

Ueber die nähern Bestandtheile des Knochenphosphates:

von

Dr. Carl Aeby,

Privatdocent an der Hochschule Bern.

In einer frühern Abhandlung (Bd. 5, 308) wurde die Thatsache, dass der frische Knochen eine verhältnissmässig weit grössere Menge Kohlensäure als das entsprechende Gewicht Knochenerde, die letztere dagegen nach der Darstellung durch das gewöhnliche Glühverfahren einen Ueberschuss von $\frac{1}{3}$ Aequiv. Kalk zu den 3 Aequivalenten Kalk des Orthophosphates besitzt, auf den Umstand zurückgeführt, dass ein grosser Theil der Kohlensäure als constituirender Bestandtheil des Phosphates auftritt, und als Beweis dieser Ansicht wurde die Thatsache hingestellt, dass fossiler Knochen, nach vollständiger Verwesung aller organischen Substanz, also nach auf natürlichem Wege erfolgter Calcination, noch unter Glühhitze unter Abgabe von Kohlensäure und Wasser genau dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Gewicht wie nach dem Glühen und Behandeln mit kohlensaurem Ammoniak annimmt.

Die weiteren Untersuchungen haben nächst dem einen Gehalt des Phosphates an Krystallwasser dargethan und für Krystallwasser, basisches Wasser und constituirende Kohlensäure stöchiometrisch bestimmte Gewichtsverhältnisse nachgewiesen und dadurch für die Ableitung einer rationellen Formel die bestimmtesten Anhaltspunkte geboten.

Es ist ersichtlich, dass die Feststellung dieser Verhältnisse die absolute Reinheit des Untersuchungsmaterials zunächst an organischen Substanzen erfordert. Von den vielen fossilen Substanzen, die mir zur Verfügung standen,

erwiesen sich nur die Stücke eines fossilen Elfenbeins aus Diluvialgerölle für geeignet, indem die Auflösung in verdünnten Säuren die hinlängliche Reinheit von infiltrirten Stoffen, wie Eisenoxyd, Gyps, Thon u. dergl. und die empfindliche Probe mit Chromsäure die vollständige Abwesenheit aller organischen Substanzen ausser Zweifel stellte.

Behufs Feststellung des Gehaltes an Krystallwasser wurde besagte Substanz gepulvert, in flach ausgebreiteter Schicht im Platintiegel über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet und im Luftbad, unter gradweiser Steigerung der Temperatur, schliesslich auf 200° erhitzt, bis sich keine Gewichtsabnahme mehr zeigte. Die nachfolgende Behandlung mit kleinen Quantitäten destillirten Wassers hatte bedeutende Erwärmung zur Folge, und nach dem Trocknen über Schwefelsäure zeigte die Masse wieder genau ihr ursprüngliches Gewicht; durch diese beiden Thatsachen ist der Austritt und die Wiederaufnahme von Krystallwasser genügend constatirt.

Wurde die Temperatur von 200° auf annähernd 250° gesteigert, so erfolgte aufs Neue langsame und gleichzeitige Entbindung von Wasser und Kohlensäure, welche nach 6 stündigem Erhitzen auf 450° nach Verlust ganzer Gewichtsprocente ihr Ende erreichte. Die Masse hatte nach dieser Zeit genau dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Gewicht angenommen, welches sie selbst nach heftigem Glühen und nachfolgender Behandlung mit kohlen-saurem Ammoniak zeigte. Es ist bezeichnend, dass weder Wasser noch Kohlensäure, welche bei der gegebenen Temperatur von 250° — 450° entweichen, auch bei lange dauernder Einwirkung einer Lösung von kohlen-saurem Ammoniak, restituirbar sind, während das Krystallwasser in den verschiedensten Stadien der Zersetzung, selbst nach mehrstündigem Erhitzen auf 450° , immer wieder in denselben Mengen aufgenommen, und der bei Glühhitze zerlegte, dem Kalkphosphat mechanisch beigemengte kohlen-saure Kalk, durch eine Lösung von kohlen-saurem Ammoniak mit Leichtigkeit restituirt wird.

Zu diesen gewichtigen Gründen für die ungleiche chemische Funktion genannter Stoffe tritt noch als dritter Grund der Nachweis eines bedeutenden Ueberschusses an Kalk in der Knochenasche, der sich zu den 3 Aequivalenten Kalk im Orthophosphat addirt und die Richtigkeit der Annahme von Krystallwasser, basischem Wasser und constituirender Kohlensäure als nähere Bestandtheile des Phosphates ausser Zweifel setzt.

Es sind demnach constituirende Bestandtheile des Phosphates, welche bei der Darstellung der Knochenasche verloren gehen, und einen Ausfall an Masse bedingen, welcher in den gewöhnlichen Knochenanalysen als organische Substanz in Rechnung gebracht ist.

Führt man die gefundenen Gewichte auf das Molekulargewicht des Orthophosphates = 155 zurück, so stellt sich als Schlussresultat ein einfaches Zahlenverhältniss zum Molekulargewicht der betreffenden Stoffe heraus; die erhaltenen Zahlenwerthe von 4,78 Theilen Krystallwasser, 3,20 Th. basischem Wasser, 4,02 Th. constituirender Kohlensäure und 9 Th. überschüssigem Kalk stellen $\frac{1}{3}$ Molekül Krystallwasser, $\frac{1}{3}$ Mol. bas. Wasser, $\frac{1}{3}$ Mol. überschüssigen Kalk, und $\frac{1}{3}$ Mol. constituirende Kohlensäure dar, woraus folgt, dass das Phosphat der Knochen einen höchst complicirten Atomcomplex darstellt, für welchen die Formel des Orthophosphates sechsfach zu nehmen ist.

Die Vorgänge beim Erhitzen zeigen uns dieses Atomaggregat in einer Art von Entmischung, die bis jetzt auf dem Gebiete der unorganischen Chemie einzig dasteht, aber in ihren Consequenzen auf das gesammte Gebiet der Mineralchemie angewendet die bedeutendsten Aufschlüsse über die Constitution der Mineralkörper und das Wesen der Metamorphose verspricht.
