quecksilber durch Fett mit. Je 100 cm³ verdünnte Salzsäure wurden mit 100 γ Quecksilber (als Sublimat) versetzt und mit 10 g Fett (Palmin, Kokosfett) $\frac{1}{2}$ h am Rückflußkühler gekocht. In den noch warm vom flüssigen Fett getrennten Lösungen fanden wir nur etwa die Hälfte des angewendeten Quecksilbers. Wurden Fett und Lösung in der Kälte, nach Erstarren des ersteren, geschieden, so fehlten nur 10 bis 20% Quecksilber. Aus chlor- oder salpetersäurehaltigen Lösungen nahm das Fett nur einige Prozente Quecksilber auf.

Das Fett, das beim Aufschließen von quecksilberhaltigem, tierischem Material zurückblieb, enthielt immer nur wenig Quecksilber. Wir schlossen je 80 g Substanz, die von einem mit Quecksilberdampf vergifteten Meer-schweinchen herrührte, mit Salpetersäure-Wasserstoffperoxyd auf und fanden

	γ Hg	γ Hg	γ Hg
in der Lösung	1. 350	2. 320	3. 240
im nichtgelösten Fett (10 bis 15 g)	0,3	1,1	1,5

Bei der praktischen Analyse wird man also auf die Verbrennung des zurückbleibenden Fettes gewöhnlich verzichten können.

Zusammenfassung.

Meist wird für die Bestimmung kleinster Quecksilbermengen in organischem Material die verhältnismäßig bequeme Aufschließung mit Kaliumchlorat-Salzsäure genügen. Besonders wenn man die Arbeitsweise der Eigenart des Untersuchungsmaterials anpaßt²³⁾, läßt sich das vorhandene Quecksilber fast immer bis auf wenige Prozente finden.

Ist höhere Genauigkeit erforderlich, so empfiehlt sich das umständlichere, doch vollständiger aufschließende Salpetersäure-Wasserstoffperoxyd-Verfahren. Man muß

²³⁾ Beispiele hierfür werden in den unten mitgeteilten Analysenvorschriften gegeben.

²¹⁾ Es sei auf die Fehler hingewiesen, die auftreten, wenn man die Verbrennung in einem Raum mit stark quecksilberhaltiger Luft vornimmt.

²²⁾ Hier schlossen wir zur Prüfung auf die Vollständigkeit der Quecksilberkondensation an E noch ein zweites ähnliches Kondensationsrohr an. Doch wurde das Quecksilber schon in E praktisch vollständig zurückgehalten.

dabei den Quecksilbergehalt der Reagenzien berücksichtigen und auch das von den Stickstoffoxyden mitgeführte Quecksilber bestimmen, sobald es sich um besonders kleine Quecksilbermengen handelt.

Das Fett entzieht sich größtenteils der Aufschließung. Sein Quecksilbergehalt ist durch Verbrennen usw. zu ermitteln.

Es folgen einige von uns erprobte Vorschriften für Harn- und Stuhlanalysen. Diese haben ja auch für nicht-chemische Kreise Bedeutung.

Vorbereitung von Harn für die Quecksilberbestimmung.

Wie erwähnt, reicht hier die Behandlung mit Chlor aus. Man leitet in den Harn (etwa 1 l; es genügt auch schon $\frac{1}{2}$ l), der sich in einem Erlenmeyerkolben befindet²⁴⁾, bei gewöhnlicher, doch nicht zu niedriger Temperatur (s. unten) etwa $\frac{1}{4}$ h einen kräftigen Chlorstrom ein. Schlauchverbindungen sind dabei nach Möglichkeit zu vermeiden, damit das Chlor kein Quecksilber aus dem oft zinnoberhaltigen Gummi aufnimmt. Wie wir früher mitteilten, enthält das Bombenchlor selbst manchmal Spuren Quecksilberchlorid; man kann solches Chlor praktisch quecksilberfrei bekommen, wenn man es verflüssigt und bei tiefer Temperatur langsam wieder verdampfen läßt²⁵⁾.

Nach $\frac{1}{4}$ h unterbricht man das Chloreinleiten und erhitzt die Flüssigkeit $\frac{1}{2}$ h auf dem Wasserbad, wobei der Kolben mit einem Uhrglas bedeckt wird. Nach Abkühlen wird nochmals $\frac{1}{4}$ h mit Chlor behandelt, $\frac{1}{2}$ h erwärmt und alles wiederholt, bis zur Entfärbung der Flüssigkeit. Dann beläßt man den lose verschlossenen Kolben einige Stunden auf dem Wasserbad, bis sein Inhalt nicht mehr nach Chlor riecht. Die Flüssigkeit wird dabei oft dunkelbraun. Man läßt sie erkalten, versetzt mit 100 cm³ reiner konzentrierter Salzsäure (z. B. „für forensische Zwecke“ von Schering-Kahlbaum), gibt Kupfersulfat zu, fällt mit Schwefelwasserstoff usw. nach den früher gegebenen Vorschriften, und zwar ohne den ungelöst gebliebenen Rückstand zu entfernen. Dieser enthält noch kleine Mengen Quecksilber²⁶⁾, die bei der späteren Behandlung des Sulfidniederschlags mit Chlor noch miterfaßt werden können, und erleichtert auch das Absetzen des Sulfidniederschlags.

Nimmt man die erste Chlorbehandlung des Harnes bei zu tiefer Temperatur vor, etwa bei 10° oder darunter, so können infolge von Bildung größerer Chlorstickstoffmengen sich Explosionen ereignen, sobald das Gefäß auf das Wasserbad gesetzt wird. Es empfiehlt sich immer, die Flüssigkeit während des ersten Erwärmens etwas zu bewegen.

Wie Harn lassen sich andere dünne Flüssigkeiten, Bier, Wein u. dergl., behandeln, in denen Spuren Quecksilber zu bestimmen sind.

Daß das Verfahren genau arbeitet, zeigten zwei Analysen, bei welchen eine Hälfte einer Harnprobe un-

²⁴⁾ Beim Umgießen des Harnes aus einem Sammel- oder Versandgefäß ist dieses sorgfältig mit Chlorwasser auszuspülen und darauf zu achten, daß alle Ablagerungen mit zur Analyse kommen. In den Sedimenten und an den Glaswandungen befindet sich oft ein beträchtlicher Teil des vorhandenen Quecksilbers.

²⁵⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 46, 64 [1933].

²⁶⁾ Beispielsweise fanden wir bei zwei Analysen, bei denen wir die Rückstände abtrennten und gesondert analysierten, darin I. 0,05 γ , II. 1,0 γ Hg, in den Lösungen I. 27,0 γ , II. 23,5 γ Hg.

mittelbar, die andere nach Zusetzen von 1,0 γ Quecksilber (als Sublimat) zur Untersuchung kamen. Wir fanden in dieser 1,31 γ Hg, in jener 0,42 γ Hg, d. i. eine Differenz von 0,9 γ statt 1,0 γ .

Aufschließung von Stuhl.

Der Stuhl (hier sind etwa 100 g angenommen; bei größeren Mengen ist entsprechend mehr an Reagenzien zu verwenden) wird in einem großen Erlenmeyerkolben zunächst mit 2 g reinstem Kaliumchlorat gründlich durchgeschüttelt und dann mit 50 cm³ reiner konzentrierter Salzsäure versetzt. Man schüttelt wieder kräftig durch und läßt das lose (z. B. mit einer Krystallisierschale oder einem Becherglas) verschlossene Gefäß²⁷⁾ 24 Stunden stehen. Darauf gibt man nochmals 2 g Chlorat und 50 cm³ Säure hinzu, läßt wieder 24 h stehen und wiederholt dies erforderlichenfalls so lange, bis die Substanz ganz zerfallen ist. Dann erhitzt man einige Stunden auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden des Chlorgeruches und filtriert oder nutsch (je nach der Menge) den Rückstand ab. Das Filtrat wird auf 500 cm³ verdünnt (entsprechend mehr, wenn über 100 cm³ Salzsäure verwendet wurden), wie üblich mit Schwefelwasserstoff behandelt usw. Die Menge des Rückstandes ist meist recht beträchtlich. Dementsprechend hält er auch eine gewisse Quecksilbermenge zurück. Beispielsweise fanden wir bei einem Stuhl (300 g, besonders viel), dessen Chlorataufschließung 13,0 γ Hg ergeben hatte, im Rückstand nach vollständiger Oxydation mit Salpetersäure-Wasserstoffperoxyd 1,5 γ Hg. Praktisch wird auch eine solche Differenz selten von Belang sein.

Die einfache Chlorbehandlung, wie sie bei der Harnanalyse ausreicht, genügt bei der Stuhlanalyse durchaus nicht. Wir fanden bei 300 g Stuhl in der mit Chlor erhaltenen Lösung nur 0,5 γ Hg, während der Rückstand, wie die Aufschließung mit Salpetersäure-Wasserstoffperoxyd ergab, noch 13,0 γ Hg enthielt. Alle älteren mit Chlor ausgeführten Stuhlanalysen sind also mit Vorsicht zu bewerten.

Ähnlich wie Stuhl lassen sich Blut, Milch, Fleisch u. dergl. analysieren. Feste Materialien sind zunächst möglichst fein zu zerkleinern. Zu trockene Stoffe werden vor dem Zusetzen von Kaliumchlorat angefeuchtet. Stärke- und zellulosehaltiges Material, z. B. Kartoffeln, Rüben, Mehl, Brot, Früchte, erwärmt man, worauf schon hingewiesen wurde, zuerst längere Zeit mit der Salzsäure auf dem Wasserbad und gibt dann erst Kaliumchlorat in kleinen Anteilen hinzu. Bei 50 bis 100 g Analysesubstanz kommt man in der Regel mit insgesamt 5 bis 10 g Kaliumchlorat und 100 bis 200 cm³ konzentrierter Salzsäure aus.

Bei den folgenden Analysen wurde das Ausgangsmaterial mit wechselnden Mengen Quecksilber versetzt. Für jede Analyse gelangten 100 g Substanz, 5 g Kaliumchlorat und 100 cm³ Salzsäure zur Anwendung.

	Milch				Rinderblut		Rüben
γ Hg zugesetzt	0,5	0,5	1,0	10,0	50	400	10
γ Hg gefunden	0,47	0,47	0,95	8,8	50	397	11

Auch diese Untersuchungen wurden von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützt. Die Schering-Kahlbaum A. G. stellte uns besonders reine Reagenzien zur Verfügung. [A. 9.]

²⁷⁾ Es sei daran erinnert, daß chlorhaltige Flüssigkeiten, offen quecksilberhaltiger Luft ausgesetzt, schnell verhältnismäßig beträchtliche Quecksilbermengen aufnehmen. Bestimmungen kleinster Quecksilbermengen dürfen überhaupt nur in Räumen vorgenommen werden, wo der Quecksilbergehalt der Luft minimal ist. Vgl. Ztschr. angew. Chem. 46, 64 [1933].