

Versuche mit und zu Blut

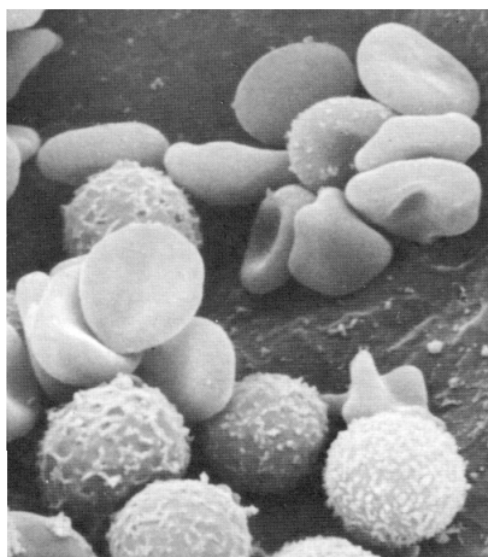
1. Versuche¹ mit Schweineblut

Blut enthält ca. 5 Mio. rote Blutkörperchen (Erythrocyten) pro mm³. Sie enthalten den roten Blutfarbstoff Hämoglobin Hb, welche den Sauerstoff in der Lunge aufnimmt und an die Mitochondrien in den Körperzellen abgibt. Die verschiedenen Zellen machen 45 Volumen-% von Vollblut aus.

Rasterelektronenmikroskopisches Bild von roten Blutkörperchen (abgeflacht), weissen Blutkörperchen (rund) und Blutplättchen in einem kleinen Blutgefäss.

aus Kessel, Kardon: "Tissues and Organs" Freeman and Company, 1979, nach Lubert Stryer: "Biochemie", Vieweg, Braunschweig, 1987.

Die Ionenkonzentration entspricht einer Kochsalzlösung 0.8-0.9 m-%. Diese Lösung heisst physiologisch.
hypotonisch heisst: geringere Ionenkonzentration
isotonisch heisst: gleiche Ionenkonzentration
hypertonisch heisst: grössere Ionenkonzentration



Grössenordnungen	Lebewesen	Organ	Zellen	Biomoleküle	Funktionelle Gruppe	Atom Reaktionszentrum
Beispiel	Mensch	Blut	Erythrocyten	Hämoglobin	Häm	Fe ²⁺
Grösse	~ 1m 1m = 10 ⁰ m	5- 6 dm ³	~ 2x7 µm 1µm = 10 ⁻⁶ m	~ 30nm	~ 5nm 1nm = 10 ⁻⁶ m	~ 100pm 1pm = 10 ⁻⁹ m

1.1 Hämolysse

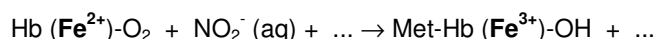
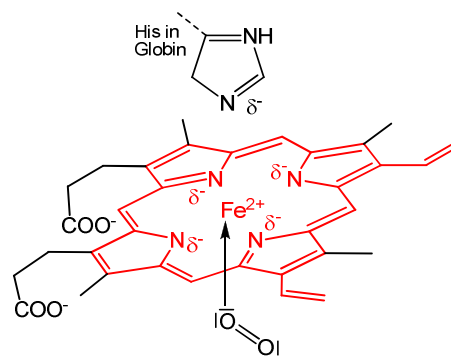
Versuch Fülle ein hohes 1L-Becherglas oder einen Standzylinder mit entmineralisiertem Wasser. Stelle in einem zweiten gleichen Gefäss eine isotonische Kochsalzlösung her. Rühre beide mit einem Magnetrührer. Gib je eine Pipette Vollblut in die beiden Gefässe. Erkläre den Unterschied.

1.2 Hämoglobin oxidieren - Methämoglobin

Nur Fe²⁺-haltiges Hämoglobin kann Sauerstoff binden. Wird es oxidiert, entsteht Met-Hämoglobin Met-Hb mit Fe³⁺. Das Blut wird rotbraun. Met-Hb kann keinen Sauerstoff mehr transportieren. Ein Anteil von 1% Met-Hb im Blut ist normal, ab 10% treten Erscheinungen wie blasse Haut und blau verfärbte Lippen auf und ab 60-80% tritt der Tod durch innere Erstickung ein.

Viele Medikamente und Gifte bilden Met-Hb: Nitrate, Nitrite (im Pökelsalz), Chlorate (in Zahnpasten), Phenacetin (in Treupel®), Sulfonamide (gegen bakterielle Infektionen) etc. Neugeborene sind besonders gefährdet, weil die Entgiftungsmechanismen nicht so gut ausgebildet sind. Problematisch sind vor allem zu stark gedüngte Gemüse, vor allem Spinat, und nitratreiches Trinkwasser.

Versuch Fülle mit den Lösungen der hämolysierten Blutkörperchen und der intakten je ein 100mL Becherglas und gib beiden eine Spatelspitze Natriumnitrit NaNO₂ zu. Vergleiche!

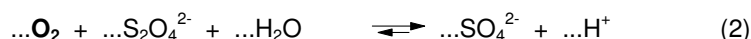


¹ nach Ch. Fuerter, Neue Kantonsschule Aarau

1.3 Hämoglobin sauerstofffrei machen- Desoxyhämoglobin

Sauerstoffreiches, arterielles Blut ist hellrot. Der Sauerstoff ist an das Fe^{2+} -Kation im Häm komplexiert. Beim Abladen wird der Sauerstoffmolekül-Ligand durch ein Wassermolekül ersetzt. Die beiden Komplexe stehen im Gleichgewicht. Wird Sauerstoff aus dem Gleichgewicht entfernt, verschiebt es sich in Richtung des Aqua-Hämoglobins Hb-OH_2 . Diese Form entspricht dem venösen Blut.

Versuch Fülle mit den Lösungen der hämolysierten und der intakten Blutkörperchen je ein 100mL Becherglas und gib beiden je einen Spatellöffel voll Natriumdithionit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ zu. Vergleiche!



Suche zuerst die ändernden Oxidationszahlen von Atomen, dann die Anzahl ausgetauschter Elektronen und schliesslich die Koeffizienten für die Reaktionsgleichung (2).

1.4 Katalase in Blut

Die Atmungsreaktion liefert den Lebewesen mehr nutzbare Energie als alle anderen Energie umwandelnden Reaktionen, welche im Laufe der Evolution gefunden wurden. Sie wurde möglich, nachdem die Atmosphäre dank der Photosynthese der grünen Pflanzen sauerstoffhaltig wurde. Sauerstoff ist sehr reaktionsfreudig, genauer gesagt sehr oxidationsstark. Das führt auch zu aggressiven, gefährlichen Nebenprodukten, welche abgebaut werden müssen. Alle sauerstoffabhängigen Organismen haben im Laufe der Evolution Schutzmechanismen gegen gefährliche Sauerstoffradikale und Peroxid entwickelt. Ein Enzym Katalase in unserem Blut zersetzt Wasserstoffperoxid in Wasser und Sauerstoff. Katalase hat eine Häm-Gruppe als funktionelle Gruppe und ist eines schnellsten Enzyme; ein einziges Enzym-Molekül kann pro Sekunde ca. 80'000 Peroxidmoleküle zersetzen. Natriumazid NaN_3 deaktiviert das Enzym.

Versuch Mische in drei RG je drei Tropfen Blut mit 3mL Wasser. Gib in RG B und C etwas Natriumazid zu.

Versetze die Proben mit einigen Tropfen Wasserstoffperoxid aq 30% (Handschuhe, Schutzbrille!)

Versuch Variante: Gib 10mL Vollblut in einen 500mL Standzylinder. Giesse 10mL Wasserstoffperoxid aq 30% ($d = 1.11 \text{ g/L}$) (Handschuhe, Schutzbrille!) darüber.

1.5 Gerinnung von Blut

Fibrinogen $\rightarrow$ Fibrin

Blut gerinnt bei Verletzungen zu einem gallertigen Gel. Das Gerinnsel schliesst die Wunde, dahinter können neue Zellen das Gewebe neu bilden. An der Blutgerinnung sind viele Enzyme beteiligt, z. B. den Faktor VIII, welcher den Blutern fehlt, was das Gerinnen verzögert und bereits bei kleinen Wunden Verblutungs-Gefahr bewirkt. Am Ende der verwickelten Gerinnungsreaktion muss das globuläre Eiweiss Fibrinogen in das Faser-Eiweiss Fibrin umgewandelt werden. Diese Reaktion besorgt das Enzym Globulin. Es wird dabei kein Sauerstoff verbraucht, der ja an der Hautoberfläche zur Verfügung stünde und auch das Verdunsten von Wasser, also das Austrocknen, ist nicht notwendig: Es werden ja auch innere Blutungen mit Fibrin geschlossen! Fibrin bildet ein Netzwerk von feinsten Fäden, vergleichbar mit einem Mikrofaser-Gewebe. Innerhalb eines Blutgefässes kann ein solches Gerinnsel lebensgefährlich werden. Wenn es einen Blutweg verstopft, z. B. die Herzscheidungsader, kann es zu einem Herzstillstand oder einem Schlaganfall führen. Gerinnsel können enzymatisch abgebaut werden. Eine reversible Umwandlung geronnenen Blutes in flüssiges ist nicht bekannt.

In Versuch 1.4 wird Fibrinogen in Fibrin (Blutfaserstoff) umgewandelt. Beides sind Proteine, der Unterschied liegt nur in der Faltung: Welches der beiden ist ein Sphäro-, welches ein Skleroprotein?

2. Blutwunder von Neapel

Im neapolitanischen Dom ruhen in der Capella del Tesoro die Gebeine und das Haupt des Schutzpatrons von Neapel, des heiligen Januarius. Er wurde um 250 geboren und erlitt unter Diokletian im Jahr 305 den Märtyrertod. Im Tabernakel hat es zwei Phiole, welche angeblich das geronnene Blut des Heiligen enthalten. Dieses Blut wird auf wunderbare Weise drei Mal im Jahr wieder flüssig: Am ersten Maisamstag, am 19. September, dem Gedenktag des heiligen Januarius und am 16. Dezember, dem Jahrestag des Vesuv-Ausbruchs von 1631. Verflüssigt sich das Blut nicht, dauert es länger oder kürzer als üblich, wird das als mehr oder weniger günstiges Anzeichen für den weiteren Verlauf des Jahres gedeutet.

Die Verflüssigung von Blut war vermutlich schon im Altertum bekannt. So behauptete der italienische Geistliche *Fernando Galiani* (1728-1787), dass schon die Priester im alten Rom das Geheimnis gekannt hätten. Er bezog sich auf den Satz bei *Horaz* (65-8 v. Chr.): "Ohne Feueranwendung machten sie Blut flüssig".

Alexander von Gleichen-Russwurm (1865-1947) versuchte als erster, das Blutwunder zu erklären: "Der neapolitanische Klerus handelt insofern in gutem Glauben, dass er tatsächlich von den Ursachen, die das Blut zum Stocken oder Flüssigwerden bringen, keine Ahnung hat. Wahrscheinlich erfolgt aber die Verflüssigung durch Wärmeeinwirkung oder Schütteln der Phiole."

Die "Schüttelempfindlichkeit" oder "Thixotropie" (grch. thixis Berührung, tropos Wandlung) ist von vielen wohldefinierten Stoffen bekannt. Thixotropie kommt in alltäglichen Stoffen vor:

- Joghurt: Stichteste Joghurts sind geliert. Beim Umrühren werden sie (dick-) flüssig.
- Anstreichfarben: Idealerweise sind sie auf dem Pinsel oder der Rolle beim Streichen möglichst dünnflüssig. So verteilen sie sich gut und ziehen überall ein. Nachher sollten sie aber möglichst gelieren, um Tropfen, Fäden und ungleiche Verteilung zu verhindern.

Thixotrope Stoffe sind Gele, die bei Erschütterungen in viskose Flüssigkeiten, sogenannte Sole übergehen. In Ruhe, verwandeln sich die Sole nach kürzerer oder längerer Zeit wieder in Gele.

Erklärung Gele sind unregelmässige, vom Lösungsmittel "durchtränkte" weitmaschige Gerüste aus kolloidalen Teilchen. Kolloidal bedeutet, dass sie durch Anziehungskräfte aneinander haften. Wenn diese Anziehungskräfte stark sind, genügen wenige Verknüpfungspunkte im Gel. Beim Schütteln können sich aber diese wenigen Verknüpfungspunkte lösen und das Gel verflüssigt sich. Wenn die mechanische Störung beendet ist, werden nach kürzerer oder längere Zeit die Bindungen erneut geknüpft: Das Sol erstarrt wieder zum Gel.

Manchmal ist die Umwandlung hin und zurück beliebig oft möglich.

Blutverflüssigung oder Thixotropie mit Aqua-Eisen-Komplexen¹

Sicherheit Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ von Haut und Augen fernhalten.

5g Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in einen 100mL Erlenmeyer abwägen. In 20mL Wasser lösen. Unlösliches abfiltrieren. Zuerst portionenweise 2g Calciumcarbonat (Kalk) CaCO_3 zugeben und dann 0.34g Natriumchlorid (Kochsalz) NaCl . Mit Stopfen verschliessen. Schwenken, stehen lassen, schwenken, stehen lassen...

Evtl. mit Kalk (wenn es Sol bleibt), Wasser und/oder Kochsalz feinabstimmen.

Diese Substanzen waren den Alchemisten bereits vor dem 14. Jahrhundert bekannt.

Aqua-Eisen-Komplexe geben ein Gel/Sol?

- Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ist eigentlich: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}[\text{Cl}^-]_3$
Der oktaedrische $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Metallkomplex heisst Hexa-aqua-Eisen(III)-Komplekkation. Skizziere die räumliche Anordnung des Eisenkations mit den Wassermolekülen darum herum.
- Beim Zugabe von Kalk löst er sich auf und es schäumt. Allgemein: Welche Stoffe lösen Kalk unter Aufschäumen? Welcher Stoff ist es hier genau in unserer Lösung?
- Wie verändert sich das Hexa-aqua-Eisen(III)-Komplekkation nach der Reaktion mit Kalk. Wie können sich dreidimensionale, Gel bildende Vernetzungen bilden?

¹ nach *Luigi Garlaschelli*, Universität Padua, publiziert in "Nature" wiedergegeben in *B. Kirchberger*, Wundersame Alchemie, Bild der Wissenschaft, 1992, Heft 1, 110 und *W. Müller*, Praxis der Naturwissenschaften-Chemie, 1996, 3/45, 39.

3. Kunstblut für Film, Theater - wenn die Farbe wichtig ist!

Sicherheit Mit konzentrierten Eisennitratlösungen nur im Reagenzglas arbeiten, auf der Hand nur verdünnte Lösungen verwenden und nach Farbreaktion sofort abwaschen.

Etwas Eisen(III)-nitrat-hexahydrat $\text{Fe}[\text{NO}_3]_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in einem 100mL in etwas Wasser lösen.

(oder anders geschrieben: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}[\text{NO}_3^-]_3$)

Einige Tropfen dieser Lösung mit etwas Kaliumthiocyanat-Lsg. KSCN aq ($\text{K}^+[\text{SCN}]^-$) mischen.

Oder eine Hand in eine der verdünnten Lösungen tauchen und die andere Lösung darübergießen.

Der rote Farbstoff ist das Hexa-thiocyanato-Eisen(III)-Komplekkation mit dem Eisenkation Fe^{3+} im Zentrum und den Thiocyanat-Ionen $[\text{SCN}]^-$ als Liganden. Skizze und Formel des Komplexes?

4. Kunstblut für Kranke und Sportler - wenn der Sauerstofftransport wichtig ist!

Vollblut transportiert O_2 (mit EPO noch mehr!), CO_2 , Nährstoffe und Abfallstoffe. Die weissen Blutzellen, Abwehrstoffe und das Komplementsystem dienen der Immunabwehr. Es verschliesst mit Gerinnseln Wunden. Es gibt keinen Ersatz für alle diese Funktionen zusammen. Synthetische perfluorierte Kohlenstoffverbindungen können aber ersatzweise und teilweise sogar besser Sauerstoff transportieren. Sie sind den Lösungsmitteln für die chemische Kleider-Reinigung ähnlich. Z. B. Perfluorbutyltetrahydrofuran kann mehr Sauerstoff binden als Hämoglobin, der natürliche Sauerstofftransporteur im Blut. Die Frankfurter Pharmafirma Hoechst testet z. B. 1-Brom-1,1,2,2-Tetrafluorpropan als Sauerstofftransportmittel. Zeichne seine Strukturformel.