LII.

Ueber die Anwesenheit der kohlensauren Salze in dem Blute.

Von

R. F. Marchand.

Bei einer frühern Untersuchung über die Salze des Blutes des Menschen habe ich eine Quantität von Kohlensäure gefunden, welche etwa einem halben bis drei Viertel Procent kohlensauren Natrons äquivalent sein würde *). Eine Untersuchung von Enderlin, über die Zusammensetzung der Asche des Blutes, führte zu dem entgegengesetzten Resultate, dass nämlich diese keine kohlensauren Salze enthielte, diese auch nicht in dem Blute enthalten seien, und die alkalische Reaction desselben, wie die der Asche allein, durch das dreifach-basische phosphorsaure Natron (3NaO PO_5) herbeigeführt werde. Enderlin führt dabei an: „Aus der Anwesenheit des dreifach-phosphorsauren Natrons in der Asche muss man ferner schliessen, dass in dem Blute das basisch-phosphorsaure Natron der frühern Chemiker ist (3NaO, PO_5), weil nur dieses Salz, selbst nach dem Rothglühen, noch dreibasisch ist und in Silberlösungen denselben gelben Niederschlag hervorbringt wie das gewöhnliche phosphorsaure Natron. (Graham's Chemie.)“

„Fände das gewöhnliche phosphorsaure Natron in dem Blute sich vor ($2 \text{NaO} + \text{HO, PO}_5$), so müsste in der Asche zweifach-basisches phosphorsaures (pyrophorsaures) sein, weil beim Glühen das dritte Atom Basis entweicht **).“

„Lässt man eine Blutasche mehrere Stunden an der feuchten Luft liegen und übergiesst dieselbe nachher mit einer Säure, so findet Aufbrausen statt. Das dreifach-basische phosphorsaure Natron verwandelt sich nämlich an feuchter, kohlensäurehaltiger Luft theilweise in kohlensaures Natron. 3NaO, PO_5 wird zu $2 \text{NaO} + \text{HO, PO}_5$ und $\text{NaO, PO}_5\text{CO}_2$ (Liebig.)“

*) Lehrbuch der physiolog. Chemie, S. 226.

**) „In der That habe ich neuerlichst mehrfach in der Asche des Blutes und des Fleisches mehrerer Thiere zweifach-basisches phosphorsaures Natron gefunden. Die Aschen zeigten in diesem Falle geringere alkalische Reaction.“
Journ. f. prakt. Chemie. XXXVII. 6.

„Das dritte Atom fixer Basis wird durch ein Atom flüchtiger Basis (HO) ersetzt. Beim Glühen geht die Kohlensäure wieder fort mit dem Wasser und man hat wieder 3 NaO , PO_5 .“

„Das Verhalten des Blutserums gegen kohlensaures Gas, so wie alle Erscheinungen des Respirationsprocesses sind durch die Gegenwart des dreibasisch-phosphorsauren Natrons im Blute vollkommen erklärt. Beide phosphorsaure Salze, 2 NaO HO , PO_5 und 3 NaO , PO_5 , sind durch ihre Eigenschaft ausgezeichnet, eine Menge kohlensaures Gas zu absorbiren. (Graham's Chemie und L. Gmelin's Handbuch.) *.“

Aus den Thatsachen, die Enderlin gefunden hat und die ein Jeder, der *Blutaschen* untersucht, bestätigt finden wird, darf man jedoch keinen directen Schluss auf die Salze in dem *uneingeäscherten Blute* machen, wie diess wohl hier geschehen ist.

Bei den Analysen über die Salze des Blutes habe ich das zur Trockne eingedampfte und längere Zeit bei 140 — 160° erhaltene Blut mit Wasser erschöpft und in diesem wässerigen Auszuge die Substanzen, welche gelöst waren, bestimmt. Die unlösliche Masse wurde mit Salzsäure ausgezogen und dieser Auszug gleichfalls der Analyse unterworfen. Der noch jetzt ungelöst gebliebene Rückstand wurde eingeäschert und diese Asche, nach Abzug des Eisenoxyds, welches dem Blutroth allein zugerechnet wurde, gleichfalls analysirt. Meine Analysen, welche ich vor 6 Jahren ausgeführt und in meiner physiologischen Chemie citirt habe, sind daher nicht als Analysen der Blutaschen zu betrachten.

Man erkennt leicht, dass aus der Zusammensetzung der Blutasche und der Aschen organischer Körper überhaupt kein directer Schluss gemacht werden darf auf die in den unverbrannten organischen Stoffen **) enthaltenen Salze. Der Umstand, dass keine kohlensauren Salze in der Asche gefunden sind, beweist nicht im geringsten, dass sie nicht im nicht eingeäscherten Blute enthalten sind. Eben so wenig dürfen wir, weil wir das dreifach-basische phosphorsaure Natron (3 NaO PO_5) in der Asche finden, unbedingt annehmen, es sei auch in der unverbrannten Substanz ent-

*) Liebig's Annal. XLIX. 320.

**) Vergl. Erdmann in Liebig's Ann. LIV. 353.

halten. Diess gilt nicht allein vom Blute, es gilt eben so sehr vom Samen und andern Pflanzenstoffen *).

Die Proteinverbindungen des Blutes sind schwefel- und phosphorhaltig. Werden sie eingeäschert und befindet sich etwa zugleich kohlensaures Natron in der verbrennenden Substanz, so muss dieses nothwendiger Weise zerlegt werden und es muss sich schwefelsaures und phosphorsaures Natron bilden.

Wenn wir annehmen wollen, dass diess nicht geschehe und der Schwefel und Phosphor auf irgend eine andere Weise einwirke, so darf es uns nicht befremden, dennoch keine kohlensauren Alkalien in der Asche anzutreffen.

Wenn in dem Blute zweifach-basisches phosphorsaures Natron enthalten wäre, so könnte man, bei Gegenwart von kohlensaurem Natron darin, dieses nicht in der Asche entdecken. Es bedarf wohl kaum der Erinnerung, dass zweifach-phosphorsaures Natron, mit kohlensaurem Natron geglüht, sich in dreifach-phosphorsaures Natron umsetzt; eine Reaction, die es also unmöglich macht, dass man in der Asche entdecke, ob in der uneingeäscherten Substanz das Salz 2NaO HO, PO_5 und NaO CO_2 oder 3NaO PO_3 enthalten sei.

Endlich mache ich darauf aufmerksam, dass die Annahme der Gegenwart von 3NaO, PO_5 im Blute die Annahme des kohlensauren Natrons unbedingt erfordert.

Die Erfahrung, dass 3NaO, PO_5 an feuchter, kohlensäurehaltiger Luft sich in 2NaO HO, PO_5 und NaO, CO_2 umwandelt, steht unlängbar fest. Eben so fest steht die Thatsache, dass das Blut sein mehrfaches Volumen freier Kohlensäure enthält, dass wir diese Gasart aus dem venösen wie dem arteriellen Blute durch blosses Auspumpen herausschaffen können. In einer Flüssigkeit, welche dieses Gas gelöst enthält, kann wohl das dreifach-basische phosphorsaure Salz nicht existiren, ohne sich in das zweifach-basische Salz und in kohlensaures Natron umzuwandeln, welches nothwendig in saures kohlensaures Natron übergehen muss, da schon eine kurze Zeit hinreicht, jene Umwandlung in einer Lösung von 3NaO PO_5 durch die Luft in einem Zimmer herbeizuführen.

*) Die Asche von Bohnen giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag; es scheint also als ob in den Bohnen 3NaO PO_3 enthalten sei. Zieht man jedoch die Bohnen mit Wasser aus, so erhält man mit der Flüssigkeit einen weissen Niederschlag, der in verdünnter Salpetersäure sich löst.

Wenn daher in dem Blute nur so viel kohlensaures Natron enthalten ist, dass der Natrongehalt halb so gross ist wie der des zweifach-basischen phosphorsauren Natrons, so muss beim Einäschern das kohlensaure Natron verschwinden und sich 3NaOPO_5 bilden. Ist der Gehalt an kohlensaurem Natron noch grösser, so muss sich diess Salz um so sicherer bilden, und dennoch wird das kohlensaure Salz durch Schwefel- und Phosphorgehalt der Proteinverbindungen völlig verschwinden.

Wenn wir die kohlensauen Alkalien in dem Blute nachweisen oder abweisen wollen, so müssen wir daher das uneingesücherte Blut anwenden. Liebig hat neuerlich Versuche darüber ausgeführt, welche Enderlin's Versuche bestätigen. Er ist zu dem Ergebniss gelangt, dass *keine kohlensauen Alkalien* in dem Blute enthalten seien und dass die alkalische Reaction von phosphorsaurem Natron herrühre *). Dieses phosphorsaure Natron müsste, da freie Kohlensäure im Blute ist, $2\text{NaO}, \text{HOPO}_5$ sein; dass aus diesem, bei einem Mangel an kohlensaurem Natron, sich beim Einäschern 3NaOPO_5 bilden könne, lässt sich nicht wohl einsehen.

Liebig mischte 4—5 Pfund Ochsenblut mit ihrem doppelten Volumen Wasser, brachte die Masse zum Sieden, schied durch Pressung die Flüssigkeit vom Gerinsel, welche nahe das gleiche Volumen des Blutes besass und alkalisch reagirte.

Wenn das Blut alkalische Carbonate enthielt, so mussten sie in dieser Flüssigkeit gelöst sein. Diese Flüssigkeit lieferte, in einer Retorte, also bei Abschluss der Luft eingedampft, ungefähr 40 Cb.C. eines dicken, grünlich-braunen Sirups, der, wie die verdünnte Flüssigkeit, aus der er erhalten worden war, sehr stark alkalisch reagirte. Die Hälfte dieser Flüssigkeit wurde in einer graduirten Röhre mit Kohlensäure zusammengebracht und 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit war das dreifache Volumen von dem der Flüssigkeit verschwunden. Wenn die Fähigkeit der Flüssigkeit, ihr dreifaches Volumen Kohlensäure zu absorbiren, von ihrem Gehalte an einfach-kohlensaurem Natron und die Absorption selbst von dem Uebergange desselben in doppelt-kohlensaures Natron herrührte, so war vollkommen gewiss, dass die andere Hälfte der aus dem Blute erhaltenen alkalischen Flüssigkeit,

*) Liebig's Ann. LVII. 126.

mit einer Säure zusammengebracht, wenigstens $\frac{2}{3}$ von dem Volumen des absorbirten Gases an Kohlensäure entwickeln musste.

In einer Glocke über Quecksilber mit Salzsäure zusammengebracht, mischte sich diese damit *ohne alle Gasentwicklung*.

Hieraus ergibt sich, fährt Liebig fort, was die Analyse der Blutaschen von Enderlin bereits gelehrt hat, dass in der That das Blut des Ochsen keine nachweisbare Quantität kohlensaure Alkalien enthält. Die nähere Untersuchung ergab, dass die alkalische Reaction von phosphorsaurem Natron herrührte *).

Diesen Versuch, aus welchem Liebig die Abwesenheit der kohlensauren Alkalien im Blute zu beweisen sucht, habe ich mit ganz demselben Erfolge wiederholt, ohne ihm dieselbe Beweiskraft beilegen zu können.

Daraus, dass Salzsäure aus einer Flüssigkeit sichtbar keine Kohlensäure entwickelt, folgt nicht, dass dieselbe keine kohlensauren Salze enthalte, da die abgeschiedene Säure in der Flüssigkeit gelöst bleiben kann, um so mehr, wenn eine Substanz darin enthalten ist, welche besondere Neigung hat, in Lösungen Kohlensäure zu absorbiren.

Folgende Versuche werden diess näher erörtern:

4,5 Grm. $\ddot{U}$ Na wurden in 450 Cb.C. Wasser gelöst. Von der Lösung wurden 100 Cb.C. über Quecksilber mit so viel Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht, dass das Carbonat vollständig zersetzt sein musste. Es entwickelten sich nach längerer Zeit und einigem Schütteln 60 Cb.C. auf 0° und 760 Mm. reducirte Kohlensäure. Diess sind etwa 118 Milligrm. . . Wäre die ganze Menge entwickelt worden, welche in der Flüssigkeit enthalten war (1 Grm. $\ddot{U}$ Na), so hätten sich 415 Milligrm. entwickeln müssen.

3,5 Grm. $\ddot{U}$ Na wurden in 550 Cb.C. Wasser gelöst. 100 Cb.C. der Lösung, auf dieselbe Weise zersetzt, entwickelten 11,5 Cb.C. Kohlensäure, bei 0° und 760 Mm. gemessen, also etwa 22 Milligrm. Die Lösung hatte 636 Milligrm. kohlensaures Natron enthalten, also 264 Milligrm. Kohlensäure. Von diesen waren $\frac{1}{2}$ in der Auflösung geblieben und $\frac{1}{2}$ als Gas entwichen.

*) Die Untersuchung, welche Tiedemann, Gmelin und Mitscherlich 1834 bekannt gemacht haben (Poggend. Ann. XXXI. 289), führte zu dem entgegengesetzten Resultate. Das mit Essigsäure vermischte venöse und arterielle Blut entwickelte unter der Luftpumpe lebhafter und mehr Gas als das unvermischte, woraus geschlossen wurde, dass kohlensaure Salze dem Blute beigemengt seien.

Darauf wurden in 100 Cb.C. Wasser 0,318 Grm. kohlensaures Natron gelöst und über Quecksilber durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Hierbei entwickelte sich eine unmessbare Quantität von Gas, obwohl 132 Milligrm. Kohlensäure in der Flüssigkeit enthalten waren. Hierbei ist noch zu bemerken, dass das Quecksilber bei den Versuchen so stand, dass der erste Versuch bei einem Druck von 737 Mm., der zweite bei einem Druck von 640 Mm. und der dritte bei einem Druck von 600 Mm. und $T = 10^{\circ} \text{C.}$ ausgeführt wurden.

Wenn daher in einer Flüssigkeit noch weniger kohlensaures Natron enthalten ist, wie in dem angeführten dritten Versuche, so wird man durch Hinzufügen von Chlorwasserstoffsäure keine Gasentwicklung wahrnehmen können.

Ist in einer Flüssigkeit neben dem kohlensauren Alkali ^{oder} zweifach-basisches phosphorsaures Natron enthalten ($3 \text{ NaO H}\ddot{\text{O}}, \text{PO}_5$), so wird man um so schwieriger die Gasentwicklung wahrnehmen können, da dieses Salz eine so grosse Neigung hat, Kohlensäure zu absorbiren.

Die concentrirte Lösung des Salzes von 1,046 spec. Gew. nahm bei 12°C. und 752 Mm. ungefähr ihr dreifaches Volumen Kohlensäure auf; denn 6,5 Cb.C. Lösung absorbirten 21,2 Cb.C. Kohlensäure. 100 Vol. Lösung nahmen also 326 Vol. Kohlensäure auf.

Nach diesem Resultate war zu erwarten, dass eine Beimischung von phosphorsaurem Natron zu der Lösung des kohlensauren Salzes die Gasentwicklung durch Chlorwasserstoffsäure wesentlich beeinträchtigen werde.

Es wurden 100 Cb.C. Lösung von kohlensaurem Natron, welche 0,636 Grm. Salz oder 0,264 Grm. Kohlensäure enthielten, mit 30 Cb.C. der gesättigten Lösung des phosphorsauren Natrons versetzt und sodann mit Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Es entwickelten sich bei einem Druck von 657 Mm. 3 Cb.C. Kohlensäure, bei 0° und 760 Mm. also nicht ganz 2,5 Cb.C., während diese Menge vorher doch 11,5 Cb.C. entwickelt hatte.

Ich glaube, dass diese Versuche hinreichend zeigen, dass aus der nicht sichtbaren Gasentwicklung aus einer Flüssigkeit also nicht mit Sicherheit auf die Abwesenheit der kohlensauren Salze geschlossen werden darf.

Die Menge Kohlensäure, welche von der Lösung des phosphorsäuren Natrons aufgenommen wird, ist bedeutender als man nach Analogie der Absorptionsfähigkeit anderer Salzlösungen von gleicher Dichtigkeit erwarten sollte. De Saussure fand, dass Alaunlösung, von derselben Dichtigkeit wie die unseres Salzes 1,047, nur 70 Vol. Kohlensäure auf 100 Vol. Lösung absorbirte. Es war daher nicht unwahrscheinlich, dass die Verwandtschaft der Kohlensäure zu dem phosphorsäuren Natron eine ganz eigenthümliche und anders auftretende sei als zu den übrigen Salzen, von denen es rein mechanisch absorbirt wird. Wird die mit Kohlensäure gesättigte Lösung bei 40° eingedampft, so entwickelt die krystallisirte Masse mit verdünnter Schwefelsäure einige Kohlensäure.

Wird eine mit Kohlensäure vollkommen gesättigte concentrirte Lösung des phosphorsäuren Natrons ($2\text{NaOHO}, \text{PO}_5$) unter die Luftpumpe gebracht, so findet man bei der Evacuation, wenn das Barometer bis auf 8" P. gefallen ist, kaum eine Kohlensäure-Entwicklung. Wenige Blasen steigen an den Wänden des Gefässes auf. Erst wenn das Barometer bis unter 1" gefallen ist, entweicht das Gas in grossen Blasen.

Die grosse Aehnlichkeit, welche zwischen diesem Verhalten, dem des Blutes und endlich dem des doppelt-kohlensauren Natrons besteht, und die Verschiedenheit in andern Gaslösungen, kann noch deutlicher durch folgenden einfachen Versuch dargethan werden: Es wurden vier gleich grosse Gefässe, Bechergläser, unter die Campana der Luftpumpe gebracht. Sie waren gleichmässig angefüllt mit geschlagenem Blute, einer concentrirten Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron, von phosphorsaurem Natron und von Kochsalz. Die beiden letzten waren vollständig mit Kohlensäure gesättigt.

Die Evacuation ging ganz langsam vor sich, so dass man fortwährend den Barometerstand beobachten konnte.

Schon bei den ersten Zügen der Pumpe entweicht das Gas aus der Kochsalzlösung und bei 8" bildet diese eine stark aufkochende Flüssigkeit, während in dem Blute wie in der Lösung des phosphorsäuren Natrons kaum einige Gasblasen aufsteigen. Das saure kohlensaure Natron zeigt gar keine Gas-Entwicklung. Bei stärkerer Evacuation kocht die Kochsalzlösung natürlich immer stärker, wenn sie nicht schon zu viel Gas verloren hat, durch

die längere Dauer des Versuchs. Bei 2" fängt Blut und die phosphorsaure Lösung an, Blasen zu entwickeln, welche bei 1" stark entweichen. Das Bicarbonat bleibt unverändert und man kann nur durch fast vollständiges Evacuiren die Kohlensäure entwickeln, also etwa mit Hülfe der Schwefelsäure unter der Campane, wie diess Rose bekanntlich ausführlich gezeigt hat.

Das phosphorsaure Natron $2\text{NaOHO}, \text{PO}_3$ hält also die Kohlensäure ähnlich wie das Blut und, wie auch dieses, wenigstens nicht seine ganze Menge, nicht mit der Kraft zurück wie das Bicarbonat des Natrons, aber mit bei weitem grösserer Hartnäckigkeit wie eine andere Salzlösung.

Ich änderte nun den Versuch mit der Blutflüssigkeit dahin ab, dass ich die in der Retorte eingedampfte Masse von 5 Pfund Blut nicht in eine Röhre über Quecksilber brachte, sondern in einen langhalsigen Kolben, der durch einen Kork verschlossen war, durch den ein langer Trichter und ein Gasleitungsrohr ging. Dieses reichte luftdicht in eine Woulf'sche Flasche, welche mit klar hineinflutrimtem Barytwasser halb angefüllt war. Als die Flüssigkeit im Kolben zum gelinden Kochen erhitzt wurde und die Wasserdämpfe durch die Barytlösung entweichen mussten, so trübte sich diese nach einer halben Stunde nicht im geringsten. Als nun aber verdünnte Schwefelsäure durch den Trichter eingebracht und das gelinde Kochen fortgesetzt wurde, so begann sehr bald ein weisser Niederschlag sich zu bilden, welcher sich endlich in dicken Flocken zusammen absetzte und, nach Abscheidung der klaren Flüssigkeit, durch etwas Chlorwasserstoffsäure sich völlig löste, so dass die Fällung nicht durch übergerissene Schwefelsäure herbeigeführt sein konnte. Durch Ammoniak erschien der Niederschlag der salzsauren Lösung nicht wieder; er bestand also aus kohlensaurem Baryt.

Ich habe diesen Versuch ausserdem noch dreimal wiederholt und jedesmal mit demselben Erfolge, so dass ich glaube, meine frühere Meinung, dass in dem Blute kohlensaure Salze seien, durch diese Versuche wie aus andern, oben auseinandergesetzten Gründen beibehalten zu müssen.