

### 307. Alfred Stock: Grenzsichtenerscheinungen und die mikroanalytische Quecksilberbestimmung (XXIX. Mitteil. über Wirkung und Verbreitung des Quecksilbers\*).

[Aus d. Laborat. Stock, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 8. September 1939.)

Wir teilten früher im Zusammenhang mit dem von uns ausgearbeiteten Verfahren zur mikroanalytischen Bestimmung des Hg einige merkwürdige Beobachtungen über das Verhalten der bei der Analyse auftretenden äußerst verdünnten  $\text{HgCl}_2$ -Lösungen mit. Das Hg wird bei der Analyse aus einer solchen Lösung elektrolytisch auf einem Kupferdraht abgeschieden, abdestilliert und als Metallkugeln mikrometrisch bestimmt. Die untere Grenze der Bestimmbarkeit liegt bei etwa  $\frac{1}{100} \gamma$  Hg, in geübten Händen noch um eine Zehnerpotenz darunter.

$\text{HgCl}_2$ -Lösungen mit  $1 \gamma$  Hg<sup>1)</sup> im ccm verloren beim Eindampfen auf ihr halbes Volum den größten Teil ihres Hg-Gehaltes; war die Lösung sauer, so erfolgte kein Verlust (XXVII, 553). Dabei ist die Flüchtigkeit des  $\text{HgCl}_2$  überaus klein, nur etwa  $\frac{1}{200}$  von der auch schon sehr geringen des Hg selbst<sup>2)</sup>. Bei langem Stehen ähnlich verdünnter Lösungen in verschlossenen Glasgefäßen sank der Hg-Gehalt im Laufe einiger Monate fast bis auf null (XXVII, 554).

Als wir diese Erscheinungen jetzt weiter verfolgten, stießen wir auf Grenzsichtenvorgänge, die wohl nichts Ungewöhnliches sind und auch bei anderen Lösungen vorkommen dürften, hier aber dank der Empfindlichkeit der Hg-Bestimmung besonders augenfällig waren. Sie haben in physikalischer, analytischer und physiologischer Hinsicht Bedeutung. Es ist wohl der erste Fall, daß derartige Erscheinungen mit analytischen Mitteln unmittelbar verfolgt werden können. Ein monomolekularer Film von  $\text{HgCl}_2$ <sup>3)</sup> wiegt etwa 0.25  $\gamma$ , entsprechend 0.19  $\gamma$  Hg je qcm;  $\frac{1}{20}$  qcm ist also bereits der Analyse zugänglich.

Die Hg-Mikroanalysen führten wir nach den früher mitgeteilten Vorschriften unter Berücksichtigung der neu gewonnenen, in Abschnitt 5 zusammengestellten Erfahrungen aus. Bis 50 ccm Volum und bis 5% HCl-Gehalt wurden die Lösungen nach Zugabe von 5 mg Cu als Sulfat unmittelbar elektrolysiert; sonst ging der Elektrolyse die Fällung mit  $\text{H}_2\text{S}$  voraus. Wir stellten fest, daß die Elektrolyse auch bei dieser Elektrolyt- und Säuremenge noch zu quantitativer Hg-Abscheidung führt. Doch besteht keine Veranlassung, ohne besondere Gründe über die früher empfohlenen 40 ccm und  $\frac{1}{2}\%$  HCl hinauszugehen.

#### 1. Verdampfen von $\text{HgCl}_2$ aus der Lösung; $\text{HgCl}_2$ -Film an der Oberfläche der Lösung.

a) Neutrale Lösungen ohne Zusätze. Einige erste Versuche bestätigten die  $\text{HgCl}_2$ -Verluste beim Eindampfen der Lösungen auf

\* XXVIII. Mitteil.: Zahnärztliche Rundschau 48, 371 u. 403 [1939]. XXVII. Mitteil.: B. 71, 550 [1938]; dort Zusammenstellung unserer früheren Veröffentlichungen, die im folgenden mit den darin angegebenen römischen Ziffern angeführt werden.

<sup>1)</sup> Der  $\text{HgCl}_2$ -Gehalt von Lösungen und Dämpfen wird im folgenden durchweg in „ $\gamma$  Hg“ angegeben, wie er analytisch erfaßt wird.

<sup>2)</sup> Vergl. A. Stock u. W. Zimmermann, Monatsh. Chem. 53/54, 790 [1929];  $^{00}$ -Tension des Hg 0.00018 mm, des  $\text{HgCl}_2$  0.000001 mm.

<sup>3)</sup> Überschläglic berechnet aus der Dichte des  $\text{HgCl}_2$  ( $5\frac{1}{2}$ ) und unter der vereinfachenden Annahme eines würfelförmigen Moleküls.

dem Wasserbad. 100 ccm Lösung mit 100  $\gamma$  Hg verloren beim Einengen auf die Hälfte in einer Pt-Schale (9 $\frac{1}{2}$  cm Durchmesser) 38.7  $\gamma$  Hg. Bei weiteren Versuchen erfolgte das Eindampfen in den von uns bei der Hg-Bestimmung benutzten zylindrischen 250-ccm-Zentrifugengläsern:

10 ccm Lösung mit 11.5  $\gamma$  Hg in 30' auf 5 ccm eingedampft: in der Lösung noch 1.2  $\gamma$  Hg,  
 15 ccm Lösung mit 11.5  $\gamma$  Hg in 70' auf 5 ccm eingedampft: in der Lösung noch 0.3  $\gamma$  Hg.

Aber auch bei Zimmertemperatur sank der Hg-Gehalt der Lösungen erstaunlich schnell: 100 ccm Lösung mit 1000  $\gamma$  Hg verloren bei 48-stdg. ruhigem Stehen in der offenen Pt-Schale, wobei 12 $\frac{1}{2}$  g Wasser verdampften, 244  $\gamma$  Hg. Verhältnismäßig noch größer waren die Hg-Verluste bei kleineren HgCl<sub>2</sub>-Konzentrationen. Aus je 100 ccm Lösung mit 100  $\gamma$  Hg verflüchtigten sich

in 48 Stdn. (10 $\frac{1}{2}$  g H<sub>2</sub>O verdampft): 42.3  $\gamma$  Hg,  
 „ 72 „ (17 g H<sub>2</sub>O „ ): 44.0  $\gamma$  Hg.

Daß sich beim letzten Versuch der Hg-Gehalt trotz des längeren Stehens nicht stärker verringerte, ist auf die Bildung eines HgCl<sub>2</sub>-Films am Pt (hier 35.5  $\gamma$  Hg; in der Lösung waren schließlich nur noch 20.5  $\gamma$  Hg) zurückzuführen, worauf im 2. Abschnitt eingegangen wird. Diese Störung fiel bei den folgenden Versuchen fort, bei denen je 50 ccm Lösung mit 25  $\gamma$  Hg in 100-ccm-Bechergläsern offen, vor Staub geschützt, standen:

Versuchsdauer, Tage . . . . .	1	1	2	2	5	5
H <sub>2</sub> O verdampft, g . . . . .	3.2	2.5	5.6	5.7	13.8	14.6
End-Hg-Gehalt, $\gamma$ . . . . .	7.6	7.9	4.8	4.8	3.9	3.7

Hier hatten sich also schon! nach 24-stdg. Stehen über  $\frac{2}{3}$  des gelösten HgCl<sub>2</sub> trotz der außerordentlichen Verdünnung der Lösung (< $\frac{1}{10000}$ %) verflüchtigt. Dies ließ sich nur mit einer starken Anreicherung des HgCl<sub>2</sub> in der Lösungsoberfläche erklären. Der folgende Versuch bezeugte die Richtigkeit einer solchen Annahme.

In der Pt-Schale befanden sich wieder 100 ccm HgCl<sub>2</sub>-Lösung mit 1000  $\gamma$  Hg. Über die ruhig stehende Lösung wurde ein Luftstrom gesaugt und dessen Hg-Gehalt in der üblichen Weise bestimmt. Hierzu war die Schale mit einem durchbohrten Uhrglas bedeckt, in dessen Loch, mit Gummi gedichtet, ein zu einem mit flüssiger Luft gekühlten U-Rohr-System führendes Gasableitungsrohr saß. Weiter schlossen sich Gasuhr und Pumpe an. Es wurden in 4 Stdn. 244 l Luft mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1000 ccm/Min. bei gewöhnlicher Temperatur über die Lösung geleitet. Sie führten 16.1  $\gamma$  Hg entsprechend 66  $\gamma$  Hg/cbm Luft mit, während 1.7 g Wasser verdampften. Somit war die Luft fast mit HgCl<sub>2</sub> gesättigt. Wie oben gesagt, beträgt der Dampfdruck des HgCl<sub>2</sub> etwa  $\frac{1}{200}$  von demjenigen des Hg; 1 cbm Luft enthält bei Sättigung mit Hg-Dampf bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 15000  $\gamma$  Hg, bei Sättigung mit HgCl<sub>2</sub> also etwa 75  $\gamma$  Hg. Nachdem die zurückgebliebene Lösung 24 Stdn. gestanden hatte, wiederholten wir das Überleiten von Luft und die Hg-Bestimmung. Wir fanden bei 2.4 g Verdampfungsverlust in 240 l Luft 9.3  $\gamma$  Hg entsprechend 39  $\gamma$  Hg/cbm Luft, also noch immer einen sehr hohen HgCl<sub>2</sub>-Gehalt. Zum Nachweis des Cl in dem mitgeführten Dampf wiederholten wir den Versuch, saugten in 4 $\frac{1}{2}$  Stdn. 260 l (Cl- und HCl-freie) Luft über die Lösung, die wieder 1000  $\gamma$  Hg in 100 ccm enthielt, und prüften das in der flüssigen Luft niedergeschlagene Kondensat bei kleinem Volum mit Ag und HNO<sub>3</sub>. Es trat sofort eine Trübung von

AgCl in solcher Stärke auf, wie sie nach der Vergleichung mit einer HgCl<sub>2</sub>-Lösung bekannten Gehaltes den hier zu erwartenden 3 γ Cl entsprach.

Wenn sich, wie diese Versuche bewiesen, die Luft über der verdünnten HgCl<sub>2</sub>-Lösung so schnell mit HgCl<sub>2</sub> sättigt, so spricht dies dafür, daß die Grenzschicht Lösung—Luft von einem zusammenhängenden, mindestens monomolekularen HgCl<sub>2</sub>-Film gebildet wird. Die Oberfläche der Lösung betrug in unserem Fall etwa 70 qcm. Der Hg-Gehalt eines monomolekularen Filmes von dieser Größe ist etwa 13 γ. Ein analytischer Beweis für das Vorhandensein eines solchen Filmes wurde folgendermaßen erbracht. Wir ließen in der Pt-Schale 100 ccm HgCl<sub>2</sub>-Lösung mit 200 γ Hg 2 Stdn. ruhig stehen, entnahmen der Lösung dann mit einer schon vorher eingeführten Pipette unter Vermeiden jeder Erschütterung und jedes Rührens 25 ccm und fanden darin 43.0 γ Hg entsprechend 172 γ Hg/100 ccm. Als der Versuch im übrigen unter gleichen Bedingungen, doch unter Umschütteln der Lösung vor dem Herauspipettieren der 25 ccm vorgenommen wurde, enthielten diese 45.2 γ Hg entsprechend 181 γ Hg/100 ccm<sup>4)</sup>. Wiederholung ergab denselben Wert. Offenbar entzog der Oberflächen-HgCl<sub>2</sub>-Film der Lösung ungefähr 9 γ Hg, was unter Berücksichtigung der Fehlermöglichkeiten gut zu der Annahme eines monomolekularen Filmes paßt.

b) Lösungen mit HCl- und anderen Zusätzen. Ist die HgCl<sub>2</sub>-Lösung genügend sauer, so verflüchtigt sich kein HgCl<sub>2</sub>. Es unterbleibt dann augenscheinlich die Bildung des HgCl<sub>2</sub>-Filmes an der Oberfläche. Ähnlich wirken andere Zusätze zu der Lösung.

Wenn 100 ccm Lösung mit 100 γ Hg und 5% HCl in der Pt-Schale auf ein Viertel eingedampft wurden, ging kein Hg verloren. Alkali verhinderte dagegen die Verflüchtigung nicht: Beim Einengen von 100 ccm Lösung mit 100 γ Hg und 5% KOH auf die Hälfte verschwanden 18.1 γ Hg.

Bei der Hg-Bestimmung in organischem Material wird dieses zunächst durch Erhitzen mit Salzsäure und KClO<sub>3</sub> „aufgeschlossen“, um das vorhandene Hg in HgCl<sub>2</sub> zu verwandeln. Auch der im Lauf der Analyse auftretende HgS—CuS-Niederschlag wird zu demselben Zweck mit KClO<sub>3</sub>-Salzsäure behandelt. Danach muß das freie Cl durch längeres Erwärmen vertrieben werden. Die folgenden, in Zentrifugengläsern vorgenommenen Versuche prüften, wie weit bei diesen Operationen Hg-Verluste auftreten können. Ausgegangen wurde von je 5 ccm Lösung mit 10.8 γ Hg:

Zusatz	Erhitzungs-Dauer	Eingedampft auf	Hg wiedergef.	Hg-Verlust
5% HCl, 0.1 g KClO <sub>3</sub>	45 Min.	0.5 ccm	8.3 γ	2.5 γ
10% HCl, 0.1 g KClO <sub>3</sub>	40 Min.	1 ccm	10.4 γ	0.4 γ
20% HCl, 0.1 g KClO <sub>3</sub>	40 Min.	2 ccm	10.8 γ	---
10% HCl, 0.1 g KClO <sub>3</sub>	85 Min.	} verdampftes Wasser ersetzt	10.7 γ	---
15% HCl, 0.1 g KClO <sub>3</sub>	40 Min.		10.7 γ	---

Wenn genügend Säure vorhanden ist und das verdampfende Wasser ersetzt wird, geht also kein Hg verloren.

<sup>4)</sup> Der Minderbetrag gegenüber dem ursprünglichen Gehalt der Lösung (50 γ Hg/25 ccm) ist wieder auf den sich an der Pt-Wand bildenden HgCl<sub>2</sub>-Film zurückzuführen.

In der Kälte wird die Verflüchtigung des  $HgCl_2$  schon von kleineren HCl-Mengen stärker gehemmt oder ganz verhindert: 40 ccm Lösung mit 25  $\gamma$  Hg in 50-ccm-Bechergläsern 24 Stdn. bei Zimmertemperatur:

Zur Lösung zugesetzt .....	nichts	1/4 % HCl	1/2 % HCl	2 % HCl
Nach dem Stehenlassen in der Lösung $\gamma$ Hg	16.1	24.1	24.8	24.8

Schon 1/2 % HCl hebt also die Verflüchtigung des  $HgCl_2$  auf, eine für die Analysen günstige Tatsache. Die Verflüchtigung aus der neutralen Lösung war jetzt geringer als bei der früher angeführten Versuchsreihe, weil hier 50-ccm-Bechergläser (dort 100-ccm-Bechergläser) verwendet wurden, die Flüssigkeits- und Film-Oberfläche also kleiner war.

Auch andere Zusätze, z. B. von Kochsalz, von Eiweiß oder von Organ-  
auszügen verhinderten die Verdampfung des  $HgCl_2$  aus den Lösungen. Wir bemerkten dies bei den im 2. Abschnitt beschriebenen Versuchen über die Aufnahme von  $HgCl_2$  durch menschliche Organe. Verwendet wurden eine sehr verdünnte Hühnereiweißlösung (1 kleiner Tropfen auf 50 ccm  $H_2O$ ) und ein wäßriger Auszug aus menschlicher Niere, der gewonnen wurde, indem ein etwa 2 g schweres Nierenscheibchen nach eintägigem Wässern 24 Stdn. in 40 ccm Wasser hing.

50 ccm Lösung mit 25  $\gamma$  Hg in 100 ccm-Bechergläsern bei Zimmer-  
temperatur 24 Stdn.:

Zusatz .....	1 % NaCl	Hühnereiweiß	Nierenauszug
$H_2O$ verdampft .....	nicht bestimmt	2.5 g	2.8 g
Hg in der Lösung ....	22.8 $\gamma$	24.1 $\gamma$	22.8 $\gamma$

Während die Wasserverdampfung nicht beeinflußt wurde, haben die Zusätze die  $HgCl_2$ -Verflüchtigung größtenteils, vielleicht ganz verhindert, denn der kleine Hg-Verlust dürfte durch Bindung von  $HgCl_2$  an das Glas verursacht worden sein (vergl. Abschnitt 3). Die Wirkung des Nierenauszuges, der ja auch eiweißartige Stoffe enthält, wird sich von derjenigen der Hühnereiweißlösung kaum unterscheiden. Es bleibe dahingestellt, ob das Ausbleiben der  $HgCl_2$ -Verdampfung auf Reaktion des  $HgCl_2$  mit dem Eiweiß, die bekanntlich bei größeren Konzentrationen leicht erfolgt (unter Bindung von Hg an Aminogruppen) oder darauf zurückzuführen ist, daß das Eiweiß, wie man ebenfalls weiß, selbst Oberflächenfilme bildet und dadurch die Flüssigkeitsoberfläche mit Beschlag belegt. Wir haben früher gelegentlich festgestellt (XX, 245), daß eine Hühnereiweißlösung unter gleichen Bedingungen langsamer Hg-Dampf aus der Luft aufnimmt als reines Wasser.

Da dampfförmig zugeführtes Hg im Organismus eine schnelle Oxydation und Chlorierung erfährt (vergl. XX), können die obigen Beobachtungen zur Erklärung der Tatsache herangezogen werden, daß Hg-Dampf von vielen organischen Materialien, z. B. von Rübenschnitzeln und Blut (XX, 249), in nichtflüchtiger Form gebunden und auch in der menschlichen Lunge fast quantitativ zurückgehalten wird (XXIII).

Wir haben früher mitgeteilt (XX, 246), wie überraschend schnell Hg durch cm-dicke Schichten von Wasser, besonders aber von Benzol, Schwefelkohlenstoff und Phenylsenföhl hindurch in den Luftraum verdampft, obwohl seine Löslichkeit in diesen Flüssigkeiten ganz geringfügig ist (im ccm Wasser nur wenige 1/100  $\gamma$  [XV, 954]). Man darf annehmen, daß auch in diesen Fällen Konzentrierung und Filmbildung an der Oberfläche mitwirken, wie wir es für das  $HgCl_2$  nachgewiesen haben. Leider mußten wir darauf verzichten,

weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen, weil unser kleines Laboratorium durch andere, medizinisch wichtige Aufgaben zu sehr beansprucht ist.

## 2. $\text{HgCl}_2$ -Film an der Grenze Lösung—Platin.

Ein eindeutig monomolekularer  $\text{HgCl}_2$ -Film entsteht an der Berührungsschicht zwischen der  $\text{HgCl}_2$ -Lösung und Platin. Wenn sich die  $\text{HgCl}_2$ -Lösungen in der Pt-Schale befanden, so traten zunächst unerklärliche Fehlbeträge zwischen der angewendeten und der insgesamt wieder nachzuweisenden Hg-Menge auf. Als Ursache ergab sich die Bildung einer  $\text{HgCl}_2$ -Schicht, die von der Pt-Fläche mit Wasser nicht zu entfernen war, sich aber mit Salzsäure, besonders in der Wärme, in Lösung bringen ließ. Beispielsweise gingen, nachdem in der Pt-Schale ( $9\frac{1}{2}$  cm Durchmesser) 100 ccm  $\text{HgCl}_2$ -Lösung mit 100  $\gamma$  Hg-Gehalt 48 Stdn. gestanden hatten, die Lösung ausgegossen und die Schale 8-mal mit je 5 ccm Wasser ausgespült war, beim Erwärmen mit 5-proz. Salzsäure auf dem Wasserbad 29.5  $\gamma$  Hg, bei Wiederholung dieser Behandlung noch 0.16  $\gamma$  Hg, zusammen 29.7  $\gamma$  in Lösung. Bei einem anderen Versuch enthielten 100 ccm Lösung 1000  $\gamma$  Hg. Nach 48-stdg. Stehen wurde die Lösung ausgegossen, die Schale wieder 8-mal mit Wasser ausgespült und dann 4-mal mit je 30 ccm 1-proz. Salzsäure 3 Stdn. auf dem Wasserbad behandelt. An Hg wurden dabei gelöst: I. 53.1  $\gamma$ , II. 5.5  $\gamma$ , III. 0.016  $\gamma$ , IV. 0.013  $\gamma$ , insgesamt 58.6  $\gamma$ . Die Berührungsfläche Lösung—Schale betrug rund 100 qcm. Ein monomolekularer  $\text{HgCl}_2$ -Film von dieser Ausdehnung enthält etwa 19  $\gamma$  Hg. Da es sich um eine ältere, viel benutzte, oft mit Seesand gereinigte Schale handelte, mußte die wahre Platinoberfläche ein Mehrfaches der geometrischen sein. Die festgehaltene  $\text{HgCl}_2$ -Menge entsprach also etwa einer monomolekularen Schicht. Bei dem letzten Versuch war, wie aus weiteren Versuchen folgte, die hier übergangen seien, das Maximum der  $\text{HgCl}_2$ -Adsorption erreicht. Auch 24-stdg. Stehen der  $\text{HgCl}_2$ -Lösung genügte zur Bildung des Filmes, 2-stdg. dagegen noch nicht: Die  $\text{HgCl}_2$ -Schicht enthielt erst 20  $\gamma$  Hg.

Für die weitere Untersuchung benutzten wir eine andere Anordnung. Ein  $4 \times 2\frac{1}{2}$  cm großes rechteckiges, neues, poliertes Platinblech wurde in die in einem Becherglas befindlichen  $\text{HgCl}_2$ -Lösungen wechselnder Konzentration hineingehängt. Die geometrische Pt-Oberfläche war 20 qcm; die wahre ist Emanationsversuchen zufolge für poliertes Platinblech als das 1.7-fache anzunehmen, d. h. hier zu 34 qcm entsprechend einem monomolekularen  $\text{HgCl}_2$ -Film mit 6.5  $\gamma$  Hg. Zum Ablösen des  $\text{HgCl}_2$ -Filmes genügte 1-maliges  $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen mit 5-proz. Salzsäure. Die Wiederholung dieser Behandlung ergab stets nur noch wenige  $\frac{1}{100}$   $\gamma$  Hg. Das vorangehende Abspülen mit Wasser geschah, indem das Blech 3-mal je  $\frac{1}{4}$  Stde. in Wasser gehängt wurde. Schon in das zweite Waschwasser ging höchstens noch  $\frac{1}{10}$   $\gamma$  Hg hinein. Einmal ließen wir das Blech, das später an Salzsäure 7.0  $\gamma$  Hg abgab, 24 Stdn. in Wasser. In diesem fanden sich danach 0.43  $\gamma$  Hg. Der  $\text{HgCl}_2$ -Film ist also Wasser gegenüber sehr widerstandsfähig.

Die Versuche hatten folgende Ergebnisse:

Volum der Lösung, ccm	100	100	100	100	40	100	100	100
Hg-Gehalt, $\gamma$ . . . . .	1000	1000	50	25	10	1000	25	25
Versuchsdauer, Stdn. . .	24	24	24	24	24	1	3	1
$\text{HgCl}_2$ -Film, $\gamma$ Hg . . . .	6.5	7.2	7.7	7.4	6.5	5.1	3.5	2.0

Obwohl die Konzentration der  $\text{HgCl}_2$ -Lösung im Verhältnis 40:1 schwankte, bildete sich auf dem Pt-Blech immer ein Film mit  $6\frac{1}{2}$ — $7\frac{1}{2}$   $\gamma$  Hg.

entsprechend einer monomolekularen  $\text{HgCl}_2$ -Schicht ( $6\frac{1}{2}\gamma$  Hg). Bemerkenswert ist der mit 40 ccm Lösung und  $10\gamma$  Hg durchgeführte Versuch:  $\frac{2}{3}$  des vorhandenen  $\text{HgCl}_2$  gingen in 24 Stdn. an das Pt. Auch schon nach 1 Stde. war bei der konzentrierteren Lösung ( $1000\gamma$  Hg/100 ccm) der Film fast fertig ( $5.1\gamma$  Hg). In den verdünnteren entstand er langsamer.

Um auch das Cl in dem Film nachzuweisen, ließen wir das Pt-Blech 24 Stdn. in einer Lösung mit 1000 Hg/100 ccm und nach mehrfachem Abspülen mit Wasser noch 24 Stdn. in reinem Wasser, lösten den Film statt in Salzsäure in 1 ccm 10-proz. Salpetersäure und versetzten die Lösung mit  $\text{AgNO}_3$ . Es erschien eine deutliche  $\text{AgCl}$ -Trübung, gleich der in einer Lösung mit  $2\gamma$  Cl (entsprechend  $8\gamma$   $\text{HgCl}_2$  oder  $6\frac{1}{2}\gamma$  Hg) entstehenden.

In hinreichend saurer Lösung ( $> 1\%$  HCl) bleibt die Filmbildung, wie ja auch die Verflüchtigung des  $\text{HgCl}_2$ , aus. Bei kleinerem Säuregehalt verringert sie sich entsprechend:

Volum der Lösung, ccm	100	100	100	100
Hg-Gehalt, $\gamma$	1000	50	50	50
HCl-Konzentration, %	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	2
Versuchsdauer, Stdn.	24	24	24	24
$\text{HgCl}_2$ -Film, $\gamma$ Hg	2.0	1.6	0.8	0

An anderen festen Stoffen, die wir untersuchten, bildete sich kein  $\text{HgCl}_2$ -Film, z. B., wie in Abschnitt 3 gezeigt wird, nicht an Glas und, wie der folgende Versuch lehrte, auch nicht an Quarz. Wir verfahren dabei wie bei den Versuchen mit dem Pt-Blech, an dessen Stelle hier eine dünne Platte aus klarem Quarz von denselben Abmessungen (20 ccm Oberfläche) trat. Die ersten beiden Versuche (I, II) wurden mit der unbehandelten Platte gemacht, ein weiterer (III), nachdem der Quarz stark gegläht war, und ein letzter (IV), nachdem die Platte durch längere Behandlung mit Natronlauge (danach Waschen mit Salzsäure und Wasser) oberflächlich etwas angeätzt war. Vor dem Erwärmen mit Salzsäure wurde die Platte wieder mit Wasser abgespült.

Versuch	I	II	III (Quarz gegläht)	IV (mit NaOH behandelt)
Volum der Lösung, ccm	100	100	100	100
Hg-Gehalt, $\gamma$ Hg	1000	100	1000	1000
Versuchsdauer, Stdn.	24	24	24	24
In der Salzsäure, $\gamma$ Hg	0.19	0.035	0.07	0.07

Anschließend machten wir noch weitere Versuche, bei denen an die Stelle der Platten aus Pt und Quarz ähnlich große Scheibchen aus organischem Material (Muskel, Herz, Niere) traten. Zu diesen Versuchen veranlaßte uns die bekannte Tatsache, daß dem Organismus zugeführtes Hg in gewissen Organen, besonders in Niere und Leber, auch in einzelnen Drüsen festgehalten und gespeichert wird. Weil wir gerade mit der Untersuchung menschlicher Leichteile auf ihren normalen und pathologischen Hg-Gehalt beschäftigt waren, verwendeten wir menschliche Organe, deren Hg-Gehalt an sich sehr klein war (je g Muskel  $0.006\gamma$ , Herz  $0.006\gamma$ , Niere  $0.03\gamma$ ). Die Organscheibchen wurden mehrmals mit Wasser abgespült und einen Tag in Wasser gehalten, ehe sie für 24 Stdn. in die  $\text{HgCl}_2$ -Lösung (50 ccm mit  $25\gamma$  Hg) kamen. Danach wuschen wir sie 2-mal je eine halbe Stunde mit Wasser, im zweiten Waschwasser bestimmten wir den Hg-Gehalt, brachten

sie darauf 4 Stdn. lang in 50 ccm  $2\frac{1}{2}$ -proz. Salzsäure (die sich gelb, bei der Niere braun färbte) und nochmals eine halbe Stde. in Säure derselben Konzentration und ermittelten den Hg-Gehalt der Waschsäuren und des Organes selbst:

Organ .....	Muskel		Herz		Niere		
Gewicht der Scheibe, g .....	1.40	1.41	0.92	1.19	1.22	0.87	
Im 2. Waschwasser... $\gamma$ Hg	0	0.012	0.028	0.001	0	0	
In der 1. Salzsäure ... $\gamma$ Hg	1.41	1.26	1.26	0.85	3.1	2.8	
In der 2. Salzsäure ... $\gamma$ Hg	0.008	0.002	0.001	0	0.21	0.17	
Im Organ .....	$\gamma$ Hg	2.8	4.5	6.6	6.6	6.4	5.5
Im ganzen vom Organ aufgenommen .....	$\gamma$ Hg	4.3	5.8	7.9	7.5	9.7	8.5

In allen Fällen nahmen also die Organe eine verhältnismäßig erhebliche Menge Hg, bis fast zur Hälfte des vorhandenen, aus den äußerst verdünnten Lösungen auf und hielten sie Wasser gegenüber fest, während sie an die Salzsäure einen nicht unbedeutlichen Teil wieder abgaben. Größenordnungsmäßig waren die festgehaltenen  $\text{HgCl}_2$ -Mengen gleich den am Pt-Blech haftenden, entsprachen also ungefähr auch hier einer monomolekularen  $\text{HgCl}_2$ -Schicht. Daß es sich wirklich um eine solche handelte, ist mit dieser Übereinstimmung natürlich nicht erwiesen, zumal sich die wahre Oberfläche der Schätzung entzieht. Bemerkenswert ist, daß der Muskel ein kleineres Aufnahmevermögen für  $\text{HgCl}_2$  zeigt als Herz- und besonders Nierensubstanz. Letztere gibt verhältnismäßig viel Hg wieder an Salzsäure ab. Bei Schlüssen aus diesen mit ausgebluteten Organen vorgenommenen Laboratoriumsversuchen auf Vorgänge im lebenden Organismus muß man zurückhaltend sein, und es sei hier darauf nicht eingegangen.

### 3) Die Bindung von Hg durch Glas.

Wir kommen zunächst kurz auf zwei frühere, mit neutralen  $\text{HgCl}_2$ -Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführte Versuchsreihen (XXVII, 554 u. 555) zurück.

200 ccm Lösung mit  $0.12 \gamma$  Hg/ccm wurden im Meßkolben verschlossen aufgehoben. Die Lösung enthält (Mittel zweier gut übereinstimmender Versuche)

Nach .....	0	10	20	30	57	83 Tagen
Im ccm .....	0.12	0.10	0.094	0.069	0.021	$0.004 \gamma$ Hg.

Fast alles Hg (rund  $20 \gamma$ ) war also nach 3 Monaten in das Glas hineingegangen. Mit Chlorwasser oder  $\text{KClO}_3$ -Salzsäure ließ sich nur ein kleiner Teil ( $2 \gamma$ ) wieder in Lösung bringen; der größere Rest blieb im Glas.

Bei der zweiten Versuchsreihe war die  $\text{HgCl}_2$ -Konzentration 10-mal größer ( $1.2 \gamma$  Hg/ccm). Außer zwei (neuen) Glaskolben (200 ccm) wurde auch ein Quarzkolben (400 ccm) verwendet.

	I. Glas	II. Glas	III. Quarz
Zu Anfang in der Lösung $\gamma$ Hg .....	234	234	445
Nach 60 Tagen im Glas (Quarz) $\gamma$ Hg ..	18	75	27
Mit Chlorwasser herausgelöst $\gamma$ Hg .....	8	53	15
Im Glas (Quarz) festgehalten $\gamma$ Hg .....	10	22	12

Ergebnis: Auch Quarz bindet Hg. Die beiden Glaskolben verhielten sich recht verschieden: II nahm 4-mal soviel Hg auf wie I, gab dafür aber auch mehr (71%) an Chlorwasser ab als der andere Glas- und der Quarzkolben (44% und 55%). Die Vergleichung beider Versuchsreihen zeigt, daß die endgültige Hg-Aufnahme auch bei Verzehnfachung der HgCl<sub>2</sub>-Konzentration nicht steigt; nach Bindung einer gewissen Hg-Menge tritt eine Art Absättigung ein.

Wir haben diese älteren Versuche in verschiedener Hinsicht erweitert. In Bestätigung des eben Gesagten erwiesen sich drei Glaskolben (200 ccm), die schon früher für Versuche mit der HgCl<sub>2</sub>-Lösung gebraucht worden waren, als weniger Hg-aufnahmefähig:

Zu Anfang in der Lösung $\gamma$ Hg	20	20	20
Versuchsdauer, Tage	14	28	56
Danach noch in der Lösung $\gamma$ Hg	17.2	16.1	15.05
Im Glas $\gamma$ Hg	2.8	3.9	4.9

Der Unterschied gegenüber der obigen ersten Versuchsreihe springt in die Augen. Wir verglichen weiter das Verhalten alkalischer und saurer HgCl<sub>2</sub>-Lösungen mit denjenigen der neutralen (wieder 200-ccm-Kolben):

Zu Anfang i. d. Lösg. $\gamma$ Hg	20	20	20	20	20	20
Art der Lösg.	neutral	1% KOH	2 1/2% HCl			
Versuchsdauer, Tage	120	120	120	120	120	120
Danach noch i. d. Lösg. $\gamma$ Hg	0.8	6.2	11.8	13.25	13.6	18.75
Im Glas $\gamma$ Hg	19.2	13.8	8.2	6.75	6.4	1.25
D. i. von der Anfangsmenge % Hg	96	69	41	34	32	6

Die einzelnen Kolben verhielten sich wieder sehr verschieden. Trotzdem ist deutlich, daß die Hg-Aufnahme bei alkalischer und erst recht saurer Lösung kleiner ist als bei neutraler. Bei größerem Säuregehalt und besonders, wenn die Kolben wie bei der folgenden Versuchsreihe gründlich mit Säure (Salzsäure oder Bichromat-Schwefelsäure) vorbehandelt worden waren, sank die Hg-Aufnahme auf sehr kleine Werte oder wurde null:

Zu Anfang i. d. Lösg. $\gamma$ Hg	20	20	100	100	10
Die Lösg. enthielt % HCl	10	5	5	5	2 1/2
Versuchsdauer, Tage	14	14	14	14	14
Danach noch i. d. Lösg. gef. $\gamma$ Hg	20.1	19.5	99.9	99.2	10.0
Im Glas $\gamma$ Hg	0	0.5	0.1	0.8	0

Bei der Hg-Mikroanalyse sind also keine fühlbaren Hg-Verluste durch Hg-Aufnahme im Glas zu befürchten, wenn die Lösung hinreichend sauer ist und wenn es sich nicht um Bestimmung aller kleinster Hg-Mengen handelt.

Eine weitere Versuchsreihe, auf deren nähere Beschreibung verzichtet sei, arbeitete mit erhöhter Temperatur. Die Lösungen wurden mehrere Stunden im Glaskolben am Rückflußkühler gekocht<sup>5)</sup>. Unter diesen Umständen wurden bei neutraler und noch mehr bei alkalischer Lösung nennenswerte Mengen Hg vom Glase gebunden, nicht dagegen bei genügend saurer (5% HCl).

Bei der Bindung von Hg durch das Glas handelt es sich ersichtlich um etwas grundsätzlich anderes als bei der Filmbildung am Pt. Eine Grenzflächen-

<sup>5)</sup> Bei den neutralen und alkalischen Lösungen fanden sich danach auch im Kühler beträchtliche HgCl<sub>2</sub>-Mengen.

wirkung liegt hier nicht vor. Gegen die Entstehung eines Filmes spricht schon die Langsamkeit der Vorgänge. Daß sich auf dem aus der  $\text{HgCl}_2$ -Lösung entfernten Glas kein  $\text{HgCl}_2$ -Film befand wie auf dem Pt, zeigte die Behandlung mit Salzsäure, die einen solchen Film hätte lösen müssen. Daß aber auch innerhalb der wäßrigen Lösung keine Anreicherung von  $\text{HgCl}_2$  an der Grenze Lösung—Glas stattfand, bewies der folgende Versuch. Wir ließen 50 ccm  $\text{HgCl}_2$ -Lösung mit 25  $\gamma$  Hg 4 Stdn. im bedeckten Becherglas ruhig stehen und entnahmen mit einer Pipette unter möglicher Vermeidung einer Bewegung der Flüssigkeit 25 ccm zur Analyse. Dann wiederholten wir den Versuch, schüttelten jedoch die Lösung vor dem Herauspipettieren der 25 ccm kräftig um. In beiden Fällen war der Hg-Gehalt der analysierten 25 ccm genau der gleiche: 11.7  $\gamma$ <sup>6)</sup>. Ein monomolekularer  $\text{HgCl}_2$ -Film auf der großen Glasfläche hätte den Hg-Gehalt der Lösung beim ersten Versuch deutlich verkleinern müssen.

Offenbar vollzieht sich eine langsame chemische Reaktion zwischen dem  $\text{HgCl}_2$  und dem Glas. Welcher Art sie ist, läßt sich nach dem vorliegenden Beobachtungsmaterial nicht entscheiden; auch nicht, ob  $\text{HgCl}_2$  oder nur Hg vom Glas aufgenommen wird. Ein Basenaustausch, an den man denken könnte, liegt nicht vor, denn auch Quarz bindet Hg. Gegen eine Salzbildung, Bindung von Hg an Kieselsäure, spricht die Langsamkeit und vor allem die enge Begrenztheit der Reaktion. Augenscheinlich reagiert nur ein Nebenbestandteil des Glases und Quarzes mit dem  $\text{HgCl}_2$ ; vielleicht sind es die Spuren Fe oder FeI-Salz, die ja in keinem Glas oder Quarz fehlen. Für eine derartige Deutung spricht die Tatsache, daß, wie wir zeigten, die Reaktion aufhört, sobald eine bestimmte Menge Hg gebunden ist, und daß sie mehr oder minder ausbleibt, wenn das Glas zuvor mit Säure behandelt worden war. Die Langsamkeit der Vorgänge ist wahrscheinlich durch die Diffusion in die molekularen Poren bedingt, die im Glas vorhanden sind (Manegold).

Der Umstand, daß Glasgefäße aus  $\text{HgCl}_2$ -haltigen Flüssigkeiten Hg aufnehmen und davon etwas an später eingefüllte Lösungen, besonders an saure, wieder abgeben können, bedeutet eine neue Fehlerquelle für die mikroanalytische Hg-Bestimmung und muß bei dieser beachtet werden. Wir wurden hierauf zuerst aufmerksam, als wir bei einigen Analysen menschlicher Organe mehr Hg fanden, als darin angenommen werden konnte.

Den vorstehend beschriebenen Versuchen schlossen sich weitere an, die prüften, ob und in welchem Ausmaß im Gang des Analysenverfahrens Fehler dieses Ursprungs auftreten. Drei Arten Glasgefäße wurden untersucht: 1. Erlenmeyerkolben (500—1500 ccm, Jenaer Glas), in denen die Aufschließung von organischem Material mit Cl oder  $\text{KClO}_3$ -Salzsäure und die Fällung der  $\text{HgS-CuS}$ -Niederschläge erfolgen. 2. Zentrifugengläser (250 ccm, Schott-Spezialglas), in denen die Sulfidniederschläge abzentrifugiert und mit  $\text{KClO}_3$ -Salzsäure behandelt werden. 3. Bechergläser (50 und 100 ccm, Jenaer Glas), in denen die elektrolytische Abscheidung des Hg und Cu vorgenommen wird.

Für die Prüfung der einzelnen Gruppen wurde so verfahren, daß in dem Gefäß zunächst die betreffende analytische Operation bei Anwesenheit einer

<sup>6)</sup> Wenn nicht mehr ganz die Hälfte (12.58) des anfangs vorhandenen Hg gefunden wurde, so ist dies darauf zurückzuführen, daß schon kleine Mengen Hg vom Glas aufgenommen und aus der Lösung verdampft sein mußten.

gewissen Hg-Menge durchgeführt, das Gefäß entleert und in der üblichen Weise mit Bichromat-Schwefelsäure gereinigt, alsdann die erste Operation ohne Hg-Zusatz wiederholt und festgestellt wurde, wieviel Hg vom Glas an die Hg-freie Flüssigkeit abgegeben worden war.

### 1) Erlenmeyerkolben:

Beim Vorversuch zugesetzt $\gamma$ Hg.	1000	100	100	100
Vom Glas abgegeben $\gamma$ Hg . . . . .	0.07	0.04	0	

Hier sind die entstehenden Fehler unbedeutend, wenn sie auch bei der Bestimmung allerkleinster Hg-Mengen in Betracht kommen können.

### 2) Zentrifugengläser.

Zu einer ersten Versuchsreihe dienten längere Zeit benutzte Gläser, in denen schon oft Sulfidniederschläge unter Zerdrücken und Zerreiben mit einem Glasstab unter  $\text{KClO}_3$ -Salzsäure erwärmt worden waren und deren Boden mehr oder weniger stark zerschrammt war. Beim Vorversuch fällten wir die salzsaure  $\text{HgCl}_2$ -Lösung im Glas selbst mit  $\text{H}_2\text{S}$ , zentrifugierten den Sulfidniederschlag ab, behandelten ihn mit  $\text{KClO}_3$ -Salzsäure, erhitzten die Flüssigkeit bis zur Cl-Freiheit und säuberten das Gefäß mit Bichromat-Schwefelsäure oder einige Male auch mit  $\text{KClO}_3$ -Salzsäure. Darauf ließen wir es mit 5 ccm konz. Salzsäure und 1 g  $\text{KClO}_3$  über Nacht stehen, vertrieben das Cl auf dem Wasserbad und bestimmten das gelöste Hg durch Fälln mit  $\text{H}_2\text{S}$  unter Cu-Zusatz usw. Es wurden lauter verschiedene Gläser benutzt.

Beim Vorversuch zugesetzt $\gamma$ Hg	1000	1000	1000	1000	500	500
Vom Glas abgegeben $\gamma$ Hg . . .	0.51	0.34	4.8	1.45	0.52	7.0

Die in Lösung gegangenen Hg-Mengen wechselten, wie man sieht, von Glas zu Glas stark, waren aber immer beträchtlich, übrigens etwas kleiner, wenn zur Reinigung der Gefäße  $\text{KClO}_3$ -Salzsäure statt Bichromat-Schwefelsäure<sup>7)</sup> gedient hatte.

Besser verliefen die Versuche mit neuen Gläsern, deren Boden noch unversehrt war:

Beim Vorversuch zugesetzt $\gamma$ Hg	100	100	500	1000
Vom Glas abgegeben $\gamma$ Hg . . . . .	0	0	0	0

In der Hg-Abgabe durch die alten, zerschrammten Gläser war die hauptsächlich analytische Fehlerquelle gefunden.

### 3) Bechergläser.

Vorelektrolyse mit  $\text{HgCl}_2$ -Zusatz wie üblich mit  $\frac{1}{2}$ -proz. Salzsäure; Reinigung mit Bichromat-Schwefelsäure; Elektrolyse wie vorher ohne Hg-Zugabe.

Bei der Vorelektrolyse zugesetzt $\gamma$ Hg.	100	100	500	1000
Vom Glas abgegeben $\gamma$ Hg . . . . .	0	0	0.016	0.028

Von dieser Seite ist, da 100  $\gamma$  übersteigende Hg-Mengen praktisch kaum vorkommen, also kein Fehler zu befürchten, vorausgesetzt, daß die Gläser sorgfältig gereinigt werden. Ausspülen mit Wasser genügt nicht. Als wir den letzten Versuch (1000  $\gamma$  Hg) wiederholten, das Becherglas aber nur mit Wasser gründlich säuberten, fanden wir bei der zweiten Elektrolyse 0.51  $\gamma$  Hg.

<sup>7)</sup> Dieses Gemisch verliert sehr an Wirksamkeit, sobald es länger gestanden und erhebliche Mengen Wasser angezogen hat.

## 4. Das Niederschlagen von Quecksilber durch Wassernebel.

Eine unerwartete Beobachtung machten wir bei Hg-Bestimmungen in der von Personen mit Amalgam-Zahnfüllungen ausgeatmeten Luft. Die Luft durchstrich zunächst eine große auf 0° gehaltene leere Waschflasche, in der sich der Wasserdampf größtenteils niederschlug (je Versuch etwa 10 g), dann ein mit flüssiger Luft gekühltes (—185°) U-Rohr-System zur Kondensation des Hg und schließlich eine Gasuhr. In etwa 3 Stdn. gingen 200 bis 300 l Luft durch die Apparatur. Bei 5 Personen fanden wir folgende Hg-Werte:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Im 0°-Gefäß $\gamma$ Hg .....	0.001	0.0035	0.006	0.52	0.70
D. i. $\gamma$ Hg/cbm Luft .....	0.004	0.014	0.025	2.07	3.6
Im —185°-Gefäß $\gamma$ Hg .....	0	0	0	0	0.017
D. i. $\gamma$ Hg/cbm Luft .....	0	0	0	0	0.085

Obleich die 0°-Tension des Hg einem Hg-Gehalt von etwa 2000  $\gamma$ /ccm Luft<sup>8)</sup> entspricht, schlug sich bei den ersten 4 Analysen das Hg bereits in der 0°-Vorlage mit dem dort kondensierten Wasser so vollständig nieder, daß in der mit flüssiger Luft gekühlten zweiten Vorlage kein Hg mehr zu finden war. Bei der 5. Analyse war der Hg-Gehalt der Atemluft besonders hoch; hier fand sich etwas Hg (2 $\frac{1}{2}$ % des insgesamt vorhandenen) auch noch in der 2. Vorlage. Wurde die 1. Vorlage nicht mit Eis gekühlt, sondern auf Zimmertemperatur gehalten, so kondensierte sich darin das Hg zwar auch größtenteils, aber nicht vollständig.

Eine Reihe laboratoriumsmäßig (unter Mitwirkung von Hrn. Einar Snekvik) durchgeführter Versuche, bei denen statt Atemluft Hg-haltig gemachte atmosphärische Luft verwendet wurde, sollte die Ursache dieser merkwürdigen Erscheinung ergründen. Einige dieser Versuche seien hier besprochen.

1) 180 l Luft wurden (wie auch bei allen folgenden Versuchen) mit einer Geschwindigkeit von 60 l in der Stunde bei Zimmertemperatur durch die Apparatur gesaugt. Die Luft ging zunächst zur Anfeuchtung durch eine Waschflasche mit Wasser, dann über einen linsengroßen Tropfen Quecksilber und weiter, wie bei den Atemluft-Versuchen, durch eine 0°- und eine —185°-Vorlage. In der ersten fanden wir neben 2.5 g H<sub>2</sub>O 0.016  $\gamma$  Hg (entsprech. 0.09  $\gamma$ /cbm Luft), in der zweiten 1.02  $\gamma$  Hg (5.7  $\gamma$ /cbm).

2) Ähnliche Versuchsanordnung; doch wurde, um den Feuchtigkeitsgehalt der Luft demjenigen der Atemluft anzugleichen, die Hg-haltige Luft noch durch eine Waschflasche mit Wasser von 40° geleitet, ehe sie in die Vorlagen eintrat. In der 40°-Waschflasche: 0.17  $\gamma$  Hg (0.94  $\gamma$ /cbm), in der 0°-Vorlage: 0.001  $\gamma$  Hg (0.006  $\gamma$ /cbm) neben 9.3 g H<sub>2</sub>O, in der —185°-Vorlage: 4.1  $\gamma$  Hg (22.8  $\gamma$ /cbm).

3) Ausführung wie bei 2, aber mit kleinerem Hg-Gehalt der Luft; der Hg-Tropfen war mit einer 1 cm hohen Wasserschicht bedeckt. In der 40°-Waschflasche: 0.047  $\gamma$  Hg (0.26  $\gamma$ /cbm), in der 0°-Vorlage: 8.0 g H<sub>2</sub>O, kein Hg nachzuweisen, in der —185°-Vorlage: 2.8  $\gamma$  Hg (15.5  $\gamma$ /cbm). Die Vergleichung dieses Versuches mit Versuch 2 zeigt wieder, wie wenig die Verdampfung des Hg durch Überschichten mit H<sub>2</sub>O verlangsamt wird.

<sup>8)</sup> A. Stock u. W. Zimmermann, Monatsh. Chem. 53/54, 788 [1929].

Überraschenderweise entsprachen diese Ergebnisse nicht denjenigen der Atemluft-Versuche. Die Hg-Mengen, die sich mit dem bei 0° kondensierten H<sub>2</sub>O niederschlugen, waren trotz des an sich höheren Hg-Gehaltes der Luft viel kleiner als dort oder analytisch überhaupt nicht nachweisbar. Der Unterschied war zunächst rätselhaft. Man konnte nur annehmen, daß sich das Hg in der Atemluft gar nicht in elementarer Form, sondern als eine flüchtige, wasserlösliche Hg-Verbindung befindet. Daß dem so ist, wurde durch die beiden folgenden Versuche wahrscheinlich gemacht, bei denen wir der atmosphärischen Luft statt Hg Spuren HgCl<sub>2</sub>-Dampf beimischten.

4) Die Luft wurde über eine HgCl<sub>2</sub>-Lösung geleitet, die in 40 ccm H<sub>2</sub>O 200 γ Hg enthält. Im übrigen Anordnung wie bei 1. In der 0°-Vorlage: 0.70 γ Hg (3.9 γ/cbm) neben 2.5 g H<sub>2</sub>O, in der — 185°-Vorlage: 2.9 γ Hg (16.0 γ/cbm).

5) Ebenso, doch kleinerer HgCl<sub>2</sub>-Gehalt (40 ccm Lösung mit 20 γ Hg). In der 0°-Vorlage: 0.043 γ Hg (0.24 γ/cbm) neben 2.2 g H<sub>2</sub>O, in der — 185°-Vorlage: 1.41 γ Hg (7.8 γ/cbm).

Hier kondensierte sich also Hg bei 0° mit dem Wasser in ähnlicher Menge wie bei der Atemluft. Dadurch wird wahrscheinlich, daß auch die Atemluft HgCl<sub>2</sub> enthält. Dessen Bildung aus dem von den Amalgam-Zahnfüllungen zunächst abgegebenen metallischen Hg ist unter den in der Mundhöhle herrschenden Verhältnissen (Sauerstoff, Cl-Gehalt des Speichels, erhöhte Temperatur) durchaus einleuchtend. Daß Hg unter solchen Umständen oxydiert und chloriert wird, haben wir früher (XX) gezeigt. Der folgende Versuch kann als weiterer Beweis dafür gelten.

6) Schwach Hg-haltige Luft wurde durch eine Waschflasche geleitet, in der sich verdünnter Speichel (1:2 Teile H<sub>2</sub>O, Hg-frei) von Zimmertemperatur befand und an die sich die üblichen Vorlagen anschlossen. In der Speichel-lösung: 0.39 γ Hg (2.2 γ/cbm), in der 0°-Vorlage: 2.5 g H<sub>2</sub>O, kein Hg nachweisbar, in der — 185°-Vorlage: 1.1 γ Hg (6.1 γ/cbm). Auch hier wurde ein Teil des Hg oxydiert und gelöst.

Des Rätsels Lösung besteht also offenbar darin, daß in der Atemluft vielleicht neben unverändertem Hg-Dampf enthaltener HgCl<sub>2</sub>-Dampf von dem bei 0° kondensierten H<sub>2</sub>O-Nebel gelöst und niedergeschlagen wird<sup>9)</sup>. Auf eine teilweise Oxydation des Hg-Dampfes ist es auch sicherlich zurückzuführen, daß bei den obigen Versuchen 2 und 3 etwas Hg in dem 40° warmem Waschwasser zurückgehalten wurde.

Durch diese Feststellungen läßt sich nun auch die bisher ebenfalls rätselhafte Tatsache erklären, daß das Regenwasser leicht nachweisbare Hg-Mengen, im Mittel 0.2 γ/1000 ccm enthält (XXI, 392), obgleich der Hg-Gehalt der atmosphärischen Luft gerade an der Grenze analytischer Nachweisbarkeit liegt (XVIII, 125). Auch die Luft dürfte das Hg in oxydierter Form, sei es als Oxyd oder als Chlorid, enthalten, so daß es durch den Regen herausgewaschen werden kann.

<sup>9)</sup> Dies braucht nicht im Widerspruch zu der in Abschnitt 1 erörterten Tatsache zu stehen, daß HgCl<sub>2</sub>-Lösungen HgCl<sub>2</sub>-Dampf abgeben, wie die obigen Versuche 4 und 5 wieder augenfällig zeigten. Es handelt sich hier um sehr große H<sub>2</sub>O-Oberflächen und um winzigste Hg-Mengen. Ein zuverlässiger analytischer Nachweis des Cl in dem in der Atemluft anzunehmenden HgCl<sub>2</sub> ist nicht zu erbringen; dazu reichen die Cl-Mengen nicht aus.

Vielleicht spielen ähnliche Erscheinungen wie die hier besprochenen auch bei den Unregelmäßigkeiten mit, die wir früher beobachteten<sup>10)</sup>, als wir den Dampfdruck des Hg bei niedrigen Temperaturen zu bestimmen suchten. Wir kühlten einen bei höherer Temperatur mit Hg-Dampf beladenen Luftstrom auf die Meßtemperatur ab und bestimmten die Menge des nichtkondensierten Hg durch Kühlen mit flüssiger Luft usw. Bei  $-60^{\circ}$  fanden wir um 1—2 Zehnerpotenzen zu hohe Hg-Tensionen; es ging zuviel Hg durch das  $-60^{\circ}$ -Bad hindurch. Wir suchten damals den Grund für den offenbar vorliegenden systematischen Fehler im Mitführen von Hg-Nebeln durch den Luftstrom. Wahrscheinlich sind auch in diesem Fall Hg-bindende Wasser-(Eis-)Nebel zumindest mitbeteiligt. Die Luft war bei jenen Versuchen nur mit Chlorcalcium getrocknet worden.

### 5. Analytische Folgerungen.

Die neuen Erkenntnisse machen für die mikroanalytische Hg-Bestimmung einige weitere Vorsichtsmaßregeln nötig, durch welche die früher gegebenen Vorschriften (XVI, XVII, XXVII) in einzelnen Punkten ergänzt werden.

Man muß immer daran denken, daß neutrale, alkalische und sehr schwach saure  $\text{HgCl}_2$ -Lösungen schon bei Zimmertemperatur schneller in der Wärme  $\text{HgCl}_2$ -Dampf abgeben, daß sich Pt in Berührung mit ihnen ziemlich schnell mit einem  $\text{HgCl}_2$ -Film überzieht, der mit Wasser nicht, doch mit heißer Salzsäure zu lösen ist, und daß aus den genannten Lösungen langsam Hg in Glas (auch Quarz) hineingeht. Ein Teil des gebundenen Hg wird an Flüssigkeiten, die später in das betreffende Gefäß gefüllt werden, wieder abgegeben, besonders wenn sie sauer sind. Bei stärker sauren (mehr als  $\frac{1}{2}\%$  HCl)  $\text{HgCl}_2$ -Lösungen treten alle diese Erscheinungen nicht oder nur in viel geringerem Maß auf. Für die Praxis ergibt sich:

Sehr verdünnte  $\text{HgCl}_2$ -Vergleichslösungen mit  $1\gamma$  Hg/ccm und darunter müssen aus stärkeren immer frisch hergestellt werden. Ihr Hg-Gehalt sinkt schon in wenigen Tagen merklich.

Alle bei der Analyse verwendeten Gefäße sind sorgfältigst mit Dichromat-Schwefelsäure (die nicht zu alt und wasserhaltig sein darf) oder — was wirksamer ist — mit  $\text{KClO}_3$ -Salzsäure zu reinigen. Für Analysen mit besonders wenig Hg, einigen  $\gamma$  und darunter, sind durchweg besondere Gefäße zu benutzen, die mit größeren Hg-Mengen nicht in Berührung kommen dürfen.

Beim Vertreiben des Cl aus den  $\text{KClO}_3$ -HCl-Lösungen durch Eindampfen kommt es darauf an, daß die Flüssigkeit genügend Säure (mindestens 5% HCl) enthält und nicht zu weit eingedampft wird. Nötigenfalls ist verdunstetes Wasser zu ersetzen.

Beim Lösen der HgS-CuS-Niederschläge ist Reiben mit einem Glasstab zu unterlassen, damit die Gefäßwand nicht zerschrammt wird. Man schüttelt den Niederschlag mit der Salzsäure (1 konz. Säure: 1 Wasser) kräftig durch, setzt das  $\text{KClO}_3$  in kleinen Anteilen, Erwärmung und Zusammenballen des S vermeidend, unter dauerndem starken Schütteln zu und läßt über Nacht in der Kälte stehen, ehe zur Vertreibung des Cl erhitzt wird. Der zurückbleibende Schwefel darf keine dunklen Teile mehr erhalten.

<sup>10)</sup> A. Stock u. W. Zimmermann, Monatsh. Chem. **55**, 1 [1929].

Bei der Analyse von Atemluft ist das mit kondensiertem Wasser (wahrscheinlich als  $\text{HgCl}_2$ ) niedergeschlagene Hg nicht zu vergessen.

#### Zusammenfassung.

1) Auf der Oberfläche neutraler  $\text{HgCl}_2$ -Lösungen bildet sich ein zusammenhängender  $\text{HgCl}_2$ -Film, von dem aus  $\text{HgCl}_2$  schon bei Zimmertemperatur so schnell verdampft, daß die darüberstehende Luft in kurzer Zeit mit  $\text{HgCl}_2$ -Dampf gesättigt ist. Bei sauren Lösungen erfolgt keine Verdampfung von  $\text{HgCl}_2$ , auch nicht in der Wärme. Auch Zusätze von NaCl, Eiweiß und Organauszügen verhindern die Verflüchtigung. Wahrscheinlich ist auch die verhältnismäßig schnelle Verdampfung des metallischen Hg durch Wasser, Benzol usw. hindurch auf ähnliche Grenzschichtenvorgänge zurückzuführen.

2) Auf Pt-Flächen schlägt sich in neutralen, nicht in stärker sauren  $\text{HgCl}_2$ -Lösungen verschiedenster Konzentration ein monomolekularer  $\text{HgCl}_2$ -Film nieder, der gegen Wasser beständig ist und sich mit warmer Salzsäure ablösen läßt. Bei Glas oder Quarz tritt keine Filmbildung ein. Dagegen binden Organteile (Herz, Niere usw.)  $\text{HgCl}_2$  in ähnlicher Weise und Menge, wie es Pt tut; ein Teil des festgehaltenen Hg läßt sich auch hier mit Salzsäure in Lösung bringen.

3) In Berührung mit Glas (und Quarz) verschwindet aus verdünntesten  $\text{HgCl}_2$ -Lösungen das Hg im Lauf einiger Monate fast ganz, aus konzentrierteren zu einem begrenzten kleinen Teil, wobei es sich offenbar um eine chemische Reaktion, nicht um einen Grenzschichtenvorgang handelt. Sind die Gefäße schon früher mit  $\text{HgCl}_2$ -Lösung behandelt worden oder ist die Lösung stärker sauer, so nimmt das Glas viel weniger Hg auf. Von dem im Glas steckenden Hg ist nur ein Teil mit HCl oder Cl wieder herauszulösen. Die Bindung und Wiederabgabe von Hg durch Glasgefäße bildet eine Fehlerquelle bei der mikroanalytischen Hg-Bestimmung. Ihre Größe bei den verschiedenen analytischen Operationen wurde untersucht. Es erwies sich als wichtig, daß die Glasoberfläche glatt erhalten und nicht mit Glasstäben u. dergl. zerkratzt wird.

4) Bei der Analyse der Atemluft von Amalgamträgern schlägt sich Hg schon mit dem bei 0° kondensierten Wasser nieder. Unseren Versuchen zufolge erklärt sich dies so, daß die Atemluft (vielleicht neben Hg-Dampf)  $\text{HgCl}_2$ -Dampf enthält, der sich in dem Wassernebel löst. In ähnlicher Weise muß die auffallende Tatsache gedeutet werden, daß der Regen trotz des winzigen Hg-Gehaltes der Atmosphäre immer merkliche Hg-Mengen mit sich führt.

5) Aus den neuen Feststellungen werden praktische Folgerungen für die Hg-Mikroanalyse gezogen.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Schering A.-G. unterstützt. Fr. Helene Heinsius, Fr. Ruth Lehmann und Fr. Elisabeth Grube führten die vielen schwierigen Hg-Bestimmungen mit größter Hingebung und Gewissenhaftigkeit aus. Allen sei bestens gedankt.