

II. Vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium der Syphilidoklinik in Würzburg.

Eine vereinfachte Methode zum Nachweis von Quecksilber in Flüssigkeiten.

Von

Dr. med. Konrad Alt.

Seit der Einführung des Quecksilbers in die Syphilisbehandlung ist die Frage über seine Elimination aus dem menschlichen Organismus auf das lebhafteste discutirt worden.

Die diesbezüglichen Theorien gewinnen erst an Bedeutung von dem Zeitpunkt an, wo es mit Hilfe der Chemie möglich wurde, aus den menschlichen Secreten einen positiven Quecksilbernachweis zu liefern.

Viele Methoden sind zu dem Zwecke angegeben worden, die zum Theil vollständig der Vergessenheit anheimgefallen sind, oder doch kaum mehr heutzutage angewandt werden.

Seit Schneider im Jahre 1860 fast unwiderlegbar dargethan hat, dass der bequemste und sicherste Nachweis für geringe Mengen von Hg darin bestehe, dass man das metallisch abgeschiedene Quecksilber auf trockenem Wege in das Jodid überführe, geht das Trachten der Forscher weniger darauf aus, gänzlich neue Methoden ausfindig zu machen, als vielmehr Wege und Mittel zu finden, um das Quecksilber am bequemsten und ausgiebigsten zur Ausscheidung aus den zu untersuchenden Flüssigkeiten zu bringen.

Zwei Methoden verdienen bei dem heutigen Standpunkt der Wissenschaft hauptsächlich Beachtung und werden mit mehr oder minder Modificationen von allen Forschern angewandt, die Methode von Schneider und die von Ludwig.

Schneider bediente sich zur Ausscheidung des Hg der Elektrolyse. In die zu untersuchende Flüssigkeit werden nach vorheriger Zerstörung der etwaigen organischen Substanzen [durch HCl und $KClO_3$] die Elektroden einer mittelstarken Batterie eingesenkt. Die Kathode besteht aus einem Golddraht, der an seinem Ende keulenförmig verdickt ist. Nach mehrstündigem Einwirken des Stromes ist bei Vorhandensein von Hg die Goldkathode amalgamirt.

Die so amalgamirte Elektrode wird in einem an einen Ende zur Capillare ausgezogenen Reagensrohr erhitzt. Durch successives Erwärmen der Röhre werden die Quecksilberdämpfe in die Capillare hineingetrieben und dort durch Zusatz von Joddämpfen in Quecksilber-jodür und -jodid übergeführt.

Nach der Methode von Ludwig ist ein vorheriges Zerstören der organischen Substanzen nicht nöthig. Es wird in die [mit HCl] angesäuerte Flüssigkeit Zinkstaub unter Umrühren eingestreut. Mit dem Zinkstaub wird etwa vorhandenes Hg als Amalgam zu Boden gerissen.

Der so amalgamirte Zinkstaub wird auf dem Filter mit heissem Wasser ausgewaschen und in einem eigens dazu construirten Verbrennungsrohr erhitzt. Um die von Zinkstaub mit niedergerissenen organischen Substanzen vollständig zu verbrennen, sind vor dem Zinkstaub noch ein Asbestpfropf und eine leicht oxydirte Kupferspirale in die Röhre eingeschoben; die Quecksilberdämpfe werden dann wiederum in einer Capillare in HgJ und HgJ_2 übergeführt.

Besonders die Methode von Ludwig wurde im letzten Decennium zur Untersuchung Hg-haltiger Flüssigkeiten angewandt und theilweise recht zweckmässig modificirt, so besonders von Fürbringer und von Friedrich Müller.

Fürbringer bediente sich der Messingwolle anstatt des Zinkstaubes; weiterhin schlemmte er die amalgamirte Messingwolle in Wasser, Alkohol und Aether aus, wodurch dieselbe gründlich gereinigt und getrocknet wird und dann ähnlich wie bei der Schneider'schen Methode erhitzt werden kann zur Ueberführung des Hg in das Jodid. [Fürbringer zieht das Rohr an beiden Enden zur Capillare aus.]

Friedrich Müller wandte zum ersten Male zum Verbrennungsrohr ein langes Reagensglas an, ohne es zur Capillare auszuziehen; er bediente sich zum Ausscheiden des Hg der Kupferfeile.

Diese von Müller modificirte Ludwig-Fürbringer'sche Methode übertraf an Einfachheit der Ausführbarkeit alle früheren Methoden und reichte auch für klinische Zwecke ziemlich aus, da sie noch 0,3 mgr $HgCl_2$ in 500,0 Haru erkennen liess.

Allein zu Massenuntersuchungen war auch sie nicht ausreichend und einfach genug.

Abgesehen von den nicht zu unterschätzenden Kosten, die aus dem Verbrauch an Alkohol und Aether, die zum Reinigen der Kupferfeile erforderlich sind, erwachsen, war auch zu jeder Probe ein neues, langes (ca. 35 cm) Reagensglas nöthig.

Ein weiterer Missstand bestand darin, dass man die Menge der

einzuleitenden Joddämpfe nicht regulieren konnte und durch Jodüberschuss die charakteristischen Niederschläge häufig verdeckte. Es lassen sich ja allerdings die Joddämpfe leichter verflüssigen wie die Quecksilberdämpfe, allein bei geringen Mengen von Hg ist es doch am wünschenswerthesten, die Menge der Joddämpfe willkürlich bestimmen zu können. Zudem wäre es auch sehr wünschenswert, ja geradezu notwendig, noch feinere Mengen nachzuweisen.

Auch erforderte die Müller'sche Probe immerhin etwa eine halbe Stunde Zeit.

Ausgehend von der Erwägung, dass alle von mir hier erwähnten Methoden im Wesen auf Elektrolyse beruhen, und dass nach den Gesetzen über die Ausscheidung von Metallen insbesondere von Quecksilber die Ausscheidung um so ausgiebiger vor sich gehen müsse, je grösser die zum Amalgamieren dargebotene Oberfläche sei, versprach ich mir von dem Gebrauche dünn gewalzter Metallblätter guten Erfolg.

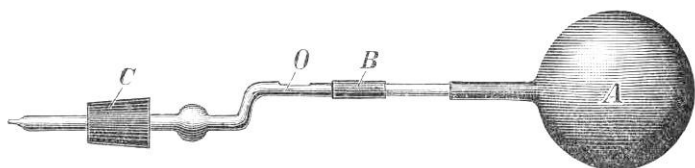
Allerdings muss das Metallblatt so dünn gewalzt sein, dass es ohne Mühe in ein Reagensglas hineingebracht werden kann. Am wünschenswerthesten und zweckmässigsten erschien es mir, ein Blatt anzuwenden, das aus 2 verschiedenen Metallen besteht, denn dann war ein stärkeres Zersetzen der Flüssigkeit und ein ausgiebigeres Amalgamieren zu erwarten.

Allen den gestellten Anforderungen entspricht das äusserst billige, aus Kupfer und Zink zusammengesetzte Rauschgold. Auch insofern erschien Rauschgold geeignet, weil es sehr leicht zu reinigen ist.

Dass ich das Rauschgold selbst wiederholt auf etwaigen Quecksilbergehalt prüfte, braucht wohl nicht besonders erwähnt zu werden.

Nunmehr stellte ich Untersuchungen mit Rauschgold in Flüssigkeiten, denen ich etwas HgCl_2 zugesetzt hatte, an und sah meine kühnsten Erwartungen übertreffen.

Es war noch ein Uebelstand zu beseitigen, nämlich das Zuströmen von zu viel Joddämpfen. Um die Menge der einzublasenden Dämpfe regulieren zu können, konstruirte ich mir untenstehenden Apparat.



- A) Gummiballon.
 B) Verschieblicher Gummischlauch zum Verschlussen der Glasröhrenöffnung bei O.
 C) Gummistöpsel zum Einfügen des Apparates in ein Reagensglas.

Bei O bringt man Jod in die Röhre und verschliesst dann die Oeffnung mit dem verschiebbaren Kautschukschlauch. Durch Senken der Röhre fällt das Jod in die Kugel und wird dort erhitzt. Durch einen leichten Druck auf den hinten befindlichen Ballon entleeren sich aus der Spitze Joddämpfe, die man mittelst des Ballons, der auch als Aspirator verwandt wird, wieder zurücknehmen kann.

Die so vereinfachte Methode ist im Wesentlichen folgende:

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird mit etwas HCl angesäuert; hierauf wird ein etwa 8 cm langes und 4 cm breites Blatt Rauschgold, das in einem Korkstöpsel eingeklemmt ist, in die Flüssigkeit eingesenkt; es wird durch den Kork das Rauschgold in der Flüssigkeit schwebend erhalten. Dann bringt man die Flüssigkeit ungefähr eine halbe Stunde zum Erwärmen auf den Ofen (nur bis zu 60° erwärmen) und lässt sie nachher noch etwa 10 Stunden ruhig stehen.

Sofort beim Einsenken des Rauschgoldes entwickelt sich ein lebhafter Strom. Durch das Erwärmen und Wiedererkalten der Flüssigkeit kommt allmählich durch Diffusion die gesammte Flüssigkeit mit dem Rauschgold in Berührung.

Auf diese Weise ist also dem Hg reichlich Gelegenheit geboten, sich an der grossen Oberfläche des Rauschgoldes auszuschcheiden. Als dann wird das Rauschgold an dem Korkstöpsel herausgehoben und zum Zwecke der Reinigung und des Trocknens durch Wasser, Alkohol und zuletzt durch Aether hindurchgezogen.

Das vollständig getrocknete Blatt Rauschgold wird darauf recht sorgfältig, am besten mittelst zweier ausgeglühter Pincetten, zusammengefaltet und in einem gewöhnlichen Reagensglas etwa $\frac{1}{2}$ Minute erhitzt; vorher schon ist etwas Jod in der Kugel des Jodbläfers verdampft worden. Einige Sekunden, nachdem man das Reagensglas in die Flamme gebracht hat, wird dann eine Spur Joddampf zugeblasen; es entsteht sofort bei Vorhandensein von Hg dicht über dem Rauschgold HgJ und HgJ_2 .

Zum guten Gelingen der Probe gehört vor Allem Fertigkeit und Raschheit im Manipulieren.

Der Umstand, dass Rauschgold sofort vollständig erhitzt, trägt nicht wenig zur Feinheit dieser Methode bei, im Gegensatz zu dem langsamen Erhitzen von Zink oder Kupferstaub.

Denn beim nur kurzen Erhitzen des Rauschgoldes bleiben die zunächst gelegenen Glasschichten noch kalt, sodass also die Hg-dämpfe dicht über dem Rauschgold sich ansetzen — deshalb kann man ein ganz gewöhnliches Reagensglas benutzen; ferner werden beim Rauschgold die Hg-dämpfe mit einem Mal frei, nicht successive wie beim Kupfer- oder Zinkerhitzen, auch erleidet das Glas keine Veränderung, während bei dem starken Erhitzen, wie es zum Glühen der Kupferspäne nöthig ist, leicht Veränderungen im Glas vor sich gehen, die durch ihr Farbenschildern nicht gerade selten zu Irrthümern führen.

Bei einiger Fertigkeit kann man mit dieser Methode in der Stunde 15—20 Proben machen; die Zeit, während welcher das Rauschgold sich in der Flüssigkeit befindet, ist natürlich hierbei nicht in Anschlag gebracht.

Um die Empfindlichkeit der Probe zu eruiern, habe ich zahlreiche Untersuchungen mit Sublimatlösungen angestellt. Ich benutzte dazu Gläser von je 250 ccm Inhalt und bezeichnete dieselben mit römischen Ziffern.

Es war in Glas:

I. 0,5 HgCl_2	X. 0,01	XIX. 0,0003
II. 0,4	XI. 0,008	XX. 0,0002
III. 0,3	XII. 0,005	XXI. 0,0001
IV. 0,2	XIII. 0,004	XXII. 0,00008
V. 0,1	XIV. 0,003	XXIII. 0,00006
VI. 0,075	XV. 0,002	XXIV. 0,00004
VII. 0,05	XVI. 0,001	XXV. 0,00002
VIII. 0,03	XVII. 0,0008	XXVI. 0,00001
IX. 0,02	XVIII. 0,0006	

No. XXV. ergab eine zwar schwache, aber noch ganz unzweifelhafte Reaction; No. XXVI. ergab für HgJ und HgJ_2 nichts Charakteristisches.

Um zu sehen, wieviel HgCl_2 noch im Harn nachgewiesen werden könne, machte ich ähnliche Untersuchungen und konnte hier noch 0,00004 HgCl_2 nachweisen. Doch glaubte ich, es müsse nach gänzlicher Zerstörung der organischen Substanzen möglich sein, die gleiche Menge wie in Wasser nachzuweisen.

In der That gelang es denn auch bei Untersuchungen hierüber, die ich gemeinsam mit Herrn Dr. Bitter anstellte.

Vergleicht man mit diesen Befunden die Angaben der Forscher über die Empfindlichkeit der anderen Proben, so ergibt sich, dass diese so wenig Zeit erfordernde Methode von keiner einzigen, auch der allercomplicirtesten an Schärfe übertroffen, ja nicht einmal erreicht wird.

Nach der mir zugänglichen Literatur ergibt die Schwefelwasserstoffmethode einen Nachweis von 0,0005 HgCl_2 in 100,0 Wasser.

Mit der Schneider'schen Methode kann man noch nachweisen nach:

Hoppe-Seiler	0,0001 HgCl_2 in 100,0 Wasser.
Schmidt	0,00005 " " "

Mit der Ludwig'schen Methode konnte noch nachgewiesen werden:

Ludwig	0,00013 HgCl_2 in 500,0 Wasser.
Hoppe-Seiler	0,005 " in 450,0 "
Güntz	0,003 " in 500,0 "

Nach der Fürbringer'schen Methode konnten 0,0002 HgCl_2 in 100 Wasser und nach Dr. Fr. Müller'schen 0,0003 HgCl_2 in 500,0 Urin noch nachgewiesen werden.

Zum feinsten Resultat von den früheren Proben führte mithin die Schneider'sche Methode, indem Schmidt noch 0,00005 HgCl_2 nachzuweisen im Stande war, während ich wiederholt 0,00002 HgCl_2 nachzuweisen vermochte.

Mit dieser so vereinfachten Probe habe ich, Dank der freundlichen Ermunterung und wissenschaftlichen Anregung meines hochverehrten Lehrers des Herrn Dr. Matterstock, Leiter der hiesigen Syphilidoklinik, bis jetzt ca. 600 Untersuchungen am Urin der mit Quecksilber behandelten Kranken angestellt, deren Veröffentlichung in nicht allzu langer Zeit erfolgen wird.