

ließ sich leicht auf Grund der Konzentrationen der Elementgruppen As—Ge—Ga, P—As und Platinmetalle treffen.

Auch bei technischen Eisen- und Stahlarten läßt sich feststellen, welche Werke z. B. Eisen aus Kiruna in Schweden, welche Eisen aus Lothringen benutzen und in welchen Schmelzen Mischungen beider Vorkommen vorliegen. Bei Eisen- und Stahlsorten ließ sich in mehreren Fällen erkennen, ob sie in deutschen oder englischen Hochöfen erschmolzen waren, und zwar durch Bestimmung der Verunreinigungen, die durch die deutsche oder englische Reduktionskohle in das Eisen gekommen waren.

Aschen von Asphalten zeigen deutlich, ob die Produkte orientalischer oder amerikanischer Herkunft sind.

Mineralien, auch solche, die eine fast identische Bruttozusammensetzung haben, zeigen Unterschiede in der Art und Konzentration ihrer kleinen Beimengungen, selbst wenn sie nur aus verschiedenen Gruben einer Gegend stammen. Dieser Befund störte z. B. außerordentlich bei den ersten Versuchen zur Herstellung größerer Rheniummengen. — Es ist möglich, aus der Feinzusammensetzung von Mineralien auf das Land, die Gegend und sogar die Grube, aus der sie kommen, Schlüsse zu ziehen.

Tiere und Pflanzen nehmen mit der Nahrung Nebenbestandteile des Bodens auf — der Akkumulationsfaktor ist für verschiedene Lebewesen außerordentlich verschieden (vgl. S. 4); dennoch ließ sich in einigen Fällen durch Analyse von Holzaschen und Bestimmung der Beimengungen in Schalen von Meerestieren durch Vergleich mit Individuen bekannter Herkunft der Entstehungsort und Lebensraum bestimmen.

**3. Ausgangsmaterial.** Unter 2. — bei der Ermittlung des Entstehungsortes — wurde angeführt, daß in manchen Fällen die Fragen nach Entstehungsort und Ausgangsmaterial zusammenhängen. Häufig ist dies nicht der Fall, sondern man will nur den Ausgangsstoff feststellen, aus dem ein Produkt gewonnen wurde. Diese Frage wird dem Analytiker besonders oft vorgelegt, und jedem Chemiker sind aus eigener Erfahrung derartige Fälle bekannt. Wir können uns daher in diesem Punkte kurz fassen und wollen nur wenige Beispiele aus der Praxis unseres Laboratoriums anführen.

Beispiele:

An Molybdänstählen läßt sich ermitteln, ob das zugesetzte Molybdän aus amerikanischem Erz (Climax) oder aus norwegischen Vorkommen (Grube Knaben) stammt.

Unsere chemischen Fabriken verwenden als Ausgangsstoffe für die Herstellung der anorganischen und organischen Chemikalien in- und ausländische Rohstoffe. Man ist meist in der Lage, aus den kleinen Beimengungen der Chemikalien auf die Art der verwandten Rohstoffe zu schließen, selbst wenn die Fertigwaren weitgehend gereinigt und sogar wenn der Rohstoff nur zur Reaktion benutzt wurde und im Endprodukt gar nicht mehr vorhanden sein soll.

In europäischen und amerikanischen Fabriken wird eine besonders reine Platinsorte hergestellt, die als „physikalisch reines“ Platin in den Handel kommt. Der Reinheitsgrad wird mit 99,99% und manchmal mit 99,999% angegeben. Reichert man in diesem Platin die Verunreinigungen an, so findet man zahlreiche kleine Beimengungen. Man kann feststellen, ob als Rohmaterial russisches Platinerz, südafrikanische oder kanadische Konzentrate verwendet wurden, ob zum Schmelzen Kalk- oder Zirkon- oder Magnesiagefäße benutzt wurden und aus welchen Fabriken diese Gefäße stammen.

Auch bei Produkten, die mit Hilfe von Katalysatoren dargestellt werden, ließ sich in einigen Fällen die Art und Herkunft des Katalysators ermitteln.

**4. Zeitliche Änderung.** Besitzen zwei Produkte bei ihrer Entstehung eine vollkommen identische Zusammensetzung und befinden sie sich danach eine Zeitlang unter verschiedenen Bedingungen, so können in den Produkten verschiedene physikalische oder stoffliche Veränderungen vor sich gehen. Man ist zuweilen in der Lage, aus derartigen Veränderungen Schlüsse auf das zwischen Entstehung und Untersuchung liegende Schicksal eines Produktes zu machen. So können durch Erhitzung flüchtige Stoffe entweichen und organische Bestandteile zerstört werden. Umgekehrt beweist das Vorhandensein flüchtiger oder leicht zersetzlicher Bestandteile, daß die betreffenden Stoffe nicht über eine bestimmte Temperatur erhitzt waren. Erinnert sei hier an das Vorkommen von Porphyrinen und Hormonen in Kohlen und Erdöl. Andererseits können durch Wasser, gelöste Stoffe, Staub, Luft und Berührung mit festen Körpern von der Oberfläche her durch chemische Umsetzung und durch Diffusion Veränderungen eintreten, wie z. B. die Bildung der Patina bei Metallen und Quarzen oder die Mineralisation bei Fossilien.

Da sich aus derartigen Veränderungen häufig Rückschlüsse auf die Dauer der Einwirkungen und damit auf das Alter von Produkten ziehen lassen, wollen wir diese Anwendung der analytischen Chemie hier nur andeuten und in einer späteren Arbeit gesondert behandeln. [A. 104.]

## Der Quecksilbergehalt der menschlichen Ausscheidungen und des menschlichen Blutes.

Von Professor Dr. ALFRED STOCK und Dr. FRIEDRICH CUCUEL.  
(Chemisches Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Eingeg. 2. August 1934.)

Der Quecksilbergehalt in den menschlichen Ausscheidungen, im Harn und Stuhl<sup>1)</sup>, ist von Bedeutung für die Diagnose der chronischen Quecksilbervergiftung.

Die chronische Quecksilbervergiftung ist, wie man heute weiß, verbreiteter, als man noch vor einem Jahrzehnt annahm<sup>2)</sup>. Ihre ersten, fast nur nervösischen Symptome, vorübergehende Abgeschlagenheit, Kopfschmerzen, Depressionen, Gedächtnishe-

mungen, sind so wenig spezifisch, daß die klinische Diagnose oft Schwierigkeiten macht. Sie wird erst sicherer, wenn gewisse spätere Erscheinungen hinzutreten: leichtblutendes Zahnfleisch, Mundentzündungen, chronische Katarrhe, vereinzelte Durchfälle, Nierenreizungen usw. Die Patienten befinden sich oft in Behandlung von Neurologen, Laryngologen, Internisten usw., ohne daß an das Quecksilber als Ursache der Beschwerden gedacht wird.

Der Gelegenheiten zur Aufnahme von Quecksilber und zur Entstehung einer chronischen Quecksilbervergiftung gibt es recht viele. Wegen seiner besonderen Eigenschaften (Beständigkeit, flüssige Form, hohe Dichte, elektrische Leitfähigkeit, Bildung plastischer Amalgame) findet das giftige Metall in Industrie und Wissenschaft,

<sup>1)</sup> In der ausgeatmeten Luft befindet sich auch nach starker Quecksilberaufnahme kaum Quecksilber; ob durch die Haut Quecksilber abdestilliert, wurde wohl noch nicht untersucht; es ist unwahrscheinlich.

<sup>2)</sup> A. Stock, diese Ztschr. 41, 633 [1928]; Med. Klinik 1928, Nr. 29/30. Vgl. auch A. Zangger, Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. 1, 539 [1930].

auch als Zahnfüllmittel, ausgedehnteste, noch immer steigende Anwendung<sup>3)</sup>. Die Beweglichkeit und vor allem die schon bei gewöhnlicher Temperatur beträchtliche Flüchtigkeit begünstigen seine Ausbreitung und sein unbemerktes Eindringen in den menschlichen Körper. Der Quecksilberaufnahme und damit der Möglichkeit chronischer Quecksilbervergiftung sind z. B. ausgesetzt: alle Personen in Quecksilber verwendenden Industrien (Thermometer-, Quecksilberdampf-Gleichrichter-, Quecksilberdampf-Lampen-, Amalgam-, Haarfilz-Fabrikation usw.) und in vielen sonstigen Berufen (Physiker, Chemiker, Ärzte [Quecksilber-Blutdruckmesser], Zahnärzte [Amalgamverarbeitung], Schullehrer [Physik- und Chemiesäle] usw.), aber auch manche, die beruflich gar nicht mit Quecksilber zu tun haben (z. B. durch Amalgam-Zahnfüllungen, Behandlung mit Quecksilbermedikamenten, durch zerbrochene Thermometer u. dergl.). Als eine bisher nicht beachtete Quecksilberquelle sind auch die Haarfilzhüte zu nennen, bei deren Herstellung zumeist noch eine „Beize“ aus Quecksilber und Salpetersäure benutzt wird. Wir konnten feststellen, daß Haarfilzhüte selbst nach längerem Gebrauch nennenswerte Mengen Quecksilber an die Luft abgeben. Nachdem ein jahrelang getragener Hut zwei Stunden in einem Glasgefäß von 15 l Inhalt bei Zimmertemperatur gelegen hatte, fanden wir in 20 l durchgesaugter Luft (10 l/h) 0,5  $\gamma$ , bei vier neuen, verschiedenen Fabriken entstammenden Hüten 0,5  $\gamma$ , 0,6  $\gamma$ , 1,3  $\gamma$ , 2,3  $\gamma$  Quecksilber. Der letzte Hut lieferte bei Wiederholung des Versuches bei 35° nicht weniger als 60  $\gamma$  Quecksilber. Da die Hüte beim Tragen ähnliche, im Sommer noch höhere Temperaturen erreichen können und da bekannt ist, daß unser Körper Quecksilber auch durch die Haut aufnimmt (Schmierkuren!), muß sich mancher auf diesem Wege Quecksilber zuführen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch dieses durch die Kopfhaut aufgenommene Quecksilber ungünstige Wirkungen ausübt. Trifft dies zu, so wäre es nicht nur von den Arbeitern der Haarfilzhutfabriken (über die dort auftretenden chronischen Quecksilbervergiftungen berichtet das erwähnte Buch von Baader und Holstein), sondern auch von den Trägern der Hüte zu begrüßen, wenn die Quecksilberbeize aus der Fabrikation verschwände.

Besteht Verdacht auf eine Quecksilbervergiftung, so stellt der Arzt oft die Frage: Findet sich Quecksilber in den Ausscheidungen und spricht die Menge für eine Quecksilbervergiftung?

Leider ist es nicht so, daß nur der Quecksilberkranke Quecksilber ausscheidet und daß Harn und Stuhl des Gesunden quecksilberfrei sind. Alle Menschen nehmen mit der Nahrung etwas Quecksilber auf und scheiden es regelmäßig wieder aus. Wie wir kürzlich mitteilten<sup>4)</sup>, finden sich Quecksilberspuren, von der mittleren Größenordnung  $10^{-8}$ , d. h.  $1/100$  mg je Kilogramm, in sämtlichen anorganischen und organischen Naturstoffen, auch im Erdboden, im Wasser und in allen Lebensmitteln. Nach unseren Versuchen nimmt der Mensch bei der in unseren Gegenden üblichen Ernährungsweise täglich durchschnitt-

lich — mit starken Schwankungen im einzelnen — gegen 5  $\gamma$  Quecksilber mit der Nahrung zu sich<sup>5)</sup>.

Zuverlässige Untersuchungen über alle derartigen Fragen, welche die analytische Erfassung kleinster Quecksilbermengen, bis zu 1  $\gamma$  und noch darunter, erfordern, sind erst durch die Ausarbeitung neuer analytischer Verfahren möglich geworden<sup>6)</sup>. Den älteren Analysen darf nur wenig Vertrauen geschenkt werden<sup>7)</sup>. Sie können manchmal zu viel Quecksilber ergeben haben, wegen des früher übersehenen Quecksilbergehaltes der meisten Reagenzien; häufiger werden die gefundenen Quecksilberzahlen erheblich zu klein gewesen sein, weil die Aufschließung des organischen Materials schwieriger ist, als man früher annahm.

Wir haben deshalb die im Schrifttum schon oft, doch mit vielfachen Widersprüchen behandelte Frage des Quecksilbergehaltes der menschlichen Ausscheidungen einer nochmaligen Bearbeitung unter Benutzung der neuen Analysenverfahren unterzogen. Drei Klassen von Personen seien dabei unterschieden:

A. „Quecksilberfremde“, bei denen, von der Nahrung abgesehen, eine Aufnahme von Quecksilber nicht anzunehmen ist und die insbesondere keine Amalgam-Zahnfüllungen haben;

B. „Amalgamträger“, mit Amalgam-Zahnfüllungen, doch ohne sonstige nachweisbare Berührung mit Quecksilber;

C. „Quecksilberberufliche“, die noch anderweitig mit Quecksilber in Berührung kommen.

Da die Quecksilberausscheidung manchmal von Tag zu Tag schwankt, analysierten wir Stuhl (St.) und Harn (H.) der Versuchspersonen möglichst an mehreren aufeinanderfolgenden Tagen. Die angeführten Quecksilbermengen beziehen sich auf die jeweilige Tagesportion, deren Gewicht oder Volum beigefügt ist. In Klammern wird außerdem die daraus für 100 g St. oder 1000 cm<sup>3</sup> H. berechnete Quecksilbermenge angegeben, um ein Urteil über die Konzentration zu ermöglichen.

#### A. Quecksilberfremde.

Es ist schwer, Personen dieser Gattung zu finden. Man glaubt kaum, wie selten Fehlen von Amalgam-Zahnfüllungen (auch Personen, die früher Amalgamfüllungen hatten und bei denen Quecksilber im Körper zurückgeblieben sein kann, sind unbrauchbar) mit einer jede Berührung mit Quecksilber ausschließenden Tätigkeit zusammentrifft. Z. B. erwiesen sich die meisten Studenten unserer Hochschule als ungeeignet wegen des Quecksilbergehaltes der Luft in den Laboratorien und Werkstätten; besonders der Harn enthielt auch bei den „amalgamfreien“ Studenten deutlich etwas (einige  $\gamma/1000$  cm<sup>3</sup>) mehr Quecksilber als bei tatsächlich Quecksilberfremden. Von „tatsächlicher“ Quecksilberfremdheit kann überhaupt nur mit Vorbehalt gesprochen werden. Es bleibt z. B. immer möglich, daß sich die Versuchsperson in einem Zimmer aufhält, in dem einmal ein Quecksilberthermometer zerschlagen ist, wodurch die Luft

<sup>3)</sup> Vgl. E. W. Baader u. E. Holstein, „Das Quecksilber, seine Gewinnung, technische Verwendung und Giftwirkung mit eingehender Darstellung der gewerblichen Quecksilbervergiftung nebst Therapie und Prophylaxe“, Berlin, R. Schoetz, 1933. Das verdienstliche Werk behandelt viele hier gestreifte Fragen ausführlich. Leider konnte es die durch die Ausarbeitung besserer Verfahren zur Bestimmung kleinster Quecksilbermengen (vgl. Anmerk. 6) ermöglichten neuesten Forschungsergebnisse noch nicht berücksichtigen.

<sup>4)</sup> Naturwiss. 22, 390 [1934].

<sup>5)</sup> Damit wurde eine vor einigen Jahren von P. Borinski (Klin. Wschr. 10, 149 [1931], Bemerkungen hierzu: A. Stock, ebenda 10, 454 [1931]) geäußerte Vermutung experimentell begründet.

<sup>6)</sup> Bestimmung dieser kleinsten Quecksilbermengen in organischem Material: A. Stock, F. Cucuel u. H. Köhle, diese Ztschr. 46, 187 [1933]. Alle Analysen der vorliegenden Untersuchung sind nach den dort gegebenen Vorschriften ausgeführt.

<sup>7)</sup> Dies gilt ebenso für unsere eigenen wie für diejenigen anderer Forscher, z. B. Borinskis, der (a. a. O.) in den menschlichen Ausscheidungen vielfach kein Quecksilber fand, obwohl es, wie wir heute wissen, immer darin ist.

in dem Raum für Jahre quecksilberhaltig wird und der Quecksilbergehalt der Ausscheidungen sich erhöht.

Wir lassen drei Fälle folgen, die nach unseren Ermittlungen als wirklich quecksilberfremd angesehen werden können.

I. D., sechsjähriger Knabe.

1. Tag.	St. 85 g: 0,45 $\gamma$ (0,5 $\gamma$ ).	H. 1000 cm <sup>3</sup> : 0,3 $\gamma$ (0,3 $\gamma$ ).
2. „	133 g: 0,4 $\gamma$ (0,3 $\gamma$ ).	500 cm <sup>3</sup> : 0,6 $\gamma$ (1,2 $\gamma$ ).
3. „	115 g: 1,75 $\gamma$ (1,5 $\gamma$ ).	1000 cm <sup>3</sup> : 1,7 $\gamma$ (1,7 $\gamma$ ).
4. „	80 g: 8 $\gamma$ (10 $\gamma$ ).	1000 cm <sup>3</sup> : 0,7 $\gamma$ (0,7 $\gamma$ ).

II. O., fünfundvierzigjähriger Vorarbeiter in einer Seifenfabrik.

1. Tag.	St. 245 g: 2,3 $\gamma$ (0,9 $\gamma$ ).	H. 1000 cm <sup>3</sup> : 0,3 $\gamma$ (0,3 $\gamma$ ).
2. „	80 g: 0,4 $\gamma$ (0,5 $\gamma$ ).	765 cm <sup>3</sup> : 0,2 $\gamma$ (0,3 $\gamma$ ).
3. „	183 g: 3,5 $\gamma$ (1,9 $\gamma$ ).	1050 cm <sup>3</sup> : 1,1 $\gamma$ (1,0 $\gamma$ ).
4. „	260 g: 6,5 $\gamma$ (2,5 $\gamma$ ).	1060 cm <sup>3</sup> : 0,4 $\gamma$ (0,4 $\gamma$ ).

III. S., zweiundzwanzigjähriges Mädchen, ohne Beruf.

1. Tag.	St. 300 g: 4 $\gamma$ (1,3 $\gamma$ ).	H. 860 cm <sup>3</sup> : 0,6 $\gamma$ (0,7 $\gamma$ ).
2. „	102 g: 1,4 $\gamma$ (1,4 $\gamma$ ).	700 cm <sup>3</sup> : 0,7 $\gamma$ (1 $\gamma$ ).
3. „	180 g: 1 $\gamma$ (0,6 $\gamma$ ).	680 cm <sup>3</sup> : 0,5 $\gamma$ (0,7 $\gamma$ ).
4. „	195 g: 12,5 $\gamma$ (6,4 $\gamma$ ).	830 cm <sup>3</sup> : 0,7 $\gamma$ (0,8 $\gamma$ ).
5. „	102 g: 1,4 $\gamma$ (1,4 $\gamma$ ).	945 cm <sup>3</sup> : 0,7 $\gamma$ (0,8 $\gamma$ ).
6. „	200 g: 6 $\gamma$ (3 $\gamma$ ).	850 cm <sup>3</sup> : 0,4 $\gamma$ (0,5 $\gamma$ ).

Um mehr Versuchsmaterial zu gewinnen, ließen wir an verschiedenen Stellen Harn einer größeren Zahl von Personen, die weder Amalgamfüllungen trugen, noch, soweit durch Befragen feststellbar, sonst mit Quecksilber zu tun hatten, sammeln und bestimmten den Quecksilbergehalt der Durchschnittsproben. Er betrug bei einem Material, das der Sprechstunde eines Arztes entstammte und von 19 Patienten herrührte, 1,1  $\gamma$ /1000 cm<sup>3</sup>, ein wenig mehr als das Mittel der obigen Einzelanalysen. Es bleibt auch hier die Möglichkeit, daß die eine oder andere dieser 19 Personen doch Quecksilber aus anderen Quellen aufgenommen hatte und daß der Mittelwert dadurch erhöht wurde. Wie starke Schattenseiten dieses, auf eine genaue Prüfung des einzelnen Falles verzichtende Durchschnittsverfahren hat, lehrte uns folgende Erfahrung. In einer in einem Krankenhaus gesammelten, von 40 Nicht-Amalgamträgern herrührenden Durchschnittsharnprobe fanden wir 390  $\gamma$ /1000 cm<sup>3</sup>! Die Nachforschung ergab, daß die Gefäße mit Sublimatlösung desinfiziert worden waren und daß dadurch  $\frac{1}{3}$  mg Quecksilber in die Probe hineingeraten war.

Hier, wo es sich um die Ermittlung der unteren Grenze der Quecksilbermenge in den menschlichen Ausscheidungen handelt, haben die genau kontrollierbaren Einzelfälle den größeren Wert.

Die obigen drei Analysenreihen sind in mancher Hinsicht aufschlußreich:

Der Quecksilbergehalt des Stuhles wechselt von Tag zu Tag in ziemlich weiten Grenzen, im Zusammenhang mit demjenigen der Nahrung. Unsere Analysen von sieben Mittagessen der Karlsruher Studenten-Mensa<sup>a)</sup> ergaben Quecksilberwerte zwischen 0,25 und 3,3  $\gamma$ , im Mittel 1,6  $\gamma$ . Besonders einzelne Nahrungsmittel, vor allem Fische, sind verhältnismäßig quecksilberreich. Es wird auch von der Art der Zubereitung abhängen, wieviel von dem in den Rohstoffen vorhandenen Quecksilber in die fertige Speise eingeht. Nach den in Abschnitt D beschriebenen Versuchen verläßt der größte Teil des durch den Magen eingeführten Quecksilbers den Körper durch den Darm, ohne in den Kreislauf zu gelangen. Im Mittel unserer 14 Bestimmungen enthielt der Stuhl in der Tagesportion 3,5  $\gamma$ , in 100 g 2,3  $\gamma$  Quecksilber.

Der Quecksilbergehalt des Harnes ist durchschnittlich wesentlich kleiner und weniger schwankend als derjenige des Stuhles. Er beträgt im Mittel der 14 Analysen täglich 0,65  $\gamma$  oder 0,7  $\gamma$ /1000 cm<sup>3</sup>. Auch aus vielen anderen von uns ausgeführten Einzelanalysen ergaben sich 0,5 bis 1  $\gamma$  als durchschnittlicher Wert für die Tagesportion Harn quecksilberfremder Personen.

Der Mittelwert für die gesamte tägliche Quecksilberausscheidung Quecksilberfremder beträgt somit 4 bis 5  $\gamma$ , d. h. soviel wie die tägliche Quecksilberaufnahme mit der Nahrung. Eine Speicherung des Quecksilbers im Körper erfolgt nicht; dies ergibt sich aus der Tatsache, daß die Quecksilberausscheidung bei jungen (I) und älteren (II) Personen keinen nennenswerten Unterschied zeigt, und wurde auch durch Analysen von Leichenmaterial bewiesen, über welche an anderer Stelle berichtet werden wird.

Ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen den Quecksilbermengen im Stuhl und im Harn läßt sich nicht erkennen.

B. Amalgamträger.

Bei dieser Gruppe hängt es in stärkstem Maße von Zahl, Oberfläche, Lage, Güte und Alter der Amalgamfüllungen ab, wieviel Quecksilber im Einzelfalle abgegeben wird. Vielleicht spielt auch die individuelle Beschaffenheit des Speichels eine Rolle. Durchschnittswerte haben deshalb hier wenig Bedeutung. Wir behandeln drei charakteristische Fälle:

IV. V., zweiundzwanzigjähriger Student des Bauwesens, beruflich keiner Quecksilberaufnahme ausgesetzt. Mehrere von ersten Zahnärzten sorgfältig gelegte Silberamalgamfüllungen (die letzte vor einem Jahre) von tadellosem, glattem, silberweißem Aussehen. Keine Anzeichen von Quecksilbervergiftung.

1. Tag.	St. 162 g: 8 $\gamma$ (5 $\gamma$ ).	H. 750 cm <sup>3</sup> : 1,8 $\gamma$ (2,4 $\gamma$ ).
2. „	190 g: 35 $\gamma$ (18 $\gamma$ ).	835 cm <sup>3</sup> : 0,5 $\gamma$ (0,6 $\gamma$ ).
3. „	82 g: 8,2 $\gamma$ (10 $\gamma$ ).	825 cm <sup>3</sup> : 2,7 $\gamma$ (3,3 $\gamma$ ).
4. „	165 g: 16 $\gamma$ (10 $\gamma$ ).	550 cm <sup>3</sup> : 2,4 $\gamma$ (4,4 $\gamma$ ).
5. „	177 g: 25 $\gamma$ (14 $\gamma$ ).	700 cm <sup>3</sup> : 4,2 $\gamma$ (6 $\gamma$ ).

V. H., dreiunddreißigjähriger Kunststopfer. Nicht mit Quecksilber in Berührung. Viele ältere Silberamalgamfüllungen. Keine Beschwerden.

1. Tag.	St. 229 g: 21 $\gamma$ (9 $\gamma$ ).	H. 720 cm <sup>3</sup> : 2,8 $\gamma$ (3,9 $\gamma$ ).
2. „	160 g: 9,5 $\gamma$ (6 $\gamma$ ).	940 cm <sup>3</sup> : 0,4 $\gamma$ (0,5 $\gamma$ ).
3. „	115 g: 14 $\gamma$ (12 $\gamma$ ).	1050 cm <sup>3</sup> : 0,5 $\gamma$ (0,5 $\gamma$ ).
4. „	150 g: 10 $\gamma$ (7 $\gamma$ ).	950 cm <sup>3</sup> : 1,0 $\gamma$ (1,1 $\gamma$ ).

VI. S., zweiundzwanzigjähriger Student der Chemie. Viele, z. T. wenig gut aussehende Amalgamfüllungen. Nach klinischem Befund chronische Quecksilbervergiftung wahrscheinlich. Keine normale Nierenfunktion, auffallend kleine Harnmengen.

1. Tag.	St. 205 g: 29 $\gamma$ (14 $\gamma$ ).	H. 410 cm <sup>3</sup> : 1 $\gamma$ (2,4 $\gamma$ ).
2. „	52 g: 16,5 $\gamma$ (32 $\gamma$ ).	260 cm <sup>3</sup> : 1,5 $\gamma$ (5,8 $\gamma$ ).
3. „	105 g: 36,5 $\gamma$ (35 $\gamma$ ).	450 cm <sup>3</sup> : 2,5 $\gamma$ (5,6 $\gamma$ ).
4. „	115 g: 50 $\gamma$ (43 $\gamma$ ).	250 cm <sup>3</sup> : 1,5 $\gamma$ (6 $\gamma$ ).

Vergleicht man diese Gruppe mit den Quecksilberfremden, so ergibt sich für die Amalgamträger: Der Quecksilbergehalt des Stuhles ist viel größer, hier durchschnittlich 21  $\gamma$  täglich oder 17  $\gamma$ /100 g gegenüber 3,5  $\gamma$  oder 2,3  $\gamma$ /100 g. Auch im Harn wurde, bei starken Schwankungen, etwas mehr Quecksilber ausgeschieden. In extremen Fällen steigt auch der Quecksilbergehalt des Harnes weit höher:

VII. Älterer Mann, der neben vielen Amalgamfüllungen eine Goldkrone im Munde hatte (was die Zahnheilkunde wegen der dabei möglichen galvanischen Vorgänge als unzulässig betrachtet, worüber sich aber die Zahnärzte in der Praxis oft hinwegsetzen). 11,2  $\gamma$  Hg in 780 cm<sup>3</sup> Harn (14,4  $\gamma$ ). Hier bestanden eine langjährige Stomatitis und auch sonstige für Quecksilbervergiftung sprechende Erscheinungen.

VIII. Sm., Student der Chemie. 42 (!) an und für sich sorgfältig gelegte, zumeist kleinere Amalgamfüllungen. Auf diesen Fall sei näher eingegangen, weil er von uns analytisch und auch von medizinischer Seite — der Vater des jungen Mannes ist selbst Arzt — besonders genau untersucht werden konnte. Sm. litt seit Jahren an Beschwerden, die mangels anderer Erklärung auf eine latente Tuberkulose zurückgeführt worden waren und sich zuletzt so steigerten, daß er das Studium unterbrechen mußte. Wir fanden im Harn 1) in 500 cm<sup>3</sup> 19,5  $\gamma$  Hg,

<sup>a)</sup> Naturwiss. 22, 392 [1934].

2) in 400 cm<sup>3</sup> 13  $\gamma$  Hg (Mittel: 36  $\gamma$ /1000 cm<sup>3</sup>). Dieser Befund deutete auf eine chronische Quecksilbervergiftung, deren Symptome in der Tat fast sämtlich vorhanden waren. Sm. ließ sich alle Amalgamfüllungen durch Goldfüllungen ersetzen, wobei auch ein Granulom an der Wurzel eines gefüllten Zahnes beseitigt wurde. Nach einigen Wochen war er völlig wiederhergestellt, voll Lust und Kraft zur Arbeit. Drei Monate nach der Sanierung des Mundes betrug der Quecksilbergehalt des Harnes nur noch 20  $\gamma$ /1000 cm<sup>3</sup>. 1½ Monate später analysierten wir den Harn fünf Tage lang:

1. Tag. H. 490 cm<sup>3</sup>: 5  $\gamma$  (10,2  $\gamma$ ).
2. „ 895 cm<sup>3</sup>: 10,8  $\gamma$  (11,1  $\gamma$ ).
3. „ 690 cm<sup>3</sup>: 9  $\gamma$  (13  $\gamma$ ).
4. „ 615 cm<sup>3</sup>: 6  $\gamma$  (9,8  $\gamma$ ).
5. „ 785 cm<sup>3</sup>: 8,7  $\gamma$  (11,2  $\gamma$ ).

Der Quecksilbergehalt war also weiter zurückgegangen. Wir benutzten die Gelegenheit, um zu prüfen, ob sich die Quecksilberausscheidung durch ein Diuretikum (dreimal täglich 1,5 g Diuretin) beschleunigen ließ. Eine solche Wirkung trat jedoch nicht ein:

1. Tag. H. 610 cm<sup>3</sup>: 7,9  $\gamma$  (13  $\gamma$ ).
2. „ 640 cm<sup>3</sup>: 7,6  $\gamma$  (11,9  $\gamma$ ).
3. „ 560 cm<sup>3</sup>: 6,8  $\gamma$  (12,2  $\gamma$ ).
4. „ 1005 cm<sup>3</sup>: 5  $\gamma$  (5  $\gamma$ ).
5. „ 715 cm<sup>3</sup>: 5,7  $\gamma$  (8  $\gamma$ ).

Bemerkenswert ist, daß sich der Quecksilbergehalt des Blutes (vgl. Abschnitt E, Nr. XX) kaum änderte. Er betrug vor dem Herausnehmen der Amalgamfüllungen 5,4  $\gamma$ /1000 g und drei Monate nach der Zahnbehandlung 4,2  $\gamma$ /1000 g, etwa dem normalen Werte entsprechend. Die anhaltende, nur langsam zurückgehende Quecksilberausscheidung im Harn ist offenbar darauf zurückzuführen, daß in der Niere gespeichertes Quecksilber allmählich abgegeben wurde.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß das Mehr an Quecksilber bei den Amalgamträgern den Amalgam-Zahnfüllungen entstammte. Von einzelnen Seiten wird noch immer bestritten, daß die Amalgame<sup>9)</sup> Quecksilber abgeben. Eigentlich bedarf es dafür keiner besonderen Beweise. Es ist ja allgemein bekannt, daß sich auch die besten Füllungen im Laufe der Zeit abnutzen, d. h. daß sie Material, also auch Quecksilber (das 50% und mehr von ihrer Substanz ausmacht) verlieren. Die Korrosion der Silber-Zinn-Quecksilber-Legierungen, zu denen die sogenannten Edelamalgame der Zahnfüllungen gehören, hat neuerdings von N. Brecht-Bergen eine sorgfältige wissenschaftliche Bearbeitung erfahren, und zwar unter ähnlichen Bedingungen, wie sie im Munde herrschen<sup>10)</sup>. Dabei stellte sich heraus, daß zunächst Zinn in Lösung geht, wodurch die Oberfläche zermürbt wird. Weiter wurde nachgewiesen, daß das Quecksilber in diesen Amalgamen einen Dampfdruck besitzt, der 10 bis 15% von dem des reinen Quecksilbers beträgt.

Unsere obigen Ergebnisse sind ein neuer eindeutiger Beweis für die Quecksilberabgabe selbst der besten Amalgamfüllungen.

Nach unseren Befunden verläßt die Hauptmenge des vom Amalgam herrührenden Quecksilbers den Körper durch den Darm, gewiß teilweise in Form feinsten unveränderter Amalgamteilchen. Möglicherweise ist dort, wo Amalgamfüllungen eine Quecksilbervergiftung hervorrufen, hauptsächlich das in Dampfform vom Amalgam abgegebene und in die Lungen gelangende Quecksilber die Ursache der Schädigung. Daß durch die Atmungsorgane in den Körper eindringendes Quecksilber viel giftiger wirkt als durch den Magen eingeführtes, be-

wiesen Tierversuche, über die wir später berichten werden. Wenn die erwähnte Annahme zutrifft, würde es sich erklären, warum Amalgamfüllungen in gewissen Fällen Schädigungen verursachen, in anderen nicht. Wieviel Quecksilber aus dem Amalgam in die Lungen gelangt, muß ganz von der Lage des Einzelfalles abhängen, vor allem von der Stellung der Füllungen zum Atemluftstrom. Durch wechselnde Empfindlichkeit gegenüber dem Quecksilber lassen sich die Verschiedenheiten kaum erklären, denn nicht Quecksilberempfindlichkeit, sondern Quecksilberunempfindlichkeit ist die Ausnahme, wie aus vielen Veröffentlichungen<sup>11)</sup> und auch aus den Beobachtungen hervorgeht, die der eine von uns an seinen Mitarbeitern und an sich machte.

### C. Quecksilberberufliche.

In den Ausscheidungen von Personen, die berufsmäßig mit Quecksilber arbeiten, erreicht der Quecksilbergehalt oft eine weit größere Höhe als bei den bisher besprochenen Gruppen. Von den vielen Belegen, die das Schrifttum bietet, verweisen wir wieder auf das Buch von Baader und Holstein und auf die Analysen, die S. D. Reisman bei Arbeitern der Quecksilberwerke von Nikitowka im Donezgebiet ausführte<sup>12)</sup>. Er fand bei 22 Harnanalysen 60 bis 2900  $\gamma$ /1000 cm<sup>3</sup>, im Mittel 786  $\gamma$ /1000 cm<sup>3</sup>, bei 14 Stuhlanalysen 30 bis 4800  $\gamma$  je Portion. Auch er kommt zu dem Schluß: „Nur vereinzelte Individuen weisen eine biologische Resistenz gegenüber Quecksilber-Intoxikation auf“.

Wir haben zwei Glasbläser untersucht, die häufig Quecksilbermanometer anfertigen, so daß die Luft in den Werkstätten stark quecksilberhaltig war.

IX. L., 27 Jahre, seit sechs Jahren Glasbläser. Eine Analyse der Luft des Arbeitsraumes ergab 37  $\gamma$  Hg/m<sup>3</sup>.

- |  |   |
|--|---|
| 1. Tag. St. 120 g: 43 $\gamma$ (34 $\gamma$ ). | H. 1350 cm <sup>3</sup> : 21,5 $\gamma$ (16 $\gamma$ ). |
| 2. „ 185 g: 18,5 $\gamma$ (10 $\gamma$ ).      | 1155 cm <sup>3</sup> : 28 $\gamma$ (24 $\gamma$ ).      |
| 3. „ 287 g: 35 $\gamma$ (12 $\gamma$ ).        | 1100 cm <sup>3</sup> : 27,5 $\gamma$ (25 $\gamma$ ).    |
| 4. „ 120 g: 34 $\gamma$ (28 $\gamma$ ).        | 1020 cm <sup>3</sup> : 76 $\gamma$ (75 $\gamma$ ).      |
| 5. „ 228 g: 2,5 $\gamma$ (1,1 $\gamma$ ).      | 1120 cm <sup>3</sup> : 25 $\gamma$ (22 $\gamma$ ).      |
| 6. „ 70 g: 9 $\gamma$ (13 $\gamma$ ).          | 910 cm <sup>3</sup> : 28 $\gamma$ (30 $\gamma$ ).       |

X. J., 48 Jahre, seit 34 Jahren Glasbläser. Mehrere für Quecksilbervergiftung sprechende Erscheinungen, Kopfschmerzen, Unrast, Schlaflosigkeit. Im Arbeitsraum 50 bis 120  $\gamma$  Hg/m<sup>3</sup> Luft; auch dieser verhältnismäßig hohe Gehalt ist übrigens noch nicht ein Hundertstel des Quecksilbers, das die Luft bei Sättigung mit Quecksilberdampf aufnehmen kann.

- |   |  |
|---|--|
| 1. Tag. St. 163 g: 154 $\gamma$ (94 $\gamma$ ). | H. 645 cm <sup>3</sup> : 34 $\gamma$ (52 $\gamma$ ). |
| 2. „ 23 g: 13 $\gamma$ (57 $\gamma$ ).          | 850 cm <sup>3</sup> : 42 $\gamma$ (49 $\gamma$ ).    |
| 3. „ 115 g: 118 $\gamma$ (103 $\gamma$ ).       | 1245 cm <sup>3</sup> : 50 $\gamma$ (40 $\gamma$ ).   |
| 4. „ 76 g: 235 $\gamma$ (310 $\gamma$ ).        | 1085 cm <sup>3</sup> : 50 $\gamma$ (46 $\gamma$ ).   |
| 5. „ 81 g: 44 $\gamma$ (54 $\gamma$ ).          | 465 cm <sup>3</sup> : 40 $\gamma$ (86 $\gamma$ ).    |

Hier nahmen wir auch eine Quecksilberbestimmung im Blut vor und fanden 65  $\gamma$ /1000 g, eine die Norm weit übersteigende Menge (vgl. Abschnitt E). Bei dem dauernden Aufenthalt in der quecksilberhaltigen Luft war der ganze Organismus mit Quecksilber durchsetzt. Immerhin blieb die absolute Quecksilbermenge auch in diesem Falle noch äußerst klein: nur etwa 6 · 10<sup>-8</sup> des Gewichtes, d. h. ungefähr 5 mg Quecksilber im ganzen Körper, wobei angenommen ist, daß die Quecksilberkonzentration überall dieselbe war wie im Blut (was kaum zutrifft; in der Niere z. B. dürfte sie viel größer gewesen sein).

Das Quecksilber wirkte bei diesem Manne, wie meist bei Handarbeitern, weniger berufsstörend, als es häufig viel kleinere Quecksilbermengen bei Kopfarbeitern tun. Vielleicht schützt auch Bacchus, dem die Glasbläser mit ihrem begreiflichen Durste gern huldigen, seine Verehrer etwas vor dem tückischen Mercurius.

<sup>9)</sup> Hier ist in erster Linie an die Silber- (Edel-) Amalgame gedacht. Die Kupferamalgame haben kaum noch Verteidiger. In älteren Kupferamalgamefüllungen sieht man oft schon mit bloßem Auge Quecksilbertröpfchen.

<sup>10)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39, 927 [1933]. Dissertation Technische Hochschule Karlsruhe 1933.

<sup>11)</sup> Vgl. z. B. das erwähnte Werk von Baader und Holstein oder die Feststellungen des Badischen Landesgewerbearztes Prof. F. Holtzmann, diese Ztschr. 42, 999 [1929].

<sup>12)</sup> Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. 1, 508 [1930].

Nachdem die Werkstatt von Quecksilber gesäubert und sachgemäß hergerichtet war (fugenloser Fußboden, starke Ventilation), so daß der Quecksilbergehalt der Luft nur noch wenige  $\gamma/\text{m}^3$  betrug (die dem Leuchtgas entstammen konnten), verringerten sich die Beschwerden des Mannes zusehends. Nach einigen Wochen fanden wir zwar im Harn noch 200  $\gamma$  Hg/1000  $\text{cm}^3$ , im Blut nur 6,3  $\gamma$  Hg/1000 g, etwa die normale Menge, ein neuer Beweis für die Speicherung des Quecksilbers in der Niere.

Wie eben erwähnt, wird die geistige Tätigkeit schon durch viel kleinere Quecksilbermengen ungünstig beeinflusst. Die von diesen verursachten ersten Symptome, Kopfdruck, Arbeitsunlust, Erschwerung des Denkens, Hemmung des Gedächtnisses, werden naturgemäß vom Kopfarbeiter drückender empfunden als vom Handarbeiter. Wir konnten zwei neue Fälle untersuchen, in denen sich Chemiker durch längeres Arbeiten in quecksilberhaltigen Räumen leichte, aber deutliche Quecksilbervergiftungen zugezogen hatten:

XI. Dr. B. Im Arbeitsraum 40  $\gamma$  Hg/ $\text{m}^3$  Luft. Im Harn 13  $\gamma$  Hg/1000  $\text{cm}^3$ .

XII. Dr. Br. Im Arbeitsraum 35  $\gamma$  Hg/ $\text{m}^3$  Luft. Im Harn 11  $\gamma$  Hg/1000  $\text{cm}^3$ .

Noch ein ähnlicher Fall:

XIII. Frau P. schlief in einem Zimmer, in dem vor einigen Jahren Quecksilber verschüttet worden war. Gleichfalls deutliche Symptome chronischer Quecksilbervergiftung. Im Harn 17  $\gamma$  Hg/1000  $\text{cm}^3$ .

Derartige Quecksilberkonzentrationen deuten also auf eine Vergiftung hin.

#### D. Versuche über die Wiederausscheidung kleiner per os zugeführter Quecksilbermengen.

Zu den folgenden Versuchen veranlaßte uns die Tatsache, daß die Ausscheidung des Quecksilbers manchmal so ungleichmäßig und schubweise erfolgt. Wir führten der schon für Versuchsreihe III benutzten „quecksilberfremden“ Versuchsperson einige Male je 200  $\gamma$  Hg in Form einer  $\text{HgCl}_2$ -Lösung zu und ermittelten, wie die Wiederausscheidung erfolgte. Die Ergebnisse der einzelnen Versuche gingen etwas auseinander; der menschliche Organismus ist nun einmal keine Retorte!

##### XIV. S. (vgl. III).

a) 1. Tag. St. 244 g: 4,6  $\gamma$  (1,9  $\gamma$ ). H. 1150  $\text{cm}^3$ : 1,3  $\gamma$  (1,1  $\gamma$ ).

Diese Werte entsprachen etwa den bei III gefundenen. Am Morgen des zweiten Tages wurden 200  $\gamma$  Hg als  $\text{HgCl}_2$ -Lösung (1  $\text{cm}^3$ ) gegeben.

2. Tag. St. 34 g:	4,2 $\gamma$ (12 $\gamma$ ).	H. 730 $\text{cm}^3$ :	21 $\gamma$ (28 $\gamma$ ).
3. „	204 g: 45 $\gamma$ (22 $\gamma$ ).	915 $\text{cm}^3$ :	0,8 $\gamma$ (0,9 $\gamma$ ).
4. „	45 g: 33 $\gamma$ (73 $\gamma$ ).	880 $\text{cm}^3$ :	53 $\gamma$ (60 $\gamma$ ).
5. „	134 g: 32 $\gamma$ (24 $\gamma$ ).	1440 $\text{cm}^3$ :	2,2 $\gamma$ (1,5 $\gamma$ ).
6. „	kein St.	820 $\text{cm}^3$ :	4,6 $\gamma$ (5,6 $\gamma$ ).
7. „	56 g: 9 $\gamma$ (16 $\gamma$ ).	1000 $\text{cm}^3$ :	18 $\gamma$ (18 $\gamma$ ).
8. „	78 g: 5 $\gamma$ (6,4 $\gamma$ ).	880 $\text{cm}^3$ :	2 $\gamma$ (2,2 $\gamma$ ).
9. „	200 g: 2,5 $\gamma$ (1,2 $\gamma$ ).	835 $\text{cm}^3$ :	1,5 $\gamma$ (1,8 $\gamma$ ).

Der Quecksilbergehalt in Stuhl und Harn hatte jetzt wieder seinen normalen Wert erreicht. Die als Sublimat einverleibten 200  $\gamma$  Quecksilber waren in einigen Tagen aus dem Körper fast quantitativ wieder ausgeschieden worden. Wir fanden nach Abzug der normalen Quecksilbermengen (5  $\gamma$  täglich) 190 bis 195  $\gamma$  Hg wieder. Davon ging etwas mehr als die Hälfte, 105 bis 110  $\gamma$ , mit dem Stuhl ab, in regelmäßig von Tag zu Tag abnehmender Menge. Der Rest wurde im Harn ausgeschieden, und zwar merkwürdig schubweise: am ersten Tage eine ziemlich große Portion; am zweiten sank der Quecksilbergehalt auf den normalen Wert; am dritten erschien über ein Viertel des gesamten eingegebenen Quecksilbers; am vierten war der Quecksilbergehalt wieder fast normal; an den folgenden stieg er nochmals an, um dann endgültig auf den Anfangswert zu fallen.

In ähnlicher Weise verliefen zwei weitere Versuchsreihen, nur daß die im Harn auftretenden Quecksilbermengen kleiner waren. Sie schwankten aber wieder stark von Tag zu Tag, ja sanken manchmal unter den gewöhnlichen Wert, der übrigens jetzt aus unbekannten Gründen etwas höher war als bei den

ein Jahr früher vorgenommenen Versuchsreihen III und XIV a. Dieses Schwanken läßt sich nur durch eine die Quecksilberausscheidung hemmende Störung der Nierenarbeit erklären. Die Zahlen eines vierten Versuches, bei dem wir den Harn in Halbtages- statt Tagesportionen analysierten, seien wieder vollständig angeführt:

b) 1. Tag. St. 145 g: 2,3  $\gamma$  (1,6  $\gamma$ ). H. 920  $\text{cm}^3$ : 3,7  $\gamma$  (4,0  $\gamma$ ).

Am Morgen des zweiten Tages 200  $\gamma$  Hg gegeben.

2. Tag. St. 197 g: 5,9  $\gamma$  (3  $\gamma$ ). H. 185  $\text{cm}^3$ : 0,6  $\gamma$  (3,2  $\gamma$ ),  
330  $\text{cm}^3$ : 0,52  $\gamma$  (1,6  $\gamma$ ).

3. „ 25 g: 16,5  $\gamma$  (66  $\gamma$ ). 470  $\text{cm}^3$ : 1,55  $\gamma$  (3,3  $\gamma$ ),  
350  $\text{cm}^3$ : 1,35  $\gamma$  (3,9  $\gamma$ ).

4. „ 160 g: 90  $\gamma$  (56  $\gamma$ ). 700  $\text{cm}^3$ : 1,25  $\gamma$  (1,8  $\gamma$ ),  
415  $\text{cm}^3$ : 1,35  $\gamma$  (3,3  $\gamma$ ).

5. „ 73 g: 14  $\gamma$  (19  $\gamma$ ). 315  $\text{cm}^3$ : 2,05  $\gamma$  (6,5  $\gamma$ ),  
515  $\text{cm}^3$ : 1,45  $\gamma$  (2,8  $\gamma$ ).

6. „ Kein St. 440  $\text{cm}^3$ : 1  $\gamma$  (2,3  $\gamma$ ),  
275  $\text{cm}^3$ : 1  $\gamma$  (3,6  $\gamma$ ).

7. „ 228 g: 15  $\gamma$  (6,6  $\gamma$ ). 395  $\text{cm}^3$ : 0,4  $\gamma$  (1  $\gamma$ ),  
105  $\text{cm}^3$ : 0,5  $\gamma$  (4,7  $\gamma$ ).

8. „ 198 g: 7,5  $\gamma$  (3,8  $\gamma$ ). 470  $\text{cm}^3$ : 1,2  $\gamma$  (2,6  $\gamma$ ),  
260  $\text{cm}^3$ : 0,6  $\gamma$  (2,3  $\gamma$ ).

9. „ 97 g: 3,5  $\gamma$  (3,6  $\gamma$ ). 470  $\text{cm}^3$ : 1  $\gamma$  (2,1  $\gamma$ ),  
475  $\text{cm}^3$ : 1,2  $\gamma$  (2,5  $\gamma$ ).

Auch diesmal erfolgte die Quecksilberausscheidung im Stuhl (etwa 130  $\gamma$  Hg) mit völliger Regelmäßigkeit. Im Harn war dagegen mit einer Ausnahme kaum ein Mehr gegenüber dem normalen Quecksilbergehalt festzustellen. Bemerkenswert ist, daß die Quecksilbermengen im „Morgen“- und „Abendharn“ annähernd übereinstimmten.

Ein entsprechender, mit einer anderen Person (Versuch IV) vorgenommener Versuch verlief ähnlich wie dieser letzte: die reichliche Hälfte des zugeführten Quecksilbers ging durch den Darm ab; im Harn blieb der Quecksilbergehalt annähernd normal. Warum bei Versuch XIV a auch im Harn vorübergehend größere Quecksilbermengen auftraten, ob dabei Zufälligkeiten der Ernährung eine Rolle spielten, muß vorläufig dahingestellt bleiben und kann nur durch weitere Versuche entschieden werden, die dann vielleicht auch Fingerzeige für die Beschleunigung der Entquecksilberung der Niere geben.

#### E. Der Quecksilbergehalt des Blutes.

Im Anschluß an die vorstehenden Versuche bestimmten wir in einer Reihe von Fällen auch den Quecksilbergehalt des menschlichen Blutes, um zu prüfen, ob die Blutanalyse für die Diagnose der Quecksilbervergiftung in Betracht kommt.

Die Quecksilberbestimmung im Blut wird im ganzen wie bei anderem organischem Material vorgenommen; doch ist folgendes zu beachten. Da das Blut beim Behandeln mit Kaliumchlorat-Salzsäure stark schäumt, muß man die Oxydation in einem großen (mindestens 1½-l-) Kolben vornehmen und die Salzsäure besonders vorsichtig in kleinen Portionen zugeben. Schwer zersetzliche Klumpen, die sich leicht bilden, werden mit einem Glasstab zerteilt. Die nach Abfiltrieren des Ungelösten erhaltene, mit Kupfersulfat versetzte Lösung liefert mit Schwefelwasserstoff einen dicken, schleimigen, organische, z. T. kohlige Substanz enthaltenden Niederschlag, der sich schwer filtrieren läßt. Es empfiehlt sich deshalb, vor dem Füllen Filterbrei (Filtermasse von *Schleicher* und *Schüll*) zuzusetzen und den Niederschlag unter der Flüssigkeit längere Zeit zu erwärmen. Wegen der Anwesenheit organischer Substanzen in der Lösung bleibt zudem die  $\text{CuS}$ - $\text{HgS}$ -Fällung manchmal unvollständig (bei einiger Übung am zu hellen Blau der der Elektrolyse zu unterwerfenden Lösung zu erkennen). Das Filtrat vom Sulfidniederschlag ist daher aufzuheben und nötigenfalls nochmals mit Kupfersulfat zu versetzen, mit Schwefelwasserstoff zu behandeln usw. Bei geringer Erfahrung in der Analyse ist diese Maßnahme immer anzuraten.

Das Blut, meist 100 g bis 200 g, war der Armvene entnommen. Unsere Untersuchungen umfassen vorläufig erst ein ziemlich begrenztes Material, lassen aber doch schon bestimmte Schlüsse zu.

XV. Frau mittleren Alters, ohne Amalgamfüllung und sonstige nachweisbare Berührung mit Quecksilber. 140 g Blut: 0,87  $\gamma$  Hg (6  $\gamma$ /1000 g).

XVI. Achtundsechzigjährige Frau, ebenfalls ohne nachweisbare Berührung mit Quecksilber, an Arteriosklerose gestorben. 94 g Blut: 0,6  $\gamma$  Hg (6  $\gamma$ /1000 g).

In einem weiteren „quecksilberfremden“ Falle, bei dem auch der Harn untersucht und als recht quecksilberarm befunden war, enthielten 100 g Blut nur 0,1  $\gamma$  Hg (1  $\gamma$ /1000 g), ein Wert, der durch seine Kleinheit aus der Reihe der übrigen herausfällt.

XVII. Gewerbereferendar. Einige ältere Amalgamfüllungen. 210 g Blut: 0,7  $\gamma$  Hg (3  $\gamma$ /1000 g).

XVIII. Mann mit sieben in den letzten Jahren gelegten Amalgamfüllungen. 122 g Blut: 0,5  $\gamma$  Hg (4  $\gamma$ /1000 g).

XIX. Chemiker. Mehrere Amalgamfüllungen. 142 g Blut: 1,1  $\gamma$  Hg (7½  $\gamma$ /1000 g).

XX. Chemiestudent (s. oben Nr. VIII). 42 Amalgamfüllungen; ausgesprochene chronische Quecksilbervergiftung. 115 g Blut: 0,62  $\gamma$  Hg (5½  $\gamma$ /1000 g). Im Harn: 36  $\gamma$  Hg/1000 cm<sup>3</sup>! Einige Monate nach Entfernen der Amalgamfüllungen: in 90 g Blut: 0,38  $\gamma$  Hg (4  $\gamma$ /1000 g), im Harn 20  $\gamma$  Hg/1000 cm<sup>3</sup>.

XXI. Schneidermeister (s. oben Nr. VII). Viele Amalgamfüllungen neben einer Goldkrone. Auf Quecksilbervergiftung deutender klinischer Befund. 57 g Blut: 1,55  $\gamma$  Hg (27  $\gamma$ /1000 g). Im Harn 14,5  $\gamma$  Hg/1000 cm<sup>3</sup>. Hier scheinen aus den Amalgamfüllungen beträchtliche Quecksilbermengen auch in das Blut gegangen zu sein. Doch könnte auch in diesem Falle eine unbekannte Quecksilberquelle (zerbrochenes Thermometer od. dgl.) vorgelegen haben. Weil der Mann außerhalb wohnte, ließ sich in dieser Hinsicht nichts Zuverlässiges feststellen.

Die folgenden Fälle betreffen Personen, die beruflich oder sonst mit Quecksilberdampf in Berührung kamen oder früher gekommen waren.

XXII. Mann, der vor zwei Jahren an Quecksilbervergiftung gelitten hatte. Seitdem nicht mehr mit Quecksilber in Berührung. 148 g Blut: 0,5  $\gamma$  Hg (3½  $\gamma$ /1000 g).

XXIII. Chemiker. Nach klinischem Befund leichte Quecksilbervergiftung wahrscheinlich. 50 g Blut: 0,25  $\gamma$  Hg (5  $\gamma$ /1000 g).

XXIV. Kaufmann, der einige Jahre in einem quecksilberverseuchten Raume geschlafen hatte. Symptome der Quecksilbervergiftung waren vorhanden gewesen, zur Zeit der Analyse schon fast verschwunden. 100 g Blut: 0,31  $\gamma$  Hg (3  $\gamma$ /1000 g). Im Harn 3,2  $\gamma$ /1000 cm<sup>3</sup>.

XXV. Ehefrau des Vorigen (s. oben Nr. XIII). Die Symptome der Quecksilbervergiftung waren noch nicht so weit zurückgegangen wie bei dem Manne. 109 g Blut: 0,42  $\gamma$  Hg (4  $\gamma$ /1000 g). Im Harn: 17  $\gamma$ /1000 cm<sup>3</sup>!

XXVI. Mann, reinigt Quecksilberpumpen. Allgemeine neurasthenische Beschwerden. 206 g Blut: 0,5  $\gamma$  Hg (2½  $\gamma$ /1000 g).

XXVII. Desgl. Einige auf Quecksilbervergiftung deutende Symptome. 187 g Blut: 1  $\gamma$  Hg (5½  $\gamma$ /1000 g).

XXVIII. Desgl. 143 g Blut: 1,45  $\gamma$  Hg (10  $\gamma$ /1000 g).

XXIX. Chemiker (s. oben Nr. XII). Arbeitet viel in einem Raume mit 35  $\gamma$  Hg/m<sup>3</sup> Luft. Deutliche Anzeichen einer beginnenden Quecksilbervergiftung. 124 g Blut: 0,9  $\gamma$  Hg (7½  $\gamma$ /1000 g). Im Harn 11  $\gamma$  Hg/1000 cm<sup>3</sup>.

XXX. Chemielaborant. Augenscheinlich leichte Quecksilbervergiftung. 146 g Blut: 1,2  $\gamma$  Hg (8  $\gamma$ /1000 g).

XXXI. Fünfzigjähriger Mann. Arbeitet seit 6 Jahren in einer Quecksilberdampf-Gleichrichter-Fabrik; viel mit Quecksilber in Berührung. Vergiftungssymptome. 172 g Blut: 1,75  $\gamma$  Hg (10  $\gamma$ /1000 g).

XXXII. Glasbläser (s. oben Nr. X). Im Arbeitsraum bis 120  $\gamma$  Hg/m<sup>3</sup> Luft. Verschiedene Symptome der Quecksilbervergiftung. 100 g Blut: 6,5  $\gamma$  Hg (65  $\gamma$ /1000 g!). Als der Quecksilbergehalt in der Luft nach Sanieren der Werkstatt auf 2½  $\gamma$ /m<sup>3</sup> heruntergegangen war, sank er auch im Blut schnell auf den normalen Wert: in 127 g Blut 0,8  $\gamma$  Hg (6½  $\gamma$ /1000 g). Im Harn blieb er lange hoch (s. Nr. X).

Nach diesen Befunden enthält das menschliche Blut normalerweise einige  $\gamma$  Quecksilber in 1000 g; 6 bis 7  $\gamma$  sind noch nicht ungewöhnlich. Die Quecksilbermenge steigt nicht merklich, wenn aus Amalgamfüllungen oder aus quecksilberhaltiger Luft eine mäßige Quecksilberzuführung erfolgt. Ist diese stärker, so kann sich der Quecksilbergehalt im Blut merklich vergrößern (Nr. XXI, XXXI, XXXII). Nach Aufhören der Quecksilberaufnahme geht er bald auf den normalen Wert zurück, während er im Harn viel längere Zeit hoch bleiben kann (vgl. besonders Nr. XX, XXV und XXXII). Die Harnanalyse ist daher viel geeigneter als die Blutanalyse, wenn auf die Anwesenheit unnormaler Quecksilbermengen im Körper geprüft werden soll. Die Erscheinungen beweisen, daß das in den Blutkreislauf gelangende Quecksilber in der Niere abgefangen und von dieser nur langsam im Harn ausgeschieden wird.

Die **Auswertung** dieser Ergebnisse für die Erkenntnis und vielleicht auch für die Behandlung der chronischen Quecksilbervergiftung soll, verbunden mit der Mitteilung weiterer Versuche, an anderer Stelle erfolgen. Hier sei zusammengestellt, was nach dem jetzigen Stande unseres Wissens bei Heranziehung der Quecksilberbestimmung für die Diagnose der Quecksilbervergiftung beachtet werden muß.

1. Wegen des Quecksilbergehaltes der **Nahrungsmittel** scheiden auch Personen, die sonst keine Gelegenheit zur Quecksilberaufnahme haben, regelmäßig Quecksilber aus. Dieser „normale“ Quecksilbergehalt beträgt im Harn täglich bis zu einigen  $\gamma$  mit kleineren Schwankungen, im Stuhl mehrere  $\gamma$  (bis etwa 10  $\gamma$  täglich) mit größeren Schwankungen. Durchschnittlich werden von „Quecksilberfremden“ täglich im ganzen gegen 5  $\gamma$  Quecksilber ausgeschieden, d. i. etwa die mit der Nahrung aufgenommene Menge. Eine Anreicherung des Metalles im Körper mit fortschreitendem Alter findet nicht statt.

2. Bei Trägern von **Amalgam-Zahnfüllungen** ist der Quecksilbergehalt im Harn oft nur wenig (um einige  $\gamma$  täglich), im Stuhl dagegen meist erheblich größer als bei Quecksilberfremden. Die Verhältnisse wechseln nach Zahl, Größe, Lage, Art und Güte der Füllungen; in ungünstigen Fällen steigt auch die Quecksilbermenge im Harn auf das Vielfache der normalen. Unsere Versuche bewiesen wieder, daß selbst die besten Amalgamfüllungen Quecksilber abgeben.

3. Viele Menschen haben Gelegenheit, **Quecksilber** in Dampfform aufzunehmen, beruflich (Physiker, Chemiker, Ärzte, Zahnärzte, Arbeiter der zahlreichen Quecksilber verwendenden Industrien usw.) oder auch sonst (zerbrochene Thermometer, Haarfilzhüte usw.). Schon bei Aufenthalt in nur schwach quecksilberhaltiger ( $\frac{1}{100}$  oder noch weniger des Sättigungswertes enthaltender) Luft ist der Quecksilbergehalt im Harn merklich größer als der normale. Bei Leuten, die beruflich viel mit Quecksilber zu tun haben, kann er, auch im Stuhl, auf mehrere Milligramm täglich ansteigen.

4. **Kleine per os** (als Sublimat) zugeführte Quecksilbermengen wurden in einigen Tagen zum größten Teil im Stuhl, in einzelnen Fällen auch nebenher im Harn (hier auffallend schubweise) wieder ausgeschieden. Durch die Lungen als Dampf aufgenommenes Quecksilber verhält sich anders und wirkt schädlicher (worüber später ausführlich berichtet werden soll). Möglicherweise hängt die verschiedene Giftwirkung der Amalgam-Zahnfüllungen davon ab, wieviel Quecksilber durch die Atmungswege und wieviel durch den Darm in den Körper gelangt.



5. Der Quecksilbergehalt im Blut beläuft sich normalerweise auf wenige  $\gamma$ , bis etwa 7  $\gamma$  in 1000 g. Er ist größer, solange dem Körper Quecksilber als Dampf zugeführt wird. Nach Aufhören der Quecksilberaufnahme, oder wenn es sich überhaupt nur um Zuführung sehr kleiner Quecksilbermengen aus der Luft, aus Amalgam usw. handelt, weicht er kaum vom normalen ab, während der Harn viel stärker quecksilberhaltig sein kann. In den Kreislauf gelangendes Quecksilber wird von der Niere abgefangen und von dort nur ganz allmählich mit dem Harn ausgeschieden.

6. Für die Diagnose der Quecksilbervergiftung ist die Bestimmung des Quecksilbergehaltes von Stuhl und Blut im allgemeinen von geringem Wert. Wichtiger ist die Harnanalyse<sup>13)</sup>, bei der auch Materialbeschaffung und Ausführung leichter sind. Ergibt sie nur wenige  $\gamma$  Hg in 1000 cm<sup>3</sup>, so spricht sie gegen eine noch andauernde oder erst kurze Zeit zurückliegende nennenswerte Quecksilberzuführung und somit gegen eine unmittelbare Gesundheitsschädigung durch noch vorhandenes Quecksilber (auf die nicht seltenen sekundären, sich auch nach

<sup>13)</sup> Vorschrift: A. Stock, F. Cucuel u. H. Köhle, diese Ztschr. 46, 187 [1933]. Leider liegt die Grenze für die einfachere spektrographische Bestimmung des Quecksilbers im Harn schon bei etwa 15  $\gamma$  Hg/1000 cm<sup>3</sup> (R. Probst, Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 169, 119 [1933]), zu hoch für die meisten praktischen Fälle.

Verschwinden des Quecksilbers auswirkenden Folgen der chronischen Quecksilbervergiftung werden wir in einer späteren Veröffentlichung eingehen). Enthält der Harn wenig mehr Quecksilber als normal (Gehalt: bis etwa 10  $\gamma$ /1000 cm<sup>3</sup>), so ist eine Quecksilbervergiftung nicht ausgeschlossen; übersteigt der Quecksilbergehalt etwa 10  $\gamma$ /1000 cm<sup>3</sup>, so ist sie wahrscheinlich. Immer kommt dem klinischen Befund (nervös-psychische Erscheinungen, Abgeschlagenheit, Kopfdruck, Zahnfleischbluten, Stomatitis, chronische Katarrhe, vereinzelte Durchfälle usw. ohne sonstige erkennbare Ursachen) entscheidende Bedeutung zu. Es ist zu beachten, daß das Quecksilber die Nierenarbeit stören und dadurch seine eigene Ausscheidung erschweren kann. Wegen des häufig schubweisen Auftretens von Quecksilber im Harn empfiehlt es sich, Harnproben einiger aufeinanderfolgender Tage oder eine Durchschnittsprobe mehrerer Tage zu analysieren. Die Blutanalyse kann nützlich sein, wenn festgestellt werden soll, ob eine stärkere Quecksilberaufnahme noch andauert.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Förderung dieser Untersuchungen mit einem Forschungsstipendium, den Herren Dr. med. E. W. Baader, Berlin, und Dr. med. M. Zufall, Karlsruhe, für Beschaffung von Blutproben.  
[A. 95.]

## Über den derzeitigen Stand der Photochemie.

Von Prof. Dr. PAUL HARTECK,

Institut für physikalische Chemie der hamburgischen Universität.

(Eingeg. 3. Juli 1934.)

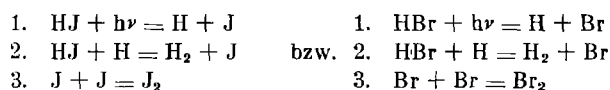
Vorgetragen in der Fachgruppe für Photochemie und Photographie auf der 47. Hauptversammlung des V.d.Ch. zu Köln, 24. Mai 1934.

Schon seit mehr als hundert Jahren weiß man nach Grotthaus, daß nur solches Licht photochemisch wirksam sein kann, welches vom System absorbiert wird. Dies ist jedoch nur eine notwendige und nicht hinreichende Bedingung. Solange man sich über die Natur des Lichtes im unklaren war, solange war es natürlich auch unmöglich, rationelle Photochemie zu betreiben, wiewohl sich viele Forscher mit diesem Problem befaßten. Dies änderte sich von dem Zeitpunkte an, wo die Photochemie durch die Entwicklung der Quantentheorie dauernd angeregt wurde. In diesem Zusammenhange können wir zwei Hauptperioden des Fortschrittes in der Photochemie feststellen. Die eine beginnt mit der Aufstellung des photochemischen Äquivalentgesetzes durch Einstein im Jahre 1904 und die zweite mit der Deutung der Molekülspektren in den Jahren um 1925. Das photochemische Äquivalentgesetz sagt aus, daß das Licht nur quantenhaft absorbiert wird. Die Energie des Lichtquanten wird durch die Plancksche Beziehung  $E = h\nu$  wiedergegeben, wobei  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $\nu$  die Frequenz des Lichtes bedeuten. Ein Mol<sup>1)</sup> =  $6,06 \cdot 10^{23}$  Lichtquanten von z. B. 5000 Å entspricht 57 kcal, von 2500 Å 113 kcal, und es ist schon vom rein energetischen Standpunkte aus verständlich, daß solch große Energien chemische Wirkungen auslösen können. Die Pionierarbeiten von Emil

Warburg aus den Jahren nach 1911 befaßten sich vor allem mit der Frage, ob die Zahl der absorbierten Lichtquanten identisch mit den chemisch umgesetzten Molekülen ist.

Die Zahl der umgesetzten Moleküle ist in den überwiegenden Fällen in der Nähe von 1, kann aber auch wie beim Chlorknallgas auf einige Hunderttausend steigen und ist z. B. im Falle der lichtechten Farbstoffe praktisch Null. Die Quantenausbeute hängt in vielen Fällen von der Konzentration der Reaktionspartner, der Temperatur und manchmal auch von Zusätzen fremder Stoffe ab, die nicht direkt an dem chemischen Prozeß teilnehmen. Der eigentliche photochemische Primärprozeß verläuft natürlich immer mit der Quantenausbeute 1, und durch die sich anschließenden Folgereaktionen erhöht bzw. erniedrigt sich der beobachtete chemische Umsatz.

Als klassische Beispiele seien genannt die Zersetzung von Jodwasserstoff und Bromwasserstoff mit einer Quantenausbeute von je 2 nach dem Schema



Für das Verständnis des photochemischen Geschehens ist es von größter Bedeutung, sich über den durch die Lichtabsorption hervorgerufenen Primärprozeß im klaren zu sein. Ist der lichtabsorbierende Stoff ein atomares Gas, so kommt praktisch nur Anregung der Atome in Frage, da die Ionisierungsgrenze der Atome im extremen Ultraviolett liegt und photochemische Untersuchungen im allgemeinen nicht mit kürzeren Wellenlängen als bis 1700 Å ausgeführt werden. Die angeregten Atome können durch Stoß zweiter Art ihre Energie abgeben und so die Spaltung von Molekülen in Atome und Radikale bewirken. Der weitaus wichtigste Fall ist die Einleitung von derartigen Prozessen mit Hilfe

<sup>1)</sup> Die Mengeneinheit beim Messen chemischer Umsetzungen ist das Grammolekül, also  $6,06 \cdot 10^{23}$  Moleküle (Avogadro'sche Zahl). Wenn sämtliche Moleküle eines Mols Absorptionsakte ausführen, würden sie  $6,06 \cdot 10^{23}$  Energiequanten absorbieren. Der Zahlenwert dieses Energiebetrages, der in kcal gemessen werden kann, hängt von der Quantengröße, also von der Wellenlänge ab und hat für die verschiedenen Wellenlängen die obengenannten Größen. Wie man sieht, ist er bei den betrachteten Wellenlängen kommensurabel mit den Wärmetönungen chemischer Reaktionen, also mit den Energiebeträgen, die umgesetzt werden, wenn alle Einzelmoleküle eines Grammoleküls reagieren.