

Aus dem Laboratorium der internen Abteilung des Pester isr.
Hospitales (Dir. Hofrat Prof. Stiller).

Einige Bemerkungen zu Sieberts Aufsatz: Über die Natur der nach der Justusschen Methode des Quecksilbernachweises in den Geweben erhaltenen Niederschläge.

Von

Dr. **Eugen Kassai** in Budapest.

Nach der im Bande LXXV, p. 203 dieses Archives erschienenen Arbeit des Dr. Justus wäre der folgende Aufsatz eigentlich überflüssig, da er in derselben detailliert eine Methode beschrieb, mit Hilfe welcher es möglich ist, das Hg als Quecksilbersulfid nachzuweisen, ohne zur Fixation oder aber in weiterem Gange der Reaktion irgend ein Zinksalz zu verwenden. Demzufolge wäre die Siebertsche Behauptung, daß der von Justus in den Geweben beschriebene Niederschlag aus ZnS besteht, von selbst hinfällig. Aber der Umstand, daß Siebert in seinem Aufsätze eine Reihe Fehler begeht, die durch Nichtbeachtung analytisch-chemischer Grundsätze bedingt sind, zwingt mich die Feder zu ergreifen. Ich werde mir die Mühe nehmen und versuchen die Siebertschen Behauptungen Punkt für Punkt zu widerlegen.

Ich behaupte, daß der von Pollio, Fischel und Siebert in den normalen, nicht mit Quecksilber behandelten Organen erhaltene Niederschlag Eisensulfid wäre. Dagegen führt Siebert an, daß in normalen tierischen Organen das Eisen nur in einer so fest an organischen Substanzen gebundenen Form vorhanden ist, welche auf die gebräuchlichen Reagentien nicht reagiert. Hierauf muß ich einwenden, daß weder die obenangeführten Autoren, noch ich mit „normalen“ Geweben arbeiteten, denn durch eine Fixation irgendwelcher Art unterliegen die Eiweißverbindungen einer mehr minder eingreifenden chemischen Veränderung, so daß sie nicht mehr als normal anzusprechen sind. Außerdem gelingt ja der Nachweis des Eisens in verschiedenen Geweben ziemlich leicht, wie auch die Reaktionen auf Eisen in der Histologie seit lange her bekannt sind.

Weiter sagt Siebert: „Die analytische Chemie lehrt, daß man sowohl aus Eisenoxydul, als auch aus Eisenoxydverbindungen das Eisen durch H_2S nur in sehr unvollkommener Weise niederschlagen kann. Aus

Eisenoxydulsalzen wird das Eisen bei Gegenwart von stärkeren Säuren überhaupt nicht gefällt.“ Nun, das stimmt auch nicht vollständig, da sich auch unter den obgenannten Verhältnissen Eisensulfid bilden kann. So z. B. aus einer Eisenacetatlösung, selbst dann, wenn sie stark mit Mineralsäuren angesäuert ist, fällt H_2S viel FeS aus. (Siehe Fresenius: Qualitative Analyse, 16. Ausgabe, pag. 176. Treadwell: Analytische Chemie, 1899, pag. 77.) Da Siebert zur Fixation 10·3% Zinkacetatlösung benutzte, konnte sich Eisenacetat bei der Fixation sehr wohl bilden.

Außerdem arbeitet man doch nicht immer in saueren Medien, Wenn man ein mehrere Tage mit H_2S behandeltes Gewebestück lange Zeit auswäscht, behält es doch den charakteristischen H_2S Geruch, zum Zeichen, daß es noch immer Schwefelwasserstoff enthält. Nun wird das aus der angesäuerten Lösung herausgenommene Gewebestückchen gewaschen, in Alkohol, Äther usw., also neutralen Medien gelegt, ohne daß der H_2S -Gehalt gänzlich verschwinden würde. Natürlich bildet sich unter diesen Umständen, eventuell auch nachträglich FeS . Das Vorhandensein von Eisen gibt doch Siebert selbst zu, da er doch an den Schnitten eine leichte Berlinerblaureaktion selbst konstatierte, wenn er eine 2% Salzsäure- und 2% Ferrocyanalilösung benutzte.

Befremdend ist die Bemerkung Sieberts, „daß mit normalen Nieren, ohne vorhergehende Zinkfixation und vorhergehende H_2S -Behandlung angestellte Reaktionen dasselbe Resultat den Eisenreaktionen gegenüber gaben, so daß es sich in den Präparaten nicht um eine erhöhte Menge reaktionsfähigen Eisens handeln konnte.“ Das ist doch natürlich. Beide Nieren enthalten dieselbe Eisenmenge, muß doch darum die Reaktion dieselbe sein, und woher sollte auch eine erhöhte Menge reaktionsfähigen Eisens herkommen?

Völlig unhaltbar ist die Reaktion, die Siebert unter dem Mikroskop ausführte. Als er unter ein Deckglas mittelst eines Filtrierpapierstreifens eine 1% Ferrocyanalilösung und darauf in gleicher Weise eine 2% Salzsäurelösung durchsog, erhielt er eine Eisenreaktion. Dies ist natürlich. Aber ebenso natürlich ist es, daß, wenn er eine 25% Salzsäure durchsog, sämtliche Niederschläge plötzlich in Lösung übergingen, ohne daß sich eine vermehrte Berlinerblaubildung durch eine Verstärkung der Intensität der bläulichen Verfärbung dokumentierte. Siebert kennt nämlich die in jeder analytischen Chemie erwähnte Tatsache nicht, daß das Berlinerblau in konzentrierter Salzsäure löslich sei. (Siehe Treadwell: Analytische Chemie, 1899, pag. 87.) Außerdem ist Berlinerblau auch in Überschuß von Ferrocyanalium etwas löslich (Fresenius: Qualitative Analyse, 1895, pag. 177), darum erhielt er auch keine Reaktion, als er weiter Ferrocyanalilösung hinzufügte.

Leicht zu verstehen ist es auch, daß Siebert keine Eisenreaktion erhielt, als er Mäusenieren, die in einer 5% Eisensulfat- oder 10% Fe_2Cl_6 -Lösung eingelegt waren, der H_2S -Behandlung aussetzte. Es war nämlich in diesem Falle kein gebundenes, sondern nur imbibiertes Eisen in den Organen vorhanden, das natürlich beim Verbleiben in der sauren wässerigen H_2S -Lösung ausgeschwemmt wurde.

Vollständig falsch ist die Versuchsanordnung, die Siebert anstellte, um zu beweisen, daß die nach der Justusschen Methode erhaltenen Niederschläge kein Quecksilbersulfid seien, da sie sich in dünneren Schnitten und in konzentrierter Salpetersäure auflösen. Siebert veranstaltete diese Versuche an drei Nieren von mit Sublimat vergifteten Mäusen, die mit Zinkacetat fixiert waren. Er legt Niere I in 3% HNO_3 (Gewichtsprozente), Niere II in 6% HNO_3 und Niere III in 12.5% HNO_3 , durch welche 5 Stunden lang H_2S -Gas durchgeleitet wurde. Dann wurde die Flasche verstopft vier Tage lang stehen gelassen. Nach dieser Behandlung fand er in Niere I sehr reichliche Niederschläge, in Niere II schon weniger, Niere III war fast völlig frei von Niederschlägen. Daraus folgert Siebert, daß die Löslichkeit dieser Niederschläge von der Konzentration der Säure abhängt und Justus nur deshalb die Niederschläge erhielt, weil er das H_2S -Gas nur durch eine sehr stark verdünnte Säure leitete.

In diesem Falle scheint Siebert wiederum die in der analytischen Chemie wohlbekannte Regel nicht zu kennen, daß bei Scheidung der Metalle mittelst H_2S das zu starke Ansäuern sorgfältig zu vermeiden ist, da man so sehr leicht auf Holzwege gerät. Zum Beweise will ich Wort für Wort zitieren, was Fresenius in seiner „Qualitative Analyse“, Ausgabe 1895, pag. 546 sagt. „Ferner mag hier nochmals darauf aufmerksam gemacht werden, wie außerordentlich oft sich Anfänger durch Anwendung von verdorbenem oder zu schwachem Schwefelwasserstoffwasser, durch Hinzufügen einer zur Fällung unzureichenden Menge desselben, oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine zu konzentrierte, einen großen Überschuß von Salzsäure oder Salpetersäure enthaltende Lösung, ihre Arbeit erschweren. Es ist kaum eine andere Klippe im ganzen Gange der Analyse, an welcher häufiger gescheitert wird, namentlich auch bei Anwendung von gasförmigem Schwefelwasserstoff, wobei so häufig unbeachtet bleibt, daß der Niederschlag in sehr sauren Lösungen nicht entstehen kann, wenn man nicht mit Wasser verdünnt.“

Nun ist es leicht verständlich, warum Siebert in Niere I „sehr reichliche Niederschläge in der Anordnung und der Ausdehnung wie in den Justusschen Präparaten“ erhielt. Nämlich in der nur 3% HNO_3 -Lösung konnte sich das HgS -Präzipitat noch bilden, aber in der 6% respektive 12.5% HNO_3 -Lösung nur unvollständig oder überhaupt nicht, da die Medien zu sauer waren.

Begründet ist der Einwand Sieberts, daß der makroskopische Nachweis des Quecksilbers in den Geweben, wenn diese, wie es Justus tat, mit so starkem Oxydationsmittel, wie Königswasser und Salzsäurekaliumchloricum, behandelt werden, immer gelingen muß, in welcher Form auch das Quecksilber in den Geweben vorhanden war. Ebenso muß ich es konzedieren, daß bei der zweiten Versuchsanordnung Justus', wo die Gewebe mit HNO_3 gelöst wurden, in den zurückgebliebenen

Niederschlag sich zwar HgS befindet, dies aber nicht für beweisend betrachtet werden kann, wenn Darmstücke in den verarbeiteten Gewebestücken vorhanden waren. Es kann ja Quecksilbersulfid in geringer Menge gegenwärtig sein, da bekanntlich Schwermetalle in den Darm ausgeschieden und durch den Schwefelgehalt des Darminhaltes zu Sulfiden verwandelt werden. Dagegen wende ich aber ein, daß, wenn wir nun als Nachprüfung dieses Einwandes drei Lebern von mit 2 cg HgCl_2 vergifteten Mäusen (nach Fixierung mit ZnCl_2 und H_2S -Behandlung) mit 10mal verdünnter Salpetersäure kochten und die zurückbleibenden Krümmelchen entweder in verdünntem Königswasser oder in mit KClO_3 versetzter Salzsäure lösten, der Hg -Nachweis nach der Ludwig-Fürbringerschen Methode immer gelang, also auch wenn eine Verunreinigung mit im Leben gebildeten HgS ausgeschlossen war.

Endlich muß ich auf die Schlußbemerkung Sieberts „Sollte nun noch der Einwand erhoben werden, daß das Zinksulfid als solches ein weißer Körper ist, die Niederschläge aber braunschwarz erscheinen, so müssen wir darauf hinweisen, daß die Körnchen als undurchsichtige Körper in dem durchfallenden Lichte des Mikroskopes dunkel gefärbt erscheinen“, antworten. Wenig durchsichtige Körper sind im durchfallenden Lichte des Mikroskopes nur dann dunkel gefärbt, wenn sie in dickerer Schicht und bei engem Diaphragma betrachtet werden. Bei einer ganz dünnen Schicht, wie z. B. in einem Schnitte und bei weitem Diaphragma erscheinen sie aber in ihrer eigenen Farbe. Wenn man auf einem Objektträger nebeneinander HgS und ZnS entstehen läßt und selbe in dünner Schicht bei weiter Diaphragma und Abbéscher Beleuchtung durch das Mikroskop betrachtet, ist der große Unterschied zwischen den beiden Bildern wohl sofort zu bemerken. Den Übergang von der gelben, lichthraunen zur schwarzen Farbe in allen Nuancen zeigt kein anderer Körper, wie das HgS . Das ZnS erscheint aber an den dünneren Stellen, besonders in lichtbrechenden Medien weißlich durchscheinend. Und endlich müßte sich eine so große Menge ZnS , wie sie Siebert annimmt auch makroskopisch bei Betrachtung der Organe als weiße Einlagerung resp. Verfärbung bemerkbar machen. Unsere Organe waren aber immer braunschwarz, niemals weiß.

Nach alldem muß ich trotz den letzten Angriffen daran festhalten, daß die Niederschläge, die man mit der Justusschen Methode bei Anwesenheit von Quecksilber erhält, Quecksilbersulfid seien, ebenso wie ich es nach meinen Arbeiten als erwiesen erachte, daß die in den nicht mit Quecksilber behandelten Präparaten erhaltene Präzipitate Eisensulfid seien.

Ich will zum Schluß noch einmal betonen: die Siebertsche Einwendung: der mit der Justusschen ersten Methode erhaltene Niederschlag sei ZnS , wird nach der in Band LXXV dieses Archives publizierten Methode, wo Zinksalze zur Fixation überhaupt nicht zur Verwendung kommen, von selbst hinfällig.
