

Menge der durch chemische Spannkraft erzeugten lebendigen Kraft der Molekularbewegung steht.

Zwischen Kraftverbrauch und geleisteter Arbeit besteht also hier die nämliche Relation, wie bei jeder gewöhnlichen chemischen Action, einfacher oder doppelter Zersetzung. Das Charakteristische für durch katalytische Kräfte unterstützte Zersetzungen und Umsetzungen ist einzig darin zu finden, dass die chemische Anziehung, welche von bestimmten Atomen oder Atomgruppen auf den Katalysor geübt wird, nur zu einer Dehnung seines Moleküls, nicht aber zu einer völligen Zerreiſung desselben hinreicht. — Damit wäre denn auch die Lösung des Räthsels gegeben, welches in dem allen katalytisch wirkenden Körpern beigelegten Prädicate der unerschöpflichen Wirksamkeit enthalten liegt.

Tübingen, am 15. Oct. 1874.

Zur Chemie der Knochen;

von

Dr. Carl Aeby.

Die in einem der letzten Hefte dieses Journals 9, 469 dargelegten Thatsachen über die Natur des basischen Knochenphosphates haben zu einer klaren Einsicht in die Beziehungen des Letzteren zur organischen Grundmasse der Knochen geführt und die geeigneten Mittel geboten, eine Reihe von Fragen zum Abschluss zu bringen, welche bis jetzt nicht mit voller Sicherheit entschieden werden konnten.

Unter allen Fragen, welche die Ossification anbetrifft, steht diejenige nach den Beziehungen des Kalkphosphates zum Knochenknorpel obenan; ihre Beantwortung bildet den Ausgangspunkt aller physiologischen Erörterungen

und die Grundlage, auf welcher das Verständniss der Metamorphose der Knochen beruht. Es ist bis jetzt indess nicht gelungen, positive Beweise in dieser Richtung beizubringen, und die neuere Literatur bietet hinreichende Belege für die Schwierigkeiten, welche sich der Behandlung dieser Frage auf rein chemischem Wege entgegenstellen; dieselbe findet indess ihre sehr einfache Lösung, wenn neben den chemischen auch die mechanischen Verhältnisse in's Auge gefasst werden; den letzteren haben wir demnach vor Allem unsere Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Die Beobachtung hat gelehrt, dass ein frisch dem Cadaver entnommener compakter Knochen, in fein gepulvertem Zustande mit Wasser befeuchtet, sich merklich erwärmt, und, bei mittlerer Sommertemperatur der Luft ausgesetzt, nicht Wasser verliert, sondern aufnimmt, während umgekehrt der compacte Knochen, selbst unter Wasser gelegt, keine Gewichtszunahme, an der Luft aber eine Gewichtsabnahme erfährt, die einem Verlust von 1 — 2 % Wasser entspricht. Es liegt somit der Beweis vor, dass der Knochen auch in ganz frischem Zustande das Bestreben zeigt, Wasser aufzunehmen, und dass diese Aufnahme an die Möglichkeit einer Volumvermehrung geknüpft ist; die Starrheit der unorganischen Masse setzt aber der letzteren einen Widerstand entgegen, der durch feines Pulvern aufgehoben wird, und es ist demnach klar, dass die Gewichtsabnahme, welche der compacte Knochen an der Luft erfährt, direct der Wassermenge entspricht, welche frei in den Canälen fließt. Dieser Schluss ist selbstverständlich und bedarf keiner weiteren Erläuterung.

Aus dem genannten Verhalten geht nun hervor, dass die Ossification auf einer weitgehenden Verdrängung von Wasser beruht, und es lässt sich zunächst der Beweis führen, dass der lufttrockene Knochen weniger Wasser enthält, als den näheren Bestandtheilen in isolirtem lufttrockenem Zustande entspricht; es lässt sich ferner beweisen, dass die Gewichtszunahme, welche die fein gepulverte Masse an der Luft erfährt, auf der Herstellung eines Gleichgewichtszustandes beruht, indem der Wassergehalt,

nach erlangtem constanten Gewicht, direct demjenigen des Knorpels und der Knochenerde in isolirtem Zustande entspricht.

Die letzteren sind nun äusserst hygroskopische Körper. Vom Knorpel ist bekannt, dass er bei mittlerer Sommer-temperatur 16 — 17% Wasser enthält, welches ihm die Eigenschaft ertheilt, beim Erwärmen zu erweichen, um nach Abgabe einer bestimmten Menge Wasser wieder zu erhärten. Diese Erscheinung kann, trotz der starken Erwärmung der getrockneten und wieder befeuchteten Masse, nicht mehr auf einen Gehalt an chemisch gebundenem Wasser¹⁾, der die Rolle von Krystallwasser spielt, zurückbezogen werden, indem der Beweis vorliegt, dass dasselbe die Stoffmetamorphose vermittelt, selbst dann, wenn der Feuchtigkeitsgrad nicht einmal denjenigen der lufttrocknen Substanz erreicht; indem ferner bewiesen ist, dass der ganze Wassergehalt, der überhaupt durch Anwendung von Wärme ausgetrieben werden kann, beim Trocknen über Schwefelsäure an letztere abgegeben wird.

Die letztgenannte Eigenschaft des Knorpels, an absolut trockner Luft den ganzen Wassergehalt abzugeben, der noch durch Anwendung der höchsten Hitzgrade, durch blosses Trocknen, ohne theilweise Zersetzung der Masse, ausgetrieben werden kann, ist nur der Ausgangspunkt geworden, der den bestimmten Schluss auf die Gegenwart von chemisch gebundenem Wasser im frischen Knochen gestattet.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Entwässerung des feinen Knochenpulvers im Exsiccator nicht vollständig durchgeführt werden kann, und dass sich z. B. beim Femurknochen des Menschen eine Differenz von 1,3% gegenüber der im Luftbad von 130° getrockneten Substanz ergibt. Diese Differenz entspricht annähernd derjenigen Menge Krystallwasser, welche fossiles Elfenbein, nach dem Trocknen über Schwefelsäure, und nach Verlust von 10% hygroskopischer Feuchtigkeit, unter gleichen Temperatur-

¹⁾ Centralblatt für die medic. Wissenschaften 1871 No. 14.

verhältnissen, abgiebt; und es sei hier bemerkt, dass nicht nur bei fossilem Elfenbein, sondern auch bei fossilen Knochen, sobald die Abwesenheit organischer Materie eine Untersuchung in dieser Richtung überhaupt zulässt, das Krystallwasser, wenn auch nicht quantitativ, so doch qualitativ, mit grosser Sicherheit nachgewiesen werden kann.

Es ist nun klar, dass die beiden Thatsachen, der Nachweis einer bestimmten Menge chemisch gebundenen Wassers, welches erfahrungsgemäss allen fossilen Knochen eigen ist, ferner die ausgesprochene Neigung der Knochen, sich diejenigen Mengen hygroscopischer Feuchtigkeit anzueignen, welche Knorpel und Kalkphosphat unter gleichen äusseren Verhältnissen in isolirtem Zustande eigen sind, — dass diese Thatsachen wenig geeignet sind, die Annahme einer molekularen oder gar substituellen Verbindung zu unterstützen, und es kann überhaupt über diese Fragen kein Zweifel mehr obwalten, wenn man das charakteristische Verhalten der thierischen Knochen gegenüber denjenigen des Menschen näher in's Auge fasst.

Der Mensch behauptet in der Natur eine gewisse Ausnahmstellung, indem seine Röhrenknochen 4 % Knochenerde weniger enthalten, als diejenigen sämmtlicher bis jetzt untersuchten Säugethiere, ein Verhältniss, das sich bis in die älteste Steinzeit zurückverfolgen lässt, und demnach nicht auf Unterschiede in der Nahrung oder der Lebensweise zurückzuführen ist. Diese stärkere Infiltration von 4 % Kalksalzen bedingt nun die stärker ausgesprochenen hygroscopischen Eigenschaften z. B. der Rinderknochen, und die stärkere Erwärmung der Masse beim Durchfeuchten mit Wasser. Nachdem nun der Beweis vorliegt, dass die Mehraufnahme von Wasser der durch stärkere Einlagerung von Kalksalzen verdrängten Menge direct entspricht, ist es klar, dass die Annahme jeder chemischen Verbindung fallen muss.

Verbindung und Zersetzung sind im Sinne der neueren Chemie zurückzuführen auf Platzwechsell; ist nun die ausschliessliche Verdrängung von freiem Wasser erwiesen, so fällt zunächst die Annahme einer substituellen Verbindung

von selbst dahin, und es ist nur noch die Möglichkeit einer molekularen Verbindung in's Auge zu fassen. Eine molekulare, d. h. lockere chemische Verbindung zweier Atomcomplexe, mit hervorragend hygroskopischen Eigenschaften, deren Wasser vollständig in die Verbindung eingeeht, ist nun nicht denkbar, und es ist somit der Beweis geliefert, dass Knorpel und Kalkphosphat als selbständige Verbindungen auftreten, und dass die organische Grundlage der Knochen die Ossification bloss vermittelt, ohne in chemische Beziehungen zum Kalkphosphat zu treten.

Die geringe Stabilität des Tricalciumphosphates¹⁾, die Neigung aller²⁾ Kalkphosphate sich mit Wasser in saure Salze und in basische Salze von gleicher Grundformel mit weit geringeren Löslichkeitsverhältnissen als dem Tricalciumphosphate entspricht, umzusetzen, und die allgemeine Verbreitung³⁾ dieser Phosphate in der Naturwelt, alle diese Verhältnisse weisen auf ein gemeinsames chemisches Gesetz zurück, das in und ausser dem Körper die Affinitätsverhältnisse dieser Atomcomplexe beherrscht.

Einen charakteristischen Bestandtheil dieser basischen Phosphate bildet nun der Gehalt von Krystallwasser, und dieser Umstand bedingt, bei der Bestimmung der organischen Substanz durch das gewöhnliche Glühverfahren, eine nicht unbedeutende Fehlerquelle. Es ist erwiesen, dass beim Trocknen des Knochens, auch bei den höchsten Temperaturgraden, welche der Knorpel noch erträgt, ohne eine Zersetzung zu erleiden, das Kalkphosphat eine bestimmte Menge Wasser zurückhält, die sich später zu dem bekannten Ausfall von constituirender Kohlensäure addirt, und es erklärt sich demnach die bekannte Thatsache, dass der Stickstoffgehalt eines Knochens niemals dem aus dem Glühverlust berechneten Gehalt an Leim, auch bei Berück-

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 6, 827 Nr. 12.

²⁾ E. Reichardt „Ueber neutralen phosphors. Kalk“, Zeitschr. f. analyt. Chemie Jahrg. 11. 1872. S. 275.

³⁾ Petersen, 11. Bericht des Offenb. Ver. f. Naturk. 1872.

sichtigung der accessorischen Bestandtheile, entspricht, sondern stets kleiner gefunden wird.

Dieser Umstand bezeichnet einen tief greifenden Unterschied in der Constitution des Zahnschmelzes und demjenigen des Zahnbeines und der Knochen, indem das erstere weder Krystallwasser noch constituirende Kohlensäure enthält, und demnach durch den Glühverlust, nach Behandlung der Asche mit kohlensaurem Ammoniak, annähernd den Gehalt an organischer Materie anzeigt

Es liegt nun in der Natur der Sache, dass die mechanische Auffassung der Verhältnisse sich äusserst fruchtbar erweisen muss für die Erklärung einer Reihe von physiologischen Erscheinungen, sie hat aber auch ihre tief greifende mineralogische und geologische Bedeutung. Sie erklärt zunächst in der allereinfachsten Weise die eigenthümliche Erscheinung der verschiedenen Widerstandsfähigkeit der Knochen im todten und lebenden Zustande, indem sie auf die harte Beschaffenheit des Knorpels in der Kälte und dessen Erweichung beim Erwärmen auf die Körpertemperatur, d. h. auf den Umstand hinweist, dass ein Knorpel, der geringeren Wassergehalt als die lufttrockene Substanz besitzt, in höherer Temperatur, unter dem Einfluss der hygroscopischen Feuchtigkeit des Knochens, die Eigenschaften eines befeuchteten Gewebes annimmt.

Am schlagendsten tritt uns die Bedeutung der mechanischen Verhältnisse in der ganzen Metamorphose der Pfahlbauten entgegen, indem das nämliche Gesetz, das die Unveränderlichkeit des Knochenknorpels unter Wasser bedingt, zugleich die unorganische Metamorphose beherrscht, und in der That hat die ausserordentlich variable Zusammensetzung der ersteren, die anfänglich so wenig Hoffnung für die Deutung chronologischer Verhältnisse versprach, durch den Nachweis, dass diese Verschiedenheit in der Zusammensetzung in engster Beziehung zu dem ungleichen Erhaltungszustande des Knorpels unter Wasser steht, die besten Beweise für die Herrschaft eines grossen Naturgesetzes beigebracht.

Bei einer früheren Gelegenheit wurde die Unveränderlichkeit des Knochenknorpels unter Wasser auf den Mangel an Wasser zurückgeführt, und die Richtigkeit dieser Annahme wurde in genügender Weise begründet, durch den Nachweis, dass jede Durchfeuchtung des Knorpels dessen Zersetzung einleitet. Der Richtigkeit dieser Annahme kann immerhin noch die Thatsache entgegengestellt werden, dass die organische Grundlage compakter Röhrenknochen, auch nach der Abfuhr von 7—8 % Knochen-erdesalzen (unter theilweiser Substitution von kohlen- saurem Eisenoxydul) und der Aufnahme von 3 % Wasser, dennoch in sehr vielen Fällen sich vollständig unverändert erhalten konnte; in Wirklichkeit wird aber gerade durch die Betonung dieser Verhältnisse der volle Beweis für die allgemeine Gültigkeit der festgestellten Grundsätze beibracht, indem die Erfahrung lehrt, dass auch durch Eintritt von 3 % Wasser bei den dichtesten Knochen nur ein Gleichgewichtszustand hergestellt wird, der demjenigen der feingepulverten und lufttrockenen Substanz entspricht; in der That lässt sich auch mit Leichtigkeit constatiren, dass ein frisch dem Seegrund entnommener Pfahlbautenknochen, dessen äusseres Ansehen noch die unveränderte Beschaffenheit des Knorpels erkennen lässt, trotz der Aufnahme von annähernd 3 % Wasser, dennoch ein staubtrockenes Pulver liefert, das in vielen Fällen noch hygroscopische Eigenschaften zeigt.

Es ist dadurch der Beweis geliefert, dass die Metamorphose dieser Knochen ausschliesslich unter der Herrschaft eines ungeheuer langsam wirkenden Diffusionsprocesses steht, und dass das einfachste Gesetz, das die Physik kennt, nicht nur die Erhaltung des Knorpels bedingt, sondern auch den Gang und den Verlauf der Metamorphose regelt. Die allmälige Ueberführung des Kalkphosphates in Phosphorit durch Wechselwirkung mit Fluoralkalien, die Verdrängung von kohlen- saurem Kalk durch kohlen- saures Eisenoxydul, unter Elimination des ersteren, die Abfuhr des grössten Theiles der kohlen- sauren Magnesia nach rein mineralogischen Gesetzen, alle diese Vorgänge

lassen sich bei der Trockenheit des Knochens und der Armuth unserer Seegründe an freier Kohlensäure, an kohlensaurem Eisen und gelösten Fluorverbindungen, als Prozesse bezeichnen, deren Wirkung sich im Verlauf vieler Menschenalter vollständig der Beobachtung entzieht; aber schon jetzt lässt sich der Zeitpunkt festsetzen, da die unorganischen Veränderungen einen anderen und rascheren Verlauf nehmen werden, und dieser Zeitpunkt muss eintreten, sobald durch weitere Aufnahme von Wasser der Knorpel durchfeuchtet erscheint und somit einer allmähigen Zersetzung anheimfällt.

Die allgemeine Beherrschung dieser Verhältnisse durch ein und dasselbe Naturgesetz tritt uns am deutlichsten in dem ungleichen Grade der Erhaltung der Knochen verschiedener Thiere, ja sogar der verschiedenen Knochen eines und desselben Thieres entgegen, und es lässt sich der Satz beweisen, dass die grössere Dichtigkeit der organischen Grundmasse auch die grösste Dauer des Knorpels unter Wasser bedingt. In allen Fällen ist diese Erscheinung verknüpft mit der Neigung eine grössere Menge Wasser zu binden, wie sich bei den Knochen der wilden Thiere und den Rippen vom Rind experimentell nachweisen lässt, und die auffallend gute Erhaltung dieser Theile selbst bis in die älteste Pfahlbautenzeit, und die durchaus mangelhafte Erhaltung aller menschlichen Knochen ist der experimentelle Beweis der Natur im Grossen für die allgemeine Gültigkeit dieses Satzes.

Die vergleichende Untersuchung der Röhrenknochen vom Rind verschiedener Steinstationen hat nun zunächst für die schweizerischen Seen gelehrt, dass alle Knochen, deren Metamorphose ausschliesslich unter der Herrschaft jenes ungeheuer langsam wirkenden Diffusionsprocesses stehen und welche demnach, frisch dem Seegrund entnommen, ein staubtrockenes Pulver liefern, annähernd den gleichen Gehalt an kohlensaurem Eisenoxydul (annähernd 3 %), gleichen Fluorgehalt, gleichen mittleren Wassergehalt, und im Mittel das gleiche specifische Gewicht besitzen; und für die Knochen der ausschliesslichen Bronze-

stationen hat sich als Thatsache herausgestellt, dass hier die nämliche Uebereinstimmung in der Zusammensetzung herrscht, dagegen hat sich ein Unterschied herausgestellt zu den Knochen der Steinstationen, bedingt durch die ungleiche Dauer der Infiltration. Sie zeigen nämlich einen geringeren Wassergehalt, eine geringere Abfuhr von Kalksalzen und ein höheres specifisches Gewicht nach folgenden Verhältnisszahlen:

Mittlere Zusammensetzung der Röhrenknochen vom Rind verschiedener Pfahlbaustationen.

	Org. Substanz.	Wasser.	Spec. Gew.
Steinzeit	27 Proc.	12,70 Proc.	2,014
Broncezeit	26,52 „	12,20 „	2,020

Diese Zahlen sind für die Deutung chronologischer Verhältnisse so sprechend, dass sie kaum einer Erläuterung bedürfen; eine weitere Ausführung dieses Themas schlägt dagegen nicht mehr ein in unser Gebiet. Unter allen Umständen ist festzuhalten, dass eine Bedingung zur Zersetzung in der eigenen Masse der Knochen fehlt, und dass letztere, durch den freien Einfluss der Atmosphärien z. B. in porösem Boden eingeleitet, nur äusserst langsam von Aussen nach Innen, aber niemals gleichzeitig durch die ganze Masse erfolgt. An die Trockenheit des Gewebes auch unter Wasser knüpft sich die geologische Bedeutung der Metamorphose der Knochen; es tritt uns hier das Walten der nämlichen Kräfte entgegen, welches in der Naturwelt im Grossen die Umwandlung ganzer Gebirge bewirkt.

Bern.
