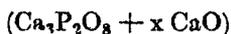


Die Constitution des Knochenphosphates,
insbesondere die Existenz und Bildung einer
basischen Verbindung;

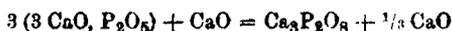


von

Dr. F. Wibel.

Nachdem früher mannichfache Zweifel über die wirkliche Zusammensetzung des Knochenphosphates bestanden und z. B. Berzelius, wie später Raewski einen Uebererschuss von Phosphorsäure (etwa $8 \text{CaO} \cdot 3 \text{P}_2\text{O}_5 = \text{Ca}_8\text{P}_6\text{O}_{23}$) angenommen hatten; nachdem dann allgemein auf Grund zahlreicher Analysen der verschiedensten Autoren schliesslich die Formel $3 \text{CaO}, \text{P}_2\text{O}_5 = \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ zur Annahme gelangt war — wird jetzt seit mehreren Jahren von C. Aeby eine durchaus abweichende Ansicht aufgestellt und in vielfachen Publicationen eifrig verfochten¹⁾

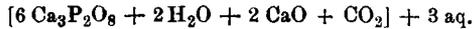
Neben mehreren anderen recht interessanten Resultaten glaubt nämlich C. Aeby die Zusammensetzung des Knochenphosphates als



nachgewiesen zu haben. Darnach wäre es also ein (im modern chemischen Sinne) basisches Phosphat von einer den Fluor- und Chlorapatiten analogen Constitution. Diese Beziehung gibt Aeby denn auch die Veranlassung zu sehr anziehenden, wenn auch vielleicht etwas zu frühzeitigen Betrachtungen über die Entstehung der Phosphoritlager, über die Rolle, welche Fluor, Eisen- und Mangansalze, organische Substanzen dabei spielen, über die Verschiedenheit der Constitution recenter Knochen nach dem Alter, über die Altersbestimmung fossiler Knochen u. s. w.

¹⁾ C. Aeby, Ueber die unorganische Metamorphose der Knochen-
substanz. Inaug. Dissert. Bern, 1870. Mehrere Artikel in diesem Jour-
nal 1872, 5, 308; 6, 169; 1873, 7, 37. — Centralblatt f. d. medicin.
Wissenschaften. 1871. Nr. 14 und 36. 1872. Nr. 7.

Im ferneren Verlaufe seiner Veröffentlichungen gelangt Aeby indessen noch zu einer viel radicaleren Umwälzung der bisherigen Annahme; denn nunmehr soll das eigentliche Knochenphosphat auch Kohlensäure, basisches und Krystallwasser enthalten und zwar entsprechend folgender Formel (6, 171):



Es wird darnach gewiss zugestanden werden müssen, dass „das Phosphat der Knochen einen höchst complicirten Atomcomplex darstellt.“

An und für sich betrachtet wäre kein Grund denkbar, jene Ergebnisse allzu stark zu bezweifeln. Die Physiologen sind noch in solcher Unkenntniss über die näheren Verhältnisse des Aufbaues der Knochen, wir Chemiker wissen noch so wenig über die eigentlich chemischen Beziehungen zwischen Leims substanz (Glutin, Ossein etc.) und den unorganischen Bestandtheilen, — kurz die ganze Frage ist noch so voller Räthsel, dass auch eine irrthümliche Deutung der bisherigen Analysen wohl begreiflich wäre. Allein die von Aeby neu angeregte Untersuchung betrifft gerade denjenigen Punkt, über welchen, wie erwähnt, schon früher der Kampf der Meinungen entbrannte und erst nach Betheiligung einer grossen Zahl der hervorragendsten Forscher der Friede gesichert war.

Dem gegenüber wird der Chemiker die Grundlagen neu aufgestellter Ansichten doppelt gewissenhaft zu prüfen sich verpflichtet fühlen, ehe er sich zu letzteren bekehrt. Aus diesem Bewusstsein heraus, erlaube auch ich mir nachstehenden kleinen Beitrag zur Klärung der Frage zu liefern, welcher neben dem kritischen Material vielleicht noch einiges chemisch Neue bieten dürfte. In Fortsetzung meiner früheren Untersuchungen¹⁾ habe ich vielfach Gelegenheit gehabt, mich mit der Analyse und der Constitution der Knochen zu beschäftigen und musste daher durch die Forschungen Aeby's ganz besonders überrascht werden.

¹⁾ F. Wibel, Die Veränderungen der Knochen bei langer Lagerung im Erdboden etc. Hamburg, 1869.

d. Existenz u. Bildung einer basischen Verbindung. 115

Die hier zu besprechenden Ergebnisse derselben lassen sich vom analytischen Gesichtspunkte dahin zusammenfassen:

1) Das Verhältniss von $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ ist = 10:3 und nicht 3:1.

2) In dem eigentlichen Phosphat sind ausserdem noch Wasser und Kohlensäure als chemische Bestandtheile des Moleküls enthalten.

Beide Resultate fussen in letzter Instanz auf einer Reihe von Versuchen, welche Aeby mit einem Stücke fossilen Elfenbeins vorgenommen hat. Er fand, dass dasselbe beim allmählichen Erhitzen bis auf 450° Wasser und Kohlensäure verliert, welche beim späteren Behandeln mit kohlensaurer Ammonlösung nicht restituirt werden, während dann beim Glühen eine andere Menge Kohlensäure entweicht, die sich als restituirbar erweist. Daraus folgerte er zunächst, die Kohlensäure müsse in verschiedener Weise gebunden sein, nämlich zum Theil an Kalk als CaCO_3 , welche die dem Knochenphosphat beigemengte Menge Kreide darstellen und nach dem Glühen wieder ersetzbar sei, und zum Theil als eigentlichen Bestandtheil des Phosphates, welches beim Erhitzen bis 450° derartige Zersetzung erfahre, dass die Kohlensäure nicht wieder durch Ammoncarbonat einzuführen sei. Was aber von der bis 450° entweichenden Kohlensäure gelten sollte, musste auch von dem gleichzeitig verflüchtigten Wasser, d. h. auch dieses als integrireder Baustein des Phosphates angenommen werden. Sieht man ferner einen Theil der Gesamtkohlensäure nicht unmittelbar als an Kalk zu Kreide gebunden an, so vergrössert sich natürlich das Verhältniss von $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ und dadurch kommt gerade Aeby zu dem basischen Phosphat ($\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \frac{1}{3} \text{CaO}$). Indem derselbe letztere Anschauung verallgemeinernd auf die Zusammensetzung der Knochen resp. der Knochenerde ausdehnte, gelangte er zu dem bei allen seinen Knochenanalysen durchgeführten Grundsatz: nur diejenige Menge Kohlensäure, welche in der Knochenasche nach Behand-

lung mit Ammoncarbonat gefunden wird, darf dem Kalkcarbonat zugerechnet werden.

Dass bei dieser, der bisher üblichen entgegengesetzten Methode der Kohlensäurebestimmung sich in sämtlichen Analysen ein „Ueberschuss von Kalk“ finden muss, wird nach dem eben Gesagten begreiflich sein oder bei den späteren Betrachtungen leicht constatirt werden¹⁾. Jedenfalls ist gleich hier darauf aufmerksam zu machen, dass die Befunde der sämtlichen Analysen Aeby's durchaus nicht als Belege für die Richtigkeit seines Grundsatzes anzusehen sind, da sie ja eben nach einer auf diesem letzteren fussenden Methode angestellt sind. Man würde damit einen gewaltigen Circulus vitiosus beschreiben!

Es reduirt sich somit in der That die ganze Beweisführung Aeby's mit allen ferneren Schlussfolgerungen lediglich auf das beschriebene Verhalten des fossilen Elfenbeins, und wenn auch leider an keiner Stelle der verschiedenen Abhandlungen eine hinreichend eingehende Darstellung dieser Untersuchung und ihrer einzelnen Daten gegeben ist, um daraus auf die Richtigkeit und Genauigkeit der befolgten Methoden zu schliessen, so glaube ich doch im Ganzen eine richtige Schilderung des Aeby'schen Untersuchungs- und Gedankenvorganges geliefert zu haben

I.

Bei einer kritischen Prüfung, zu der wir uns jetzt wenden, könnte zunächst die Vorfrage entstehen und bis zu einem gewissen Bedenken gesteigert werden, warum Aeby seine Versuche nicht auch auf Knochensubstanz selbst ausgedehnt habe, da er doch für diese letztere so bedeutungsvolle und umwälzende Schlussfolgerungen zu ziehen veranlasst wurde. Dieser Einwurf trifft zwar eine unlängbare, aber, wie andererseits Jeder zugeben muss, eine leider unvermeidliche Schwäche in der Beweisführung.

Vergegenwärtigt man sich nämlich, dass es sich bei

¹⁾ Dort finden auch die abweichenden Verhältnisse des Zahnschmelzes ihre Berücksichtigung.

d. Existenz u. Bildung einer basischen Verbindung. 117

jenen Untersuchungen um die Zersetzung der Knochenmasse in höheren Temperaturen, um das Entweichen von Wasser und Kohlensäure und um die zwiefache Rolle der letzteren handelt, berücksichtigt man, dass bei frischen (recenten) wie bei subfossilen (todten) Knochen stets mehr oder minder grosse Mengen organischer Substanzen vorhanden sind, die schon bei geringer Wärmesteigerung sich zersetzen und gerade Wasser und Kohlensäure neben anderen Substanzen entweichen lassen, so ist klar, dass eine Untersuchung des Knochenphosphates im Aeby'schen Sinne sich eben nur an solchen Knochen ausführen lässt, die ihrer organischen Materie vollständig beraubt sind. Man muss Aeby durchaus beistimmen, wenn er sagt: „Es ist ersichtlich, dass die Feststellung dieser Verhältnisse die absolute Reinheit des Untersuchungsmaterials zunächst an organischen Substanzen erfordert.“

Es genügt dies zugleich, um die Schwierigkeit eines sicheren Entscheides der ganzen Frage überhaupt deutlich hervortreten zu lassen; denn auch bei der Kritik der Aeby'schen Ansichten wird man auf die einfachste Methode (Untersuchung der Knochen selbst) verzichten müssen.

So wenig also jenes Vorbedenken gerechtfertigt erscheint, desto grösseres Gewicht ist nun einem anderen naheliegenden Einwande beizulegen. Die vollkommene Richtigkeit und Genauigkeit der Aeby'schen Experimente und Beobachtungen zugestanden, muss man doch die Frage stellen, ob es gestattet sei, aus der Zusammensetzung und dem Verhalten eines fossilen Elfenbeins auf die Constitution aller übrigen Knochen, selbst der allerfrischesten, zurückzuschliessen? Hier sind in der That sehr ernste Bedenken gegen eine Bejahung vorhanden, auf die ich um so lieber mit einigen Worten eingehe, als sie theils von Aeby gar nicht berührt, theils durch seine eigenen Untersuchungen aufs Neue unterstützt werden.

Seit langer Zeit ist bekannt, dass die Knochensubstanz (Knochenerde) von den gewöhnlichen Agentien der oberen Erdschichten (Wasser, Kohlensäure, Gyps etc.) an-

gegriffen wird. Die schon von Wöhler¹⁾ festgestellte Thatsache der Löslichkeit resp. Zersetzbarkeit derselben durch kohlensäurehaltiges Wasser wird in belehrender Weise durch Aeby selbst illustriert. Er hat Knochenerde mit Wasser und Kohlensäure digerirt und in dem Filtrat gefunden:

Phosphorsäure .	26,90
Kalk	36,29
Magnesia	10,71
Kohlensäure . .	17,85
Wasser	8,03
	<hr/>
	99,78

Berechnen wir diese Analyse nach den Annahmen des Autors, dass die Magnesia als Carbonat aufgenommen sei, so ergibt sich, dass der Rest des nicht als Carbonat vorhandenen Kalkes nicht genügt, um mit der Phosphorsäure das neutrale $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ zu bilden. Es ist von jener ein Ueberschuss vorhanden und demnach muss, weil doch aller freie Kalk sicherlich als Bicarbonat in Lösung gegangen ist, das zurückgebliebene Knochenphosphat im Verhältniss mehr Kalk in Verbindung aufgenommen haben, d. h. zu einem basischeren geworden sein. Es bezeugt dies, wie durch Einfluss genannter Ingredientien eine Umsetzung der ursprünglichen Knochensubstanz derart möglich ist, dass eine basische Verbindung in Rückstand verbleibt — ein Vorgang, der des Weiteren durch die interessante Beobachtung Sonnenschein's²⁾ bestätigt zu werden scheint, wonach Knochen, die längere Zeit in der Erde gelegen haben, bisweilen eine von freier Phosphorsäure herrührende saure Reaction offenbaren. In engstem Zusammenhange mit allen diesen in ihrem ganzen Verlaufe wohl kaum genau zu verfolgenden Erscheinungen habe ich bei meinen Analysen subfossiler Knochen (s. oben citirte Abhandlung) bald einen Ueberschuss von Phosphorsäure (0,55 und 0,82 p.C.), bald von Kalk (0,38 und 1,03 p.C.) erhalten, die mich aber durchaus nicht überraschten, da

¹⁾ Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 98, 143.

²⁾ Sonnenschein, Handbuch d. gerichtl. Chem. S. 122 ff.

d. Existenz u. Bildung einer basischen Verbindung. 119

ich sie eben den je nach den Verhältnissen verschiedenen Zersetzungsprocessen zuschrieb.

Erwägt man endlich noch, dass auch sämmtliche künstlich dargestellte Calciumorthophosphate eine ausserordentlich leichte Umwandlung zeigen, wovon noch neuerdings wieder E. Reichardt¹⁾ experimentelle Belege angeführt hat, so darf man gewiss nicht mehr a priori annehmen, ein fossiler Knochen repräsentire in der chemischen Beschaffenheit und Lagerung seiner Bestandtheile noch das Abbild seines frischen Zustandes. Vielmehr wird man dies stark in Abrede zu stellen geneigt sein.

Gerade Aeby hat nun eine Substanz, das fossile Elfenbein, zur Grundlage seiner Untersuchungen und Anschauungen gewählt, welche wohl unbedenklich zu den ältesten Knochen, sofern sie nicht mehr oder minder petrificirt und dann für unseren Zweck unbrauchbar sind, gerechnet werden kann. Wie lange und wie eingreifend die Atmosphärien und die Bodenwässer auf dasselbe eingewirkt haben müssen, geht am Besten aus der eigenen Angabe Aeby's hervor, dass auch mit den feinsten Reagentien (Chromsäure etc.) nicht die geringste Spur organischer Substanz nachweisbar war.

Vergegenwärtigen wir uns auch noch diese Umstände recht eindringlich, so können wir zwar Aeby einstweilen vollen Glauben schenken, dass das von ihm geprüfte Elfenbeinphosphat die Zusammensetzung $[6 \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{CaO} + \text{CO}_2] + 3 \text{aq}$ besitze; allein wir werden ihm im Hinblick auf alle jene Thatsachen entschieden das Recht absprechen müssen, diese Constitution nunmehr auch allen Knochenphosphaten zuzuschreiben und darnach beliebig die Untersuchungsmethode der Knochen selbst abzuändern.

Mit allen von Aeby aufgeführten Thatsachen und Gründen ist für die chemische Gestaltung der eigentlichen Knochen, zumal der frischen, gar Nichts erwiesen, am allerwenigsten aber die Un-

¹⁾ E. Reichardt, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1872. 11, 275 ff.

richtigkeit der bisherigen Formel für das Knochenphosphat als $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$.

II.

Der mehr negative Nachweis der Unzulänglichkeit des Aeby'schen Beweismaterials dürfte vielleicht den letzten Ausspruch als zu hart erscheinen und bei den Fachgenossen das berechtigte Verlangen entstehen lassen, nun auch den positiven Weg des Experimentes zur Kritik zu verwerthen. Auf die Schwierigkeit, ja fast Unmöglichkeit, diesem Wunsche unmittelbar zu entsprechen, habe ich schon früher hingedeutet. An frischen Knochen ist eben die Aeby'sche Ansicht nicht zu prüfen und auf die Anwendung fossiler muss man nach Obigem gewiss verzichten.

Dennoch glaube ich auf indirectem Wege in der Lage zu sein, dasselbe Ziel zu erreichen, indem ich durch synthetische Versuche vor Allem die Richtigkeit der Aeby'schen Untersuchungsmethode einer Prüfung unterziehe. Denn offenbar wird, von allen obigen Einwänden abgesehen, die Aeby'sche Ansicht stehen und fallen mit unserem Vertrauen in seine Analyse des fossilen Elfenbeins. Um uns über diesen Grund unseres Vertrauens Klarheit zu verschaffen, werden wir uns die Frage vorzulegen haben, ob nicht in der von Aeby befolgten Untersuchungsmethode die Möglichkeit einer Fehlerquelle liege und welcher Art dieselbe sei.

Indem ich mich einer Antwort hierauf zuwende, bemerke ich zunächst, dass ich wesentlich nur die Frage über die zweifache Rolle der Kohlensäure, resp. den basischen Charakter des Knochenphosphates zur Erörterung bringen will, auf die Frage eines Gehaltes an basischem Wasser aber vorläufig nicht eingehe. Es hängt dies mit der Veranlassung der nachstehenden Experimentaluntersuchungen zusammen. Schon in der früher citirten Abhandlung habe ich nämlich auf die gewiss auch von Anderen beobachtete Thatsache hingewiesen, dass die directe Kohlensäurebestimmung in der ungeglühten Knochensubstanz einen viel grösseren Gehalt an CO_2 ergibt, als nach

d. Existenz u. Bildung einer basischen Verbindung. 121

dem Glühen durch Ammoniumcarbonat wieder aufgenommen wird.

Beispielsweise erhielt ich einmal mit dem Geissler'schen CO_2 -Apparat 0,0710 Grm. CO_2 , während dieselbe Menge Originalsubstanz nach dem Glühen mit Ammoncarbonat bis zum constanten Gewicht behandelt nur 0,0075 Grm. aufnahm. Ich schrieb damals diese Erscheinung dem Umstande zu, dass bei dem Glühen vielleicht doch nur ein kleiner Theil des Calciumcarbonats zersetzt würde. Bei näherer Ueberlegung und weiteren Versuchen erschien mir dies indess ganz unwahrscheinlich und ich fasste schon vor dem Bekanntwerden mit den Aeby'schen Forschungen eine andere Idee, die ich, nunmehr experimentell ausgearbeitet, dem Urtheil der Fachgenossen unterbreite, und die geeignet ist, auch bei der uns jetzt vorliegenden Frage eine entscheidende Antwort zu geben.

Auf Grund der bisherigen Anschauungen und der einfachsten Deutung der Analysen hat man im Grossen und Ganzen die Knochen als aus den drei Bestandtheilen: Phosphat ($\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$), Kreide (CaCO_3) und Ossein (Glutin) aufgebaut betrachtet und muss demgemäss, von den etwaigen Zersetzungen abgesehen, fossile von ihrer Leims substanz befreite Knochenmassen zunächst auch für ein inniges Gemenge von Phosphat und Kreide halten. Wenn nun bei dem Behandeln derartiger Massen, also etwa frischer Knochen oder fossilen Elfenbeins, seltsame Erscheinungen sich zeigen, die dem Verhalten der einzelnen Bestandtheile unter gleichen Umständen nicht entsprechen, so wird deren Ursache doch möglicher Weise in der Wechselwirkung der verschiedenen Bestandtheile auf einander liegen. In dieser Beziehung möchte ich es denn auch in unserem Falle für erstes Bedürfniss erachten, uns über das Verhalten von Calciumphosphat zu Kreide in höheren Temperaturen und unter verschiedenen Bedingungen Klarheit zu verschaffen. Und darauf zielen nun die folgenden Untersuchungen.

Es wurden zu dem Zwecke verschiedene mit besonderer Sorgfalt innigst vermengte Mischungen von Calcium-

122 Wibel: Die Constit. d. Knochenphosphates, insbes.

phosphat und Kreide, die beide vorher thunlichst geglüht waren, letztere daher nur ganz gelinde, oder Mischungen derselben beiden Substanzen mit Casein zunächst bei 125° resp. 115° genau getrocknet, darauf über dem Gasgebläse anhaltend sehr stark geglüht, bis ein constantes Gewicht erzielt war. Alsdann wurde der Glührückstand mit kohlen-saurer Ammoniaklösung bei 100° wiederholt bis zum constanten Gewicht eingedampft und schwach erhitzt.

War durch diese Behandlung keinerlei Wechselwirkung zwischen dem Phosphat und der Kreide veranlasst, so musste die Gewichtszunahme durch Ammoncarbonat gleich sein der in der Mischung vorhandenen bekannten Menge Kohlensäure, resp. gleich dem Glühverlust mit Berücksichtigung des aus dem Casein entspringenden Verlustes und einiger anderer bekannter Fehlerquellen.

Aus der grösseren Zahl von Versuchen greife ich an dieser Stelle nur diejenigen heraus, welche für unsere Frage gültig sind. Dazu wird nämlich in erster Linie erfordert, dass das Calciumphosphat wirklich ein neutrales von der Zusammensetzung $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ sei. Es gelang mir nicht, ein solches käuflich aus den grösseren Chemikalienfabriken zu erwerben. Alle aus diesen bezogenen Präparate waren, worauf ich besonders aufmerksam mache, meiner Analyse zufolge, entweder einfach saures Salz CaHPO_4 , oder Verbindungen des $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ mit CaCl_2 . Ich stellte mir deshalb das Präparat selbst auf bekanntem Wege sorgfältig dar und erhielt ein, wenn auch nicht absolut reines, so doch nur mit sehr wenig Chlor, Eisen und Unlöslichem verunreinigtes Material, wie folgende Analyse bezeugt:

Geglühtes Präparat (nach Abzug d. Beimengungen).	Die Formel $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ verlangt:
CaO	54,65 54,19
P ₂ O ₅	45,35 45,81
100,00	100,00

Die äusserst geringen Quantitäten von Eisenoxyd und Unlöslichem können bei der geschilderten Behandlung gar keinen störenden Einfluss ausüben; das CaCl_2 aber wird, sofern es unverändert bleibt, weil es entweder in einer

d. Existenz u. Bildung einer basischen Verbindung. 123

unzersetzbarer Verbindung mit dem Phosphat steckt, oder aber bekanntlich beim Abdampfen mit kohlensaurem Ammon nicht zersetzt wird, ebenfalls gleichgiltig sein. Sollte dasselbe jedoch beim Glühen ganz oder zum Theil in CaO übergehen, so wird dadurch zwar der Glühverlust vergrößert, allein bei der nachherigen Behandlung mit Ammoncarbonat die Gewichtszunahme um fast eben so viel erhöht, so dass die Differenz kaum wesentlich beeinflusst wird.

Die zu den Versuchen verwendete Kreide war durch Präcipitation aus reinen Materialien gewonnen und wurde gelinde geglüht zur Mischung gebracht.

Das benutzte Casein war von Trommsdorff in Erfurt bezogen, verlor beim Trocknen bis 115° 9,71 p.C. und gab als Mittel aus zwei Versuchen 1,74 p.C. Asche.

Die zur Restitution dienende Ammoncarbonatlösung war nicht absolut rein; eine der gewöhnlich verbrauchten gleich grosse Menge ergab beim Verdunsten und schwachem Erhitzen einen Rückstand = 0,002 Grm., der als Correction für die Restitution anzuwenden sein wird.

I. Versuchsreihe.

Mischung: 6 Theile geglühtes $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$
 1 „ „ CaCO_3 .

1. Versuch. Angewandt bei 125° getrocknet: 1,407 Grm.
 Glühverlust = CO_2 .

berechnet:	gefunden:
$\frac{44}{100} \cdot \frac{1}{7} \cdot 1,407 = 0,088$	0,090
Mit Ammoncarbonat aufgenommen 0,058	
Correction 0,002	
also restituirte CO_2 0,056	0,056
Nicht restituirte CO_2	= 0,034
	= 37,7 p.C. d. Gesamt- CO_2 .

II. Versuchsreihe.

Mischung: 9,3 Theile geglühtes $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$
 1 „ „ CaCO_3 .

2. Versuch. Angewandt bei 125° getrocknet: 1,638 Grm.
 Glühverlust = CO_2 .

124 Wibel: Die Constit. d. Knochenphosphates, insbes.

berechnet:	gefunden:
$\frac{44}{100} \cdot \frac{1}{10,3} \cdot 1,638 = 0,070$	0,079
Mit Ammoncarbonat aufgenommen 0,055	
Correction	0,002
also restituirte CO ₂	0,053
Nicht restituirte CO ₂	= 0,026
	= 32,9 p.C. d. Gesamt-CO ₂ .

III. Versuchsreihe (mit Casein).

Dieselbe wurde mit ganz besonderem Hinblick auf die Verhältnisse der Knochen ausgeführt, da man nach dem Ergebnisse der vorigen Versuche zu der Erwartung berechtigt war, die Austreibung der Kohlensäure und Erzeugung des nicht regenerirbaren Kalkes durch die Gegenwart organischer Substanzen begünstigt zu sehen. Bei der Wahl einer solchen kam es natürlich nur auf eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Ossein (Glutin) und auf thunlichste Reinheit an Mineralbestandtheilen an, um nicht secundäre Zersetzungsprocesse hervorzurufen. Beiden Anforderungen genügte das Casein. Dasselbe wurde lufttrocken mit den anderen vorher geglühten Substanzen gemischt und die Mischung nachher auf höchstens 115° erwärmt; demgemäss ist eine Correction für den Verlust bis 115° erforderlich (s. o.).

Mischung: 6 Theile geglühtes Ca₃P₂O₈
 1 " " CaCO₃
 4 " lufttrocken = 5,6 Theile bei 115°
 getrocknet. Casein.

3. Versuch. Angewandt bei 115° getrocknet: 2,333 Grm.
 Glühverlust = CO₂ + Casein - dessen Asche.

berechnet:	gefunden:
Casein = $\frac{3,6}{10,6} \cdot 2,333$	= 0,792
ab 1,74 p.C. Asche	= 0,014
	0,778
CO ₂ = $\frac{44}{100} \cdot \frac{1}{10,6} \cdot 2,333$	= 0,097
Gesamtverlust . . .	= 0,875 0,885

d. Existenz u. Bildung einer basischen Verbindung. 125

Mit Ammoncarbonat aufgenommen	=	0,061
Correction	=	0,002
<hr/>		
also restituirte CO ₂	=	0,059
Gegenüber d. berechn. Gesamt-CO ₂	=	0,038
<hr/>		
Verlust, d. h. nicht restituirte CO ₂	=	0,038
	=	39,2 p.C.

4. Versuch. Angewandt bei 115° getrocknet: 1,635 Grm.
 Glühverlust = CO₂ + Casein — dessen Asche.

berechnet:	gefunden:
Casein = $\frac{3,6}{10,6} \cdot 1,635$	= 0,555
ab 1,74 p.C. Asche	= 0,010
<hr/>	
	0,545
CO ₂ = $\frac{44}{100} \cdot \frac{1}{10,6} \cdot 1,635$	= 0,068
<hr/>	
	0,613 0,614.

Mit Ammoncarbonat aufgenommen	=	0,048
Correction	=	0,002
<hr/>		
also restituirte CO ₂	=	0,041
Gegenüber d. berechn. Gesamt-CO ₂	=	0,068
<hr/>		
Verlust, d. h. nicht restituirte CO ₂	=	0,027
	=	39,7 p.C.

Dass bei allen diesen Versuchen keinerlei verwickelte und unberücksichtigte Nebenersetzungen eintraten, dürfte sofort aus der Uebereinstimmung des berechneten mit dem gefundenen Glühverluste zweifellos hervorgehen. Die unbedeutenden Abweichungen sind mit der Unmöglichkeit, auch bei grösster Sorgfalt ganz homogene Mischungen zu erzielen, mehr als genügend erklärt.

III.

Wenden wir uns jetzt zu den Schlussfolgerungen, die sich unmittelbar aus den Versuchen ableiten, und zwar zunächst vom allgemein chemischen Standpunkte aus.

Darnach steht zuvörderst fest, dass bei dem Glühen einer Mischung von neutralem Calciumphosphat mit Calciumcarbonat das letztere zum Theil so zerlegt und in eine neue Verbindung übergeführt wird, dass bei der nachherigen Behandlung mit Ammoncarbonat eine Rückbildung des Carbonates, d. h. eine Restitution der Kohlensäure durch-

aus nicht vollständig, sondern nur zu einem Bruchtheil erfolgt. Während die gleichzeitige Gegenwart organischer Substanz die Bindung des Kalkes, d. h. die Verringerung der Menge restituirbarer Kohlensäure begünstigt (Vers. 3 und 4), scheint eine relative Zunahme des Calciumphosphates dieselbe zu beeinträchtigen.

Die chemische Erklärung für diese Thatsache kann in nichts Anderem gefunden werden, als darin, dass sich unter solchen Verhältnissen eine basische Verbindung $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + x\text{CaO}$ bildet, welche durch Ammoncarbonat nicht zersetzbar ist. Entnehmen wir aus den Versuchen für das Mischungsverhältniss 6 Theile Phosphat : 1 Theil Kreide einen Verlust an restituirbarer Kohlensäure = ca. 38 p.C., so würde sich daraus die Zusammensetzung dieses basischen Orthophosphates = $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \frac{1}{3}\text{CaO}$ ergeben.

Es ist also in der That die Existenz und Bildung derartiger interessanter, den Apatiten analog constituirter basischer Kalkphosphate auf trockenem Wege erwiesen. Zu bemerken ist nur, dass wir auf nassem Wege bereits durch ältere Forscher (Berzelius etc.) ähnliche Verbindungen, z. B. $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \text{CaO}$ ¹⁾ kennen gelernt haben.

Wichtiger noch sind die Versuchsergebnisse in praktischer Hinsicht.

Ohne Weiteres erhellt, dass in allen bisherigen Analysen von Knochensubstanz, Knochenerden, gewissen Phosphaten und Guanosorten die Bestimmung der Gesammtmenge organischer Substanzen falsch ist. Denn da dieselbe bekannter Weise durch Glühen der getrockneten Substanz, Behandeln mit Ammoncarbonat und Feststellen eines solchen Glühverlustes geschieht, so wird der letztere um so viel zu gross in Rechnung gebracht, als die Menge der nicht restituirten Kohlensäure beträgt.

Beispielsweise würde man in Vers. 4 in den 1,635 Grm. der Originalmasse statt der wirklich vorhandenen 0,555 Grm.

¹⁾ Auch Reichardt (a. a. O.) bestätigt dies.

d. Existenz u. Bildung einer basischen Verbindung. 127

= 33,95 p.C. gefunden haben $0,555 + 0,027 = 0,582 = 35,6$ p.C., also über $1\frac{1}{2}$ p.C. zu viel.

Zu allen übrigen unvermeidlichen Fehlerquellen dieser Bestimmung (bez. Asche der organischen Materien, Zersetzungen von Salzen etc.) tritt also noch diese, welche vermieden werden kann, wenn man auf die überdies zeitraubende Restitution mit Ammoncarbonat ganz verzichtet, und die in einer directen CO_2 -Bestimmung gefundene Menge unmittelbar von dem Gesamtglühverlust abzieht.

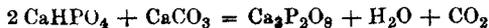
Mit Beziehung auf die in solchen Materien enthaltene Menge Kohlensäure ergibt sich ferner aus den Versuchen, dass die bisher befolgte Methode einer directen Bestimmung die allein richtige sei. Umgekehrt also bedarf es keines weiteren Beweises, dass der von Aeby aufgestellte und in allen seinen Analysen durchgeführte Grundsatz vollkommen verwerflich, weil falsch ist. Denn um dies nur an einem nach allen Richtungen controllirbaren Beispiel zu erhärten, sei auf Vers. 1 hingewiesen. Dort sind in 1,407 Grm. der ursprünglichen Probe vorhanden $0,088 = 6,25$ p.C. CO_2 . Nach Aeby würden darin nur die in dem Glührückstand vorhandenen $0,056 = 3,98$ p.C., also über $2\frac{1}{4}$ p.C. zu wenig gefunden sein.

Dieses Ergebniss führt uns nun auch zu der kritischen Prüfung der Aeby'schen Ansichten überhaupt zurück. Es ist bereits früher darauf hingewiesen, dass sie alle schliesslich auf die Analyse des fossilen Elfenbeins gegründet, also von deren Werth oder Unwerth abhängig sind.

Ohne Zweifel wird nun nach den obigen Auseinandersetzungen Jeder zugeben, dass sich, von dem basischen Wassergehalt abgesehen, das Elfenbein ganz so verhielt, wie unsere Mischungen von neutralem Phosphat und Carbonat. Es verlor beim Erhitzen Kohlensäure, welche später nicht restituirbar war, und gab im Rückstand einen Ueberschuss von Kalk. Daraus wird man dann den einfachen Schluss zu ziehen haben, dass auch das Elfenbein, von geringen Zersetzungen seiner Masse abgesehen, noch immer ein Gemenge von neutralem Kalkphosphat mit

Kreide darstelle. Zwar wird ein besonders gewissenhafter Kritiker die Identität des Verhaltens beider Stoffe nicht für ganz bewiesen erachten, weil erstens die Abscheidung der Kohlensäure in dem Aeby'schen Versuche bereits zwischen 200—450° erfolgte, während in meinen Versuchen Glühhitze wirkte, und zweitens der Kalküberschuss, resp. die Menge nicht restituirter Kohlensäure bei dem Elfenbein grösser war, als in meinen künstlichen Mischungen. Diesen Einwänden gegenüber bemerke ich nur, dass ich bezüglich der Temperatur-Minima, bei welchen eine Zersetzung des Carbonates durch das Phosphat meiner Mischungen eintritt, allerdings bis jetzt noch keine experimentellen Belege habe, dass ich aber sowohl betreffs dieses Punktes, als auch betreffs der umfangreicheren Zersetzung, resp. Bildung des basischen Phosphates gar nicht daran zweifle, den Grund für beide Abweichungen in der sehr viel innigeren Durchdringung des Phosphates und der Kreide im Elfenbein als in meinen Mischungen sehen zu dürfen.

Sollte sich indessen der Gehalt an basischem Wasser im fossilen Elfenbein wirklich bestätigen, so liessen sich die Erscheinungen sämmtlich noch durch eine andere Auffassung erklären, welche bei der zugestandenen Möglichkeit einer Zersetzung des ursprünglichen Phosphates sehr nahe liegt, und für welche ich gleichfalls den Beweis directer Versuche zur Stütze habe. In diesem Falle wird nämlich das saure, weil basischen Wasserstoff führende Phosphat z. B. CaHPO_4 sich einfach mit dem vorhandenen Calciumcarbonat unter Entwicklung von H_2O und CO_2 in neutrales Phosphat umwandeln:



und dieses bei Gegenwart von mehr Carbonat, schliesslich in ein basisches Salz übergehen.

Eine Versuchsreihe mit Mischungen aus dem oben genannten CaHPO_4 und CaCO_3 ergaben mir die verhältnissmässig leichtere Umsetzung; sie hier des Weiteren mitzutheilen ist unnöthig.

d. Existenz u. Bildung einer basischen Verbindung. 129

Aus allem Gesagten wird wohl zur Genüge ersichtlich, wie wenig die von Aeby angestaunten Zersetzungserscheinungen des fossilen Elfenbeins diese Verwunderung verdienen, wie leicht sie sich vielmehr in der angegebenen Weise erklären lassen, ohne zu einem „höchst complicirten Atomcomplex“ unsere Zuflucht nehmen zu müssen, und wie wenig Grund vorliegt, in ihnen „eine Art von Entmischung“ zu erblicken, „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.“

Unsere synthetischen Versuche lassen es vielmehr fast zweifellos erscheinen, dass Aeby seinen Beobachtungen und seiner Analyse des Elfenbeins eine willkürliche, unrichtige und verwickelte Deutung gegeben hat.

Damit wird nun endlich auch, von allen früheren Einwänden abgesehen, deren Uebertragung auf die Constitution der Knochen, resp. des Knochenphosphates jeder realen Grundlage verlustig werden. Dass Aeby's Methode der Kohlensäurebestimmung (in der Asche) zu ganz falschen Resultaten führt, ist bereits erwiesen. Dass er in den nach dieser falschen Methode ausgeführten Analysen einen Ueberschuss von Kalk fand und finden musste, kann nicht überraschen und am allerwenigsten für deren Richtigkeit sprechen; vielmehr ist dies auf Grund meiner synthetischen Versuche eine einfache Folge der Wechselwirkung des Calciumphosphates und der Kreide. Die sämtlichen, zahlreichen Knochenanalysen Aeby's, die sonst ein ausserordentlich schätzbares Material darstellen, werden erst einer gänzlichen Umrechnung (des CaO auf CaCO₃) unterworfen werden müssen, ehe sie als richtige gelten können.

Zweifel an diesen meinen Schlussfolgerungen werden nur einige Punkte erwecken, die deshalb gleich zur Sprache zu bringen sind. Zunächst findet nämlich Aeby einen viel grösseren Verlust an Kohlensäure, nämlich bis circa

130 Wibel: Die Constit. d. Knochenphosphates, insbes.

70 p.C. und darüber, also auch einen stärkeren Kalküberschuss, so dass er zu der Annahme des basischen Salzes $= \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \frac{1}{3} \text{CaO}$ veranlasst wird, während meine Versuche in maximo 59,7 p.C. der Gesamtkohlensäure als nicht restituirbar und demgemäss die Formel $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \frac{1}{3} \text{CaO}$ ergaben.

Berücksicht man jedoch die bekanntlich sehr innige Durchdringung der drei Gemengtheile (Phosphat, Kreide und Ossein) der Knochen, gegenüber der immerhin unvollkommenen Mischung meiner Proben, und erwägt man die aus dem 3. und 4. Versuch deutlich erkennbare Begünstigung des Zersetzungsprocesses durch organische Substanz, so wird man auch lediglich in diesem Umstande die Ursache jener quantitativen Differenz erblicken. Andererseits ist indessen besonders hervorzuheben, dass der in den Aeby'schen Analysen erscheinende Kalküberschuss bei Berechnung auf gleiche Mengen des neutralen Phosphats (z. B. 84 Theile) keineswegs als gleich sich erweist, wie dies doch zu erwarten wäre, wenn das basische Phosphat die ursprüngliche Form des Knochenphosphates darstellte, sondern dass derselbe zwischen bedenklich weiten Grenzen schwankt (3,63—5,58). Aeby erklärt diese Anomalie durch die etwas willkürliche Meinung, in manchen Knochen sei ein Gemenge seines basischen Phosphates mit neutralem vorhanden; ob erst durch Zersetzung erzeugt, oder ob auch im frischen Zustande, sagt er nicht. Sehr viel einfacher und natürlicher scheint mir dieses Schwanken durch die aus meinen Versuchen ersichtlichen, begünstigenden und beeinträchtigenden Momente (Verhältniss zwischen Phosphat und Kreide, Menge der organischen Substanz etc.) erklärt zu werden, zu welchen sicherlich noch eine grosse Reihe anderer hinzu treten. Abgesehen von den äusseren Einflüssen des Versuches (verschieden langes Glühen etc.) dürfte die physikalische Beschaffenheit (Molekularstructur) der Substanz dabei keine unwichtige Rolle spielen. Nur mit Heranziehung derartiger Verhältnisse kann ich mir die sonst wirklich merkwürdige Thatsache deuten, dass Aeby an dem Zahnschmelz so gut

d. Existenz u. Bildung einer basischen Verbindung. 131

wie gar keinen Ueberschuss an Kalk beobachtet hat. Da in ihm doch ebenfalls Phosphat und Carbonat neben einander lagern, so hätte immerhin nach Analogie der Versuche 1 und 2 eine, wenn auch geringere, so doch deutlich bemerkbare Bildung des basischen Phosphates eintreten müssen. Das verhältnissmässige Ueberwiegen des Phosphates reicht hier zur Erklärung eben nicht aus; die offenkundige molekulare Verschiedenheit der Schmelzmasse gegenüber der Knochensubstanz legt dagegen wenigstens die Erkenntniss der möglichen Ursache für das abweichende Verhalten nahe. Unter allen Umständen wird man aber nicht berechtigt sein, aus jener Erscheinung auf die Unanwendbarkeit unserer synthetischen Ergebnisse für die Constitution der Knochen, resp. des Knochenphosphates zu schliessen; denn unsere künstlichen Mischungen der dritten Versuchsreihe (Phosphat, Kreide, Casein) zeigen mit dem Verhalten der Knochen die vollständigste Uebereinstimmung, und der Zahnschmelz nimmt beiden gegenüber die gleiche Ausnahmestellung ein.

Fern davon also, dass die hier besprochenen Einwände als wesentliche gelten dürfen, scheinen sie mir vielmehr das Resultat meiner Forschungen zu unterstützen. Wenn der directe Beweis vorliegt, dass ein Gemisch von neutralem Calciumphosphat, Kreide und organischer Substanz sich bezüglich der hier in Betracht kommenden Einflüsse gerade so verhielt, wie die Knochensubstanz, so wird doch in der That kein Zweifel mehr daran möglich sein, dass die letztere eben auch ein solches Gemenge sei. Dann aber ist auch das Knochenphosphat wirklich das von allen Chemikern anerkannte neutrale = $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$, und der Versuch Aeby's, hierfür neue Ansichten zur Geltung zu bringen, muss als ein verfehlt bezeichnet werden.

Hoffentlich finden beide Forschungsreihen, diejenigen Aeby's wie die meinigen, eine der unverkennbaren Wichtigkeit des Gegenstandes entsprechende Würdigung und Nachprüfung bei den Fachgenossen. Sie mögen dann das entscheidende Wort über den „alten Streit“ reden und fest-

132 Weddige: Ueber einige schwefelhaltige Derivate
stellen, ob in diesem Falle das synthetische Experiment
einen gleich klaren und sicheren Einblick gewährt hat,
wie in so vielen Beispielen unserer Wissenschaft.

Hamburg, Januar 1874. Chem. Laboratorium.

Ueber einige schwefelhaltige Derivate der Oxalsäure;

von

Anton Weddige.

Eine Oxalsäure, in welcher der Schwefel ein oder mehrere Atome Sauerstoff ersetzt, ist bis jetzt nicht dargestellt, und ebenso wenig sind, mit Ausnahme des durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cyan entstehenden Amids der geschwefelten Oxalsäure, des Rubeanwasserstoffs CSNH_2 , Verbindungen bekannt, welche als CSNH_2 Verbindungen bekannt, welche als Derivate einer solchen geschwefelten Säure betrachtet werden können.

Vor einiger Zeit habe ich in einer kurzen Notiz (Dies. Journ. 7, 79) mitgetheilt, dass durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cyankohlensäureäthyläther ein schwefelhaltiges Product erzeugt wird, welches als der Aether einer Oxaminsäure angesehen werden muss, in welcher ein Atom Sauerstoff, und zwar dasjenige der Gruppe CONH_2 durch Schwefel ersetzt ist, welches daher als Derivat einer einfach geschwefelten Oxalsäure $\begin{matrix} \text{CSOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{matrix}$ gelten kann.

Dieser Körper hat mir als Ausgangspunkt zur Darstellung einiger anderer schwefelhaltiger Oxalsäureabkömmlinge gedient, deren Entstehung und Eigenschaften den Inhalt der folgenden Zeilen bilden.