Das Verhältniß des Eiweißes vom Serum erleidet dagegen durch wiederholte Aderlässe oder durch die Menstruationen weit unmerklichere Veränderungen, wie leicht begreiflich deshalb, weil die Flüssigkeit, welche auf Kosten des ganzen Systems im Verhältniß zum abgelassenen oder abgegangenen Blut absorbiert wird, ein mit Eiweiß beladenes Wasser ist.

IV. Ueber den Farbstoff des Ochsenbluts; von Hrn. Lecanu.

(*Ann. de chim. et de phys. T. XLV. p. 5. Auszug.*)

Zur Darstellung des Blutroths sind bisher vier Methoden vorgeschlagen. Vauquelin räth: 1 Th. Blutkuchen in 4 Th. Schwefelsäure und 32 Th. Wasser einzurühren, das Gemenge 5 bis 6 Stunden lang bis 70° C. zu erwärmen, dann zu filtriren, den Rückstand mit 36 Th. heißem Wasser zu waschen, sämtliche Flüssigkeiten bis zur Hälfte einzudampfen, und endlich durch Ammoniak zu fällen. Der Niederschlag, hinlänglich gewaschen, ist das Blutroth. Brande befreit frisch abgelassenes und geschlagenes Blut von seinem Faserstoff, läßt es dann stehen, und trennt den abgesetzten Farbstoff vom Serum. Engelhart verdünnt geschlagenes Blut mit 10 Theilen Wasser, erhitzt es dann bis 65° C., und sammelt den braunen Absatz, der nun gewaschen und getrocknet wird. Berzelius bringt den Blutkuchen, zur Absonderung des Serums, in dünnen Schichten auf Fliespapier, trocknet ihn, zerreibt ihn dann mit kaltem Wasser, und erhitzt die Lösung, damit das Blutroth gerinne, das er jetzt absondert, wäscht und trocknet *).

*) Eine fünfte, die von L. Gmelin, welche auf der Löslichkeit des Blutroths in kochendem Alkohol von 36° B. beruht (Siehe dess. Lebrb. Bd. 2 S. 1163) scheint Hr. Lecanu nicht gekannt zu haben.

Die erste dieser Methoden liefert, wie Berzelius gezeigt hat, den Farbstoff nur in geringer Menge, und noch dazu verändert, und gemengt mit Faserstoff und Eiweiß. Die zweite giebt nur ein Gemenge von Farbstoff und Serum. Die beiden letzten liefern zwar den Farbstoff weit reiner, aber in dem Zustande der völligen Unlöslichkeit in Wasser, wodurch sich seine Eigenschaften nur zum Theil ermitteln lassen *).

Um den Farbstoff, mit allen seinen Eigenschaften, namentlich mit der Löslichkeit in Wasser begabt, zu erhalten, behandelt Hr. L. den gut ausgetropften Kuchen des Ochsenbluts, nachdem er ihn durch wiederholtes Anrühren mit Wasser und Ausdrücken möglichst vom Serum befreit hat, mit Wasser, und überläßt die Lösung dem freiwilligen Verdunsten im Sonnenschein. Die zurückbleibende Masse stellt, nach Hrn. L., nicht, wie man bisher geglaubt hat, reinen Farbstoff dar, sondern eine Verbindung dieses mit Eiweiß. Er nennt diese Verbindung *Hématosine* (auch *Zoohématine*, *Hémochroïne*), und giebt deren Eigenschaften folgendermaßen an.

In Stücken schwarz und wie Gagat glänzend, in Pulver matt und ziegelroth, in dünnen Schichten röthlich und durchsichtig. In Wasser leicht löslich, eine schönrothe, fade schmeckende und riechende Lösung gebend, die geröthetes Lackmus nicht bläut, bei freiwilliger Verdampfung das Hämatosin mit allen seinen ursprünglichen Eigenschaften, namentlich der Löslichkeit in Wasser zu-

*) Für das chemische Publicum in Deutschland bedarf es wohl nicht der Bemerkung, daß Berzelius in seinem Lehrbuche, Bd. III. S. 48, die Eigenschaften des auflösliehen Blutroths und dessen Verschiedenheit von dem geronnenen, der Hauptsache nach eben so wie hier Hr. L. beschrieben, auch ebendasselbst, S. 566 (und in dies. Ann. Bd. XIX S. 36) auf den ähnlichen gedoppelten Zustand des Eiweißes, Faserstoffs und Käsestoffs, so wie auf die Analogie dieser Stoffe mit den isomerischen Modificationen der Phosphorsäure, der Titansäure und des Zinnoxids hingewiesen hat.

rückläßt, bis 65° C. erwärmt aber trübe wird, und, längere Zeit in der Temperatur 70° C. erhalten, das Hämatosin in braunen Flocken und verändert absetzt. Die wäßrige Lösung wird ferner höher geröthet von Ammoniak, braun gefärbt von Essigsäure, gefällt von Alkohol roth, von Chlor weiß, von Galläpfelaufguß braunroth, von Quecksilberchlorid roth, von Salpetersäure braun, auch, wenn die Lösung concentrirt ist, von Schwefel- und Salzsäure (doch sind diese Niederschläge in überschüssiger Säure löslich, der von Salpetersäure ist es nicht), während Kaliumeisencyanür und Jodkalium keine Niederschläge darin hervorbringen, auch Bleizucker und Bleiessig nicht, die doch Eiweißlösung fallen.

Alkohol, Schwefel- und Essigäther, so wie fette Oele, verändern und lösen das Hämatosin nicht, sondern entziehen ihm nur ein wenig Fett, das dem im Blut vorhandenen analog ist. Aetzkali und Ammoniak lösen das Hämatosin augenblicklich, und, besonders das Ammoniak, mit prächtig rother Farbe. Diese Lösungen werden von Essigsäure gefällt, und die ammoniakalische hinterläßt nach freiwilliger Verdampfung das Hämatosin als eine rothe Masse.

Mit Chlorwasserstoffsäure giebt das Hämatosin eine braune, fast schwarze Lösung, die sich bei Erhitzung nicht trübt, und abgedampft eine, trocken, fast schwarze, schwach sauer schmeckende Masse, chlorwasserstoffsaures Hämatosin, zurückläßt. Diese Masse (die man auch erhält, wenn man zum letzten Waschwasser vom Blutkuchen einen Ueberschuß von Chlorwasserstoffsäure hinzusetzt und den braunen flockigen Niederschlag sammelt) ist leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, unvollständig aber in starkem Alkohol löslich. Die wäßrige Lösung röthet Lackmus, und wird gefällt von Chlorlösung und von Jodkalium weißlich, von Galläpfelaufguß, Kaliumeisencyanür, Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure braun, und die beiden letzteren Niederschläge lösen sich in einem Ueberschuß

des Fällmittels. Die wässrige Lösung des chlorwasserstoffsäuren Eiweiß (erhalten durch Behandlung von blutrothfreiem Serum oder Eierweiß mit Chlorwasserstoffsäure, wobei diese in überschüssiger Säure unlösliche Verbindung als weiße Flocken zurückbleibt), und die des chlorwasserstoffsäuren Faserstoffs (erhalten durch Auflösen der Blutfaser in Chlorwasserstoffsäure, Absondern des nicht gelösten Fetts, und Niederschlagen der Verbindung durch starken Zusatz von Wasser) verhalten sich ähnlich, nur sind sie weiß, wie die Niederschläge, die Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure in ihnen hervorbringen, und ebenfalls in einem Ueberschuß dieses Fällmittels löslich sind. In starkem Alkohol ist das chlorwasserstoffsäure Eiweiß vollkommen unlöslich.

Concentrirte Schwefelsäure färbt die rothe Lösung des Hämatosins violett; bei längerer Berührung löst sie dasselbe auf, und diese Lösung wird durch Zusatz von Wasser, unter Fällung brauner Flocken, vollständig entfärbt. In der darüberstehenden Flüssigkeit zeigt Kalium-eisencyanür deutlich die Gegenwart von Eisen an. Mit dem 3- oder 4fachen Wasser verdünnte Schwefelsäure bildet sich ein saures schwefelsaures Hämatosin, welches als eine braunschwarze Masse am Boden liegen bleibt, sich auch bei Erhitzung nicht merklich in dieser Säure, und erst in vielem Wasser löst.

Vollkommen trocknes Hämatosin erträgt die Siedhitze des Wassers mehrere Stunden lang, ohne dadurch seine Löslichkeit in Wasser zu verlieren; längere Erhitzung mag ihn, wie es vom Eiweiß bekannt ist, indess wohl die Löslichkeit nehmen. In höherer Temperatur schmilzt es, schwillt auf, und giebt, unter dem gewöhnlichen Geruch trocken destillirter thierischer Körper, eine voluminöse, glänzende und leichte Kohle, deren Asche roth ist, und so sehr dem Eisenoxyd gleicht, daß es scheint, sie bestehe alleinig daraus. 100 Th. Hämatosin aus dem Blute mehrer Individuen, gaben im Mittel

97,742 verbrennliche Theile, 1,724 Salze (kohlensaures und salzsaures Natron, kohlensaure und phosphorsaure Kalk- und Talkerde) und 0,534 Eisenoxyd.

Das Hämatosin, welches aus der wässrigen Lösung durch Erhitzung oder Zusatz von Alkohol, oder aus der chlorwasserstoffsäuren Lösung durch Ammoniak geschieden worden ist, giebt bei der Analyse gleiche Resultate, unterscheidet sich aber von dem löslichen Hämatosin dadurch, daß es sich in Wasser gar nicht löst, in Aetzkalklauge langsam, in Aetzammoniak schwierig, in Chlorwasserstoffsäure sehr schwer und sehr wenig, so wie in concentrirter Essigsäure, wiewohl es in derselben gallertartig wird, erst bei Erwärmung.

Das Hämatosin ist, wie schon erwähnt, nach Hrn. L. nicht der reine Farbstoff des Bluts, sondern eine chemische Verbindung dieses Farbstoffs mit Eiweiß. Um dies zu erweisen, fällt er die wässrige Lösung des Hämatosins mit Chlorwasserstoffsäure, und behandelt den braunen Niederschlag von saurem chlorwasserstoffsäuren Hämatosin, nachdem er gewaschen und getrocknet ist, mit siedendem Alkohol; dadurch entsteht eine rothbraune Lösung und ein weißer Rückstand. Die Lösung, aus der Ammoniak rothbraune Flocken fällt, enthält sauren chlorwasserstoffsäuren Farbstoff im Zustande der Reinheit; Der Rückstand dagegen besteht aus chlorwasserstoffsäurem Eiweiß, dessen Eigenschaften mit den vorhin angegebenen übereinstimmen.

Daß dieser Eiweißgehalt kein mechanischer sey, nicht von Serum herrühre, das etwa im Blutkuchen zurückgeblieben, zeigt Hr. L. dadurch, daß er sich immer gleich bleibt, immer etwa 50 Procent beträgt, aus dem wievielten Waschwasser des Blutkuchens auch das Hämatosin bereitet worden seyn mag. Demnach betrachtet Hr. L. das Hämatosin als eine chemische Verbindung von Eiweiß mit reinem Farbstoff, den er *Globulin* nennt *).

*) Indefs ist nach Hrn. L. das Globulin nur im Ochsen- und Ham-

Um das *Globulin* zu erhalten, schüttet Hr. L. in geschlagenes und zuvor mit 4 bis 5 Th. Wasser verdünntes Ochsenblut Bleiessig in geringem Ueberschuß, befreit die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit durch schwefelsaures Natron vom überschüssigen Blei, und versetzt sie, nachdem sie zur völligen Absetzung des schwefelsauren Bleioxyds einige Stunden gestanden hat und nochmals filtrirt worden ist, mit Chlorwasserstoffsäure, wodurch das Globulin als saures Salz in braunen Flocken niedergeschlagen wird. Dieser Niederschlag, nachdem er gewaschen, in Leinwand stark ausgedrückt und im Wasserbade getrocknet worden ist, wird nun wiederholt mit Alkohol ausgekocht und die Lösung mit Aetzammoniak gefällt, wodurch man einen rothen flockigen Niederschlag bekommt, der, nachdem er durch Waschen vom Ammoniak befreit und getrocknet worden ist, das Globulin im Zustande der Reinheit darstellt.

Als Vorsichtsmafsregeln empfiehlt Hr. Lecanu hiebei: 1) die rothe Lösung nicht zu lange mit überschüssig angewandtem Bleiessig stehen zu lassen, weil sie sonst dadurch verändert und braun wird; 2) das saure Coagulum völlig zu trocknen, weil das chlorwasserstoffsäure Eiweiß sehr merklich in verdünntem Alkohol löslich ist; 3) die alkoholischen Lösungen so zu verdünnen, daß sich nicht beim Erkalten ein gallertartiger Niederschlag bildet, wie es bei den ersten Auskochungen, wenn sie concentrirt sind, der Fall ist, weil man sonst mit dem Ammoniak leicht nur eine unvollständige Zersetzung bekommt; 4) weder zu wenig noch zu viel Ammoniak hinzuzusetzen, weil sonst entweder das Globulin Chlorwasserstoffsäure zurückhält, oder sich zum Theil wieder löst.

melblut mit Eiweiß verbunden, im Menschenblut dagegen, wie es scheint, im freien Zustande vorhanden; wenigstens löst sich das chlorwasserstoffsäure Hämatosin vom Menschenblut vollständig in Alkohol, bis auf eine sehr geringe Spur von chlorwasserstoffsäurem Eiweiß.

Das Globulin ist geruch- und geschmacklos, im feuchten Zustande blutroth, im trocknen braunroth, unlöslich im Wasser und Alkohol, in der Kälte wie in der Wärme, dagegen ungemein löslich in Aetzkalklauge und Ammoniakflüssigkeit. Die alkalische Lösung gerinnt nicht bei Erwärmung, giebt mit Kaliumeisencyanür keinen Niederschlag, wohl aber einen braunen mit Galläpfelaufguß, Chlorwassertstoff-, Schwefel- und Essigsäure, so wie mit Chlor, von denen der letztere zuletzt farblos wird (und in der darüberstehenden Flüssigkeit Eisen durch Kaliumeisencyanür erkennen läßt), und die drei vorhergehenden in Ueberschuß der Säuren löslich sind.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Globulin und färbt sich dabei roth, verdünnte löst es aber selbst bei Erwärmung nicht. Von Essigsäure wird es leicht und mit brauner Farbe gelöst.

Chlorwasserstoffsäure löst das Globulin ebenfalls leicht und mit brauner Farbe. Sie bildet mit ihm eine neutrale Verbindung, die man am leichtesten erhält, wenn man das chlorwasserstoffsäure Hämatosin mit Alkohol kocht und die Lösung verdampft. Man erhält sie so in glänzenden Blättchen, von fadem Geruch, saurem und unangenehmen Geschmack, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen, besonders bei Erwärmung. Ihre wäßrige Lösung wird nicht gefällt von Bleiessig, wohl aber von Galläpfelaufguß hellbraun, von Kaliumeisencyanür braun, von Jodkalium (wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist) bräunlich, und von Chlor, unter Entfärbung der Flüssigkeit, weißlich (in der Lösung ist dann Eisen durch Kaliumeisencyanür nachzuweisen), endlich auch von Ammoniak zu einem in diesem Fällmittel löslichen Niederschlag.

Bei Erhitzung verhält sich das Globulin wie das Hämatosin. Globulin von Ochsenblut lieferte beim Einäschern 98,6 Verlust und 1,4 Eisenoxyd; das von Menschen-

schenblut 99,26 Verlust und 1,74 Eisenoxyd; beide Arten des Globulins gaben nur Spuren von Salzen *).

*) In Bezug auf diese Arbeit des Hrn. Lecanu bemerkt Berzelius in seinem 11. Jahresbericht, S. 315, zunächst, daß er es durch seine Versuche nicht habe bestätigt finden können, daß der Farbstoff des Bluts nicht vom Bleiessig gefällt werde. Es werde bei dieser Fällung zuletzt nur so viel Essigsäure frei, daß dadurch kein weiterer Niederschlag entstehe. Dann führt er fort: „Als Beweis, daß der (nach S. 555 gegebener Vorschrift) bereitete Farbstoff reiner sey, als der ohne solche Umwege dargestellte, führt Hr. L. an, daß der aus Menschenblut erhaltene 1,74, und der aus Ochsenblut 1,4 Eisenoxyd gebe, begibt jedoch dabei den Fehler, den ganzen Gehalt an Asche für Eisenoxyd anzusehen (*presque uniquement formé de peroxyde de fer*). Allein dies ist dieselbe Menge Asche, die der Farbstoff gewöhnlich giebt, und die man, sucht man nicht absichtlich die anderen Bestandtheile darin, allerdings leicht, durch die rothe Farbe getäuscht, für Eisenoxyd nehmen kann. Wenigstens ist es gewiß, daß ich aus einem, nach Gmelin's Methode dargestellten Farbstoff, durch Auflösen in kochendem Alkohol und nachheriges Verbrennen, nicht bemerkenswerth mehr Eisenoxyd erhielt als aus dem früher von mir analysirten.

In Verbindung mit dem, was schon früher über den Farbstoff des Bluts bekannt war, läßt sich aus L's Arbeit das Resultat entnehmen, daß, gleich wie der Farbstoff selbst in kochendem Alkohol löslich ist, wie L. Gmelin zuerst gezeigt hat, auch seine Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure, und vielleicht auch die mit andern Säuren, in kochend heißem Alkohol löslich ist, und sich auf diese Weise von Eiweiß, seinem fast steten Begleiter, reinigen läßt. Allein unmöglich führen diese Versuche zur Annahme einer chemischen Verbindung zwischen einem Farbstoff und Eiweiß, die eine Umkleidung der Blutkügeln bilde, und deshalb wird also der neue Name Globulin für die Wissenschaft überflüssig. — Hinzuzufügen ist noch, daß alle von Lecanu vom Globulin angegebenen Eigenschaften auch mit den gewöhnlichen Angaben über den Blutfarbstoff übereinkommen, und daß es seine ursprünglichen Charaktere nicht so gut beibehalten hat, wie der mit Alkohol ohne Salzsäure gereinigte Farbstoff, dessen ich in meinem Lehrbuche, Bd. III S. 55, erwähnt habe.