

86. Alfred Stock und Nelly Neuenschwander-Lemmer: Die mikroanalytische Quecksilberbestimmung (XXVII. Mitteil. über Wirkung und Verbreitung des Quecksilbers¹⁾).

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

(Eingegangen am 27. Januar 1938.)

Ungewollte Berührung mit dem Hg, unsere eigene Hg-Vergiftung, bildete den Ausgangspunkt für eine Reihe von Untersuchungen über die gesundheitlichen Wirkungen, über Verbreitung und gewisse Eigenschaften des giftigen, flüchtigen Metalls. Es ergab sich, daß Spuren Hg (10^{-8} und mehr) in fast allen natürlichen und technischen Stoffen vorhanden sind und daß bereits überraschend kleine Hg-Mengen die Gesundheit schädigen können, ein Umstand, der bei der verbreiteten, noch immer wachsenden Anwendung des Hg in Wissenschaft, Industrie und auch im Hause (Thermometer, Hg-Lampen) ernsteste Beachtung verdient. Den Chemiker geht besonders der Hg-Gehalt der meisten Reagenzien an, zumal das Hg bekanntermaßen oft stark katalytisch wirkt. Welche Rolle es in dieser Hinsicht in der lebenden Natur spielt, ähnlich anderen, besser untersuchten Schwermetall-Katalysatoren, z. B. Fe, Cu, Zn, ist noch wenig bekannt, aber der Erforschung wert. Es vergiftet, wie man weiß, Fermente. Daß es Lebensvorgänge auch begünstigt, zeigt die vielfach beobachtete Förderung des Pflanzenwachstums durch die zur Schädlingsbekämpfung dienenden Hg-haltigen Beizmittel.

¹⁾ Unsere bisherigen Veröffentlichungen (Mitarbeiter: F. Cucuel, F. Gerstner, R. Heller, H. Köhle, A. Kreyer, H. Lux, E. Pohland, W. Zimmermann): I. Die Gefährlichkeit des Hg-Dampfes, Ztschr. angew. Chem. **39**, 461 [1926]; II. Die Bestimmung kleiner Hg-Mengen, Ztschr. angew. Chem. **39**, 466 [1926]; III. Colorimetrische Bestimmung sehr kleiner Hg-Mengen, Ztschr. angew. Chem. **39**, 791 [1926]; IV. Die Gefährlichkeit des Hg und der Amalgame, Ztschr. angew. Chem. **39**, 984 [1926]; V. Zur Bestimmung kleinster Hg-Mengen, Ztschr. angew. Chem. **41**, 547 [1928]; VI. Die Gefährlichkeit des Hg und der Amalgam-Zahnfüllungen, Ztschr. angew. Chem. **41**, 663 [1928]; VII. Geht Hg aus Saatgut-Beizmitteln in das geerntete Korn und Mehl über?, Ztschr. angew. Chem. **41**, 1337 [1928]; VIII. Über die Bestimmung kleinster Hg-Mengen, Ztschr. angew. Chem. **42**, 429 [1929]; IX. Über das Umgehen mit Hg, Ztschr. angew. Chem. **42**, 999 [1928]; X. Zur Amalgamfrage, Zahnärztl. Rdsch. **38**, 1709 [1929]; XI. Tierversuche über die Aufnahme von Hg aus Hg-haltiger Luft, Biochem. Ztschr. **216**, 243 [1925]; XII. Das Vorkommen kleinster Hg-Mengen in Harn und Faeces, Klin. Wschr. **10**, 454 [1931]; XIII. Die quantitative Bestimmung kleinster Hg-Mengen, Ztschr. angew. Chem. **44**, 200 [1931]; XIV. Die Bestimmung kleinster Hg-Mengen und ihre Bedeutung, Naturwiss. **19**, 499 [1931]; XV. Über die Oxydation des Hg durch Luft, Naturwiss. **20**, 954 [1932]; XVI. Zur mikrometrischen Bestimmung kleinster Hg-Mengen, Angew. Chem. **46**, 62 [1933]; XVII. Die Bestimmung kleinster Hg-Mengen in organischem Material, Angew. Chem. **46**, 187 [1933]; XVIII. Die Bestimmung des Hg-Gehaltes der Luft, B. **67**, 122 [1934]; XIX. Jodkohle als Schutz vor Hg-Dampf-Vergiftung, Angew. Chem. **47**, 64 [1934]; XX. Über Verdampfung, Löslichkeit und Oxydation des metallischen Hg, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **217**, 241 [1934]; XXI. Die Verbreitung des Hg, Naturwiss. **22**, 390 [1934]; XXII. Der Hg-Gehalt der menschlichen Ausscheidungen und des menschlichen Blutes, Angew. Chem. **47**, 641 [1934]; XXIII. Aufnahme und Verteilung des Hg im Organismus, Angew. Chem. **47**, 801 [1934]; XXIV. Die Wirkung von Hg auf die oberen Luftwege, Naturwiss. **23**, 453 [1935]; XXV. Die chronische Hg- und Amalgamvergiftung, Arch. Gewerbepathol. **7**, 388 [1936]; XXVI. Endlich Hg-freie Haarfilzhüte!, Angew. Chem. **51**, **33** [1938]. Die Abhandlungen werden hier und künftig mit den vorstehenden römischen Ziffern angeführt werden.

Für solche Untersuchungen bedarf es analytischer Verfahren, welche eine möglichst genaue Bestimmung kleinster Hg-Mengen, bis zur Größenordnung von 0.1 γ , auch in viel Ausgangsmaterial erlauben. Das sonst brauchbare, in der Ausführung einfache spektroskopische Analysenverfahren arbeitet gerade beim Hg wohl wegen dessen großer Flüchtigkeit weniger zuverlässig. Auch die zum Nachweis des Hg in der Luft empfohlenen optischen und Farbreaktionen (Nordlander, Selenulfid; Draeger, Goldchlorid-Silikagel) erfüllen bezüglich Empfindlichkeit und Eindeutigkeit nicht alle Ansprüche.

Wir benutzten im Laufe unserer Untersuchungen verschiedene Analyseverfahren. Allen ist gemeinsam, daß das Hg zunächst in die Form einer HgCl_2 -Lösung gebracht wird. Liegt es als Metall vor, wie z. B. bei der Bestimmung des Hg-Gehaltes von Luft (XVIII) oder von Mineralien, aus denen es durch Erhitzen ausgetrieben wird (XXI), so löst man es in Chlorwasser. Organische Materialien, die es in gebundener Form enthalten, werden aufgeschlossen (XVII). Bei Harn u. dgl. genügt eine Behandlung mit Cl. Fleisch, Blut usw. werden mit KClO_3 -Salzsäure oxydiert. Fett widersteht auch diesem Angriff. Wir haben es zur Bestimmung des darin enthaltenen Hg in einer Art Lampe verbrannt und das mit den Verbrennungsprodukten weggehende Hg mit flüssiger Luft kondensiert.

Wenn die auf diesen Wegen erhaltene HgCl_2 -Lösung ein größeres, 50 ccm übersteigendes Volum hat oder wenn sie von einer Aufschließung herrührt, so scheidet man das Hg daraus ab, indem man der Lösung 10 oder 20 mg Cu als CuSO_4 zusetzt, Hg und Cu als Sulfide ausfällt und diese in Chlorwasser löst. Dann befindet sich also in der Endlösung neben Hg auch Cu.

Die Bestimmung des Hg in den HgCl_2 -Lösungen nahmen wir anfangs colorimetrisch nach Cazeneuve-Ménière mit Diphenylcarbazon vor (III), das wir später (V) durch ein — hier eigentlich wirksames — Oxydationsprodukt, das Diphenylcarbazon, ersetzen. Enthielt die Lösung Cu, das die Hg-Colorimetrierung störte, so fällten wir das Hg zunächst nach Zugabe von NH_4 -Oxalat auf einem Cu-Draht aus, destillierten es von diesem ab und lösten es in Chlorwasser. Die Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen und die Vergänglichkeit der Färbung beeinträchtigten die Brauchbarkeit dieser colorimetrischen Bestimmung.

Wir griffen deshalb ein von J. Bodnár und E. Szép angegebenes²⁾ Verfahren auf, bei welchem das Hg als Kügelchen isoliert und durch mikroskopische Messung des Durchmessers bestimmt wird³⁾. Das Volum der zu analysierenden Lösung muß sehr klein ($1/_{10}$ ccm) sein und das Hg (zusammen mit etwas Cu) sehr schnell (in wenigen Minuten) auf einem Fe-Draht abgeschieden werden, wenn nicht Störungen eintreten sollen. Es gelang, das in dieser Form für unsere Zwecke ungeeignete Verfahren so abzuändern (XIII), daß es den Ansprüchen genügte und sich auch auf Lösungen größeren Volums anwenden ließ. Das Hg wird aus salzsaurer Lösung, die freies Cl enthalten darf, ein praktisch häufiger Fall, elektrolytisch auf einem Cu-Draht abgeschieden, vom Cu abdestilliert und unter dem Mikroskop als Kügelchen abgemessen. Bei der Elektrolyse sind zwei Fälle zu unterscheiden:

²⁾ Biochem. Ztschr. **205**, 219 [1929].

³⁾ Von P. E. Raaschou bei größeren Hg-Mengen schon früher benutzt (Ztschr. analyt. Chem. **49**, 172 [1910]).

1) Der Elektrolyt enthält nur Hg und kein Cu: Die Ausfällung des Hg läßt sich mit 4 Volt (2 Akkumulatoren) anstandslos bewerkstelligen.

2) Der Elektrolyt enthält neben Hg die 10 oder 20 mg Cu, die im Laufe der Analyse zugesetzt worden waren: Hier kommt es darauf an, das sich mit dem Hg auf dem Cu-Draht abscheidende Cu in hinreichend widerstandsfähiger Form, nicht als lose Krystallfitter zu erhalten, damit das spätere Abdestillieren des Hg ohne Verlust erfolgen kann. Dazu bedarf es der auf wenige hundertstel Volt genauen Einhaltung einer Spannung von 1.48 Volt.

Beim Arbeiten nach diesen Vorschriften stießen wir neuerdings bei der Analyse menschlicher Organe (Nieren) und auch mancher Harn auf Schwierigkeiten. Es traten beim Aufschließen Stoffe auf, die mit dem Cu Komplexverbindungen bildeten und nicht nur die Abscheidung des Cu und Hg bei 1.48 Volt verhinderten, sondern sogar eine Auflösung des Kathoden-Drahtes bewirkten. Diese hinsichtlich ihrer chemischen Natur von uns nicht weiter untersuchten Stoffe waren recht beständig. Ihre Lösungen ließen sich durch Eindampfen konzentrieren. Die komplexbildenden Bestandteile gingen beim Fällen mit H_2S großenteils mit in den Cu-Hg-Sulfidniederschlag und bei dessen Behandeln mit Cl oder $KClO_3$ -HCl wieder in Lösung. Erst durch mehrmalige H_2S -Fällung waren sie zu beseitigen. Mit 4 Volt wurden aus der komplexhaltigen Lösung Hg und Cu zwar ausgefällt, jedoch bei dieser hohen Spannung, wie es nach unseren früheren Beobachtungen zu erwarten war, in so ungünstiger Form, so bröckelig-lose, daß sie für die weitere analytische Behandlung, Waschen, Trocknen, Abdestillieren des Hg nicht taugten.

Wir mußten daher Abhilfe suchen und benutzten die Gelegenheit, das ganze Analysenverfahren einer eingehenden Nachprüfung zu unterziehen, über deren Ergebnis hier berichtet wird.

Aufschließen des organischen Ausgangsmaterials; Lösen des Sulfidniederschlags.

Im allgemeinen bewährten sich die früheren Vorschriften. Die Benutzung einer guten Zentrifuge⁴⁾ statt der Filter erleichtert und beschleunigt das Abtrennen und Auswaschen der oft schwer filtrierbaren Aufschließungsrückstände sowie der Sulfidniederschläge außerordentlich.

Wir überzeugten uns, daß bei der Harnanalyse Aufschließen mit Cl genügt, aber andererseits auch notwendig ist, um das vorhandene, offenbar organisch gebundene Hg der Fällung mit H_2S zugänglich zu machen. Ohne die vorhergehende Behandlung mit Cl ließ sich auch dem Harn als $HgCl_2$ zugesetztes Hg mit H_2S nur zum kleinen Teil ausfällen, wie folgende Versuche mit je 500 ccm Harn zeigten:

Dem Harn zugesetzt, γ Hg.....	—	11 $\frac{1}{2}$	23
Gefunden γ Hg ohne Cl-Behandlung	0.4	4	7
„ „ „ mit Cl-Behandlung.....	2.1	14	25

Behandelte man die Flüssigkeit, die ohne Benutzung von Cl nach Abzentrifugieren des Sulfidniederschlags übrig blieb, nach Fortkochen des H_2S

⁴⁾ Modell WS 2 der Firma Wilhelm Stock, Marburg (Lahn); 3000 Umdrehungen in der Minute, 8 Gefäße mit je 200 ccm Fassungsraum. Weil auch stark H_2S -haltige Flüssigkeiten zentrifugiert werden, ist die Zentrifuge von einer einfachen hölzernen, oben durch Klappdeckel verschlossenen Abzugsvorrichtung umgeben.

nachträglich mit Cl, so wurde das fehlende Hg gefunden: beim 2. Versuch $9\frac{1}{2}\gamma$, beim 3. $18\frac{1}{2}\gamma$.

Auch die Aufschließung festen Materials (menschliche Nieren) haben wir nochmals untersucht. Es bestätigte sich, daß bei gründlicher Einwirkung von $\text{KClO}_3\text{-HCl}$ (vergl. die am Schluß mitgeteilte Analysenvorschrift) der weitaus größte Teil des Hg analytisch erfaßt wird. Beispielsweise fanden wir in verschiedenem Nierenmaterial:

g Niere	30	32	33
In der beim 1. Aufschließen erhalt. Lös., γ Hg..	172	99	154
Im Rückstand nach nochm. Aufschließen, γ Hg	2	4	$3\frac{1}{2}$

Die Menge des der ersten Aufschließung entgehenden Hg ist zwar nicht ganz unbedeutend, aber doch verhältnismäßig so klein, daß sie für die physiologisch-medizinische Auswertung der Analysenergebnisse keine Bedeutung hat. Fett wird bei der Behandlung mit $\text{KClO}_3\text{-HCl}$ kaum angegriffen, gibt aber augenscheinlich das darin enthaltene Hg ebenfalls größtenteils ab. Eine ganz einwandfreie Analyse von Fett läßt sich nur durch Verbrennung vornehmen⁵⁾.

Die nach dem Aufschließen bei der H_2S -Fällung entstehenden, außer Cu- und Hg-Sulfid auch organische Substanz enthaltenden Niederschläge behandelten wir früher mit Cl, um Cu und Hg für die zweite Fällung mit H_2S oder für die Elektrolyse in Lösung zu bringen. Dabei bleibt neben organischen Bestandteilen Schwefel zurück. Wir haben jetzt mit vielen Analysen festgestellt, daß die Cl-Behandlung bei der Analyse größerer Substanzmengen nicht genügt, daß sich aber Cu und Hg dem (abzentrifugierten oder auf einem Glasfilter abfiltrierten) Niederschlag mit $\text{KClO}_3\text{-HCl}$ entziehen lassen. Beispielsweise fanden wir bei der Analyse menschlicher Nieren:

g Niere	24	$31\frac{1}{2}$	$31\frac{1}{2}$
Sulfidniederschlag mit Cl behandelt, γ Hg ...	0.7	120	162
Sulfidniederschlag mit $\text{KClO}_3\text{-HCl}$ behandelt, γ Hg.....	2.8	175	200

Aus den bei der Cl-Behandlung bleibenden Rückständen konnte mit $\text{KClO}_3\text{-HCl}$ noch viel Hg herausgeholt werden. Das große Mehr an Hg bei den Analysen mit $\text{KClO}_3\text{-HCl}$ ist übrigens nicht allein auf die vollständigere Lösung des Hg, sondern auch auf die weitergehende Zerstörung der in den Sulfidniederschlägen vorhandenen, komplexbildenden, die folgende Elektrolyse hemmenden Substanzen zurückzuführen. Da zudem die elektrolytischen Metallabscheidungen besonders dicht und haltbar sind, wenn das Sulfid mit $\text{KClO}_3\text{-HCl}$ oxydiert wurde, ist die Behandlung der Sulfidniederschläge mit $\text{KClO}_3\text{-HCl}$ aus mehreren Gründen derjenigen mit Cl vorzuziehen.

Im Anschluß an diese Versuche beschäftigten wir uns noch mit zwei früher nur kurz gestreiften Fragen von analytischer Bedeutung.

Die Flüchtigkeit des HgCl_2 beim Eindampfen seiner Lösungen.

HgCl_2 verflüchtigt sich beim Erhitzen seiner wäßrigen Lösung, wie aus dem Schrifttum bekannt ist. Wir hatten gelegentlich gefunden (XVI), daß

⁵⁾ In unserer oben erwähnten „Lampe“ oder vielleicht auch nach dem von J. Voigt angegebenen Verfahren (Ztschr. angew. Chem. 36, 654 [1922]). Eine Kjeldahl-Aufschließung ist nicht möglich, weil es keine Hg-freie Schwefelsäure zu geben scheint.

sich der Hg-Gehalt schon bei Zimmertemperatur beim Durchleiten von Luft oder CO_2 , nicht aber von Cl verringerte. Jetzt machten wir einige quantitative Versuche über die Verflüchtigung aus äußerst verdünnten Lösungen, wie sie für unsere Analysen in Betracht kommen.

1) Rein wäßrige HgCl_2 -Lösung, im Zentrifugenglas, d. h. unter den Bedingungen der Analyse, auf dem Wasserbade erhitzt:

Anfangsvolum, ccm	10	15
Anfangs-Hg-Gehalt, γ	$11\frac{1}{2}$	$11\frac{1}{2}$
Endvolum, ccm	5	5
End-Hg-Gehalt, γ	1.0	0.3

Das HgCl_2 verschwand also schnell.

2) HCl-haltige HgCl_2 -Lösung, wie bei 1) erhitzt:

Anfangsvolum, ccm	10	15
HCl-Gehalt, %	20	10
Anfangs-Hg-Gehalt, γ	$10\frac{1}{2}$	$10\frac{1}{2}$
Endvolum, ccm	5	5
End-Hg-Gehalt, γ	$10\frac{1}{2}$	$10\frac{1}{2}$

In salzsaurer Lösung ist das HgCl_2 also nicht flüchtig, wohl infolge Komplexbildung. Hieran ändert sich auch nichts, wenn die Lösung außer HCl noch Cl oder KClO_3 enthält. Bei den folgenden Versuchen wurden je 0.1 g KClO_3 und wechselnde Mengen HCl zugesetzt. Ein Teil des HCl verschwand unter Cl-Entwicklung.

3) KClO_3 -HCl-haltige HgCl_2 -Lösung, auf dem Wasserbade erhitzt:

Anfangsvolum, ccm	7	6	$6\frac{1}{2}$
Ursprüngl. HCl-Menge, %...	8	6	10
Anfangs-Hg-Gehalt, γ	11	11	11
Endvolum, ccm	2	5 ^{e)}	5 ^{e)}
End-Hg-Gehalt, γ	11	11	11

Hiernach ist unter den bei der Hg-Analyse herrschenden Bedingungen ein Hg-Verlust durch Verflüchtigen von HgCl_2 aus den Lösungen nicht zu befürchten.

Die Aufnahme von Hg aus HgCl_2 -Lösungen durch Glas.

Schon früher beobachteten und beschrieben wir (XVI), daß der Gehalt sehr verdünnter HgCl_2 -Lösungen merklich abnahm, wenn sie einige Zeit in Glasgefäßen aufgehoben wurden.

Wir haben dieser merkwürdigen Aufnahme von Hg durch Glas und der späteren Wiederabgabe an Wasser usw. einige quantitative Versuchsreihen gewidmet. Im folgenden sind die analytisch bestimmten γ Hg statt der entsprechenden HgCl_2 -Mengen angeführt.

1) Zwei Versuchsreihen mit ganz verdünnter Lösung, 0.12γ Hg/ccm. Zwei neue, sorgfältig gereinigte 200 ccm-Meßkolben (I, II) blieben, mit H_2O gefüllt, 7 Tage stehen. Die Analyse des H_2O ergab danach keine Spur Hg. Wir füllten nun die HgCl_2 -Lösung ein und bestimmten den Hg-Gehalt in größeren Zwischenräumen in je 10 ccm Lösung. Die Kolben wurden öfters geschüttelt.

Versuchsdauer, Tage	—	10	20	30	38	57	83	
Hg-Gehalt in 10 ccm, γ Hg	{ I)	1.20	1.02	0.93	0.67	0.46	0.17	0.04
	{ II)	1.20	0.98	0.95	0.71	0.47	0.25	0.05

e) Unter Ersetzung des verdampfenden H_2O bis zur Cl-Freiheit erhitzt.

Das Hg war jetzt also größtenteils aus der Lösung verschwunden, und zwar waren in gleichen Zeiten etwa gleiche Gewichte Hg in das Glas gegangen (eine graphische Darstellung ergibt annähernd gerade Linien), d. h. es wurde verhältnismäßig aus den verdünnteren Lösungen mehr Hg aufgenommen als zu Anfang.

Von den ursprünglich in der Lösung vorhandenen 22 γ Hg befanden sich am Ende I. 15 γ , II. 14 γ im Glas und 0.2 (0.3) γ noch in den zuletzt übrig gebliebenen 60 ccm Lösung; der Rest war bei den Analysen verbraucht worden.

Versuche über die Wiederabgabe von Hg aus dem Glas:

Die entleerten Kolben sofort viermal mit je 10 ccm H₂O ausgespült; in diesem 0.9 (0.3) γ Hg;

Kolben wieder mit H₂O gefüllt, 4 Wochen stehen gelassen; im H₂O 0.1 (0.1) γ Hg;

Kolben mit 1-proz. NaCl-Lösung gefüllt; in dieser nach 3 Wochen 0.4 (0.4) γ Hg;

Kolben 30 Stdn. mit starkem Chlorwasser behandelt; dieses nahm 0.8 (0.8) γ Hg auf; bei einer folgenden Behandlung mit KClO₃-HCl ging kein Hg mehr in Lösung.

Von den im Glas zurückgehaltenen 15 (14) γ Hg ließen sich somit im ganzen nur 2.2 (1.6) wieder in Lösung bringen. Der Rest, etwa 13 γ , blieb im Glas; ob physikalisch adsorbiert oder chemisch gebunden, sei dahingestellt. Die Frage ist übrigens ziemlich müßig, weil die Hg-Menge noch weit kleiner war, als es eine Einatom-Schicht Hg auf der ganzen Glasfläche (150 ccm) verlangte (etwa 200 γ Hg). Vielleicht ist ein solches Übergehen eines Lösungsbestandteiles in das Glas gar keine besondere Eigentümlichkeit des Hg. Im Gebiet derartig winziger Konzentrationen sind ähnliche Versuche wohl noch nicht gemacht worden.

2) Zwei entsprechende Versuchsreihen (I, II) mit zehnfach stärkeren HgCl₂-Lösungen, 1.2 γ Hg/ccm. Auf die Konzentrationsabnahme beim Stehenlassen sei nicht näher eingegangen. Bemerkenswert ist, daß sich die diesmal benutzten beiden Meßkolben in ihrer Hg-Aufnahmefähigkeit stark unterschieden. Der Verlauf der Absorption hängt also sehr von der Art des Glases ab. Daß sich Quarz ähnlich verhält wie Glas, zeigte eine mit einem 400 ccm-Quarzkolben, im übrigen genau so durchgeführte dritte Versuchsreihe (III).

	I.	II.	III.
	(Glas)	(Glas)	(Quarz)
Anfangs-Hg-Gehalt der Lösung, γ Hg	234	234	445
Im Glas oder Quarz nach 60 Tagen, γ Hg	18	75	27
Vom aufgenommenen Hg wieder abgegeben			
an H ₂ O in 20 Tagen, γ Hg	3	16	6
an 1-proz. NaCl-Lösung in 10 Tagen, γ Hg	3	25	6
an Chlorwasser in 24 Stdn., γ Hg	2	12	3
an Chlorwasser in weiteren 24 Stdn., γ Hg	0	0.2	0
an Chlorwasser bei 100° in 24 Stdn., γ Hg	0.4	0.2	0.2
Gesamt-Wiederabgabe, γ Hg	8	53	15
Im Glas oder Quarz festgehalten, γ Hg	10	22	12

Berücksichtigt man, daß der Quarzkolben den doppelten Inhalt der Glaskolben, also eine etwa 1½-mal so große Oberfläche hatte, so ergibt sich in allem fast völlige Übereinstimmung bei ihm und dem Glaskolben I. Glas-

kolben II nahm viermal so viel Hg auf wie I, gab aber dafür auch über $\frac{2}{3}$ davon wieder ab, gegenüber nur $\frac{1}{2}$ bei den beiden anderen Kolben.

An diese Abnahme des Gehaltes verdünntester HgCl_2 -Lösungen muß man beim Stehenlassen von Analysen- oder Prüflösungen denken!

Die Elektrolyse.

Wie erwähnt, war die zu lösende Aufgabe: den kathodischen Cu-Niederschlag auch bei einer Abscheidungsspannung von 4 Volt so dicht zu bekommen, daß er sich ohne Verluste waschen und trocknen und daß sich das Hg daraus gut abdestillieren ließ. Anfängliche Mißerfolge veranlaßten uns zu versuchen, ob sich das Cu nicht durch einen anderen Träger für die auszufällenden winzigen Hg-Mengen ersetzen ließ.

Wir fügten der Aufschluß-Flüssigkeit etwas Na-Sulfit hinzu, damit der beim Einleiten von H_2S in die saure Lösung abgeschiedene Schwefel das Hg mitriß. Dies geschah jedoch nicht vollständig: Die Analysen ergaben Fehlbeträge an Hg.

Versuche mit Zusätzen von Au, Bi und Cd statt Cu lieferten bei der Elektrolyse unbrauchbare Abscheidungen. Dagegen schieden sich Pt und Rh kathodisch sehr schön, samtartig ab. Doch traten bei diesen Metallen Schwierigkeiten anderer Art auf. Beim Pt wurde der bei der Analyse organischer Stoffe anfallende Sulfidniederschlag von $\text{KClO}_3\text{-HCl}$ zu schwer angegriffen. Während der Elektrolyse schied sich (wenn es im Elektrolyten an freiem Cl fehlte) ein Teil des Pt nicht auf der Kathode, sondern an der Glaswand ab, infolge Zersetzung von vorübergehend auftretendem PtCl_2 . Spuren von diesem waren wohl auch im Pt-Überzug der Kathode enthalten und verschmutzten das daraus abdestillierte Hg. Eine Wertigkeits-Zwischenstufe (CuCl) spielt nach unseren Beobachtungen auch bei der elektrolytischen Cu-Abscheidung eine Rolle und kann die Struktur des Cu-Niederschlages verschlechtern. Befindet sich an der Kathode dauernd etwas freies Cl, wie es unsere später wiedergegebene Analysenvorschrift vorsieht, so wird diese Störung vermieden. Auch beim Rh traten ähnliche Schwierigkeiten auf. Zudem ließ sich der Sulfidniederschlag, der hier mit $\text{KClO}_3\text{-HCl}$ spielend leicht zu lösen war, schlecht zentrifugieren.

Wir kehrten also zur Anwendung des Cu zurück und untersuchten in Hunderten von Einzelanalysen⁷⁾ die die Abscheidungsform beeinflussenden Umstände. Es ergaben sich dabei folgende Verbesserungen des Analyseverfahrens:

Der Cu-Zusatz läßt sich ohne Schaden von 20 und 10 mg auf 5 mg herabsetzen: Der Sulfidniederschlag reicht für die weitere Verarbeitung aus und nimmt auch alles HgS mit; der dünnere kathodische Cu-Überzug ist naturgemäß widerstandsfähiger als bei der größeren Cu-Menge. Der Zusatz von 5 mg Cu ist auch dann vorteilhaft, wenn er, wie bei der Analyse von reinen HgCl_2 -Lösungen, wobei die H_2S -Fällung fortfällt, eigentlich nicht nötig wäre. Ohne ihn wird die kathodische Ausfällung des Hg wesentlich langsamer vollständig.

Die Oberfläche der Kathode wird durch Benutzung einer Spirale statt des mehrfach gebogenen Cu-Drahtes vergrößert. Dabei ergibt sich

⁷⁾ Die Theorie versagte als Führerin, wie denn überhaupt die Struktur der kathodischen Niederschläge ein noch dunkles Gebiet ist (vergl. Friedrich Müller, Ztschr. Elektrochem. **43**, 813 [1937]).

noch der Vorteil, daß das leicht mit Verlusten verbundene Geradebiegen des Cu-Drahtes vor dem Trocknen wegfällt. Anätzen mit HNO_3 oder leichtes Verkupfern des Drahtes vor der eigentlichen Elektrolyse verbessert die Cu-Abscheidungsform nicht wesentlich.

Die Pt-Anode liegt mit ihrem rundgebogenen waagerechten Ende dicht unter der senkrecht stehenden Kathode. Dadurch wird bewirkt (vergl. das oben Gesagte), daß die Kathode immer von schwach Cl-haltiger Lösung umspült wird und sich das Cu infolgedessen recht rein, dicht und gleichmäßig, ohne zu starke Verdickungen am Kathodenende, abscheidet. Die Bedeutung des freien Cl bewies besonders deutlich ein Versuch, bei dem die Anode nur wenig in den Elektrolyten eintauchte und das Cl mit einer Art Glocke abgeleitet wurde: Auf der Kathode bildete sich ein lockerer „Cu-Baum“.

Als Elektrolysengefäß wird das Becherglas beibehalten. Höhere, reagensglasartige Gefäße sind zwar hinsichtlich des Verspritzens und Verdampfens des Elektrolyten vorteilhafter, erschweren aber das spätere Auswaschen der Kathode. Bei Bedecken der Becher mit einem durchschnittenen Uhrglas sind die Hg-Verluste praktisch bedeutungslos; bei offenen Gläsern können sie 1% erreichen. Wir prüften auch, ob Hg dadurch verloren geht, daß der an der Kathode entwickelte Wasserstoff Hg-Dampf mitführt. Es ergab sich, daß das Hg in dem Cu so fest sitzt, daß sich seine Menge auch bei 24-stdg. Weiterelektrolysieren unter Nachgeben von HCl zur Erzielung kräftiger H-Entwicklung nicht verkleinert.

Als Arbeitsspannung empfehlen sich etwa 4 Volt, wie sie mit 2 Akkumulatoren zu erhalten sind. Die Elektrolyse mit kleinerer Spannung zu beginnen und erst später auf 4 Volt zu gehen, bietet keine Vorteile; die Cu-Abscheidung wird eher schlechter.

Viel Zeit verwendeten wir auf Versuche, ob sich nicht durch Zusätze zum Elektrolyten die Form des Cu-Niederschlages weiter verbessern läßt. Von Wichtigkeit ist der HCl-Gehalt. Fehlt HCl ganz, so erfolgt die Cu-Abscheidung in unregelmäßiger, locker-schwammiger Form. Schon bei $\frac{1}{10}\%$ HCl wird sie brauchbar und bleibt es auch bei mehr Säure. Über $1\frac{1}{2}\%$ hinauszugehen, verbietet sich wegen der dann auftretenden starken Gasentwicklung, die wieder zur Lockerung der abgeschiedenen Cu-Krystallnadeln führt. 1% HCl ist eine geeignete Konzentration. Das Cu bildet dabei eine zusammenhängende Schicht verfilzter Kryställchen, die sich beim Waschen und Trocknen der Kathode dicht an den Draht legen. Am unteren Ende der Elektrode ist die Abscheidung meist etwas stärker, so daß dort eine kleine, doch nicht weiter störende Verdickung auftritt. Besonders fest wird der Cu-Überzug in den Lösungen, die man beim Aufschließen von organischem Material mit KClO_3 -HCl bekommt. Setzt man dem Elektrolyten NH_4 -Oxalat zu, so erhält man noch wesentlich glattere und dichtere Cu-Abscheidungen. Doch stehen diesem Vorteil auch Nachteile gegenüber. Einmal muß sich das Verhältnis Oxalat—HCl in ziemlich engen Grenzen halten, was bei der praktischen Analyse, wo der Säuregehalt der zu elektrolysierenden Lösung nicht genau bekannt ist, Schwierigkeiten macht⁸⁾; und dann bewirkt der Oxalatgehalt des Elektrolyten auch eine leichte Verschmutzung des Cu-Niederschlages und des aus diesem herauszudestillierenden Hg, was bei sehr

⁸⁾ Bei zuviel Säure bilden sich, manchmal erst nach längerer Zeit, Trübungen und Niederschläge, die eine glatte Elektrolyse vereiteln.

kleinen Hg-Mengen (Größenordnung: 1γ) die Bildung sauberer Kügelchen verhindert. Angebracht ist ein NH_4 -Oxalatzusatz, wenn die Hg-Menge 200γ übersteigt. Dann wird das abgeschiedene Cu-Hg-Gemisch ohne Oxalat zu locker, während sich mit Oxalat bis zu 1000γ Hg (1 mg Hg in 5 mg Cu !) einwandfrei bestimmen lassen. Zusätze anderer organischer Stoffe (Weinsäure, Dextrin usw.) zur Lösung wirkten weniger gut als das Oxalat, das sich schon bei unseren ältesten Hg-Bestimmungen bewährt hatte.

Das Volumen des Elektrolyten beträgt zweckmäßigerweise etwa 40 ccm , darf aber bis auf 50 ccm steigen. Die Elektrolyse ist in etwa 20 Stdn. beendet.

Weitere Behandlung der Kathode; Abdestillieren des Hg usw.

Das lockerere Gefüge des Cu-Überzuges macht ein sorgfältigeres Waschen und etwas längeres Trocknen als früher erforderlich. Man wäscht die Kathode nach der Behandlung mit H_2O noch kurz mit Alkohol oder Aceton. Die früher (XIII) allgemein empfohlene Vorbehandlung des Destillationsröhrchens⁹⁾ mit Alkali kann fortfallen, wenn die Analysen nach den neuen Vorschriften ausgeführt werden.

Es seien noch einige Erfahrungen über das mikrometrische Ausmessen der Hg-Kügelchen mitgeteilt. Wir prüften, wieweit die Hg-Tröpfchen wirklich Kugelgestalt besitzen. Daß sie von dieser an der Auflagestelle ein wenig abweichen, ist von vornherein anzunehmen. Doch ließen sich keine über die Ablesefehler hinausgehenden Unterschiede beim Messen des Durchmessers in verschiedenen Richtungen feststellen, weder bei den kleinsten noch bei den größten in Betracht kommenden (1000γ) Hg-Mengen. Die Ablesegenauigkeit hängt von der benutzten Vergrößerung und auch von der Größe der Hg-Kügelchen ab. Bei größeren Kügelchen wird die Ablesung ungenauer, weil der Umriß infolge der Spiegelung des von unten kommenden Lichtes an der weniger gewölbten Seitenfläche an Schärfe verliert. Da die letzte Stelle bei der mikrometrischen Ablesung des Durchmessers geschätzt werden muß, ist mit einem Fehler von 2 Einheiten der letzten Stelle zu rechnen. Bei unserem Mikroskop wirkt sich dies z. B. folgendermaßen aus:

1) Stärkeres Objektiv ($\times 360$).	
Mikrometerablesung	2.50 entspricht $1.97 \gamma \text{ Hg}$
„	2.52 „ $2.02 \gamma \text{ Hg}$
	Unterschied: $0.05 \gamma \text{ Hg}$
2) Mittleres Objektiv ($\times 265$).	
Mikrometerablesung	5.48 entspricht $50.9 \gamma \text{ Hg}$
„	5.50 „ $51.6 \gamma \text{ Hg}$
	Unterschied: $0.7 \gamma \text{ Hg}$
3) Schwächeres Objektiv ($\times 65$).	
Mikrometerablesung	3.53 entspricht $971 \gamma \text{ Hg}$
„	3.55 „ $988 \gamma \text{ Hg}$
	Unterschied: $17 \gamma \text{ Hg}$

Hg-Kügelchen, die mehrere Tage an der Luft liegen, erfahren eine Veränderung ihrer Oberfläche. Versucht man sie weiterzuschieben, so merkt

⁹⁾ Manche Glassorten springen leicht, wenn sie bis zum Einschmelzen des Cu-Drahtes erhitzt werden. Schwer schmelzbares Glas ist ungeeignet. Wir machten gute Erfahrungen mit einem von der Glaswerke Ruhr A.-G., Essen-Karnap, bezogenen Glas.

man die Anwesenheit einer Haut. Bei langem Aufbewahren verlieren größere Tropfen manchmal die Kugelrundung unter Auftreten ebener Begrenzungsflächen. Die Hg-Tröpfchen werden selbst bei monatelangem Aufheben nicht merklich kleiner, was für die Bildung einer nichtflüchtigen Haut (Oxyd, Sulfid) spricht.

Wir geben im folgenden für die praktisch wichtigsten Fälle

Analysevorschriften,

die die neuen Erfahrungen berücksichtigen.

Zuvor sei nochmals auf die vielen, früher erörterten (XIII, XIV, XVI, XXI) Fehlerquellen hingewiesen, die die Bestimmung kleinster Hg-Mengen bedrohen: Hg in der Laboratoriumsluft (von verspritztem Hg oder aus Hg-Apparaturen verdampft; von Gasflammen herrührend), Hg im destillierten Wasser, Hg im Filtrierpapier, Hg vor allem in den meisten Reagenzien! Die bei der Analyse benutzten Reagenzien, einschließlich des destillierten Wassers, sind also auf ihren Hg-Gehalt zu untersuchen. Wenig Schwierigkeit macht die Beschaffung von Hg-freiem KClO_3 und CuSO_4 , um so mehr aber diejenige Hg-freier (richtiger: hinreichend Hg-armer) Salzsäure. Offenbar weil jetzt HCl hauptsächlich aus den Elementen und diese aus NaCl nach dem elektrolytischen Amalgamverfahren gewonnen werden, ist neuerdings fast alle im Handel befindliche Salzsäure Hg-haltig¹⁰⁾. Gut aussehende Säure enthielt bis zu 500 γ Hg/1000 ccm! Erst nach langem vergeblichen Bemühen bekamen wir eine brauchbare Salzsäure mit 0.2 γ /1000 ccm oder noch weniger. Werk Bitterfeld der I.-G. sei dafür besonders gedankt.

Hinsichtlich der Analyse von Luft (und anderen Hg-haltigen Gasen) verweisen wir auf unsere frühere Veröffentlichung (XVIII), desgleichen hinsichtlich der (selten in Betracht kommenden) Bestimmung von Hg-Mengen unterhalb 0.1 γ (XIII, XVI).

A) Bestimmung des Hg in einer HgCl_2 -Lösung kleinen Volumens.

HgCl_2 -Lösungen, deren Volum 40—50 ccm nicht übersteigt, wie sie z. B. bei der Analyse von Prüflösungen oder beim Lösen von kondensiertem Hg (Luftanalyse) in Chlorwasser auftreten, können unmittelbar elektrolysiert werden. Viel freies Cl ist vorher durch Erwärmen der mit $\frac{1}{2}$ ccm Salzsäure (40-proz.) und 5 mg Cu (als CuSO_4) versetzten Lösung auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des starken Cl-Geruches zu entfernen. Ein kleiner Cl-Rest ist nützlich. Die Lösung wird, wenn ihr Volum kleiner ist, in einem 50 ccm-Jena-Becherglas hoher Form ($6\frac{1}{2}$ cm hoch) auf etwa 40 ccm gebracht. Stromquelle: 2 Akkumulatoren (4 Volt). Anode: 0.7 mm dicker, 13 cm langer Pt-Draht, untere 4 cm zu einer waagerechten Schleife gebogen, die dicht über dem Becherboden liegt. Kathode: 0.5 mm dicker, 40—50 cm langer Cu-Draht¹¹⁾, ausgeglüht, mit feinem Schmirgellein gereinigt und mit Filtrierpapier abgewischt. Man dreht das Ende mittels einer kleinen Handbohrmaschine über einem 0.6 mm dicken Stahldraht zu einer engen Spirale, zieht diese etwas aus, so daß sie bei 20 bis 25 Windungen etwa $3\frac{1}{2}$ cm lang ist. Nachdem mit reinem Aceton abgespült worden ist (Berührung nur noch mit ausgeglühten Pinzetten, nicht mit den Fingern!), wird über die gerade Seite des Drahtes ein 10 cm langes, möglichst enges, starkwandiges Capillarrohr bis dicht

¹⁰⁾ Dies gilt auch für Säure „Zur Analyse“ oder „Für forensischen Gebrauch“ (bei der vornehmlich auf As-Freiheit geachtet wird).

¹¹⁾ Das Cu darf keine beim Glühen flüchtigen Bestandteile (z. B. Zn) enthalten. Unser Draht stammt aus dem Hedderheimer Kupferwerk, Frankfurt (Main)-Hedderheim.

an die Spirale herangeschoben. Die Kathode steht genau senkrecht, mit dem Ende der Spirale 1 cm oberhalb der Mitte der Anodenschleife. Das Capillarrohr taucht etwa $\frac{1}{2}$ cm in den Elektrolyten ein¹²⁾.

Die Elektrolyse, während welcher der Becher mit einem durchschnittenen, mit Einkerbungen für die Elektroden versehenen Uhrglas möglichst dicht bedeckt wird, bleibt mindestens 18 Stdn. in Gang. Die anfangs gegen 200 mA betragende Stromstärke sinkt allmählich unter Nachlassen der Gasentwicklung. Längere Fortsetzung der Elektrolyse, z. B. über Sonntag, schadet nichts. Nach ihrer Beendigung¹³⁾ entfernt man das Becherglas vorsichtig, schiebt die Kathode etwa 3 cm weiter aus dem Capillarrohr heraus und läßt sie zum Auswaschen, ohne Stromunterbrechung, in ein Becherglas mit destilliertem H₂O tauchen, in dem sie 1 Stde. bleibt. Ist der Elektrolyse die H₂S-Fällung vorausgegangen (s. die folgenden Abschnitte), so wird das Waschen mit H₂O wiederholt. Man schneidet nun die Spirale dicht unterhalb des Capillarrohres mit einer ausgeglühten Schere ab, biegt das oberste gerade Drahtstück zu einem Häkchen um, spült die Spirale vorsichtig in reinem Aceton und hängt sie für mindestens eine Stunde in einen kleinen CaCl₂- oder MgCl₂-Exsiccator¹⁴⁾.

Nach dem Trocknen biegt man das Häkchen wieder gerade und schiebt die Spirale vorsichtig, mit möglichst geringer Berührung der Glaswände, in das zum Abdestillieren des Hg dienende 2 $\frac{1}{2}$ mm weite Rohr. Für die Fortsetzung der Analyse gilt die früher gegebene Vorschrift (XIII; dort auch Abbildung der Destillationsapparatur). Auf die Vorbehandlung des Rohres mit Alkali kann, wie oben ausgeführt wurde, verzichtet werden.

Das beschriebene Analysenverfahren eignet sich für die Bestimmung von 0.1 bis 1000 γ Hg. Bei weniger als 0.1 γ Hg arbeitet man nach der älteren Vorschrift (XIII) mit der einfachen Cu-Draht-Kathode ohne Spirale und mit Tiefkühlung beim Hg-Destillieren. Übersteigt die Menge des Hg 200 γ , so wird die Metallabscheidung auf der Kathode weniger haltbar, so daß selbst bei großer Vorsicht Teilchen, besonders an den dickeren Stellen am Ende der Spirale, abfallen können. Um die Abscheidung auch in diesem Falle fester zu machen, setzt man dem Elektrolyten vor Beginn der Elektrolyse Ammoniumoxalat (0.75 g bei 0.5 ccm Salzsäure, unter schwachem Erwärmen zu lösen) zu. Dies kann auch, ohne jedoch notwendig zu sein, bei kleineren Hg-Mengen geschehen; unterhalb 10 γ ist es unzweckmäßig, weil vom Oxalat herrührende Verunreinigungen die Bildung der kleinsten Hg-Kügelchen erschweren. Wird mit Oxalat gearbeitet, so muß die Spiralkathode zweimal mit H₂O gewaschen werden.

Die folgenden mit HgCl₂-Lösung vorgenommenen Analysen geben ein Bild von den Fehlern, mit denen gerechnet werden muß:

Angew. γ Hg	0.05	0.1	0.5	1	2	4	10	20	50	100
Gef. γ Hg	0.02	0.09	0.50	1.02	2.0	4.0	10.3	20.7	50.9	102
		0.02	0.08	0.48	1.02						

Mit NH₄-Oxalat-Zusatz:

Angew. γ Hg	10	100	200	400	500	600	750	1000
Gef. γ Hg	10.0	103	205	405	500	612	751	1000
					402	508		760	1012
					400				
					410				

¹²⁾ In unserem Laboratorium, in dem laufend Elektrolysen in großer Zahl gemacht werden, haben wir bankartige Holzgestelle mit den nötigen Zuleitungen, Klemmen und Klammern zur gleichzeitigen Ausführung von je 10 Elektrolysen mit einer Stromquelle. Eine kastenförmige Abzugsvorrichtung beseitigt die Cl-haltigen Gase. Die Elektrolysenbecher stehen auf Holzklötzen, so daß sie ohne Änderung der Elektrodenstellung entfernt werden können.

¹³⁾ Cu und Hg sind quantitativ ausgeschieden. Von der Cu-Freiheit des Elektrolyten kann man sich durch das Ausbleiben der Blaufärbung beim Zugeben von NH₃ überzeugen.

¹⁴⁾ Schon früher wiesen wir darauf hin, daß hierbei stark mit Hg beladene Cu-Drähte an benachbarte Hg-arme Hg abgeben können. Derartige Drähte dürfen also nicht nebeneinander getrocknet werden.

B) Bestimmung des Hg in einer HgCl₂-Lösung größeren Volums.

Hier geht der Elektrolyse eine Anreicherung des Hg durch die H₂S-Fällung voraus. Liegen z. B. 500 ccm einer HgCl₂-Lösung vor, so versetzt man diese mit 50 ccm Hg-freier konz. Salzsäure (bei anderem Volum mit einer entsprechenden Menge) und mit 5 mg Cu, leitet 1/2 Stde. in der Kälte H₂S ein und läßt über Nacht in bedecktem Gefäß stehen. Dann wird zentrifugiert (oder filtriert; Jenaer Glasfilter 3G4) und das Sulfid im Zentrifugenglas (oder auf dem Filter) mit 2 ccm Salzsäure und 0.4 g KClO₃ behandelt („chloratiert“). Sobald der Rückstand geringfügig und ganz hell geworden ist, vertreibt man das Cl durch Erwärmen auf dem Wasserbade, bis es nur noch schwach zu riechen ist (nicht vollständig!), filtriert die Lösung durch ein Glasfilter in das Elektrolysengefäß und verfährt weiter wie bei A, jedoch ohne weiteres Zugeben von Salzsäure (von der bereits genügend vorhanden ist).

Beleganalysen (Ausgangslösung 500 ccm):

Angew. γ Hg	0.12	0.24	0.60	11.2	22.4	45	112
Gef. γ Hg	0.12	0.21	0.63	11.4	22.3	45	110

C) Hg-Bestimmung in Harn¹⁵⁾.

500 ccm (oder weniger) des Harns werden in einem Erlenmeyerkolben mit 50 ccm (oder entsprechend weniger) konz. Salzsäure und 5 mg Cu versetzt. Man leitet bei 40° bis 45° (zur Vermeidung von Chlorstickstoffbildung — Vorsicht!) einen kräftigen Cl-Strom ein, bis die Flüssigkeit ganz hellgelb ist, was meist 3/4 bis 1 Stde. erfordert¹⁶⁾. Nachdem die Flüssigkeit etwa 1 Stde., öfters geschüttelt, bei Zimmertemperatur gestanden hat, wird sie bei bedecktem Kolben bis zur Dunkelfärbung auf dem Wasserbade erwärmt, wieder abgekühlt, nochmals, diesmal in der Kälte, 1/4 Stde. mit Cl behandelt, bis sie wieder ganz hellgelb ist, mindestens 1 Stde. stehen gelassen und anfangs bedeckten, zuletzt offenen Kolben auf dem Wasserbade bis zur Cl-Freiheit (Prüfung mit Jodstärkepapier) erhitzt. Dabei färbt sie sich dunkelrot. In die erkaltete Lösung leitet man 1/2 Stde. H₂S, läßt sie im bedeckten Kolben über Nacht stehen, zentrifugiert oder filtriert den Niederschlag ab und chloratiert ihn (s. B) mit 5 ccm Salzsäure und 3/4 g KClO₃, ihn mit einem Glasstab zerteilend, bis er vollständig hell geworden ist. Nach Vertreiben des Cl auf dem Wasserbade wird die Lösung durch ein Glasfilter filtriert, im Zentrifugenglas auf 120 bis 150 ccm verdünnt und mit 10 ccm Salzsäure versetzt. Man fällt die Sulfide durch 1/4-stdg. Einleiten von H₂S, läßt mindestens 2 Stdn. stehen, zentrifugiert den Niederschlag ab, wäscht ihn mit etwas Wasser aus und chloratiert ihn schließlich mit 2 ccm Salzsäure und 0.4 g KClO₃. Die Lösung befreit man von der Hauptmenge des Cl (nicht völlig!), filtriert sie von dem meist unbedeutenden Rückstand durch ein Glasfilter in den Elektrolysenbecher hinein, bringt sie auf 40 ccm und elektrolysiert sie wie bei A, jedoch ohne weitere Säure zuzugeben. Bei Hg-Mengen über 200 γ setzt man 1 g NH₄-Oxalat hinzu. In diesem Fall ist wichtig, daß der Elektrolyt gar kein Cl mehr enthält; sonst bekommt man keine brauchbare Metallabscheidung. Zweckmäßigerweise richtet man es durch entsprechende Bemessung des analysierten Harnvolums so ein, daß nicht mehr als 200 γ Hg zur Abscheidung kommen¹⁷⁾.

Bei den nachstehenden Beleganalysen wurden an sich Hg-armen Harnen bekannte Mengen HgCl₂ zugesetzt, teils ohne, teils mit (*) Oxalatzugabe:

	Harn I				Harn II				
Hg zugesetzt, γ ...	—	5	100	200	—	2	200	500	1000
Hg gefunden, γ ...	2.02	7.0	101	210*	0.50	2.52	198	495*	970*

¹⁵⁾ oder anderen ähnlich dünnen wäßrigen Flüssigkeiten, wie Wein u. dgl.

¹⁶⁾ Erfolgt die Chlorbehandlung nicht in dem Gefäß, in dem der Harn gesammelt oder geschickt worden ist, so versäume man nicht, etwa vorhandenes Sediment mit zur Analyse zu bringen und die Flasche mit Chlorwasser auszuspülen.

¹⁷⁾ Bei Harnen mit hohem J-Gehalt, der nach Gebrauch J-haltiger Arzneien auftreten kann, stößt das Analysenverfahren auf Schwierigkeiten, wie uns ein solcher Fall zeigte. Ein Harn mit besonders hohem Eiweißgehalt ließ sich dagegen gut analysieren.

D) Hg-Bestimmung in Organen (menschlicher Niere)¹⁸⁾.

Das Material — wir nahmen meist je $\frac{1}{4}$ Niere, etwa 30 g — wird, in kleine Stücke geschnitten oder durch die Fleischmaschine getrieben, im Erlenmeyerkolben mit trockenem KClO_3 innig vermenget und mit konz. Salzsäure behandelt. Auf je 10 g Substanz kommen im ganzen 3 g KClO_3 und 20 ccm Salzsäure. Man setzt am 1., 2. und 3. Tage je 1 g KClO_3 und 5 ccm Salzsäure zu, läßt jedesmal in bedecktem Gefäß über Nacht stehen, zerkleinert das immer weiter zerfallende Material mit dem Glasspatel, setzt am 4. Tage die letzten 5 ccm Salzsäure hinzu und läßt nochmals einige Stunden stehen. Bei weniger Material läßt sich die Aufschließung abkürzen. Die Substanz muß, vom schwer angreifbaren Fett abgesehen, völlig pulverig zerfallen. Ist die Aufschließung weit genug gediehen, so setzt man etwa 20 ccm H_2O zu und erwärmt auf dem Wasserbade, $\frac{1}{2}$ Stde. im bedeckten, später im offenen Kolben, bis zur völligen Vertreibung des Cl. Der Rückstand wird abzentrifugiert und mehrere Male mit angesäuertem Wasser ausgewaschen¹⁹⁾. Man versetzt die Gesamtlösung mit soviel Salzsäure, daß im ganzen etwa 1 Tl. konz. Säure auf 10 Tle. Lösung kommt, fügt 5 mg Cu hinzu, fällt mit H_2S usw. wie bei C. Auch hinsichtlich des Oxalatzusatzes bei der Elektrolyse gilt das dort Gesagte.

Einige Beleganalysen:

Zur Untersuchung diente ein Nierenpaar, das an sich wenig Hg enthielt. Wir fanden in einem Teil (25 g) 6.6 γ Hg, in einem anderen (33 g) 4.2 γ Hg. Weiteren Teilen wurden verschiedene Mengen Hg (als HgCl_2) zugesetzt. Die Analysen ergaben:

Nierensubstanz, g	6	19	38	5	15
Hg zugesetzt, γ	20	60	120	150	450
Hg gefunden, γ	19	60	115	142	435 ²⁰⁾

Mit dem verbesserten Analysenverfahren lassen sich also die Schwierigkeiten überwinden, die den Anlaß zu den vorliegenden Untersuchungen gaben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der I.-G. Farbenindustrie A.-G. und der Schering A.-G. danken wir für Unterstützung unserer Arbeiten, Fräulein Ursula Hoffmann für sehr geschickte Hilfe bei den vielen Analysen.

87. Heinz Ohle: Über die Aceton-Verbindungen der Zucker und ihre Derivate, XX. Mitteil.: Eine neue Mono-aceton-*l*-sorbitose.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. Januar 1938.)

In der vorhergehenden Mitteilung dieser Reihe¹⁾ wurde die Umwandlung der α -Diaceton-*d*-fructose in einen Methyläther der 1.2-Mono-aceton-*d*-sorbitopyranose (I) beschrieben. Die I zugrunde liegende Monoaceton-*d*-sorbitopyranose muß am C-Atom 2 die gleiche Konfiguration besitzen wie die α -Diaceton-*d*-fructose bzw. α -Monoacetonfructose (II). Es war nun von Interesse, ob der optische Antipode (III) der Muttersubstanz von I auch bei der Acetonierung der *l*-Sorbitose entsteht. I. Reichstein

¹⁸⁾ oder in ähnlichem organischem Material, auch Blut u. dgl. Wegen der Analyse pflanzlicher Stoffe vergl. XVII.

¹⁹⁾ Ist viel Fett zugegen, so bleibt es an der Oberfläche, gelangt in die zu analysierende Lösung und muß durch Filtrieren bei 0° entfernt werden. Nötigenfalls verfährt man ebenso mit der beim Chloratieren des Sulfidniederschlags erhaltenen Lösung.

²⁰⁾ Mit Oxalatzusatz.

¹⁾ B. 68, 601 [1935].