fast durchsichtig und wasserhell. Strich weifs. Die Krystalle, wegen Krümmung der Flächen nicht genau meßbar, sind lang gezogene Prismen vom Habitus der gewöhnlichen Schwerspathformen. Spaltbar am vollkommensten parallel der geraden Endfläche. Spec. Gew. = 4,488.

VI. *Ueber die chemische Zusammensetzung der Knochen; von W. Heintz.*

Die Knochen sind vielfältig schon Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Dennoch tauchen von Zeit zu Zeit über die Zusammensetzung selbst der unorganischen Bestandtheile derselben sehr verschiedene Ansichten auf. Erst vor nicht all zu langer Zeit hat Rees ¹⁾ die früher allgemein angenommene Anwesenheit des Fluors in denselben geleugnet. Allein bald nachher ist von Frerichs ²⁾ und Erdmann ³⁾ durch entscheidende Versuche die Gegenwart dieses Elements in den Knochen von Neuem dargethan worden. Ich selbst habe bei Gelegenheit der folgenden Untersuchung mehrfach das Fluor darin nachgewiesen.

Ueber die Zusammensetzung der in den Knochen vorhandenen phosphorsauren Kalkerde herrschen bis diesen Augenblick noch Zweifel, welche zu heben der Hauptzweck dieser Arbeit ist. Den ersten Versuch, die Zusammensetzung derselben zu ermitteln, hat Berzelius ⁴⁾ gemacht. Er nahm zwei gleiche Mengen Knochen, löste den einen Theil in einem zur Bestimmung der Kohlensäure geeigneten Apparate in Salpetersäure auf, brannte den anderen weifs, löste den Rückstand in Salzsäure, fällte die Lösung durch einen Ueberschuß an kaustischem Ammoniak, und erhielt nun in

1) *The Athenaeum* 1839 p. 675. Berz. J. Bericht Bd. 20, S. 578.

2) *Ann. der Chem. und Pharm.*, Bd. 43, S. 251. Berz. J. Bericht., Bd. 23, S. 615.

3) *J. f. pract. Chemie*, Bd. 19, S. 446.

4) *Gilbert's Ann.*, Bd. 53, S. 420.

dem Filtrat durch kohlensaures Kali einen Niederschlag von kohlensaurem Kalk, der genau so viel wog, daß die darin enthaltene Kohlensäuremenge eben so viel betrug, als die durch den directen Versuch gefundene. Berzelius schließt aus dem Resultate dieses Versuchs, daß die phosphorsaure Kalkerde in den Knochen dieselbe Zusammensetzung haben müsse, wie in dem durch Ammoniak aus der salzsauren Lösung der Knochenerde erhaltenen Niederschlage. Dieser besteht aber nach ihm, wenn er geglüht ist aus drei Atomen Phosphorsäure und acht Atomen Kalkerde, was er jedoch nicht durch directe Versuche ermittelt hat, sondern daraus schließt, daß nach seinen Analysen der durch Ammoniak aus der Lösung eines phosphorsauren Kalksalzes, welches etwas mehr Kalk enthält, als der Formel $\text{P} \ddot{\text{C}}\text{a}^2$ entsprechen würde, oder der durch einen starken Ueberschuß von phosphorsaurem Natron aus der Lösung eines Kalksalzes in Wasser gefällte Niederschlag auf drei Atome der Säure acht Atome Basis enthält.

Nun hat aber Rammelsberg ¹⁾ nachgewiesen, daß wenn eine Phosphorsäure enthaltende Lösung durch eine Mischung von Chlorcalcium und Ammoniak vollständig gefällt wird, sich eine Verbindung niederschlägt, die zwar nicht stets von ganz gleicher Zusammensetzung erhalten wird, die aber im Mittel von 14 Versuchen nur 45,71 Proc. Phosphorsäure enthält, während die von Berzelius untersuchte Verbindung 48,8 Proc. davon enthalten müßte. Es scheint daher, als wenn in dem Falle, daß mehr Kalkerde in der Flüssigkeit, aus welcher durch Ammoniak phosphorsaurer Kalk gefällt wird, vorhanden ist, als zur vollständigen Sättigung der Phosphorsäure nothwendig ist, diejenige Verbindung sich niederschlägt, welche auf einen Atom der Säure drei Atome der Basis enthält.

Dieser Fall tritt nun wegen der in den Knochen enthaltenen kohlensauren Kalkerde offenbar ein, wenn eine Auflösung der Knochenerde in Salzsäure durch Ammoniak gefällt wird; in der davon abfiltrirten Flüssigkeit ist, wie

1) Pogg. Ann. Bd. 64. S. 420.

aus Berzelius's eigenen Versuchen hervorgeht noch Kalkerde enthalten. Wenn demnach der durch Ammoniak bei dem oben beschriebenen Versuche gefällte Niederschlag wahrscheinlich nach der Formel $\ddot{P}Ca^3$ zusammengesetzt war, so kann aus diesem Versuche gerade das geschlossen werden, was Berzelius selbst später noch so vielfach bestreitet, daß nämlich die phosphorsaure Kalkerde der Knochen auch nach jener Formel zusammengesetzt ist.

Es haben nämlich einige andere Chemiker die Ansicht geäußert, es möchte diese Formel für die phosphorsaure Kalkerde der Knochen wohl die richtigere seyn, ohne sie jedoch durch Versuche zu rechtfertigen. So Marchand ¹⁾ in seiner Arbeit über die chemische Zusammensetzung der Knochen. Boussingault ²⁾ berechnet seine Analysen der Knochen des Schweins, welche er zum Zweck der Untersuchung über die Entwicklung des Knochensystems dieses Thiers angestellt hat, mit der Voraussetzung, daß die darin enthaltene phosphorsaure Kalkerde gemäß der Formel $\ddot{P}Ca^3$ zusammengesetzt sey. Berzelius wirft aber diesen Chemikern in seinem Jahresbericht mit Recht vor, daß sie einen Zweifel an der Richtigkeit eines durch Analysen ermittelten Resultates verbreitet hätten, ohne durch Versuche ihre Ansicht zu bestätigen. v. Bibra bemerkt in seinem Werk „Chemische Untersuchungen über die Knochen und Zähne des Menschen und der Wirbelthiere“ (S. 93), daß die phosphorsaure Kalkerde in den Knochen aller Thiere, die er zu untersuchen Gelegenheit fand, stets nach der Formel $\ddot{P}^3Ca^8$ zusammengesetzt sey; aus der Methode, welche er bei seinen Untersuchungen anwendete (S. 117) geht aber hervor, daß seine Analysen hierüber gar keinen Schluß gestatten, da er die Phosphorsäure nicht direct bestimmt, sondern nur nach Abzug einer den gefundenen Kohlensäuremengen entsprechenden Quantität Kalk den Rest des Kalks

1) J. f. pract. Chem. Bd. 27. S. 83; Berz. J. Bericht 23. S. 612.

2) *Ann. de Chim. et de Phys.* XVI. pag. 486; Berz. J. Bericht 27. S. 564

als phosphorsaure Kalkerde gemäß der Formel $\ddot{\text{P}}^3 \text{Ca}^8$ berechnet hat.

Mitscherlich beschreibt in seinem Lehrbuch (Bd. 2. S. 121) fast genau denselben Versuch, den Berzelius angestellt hat, nur dafs nach ihm zur Kohlensäurebestimmung nicht die frischen, sondern die gebrannten Knochen verwendet werden sollen, und dafs er nach Fällung des phosphorsauen Kalks durch Ammoniak nicht mit kohlen-saurem, sondern mit oxalsaurem Kali niederschlagen läfst. Der Schlufs aber, den er aus dem Resultate desselben zieht, ist ein ganz anderer als der, zu welchem Berzelius durch seinen Versuch geführt wurde. Er schliesst nämlich, dafs, weil die Menge Kalk, welche durch oxalsaures Kali aus der Lösung der gebrannten Knochen, aus der durch Ammoniak die phosphorsaure Kalkerde und Talkerde gefällt ist, niedergeschlagen wird, der Menge der aus denselben erhaltenen Kohlensäure aequivalent ist, der phosphorsaure Kalk in den Knochen nach der Formel $\ddot{\text{P}} \text{Ca}^3$ zusammengesetzt seyn müsse. Die genauen Data seiner Versuche giebt Mitscherlich jedoch nicht an.

Von Untersuchungen über die Zusammensetzung des phosphorsauen Kalks in den Knochen ist hiernach allein die von Berzelius ausführlich bekannt, welche jedoch aus dem weiter oben schon angeführten Grunde vielleicht das Gegentheil von dem beweist, was er daraus schliesst. Ich hielt es daher für wichtig, diesen Gegenstand einer neuen Untersuchung zu unterwerfen, und bei derselben alle Vor-sichtsmafsregeln anzuwenden, welche die Richtigkeit der Resultate gewährleisten mufsten.

Deshalb verfuhr ich auf folgende Weise: die compac-testen Stücke ganz frischer Röhrenknochen wurden sorgfältig von der Knochenhaut, sowie von allem äufserlich an-hängenden Fett befreit, und darauf vielfach mit Fließpapier umwickelt auf einem Ambofs mittelst eines Hammers zer-schlagen. Zur Untersuchung suchte ich möglichst kleine, etwa linsengrofse Stücke aus, die in einem Beutel von fei-nem Leinen in ein mit destillirtem Wasser gefülltes hohes

Cylinderglas so gehängt wurden, daß sie nur eben untergetaucht waren. Nach 24 Stunden wurde frisches Wasser aufgegossen, und dasselbe nach abermals 24 Stunden wiederholt. Nach wieder 24 Stunden wurden sie ausgepreßt, und bei mäßiger Wärme getrocknet. Durch diese Operation hoffte ich in den Knochen etwa vorhandenes phosphorsaures Natron oder Kali, dessen Gegenwart das Resultat des ferneren Versuchs modificiren mußte, zu entfernen, zugleich aber es möglich machen zu können, darüber zu entscheiden, ob die geringe Menge des von anderen Chemikern in den Knochen vorgefundenen Eisens wesentlich ihnen, oder nur dem darin enthaltenen Blutroth zukomme. Denn durch diese Behandlung der Knochen mit Wasser mußte neben den löslichen Salzen auch dieses ausgezogen und entfernt werden.

Die nun getrockneten Knochen wurden einige Stunden bis 150° C. erhitzt, bei welcher Temperatur sie weder Geruch verbreiten noch die Farbe verändern, worauf sie sich mittelst eines Stahlmörser leicht so weit zerkleinern lassen, daß sie durch feine Leinwand gesiebt werden können. Das feine Pulver wurde darauf so lange bis 150° C. erhitzt, bis es nicht mehr an Gewicht abnahm, und in zwei Portionen gewogen.

Der eine Theil wurde in einem Glaskölbchen mit etwas Wasser angeschüttelt. Darauf brachte ich in denselben ein mit Salzsäure gefülltes Röhrchen, welches so gestellt wurde, daß die darin enthaltene Flüssigkeit durch Neigen des ganzen Apparates ausfließen konnte, und verschloß ihn durch einen ein Chlorcalciumrohr tragenden Kork, der mit Siegellack sorgfältig eingekittet wurde.

Nachdem dieser Apparat eine Stunde auf der Waage gestanden hatte, wurde er gewogen. Darauf geschah die Mischung der Säure mit dem in Wasser aufgeschwemmten Knochenpulver. Nachdem dann an das Chlorcalciumrohr zur Vermeidung der Gewichtszunahme des Apparates durch Aufnahme von Wasser aus der Luft ein zweites Chlorcalciumrohr befestigt worden war, wurde das Kölbchen bis

nahe zum Kochen erwärmt, und durch Saugen der Austausch der Gasarten befördert, welches letztere in Zwischenzeiten von einigen Stunden noch einige Male wiederholt wurde. Der Apparat wurde darauf gewogen.

Als die Erwärmung des Kölbchens und das Aussaugen des Apparates auf dieselbe Weise nochmals wiederholt wurde, fand sich, daß das Gewicht desselben noch um einige Milligramme abgenommen hatte, und diese Gewichtsabnahme fand stets statt, wie oft ich auch diese Operation wiederholen mochte.

Ich glaubte anfänglich, daß dieser Umstand von dem Entweichen von etwas Salzsäure abzuleiten sey. Deshalb wendete ich bei dem zweiten, dritten und vierten Versuche statt jener Säure Phosphorsäure an, ohne jedoch ein anderes Resultat zu erzielen.

Dadurch war dieser Umstand nicht zu erklären, daß etwa in den untersuchten Knochen noch Chlormetalle enthalten waren, denn ein besonderer Versuch hatte mich gelehrt, daß sie von diesen Verbindungen gänzlich frei waren. Es bleibt daher nichts übrig, als anzunehmen, daß die durch die zugesetzte Säure freigemachte Flußsäure, indem sie auf das Glas einwirkt und Fluorkiesel und dadurch wieder, bei Gegenwart von Wasser, Kieselfluorwasserstoffsäure bildet, welche mit den Wasserdämpfen, wenn auch nur wenig, flüchtig ist, einen allmähigen Verlust veranlafte, oder daß durch die Einwirkung der sauren Flüssigkeit auf die Gelatina der Knochen allmähig Gase entwickelt werden, durch deren Entweichen eine fortdauernde Gewichtsabnahme stattfindet. Da es nun bekannt ist, daß die Kohlensäure aus einem Apparate wie der beschriebene, leicht und schnell ausgetrieben werden kann, so habe ich stets die erste Wägung als die richtige angesehen. Aber auch sie muß ein etwas, wenn auch unbedeutend, zu hohes Resultat ergeben, da neben der Kohlensäureentwicklung zugleich eine zweite Ursache für die Gewichtsabnahme des Apparates stattfand.

Die zweite Portion des Knochenpulvers wurde in einem geräumigen Platintiegel bei möglichst gelinder Wärme verkohlt,

kohlt, die Kohle aber nicht sogleich verbrannt, um die etwa mögliche Zersetzung der phosphorsauren Kalk- oder Talkerde der Knochen durch Einwirkung der Kohle zu verhindern, sondern mit heifser Salzsäure ausgezogen. Die rückständige Kohle hinterliefs beim Verbrennen im Sauerstoffstrom niemals eine wägbare Menge Asche. Der salzsaure Auszug wurde in einer Platinschale bis zur Entfernung des größten Theils der überschüssigen Salzsäure eingedampft, mit kohlensaurem Natron übersättigt, und zur Trockne gebracht, worauf die rückständige Salzmasse über einem Spiritusgebläse zusammengeschmolzt wurde. Diese Operation war nothwendig, weil für den Fall der Richtigkeit von Berzelius's Angabe durch das Glühen der Knochen eine geringe Menge Pyrophosphorsäure hätte gebildet seyn können, welche bekanntlich nicht anders vollständig in die gewöhnliche Modification übergeführt werden kann, als durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron, und die doch in die gewöhnliche Modification der Phosphorsäure umgewandelt werden muß, wenn sie durch Magnesia und Ammoniak vollständig fällbar seyn soll.

Die geschmolzene Masse wurde darauf in Wasser und Salzsäure gelöst, mit Ammoniak im Ueberschuß versetzt und der dadurch entstandene Niederschlag in möglichst wenig Essigsäure gelöst. Nur bei zwei Analysen erhielt ich eine vollständige Lösung, bei den übrigen blieb ein größerer oder geringerer Rückstand, welcher abfiltrirt, gegläht und gewogen wurde. Er konnte nach dem Glühen aus pyrophosphorsaurer Kalkerde ($\ddot{P} \text{Ca}^2$) und vielleicht etwas phosphorsaurem Eisenoxyd bestehen. In einem dieser Fälle, wo die Menge desselben nur sehr gering war, wurde er in Salzsäure gelöst, und die Lösung mit Ammoniak im Ueberschuß und etwas Schwefelammonium versetzt. Es konnte aber niemals eine schwarze oder auch nur grünliche Färbung der Flüssigkeit bemerkt werden, woraus die gänzliche Abwesenheit des Eisens in den mit Wasser ausgelaugten Knochen hervorgeht. In dem Falle dagegen, wo die Menge des nicht gelösten phosphorsauren Kalks größer

war, löste ich ihn in Salzsäure auf und fällte mit Schwefelsäure und Alkohol den Kalk, welcher filtrirt, mit Spiritus gewaschen, geglüht und gewogen wurde. Es fand sich, daß der Niederschlag genau so viel Kalk enthielt, als der pyrophosphorsauren Talkerde entspricht, und weder in ihm noch im Filtrat war durch Ammoniak und Schwefelammonium Eisen zu entdecken.

Die Essigsäurelösung wurde mit oxalsaurem Kali vollständig gefällt, der Niederschlag nach 24 Stunden abfiltrirt, ausgewaschen, auf die bekannte Weise in kohlensauen Kalk umgewandelt und gewogen. Durch einen besonderen Versuch hatte ich mich vorher überzeugt, daß eine mit Essigsäure schwach sauer gemachte Lösung eines Kalksalzes, wenn sie mit überschüssigem oxalsauren Kali 24 Stunden hingestellt wird, nach dem Filtriren durch Ammoniak selbst nach nochmals 24 Stunden keine Spur eines Niederschlages absetzt, daß also auf die oben angegebene Weise wirklich aller Kalk gefällt werden muß.

Die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wurde darauf mit Ammoniak im Ueberschuß versetzt, wodurch die in den Knochen enthaltene Talkerde als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde gefällt wurde. Der Niederschlag wurde auf die bekannte Weise als pyrophosphorsaure Magnesia zur Wägung gebracht, und endlich die im Filtrat enthaltene Phosphorsäure durch schwefelsaure Magnesia und Ammoniak gefällt, und gleichfalls als pyrophosphorsaure Talkerde gewogen.

Nach dieser Methode erhielt ich die folgenden Resultate.

1. Ochsenknochen.

Zu der Untersuchung derselben wurde der compacteste Theil vom Femur eines Ochsen gewählt.

2,679 Grm. des bei 150° C. getrockneten Pulvers desselben lieferten mit Salzsäure 0,083 Grm. Kohlensäure.

Gleichfalls 2,679 Grm. dieser Knochen lieferten 1,792 Grm. kohlensauen Kalk, entsprechend 1,0035 Grm. Talkerde, 0,071 Grm. pyrophosphorsaure Talkerde, entsprechend

0,026 Grm. Talkerde und 0,045 Grm. Phosphorsäure, endlich 1,108 Grm. pyrophosphorsaure Talkerde entsprechend 0,7021 Grm. Phosphorsäure.

Diese Knochen bestanden daher in 100 Theilen aus:

Kalkerde	37,46
Talkerde	0,97
Phosphorsäure	27,89
Kohlensäure	3,10
Verlust organische Substanz, Fluor, Wasser	30,58
	<u>100.</u>

Wenn nun die gefundenen Basen an die Säuren vertheilt werden sollen, um so die Menge der in den Knochen vorhandenen Salze zu finden, will ich von der weiter unten zu begründenden Ansicht ausgehen, daß die phosphorsaure Kalkerde derselben nach der Formel $\ddot{\text{P}} \text{Ca}^3$ zusammengesetzt sey. Die Kohlensäure soll der herrschenden Ansicht gemäß an Kalk gebunden angenommen werden. Die Talkerde muß dann an Phosphorsäure gebunden gewesen seyn, und es fragt sich nur, ob sie als der Formel $\ddot{\text{P}} \text{Mg}^2$ oder $\ddot{\text{P}} \text{Mg}^3$ gemäß zu berechnen seyn wird. Die erstere Verbindung ist bekanntlich in Wasser ziemlich auflöslich, während die letztere fast unlöslich ist. Da sie nun durch Wasser aus den Knochen nicht hat ausgewaschen werden können, so kann nur letztere darin angenommen werden.

Wollte man aber auch die Talkerde nicht als phosphorsaures sondern als kohlenaures Salz in Rechnung ziehen, so würde dennoch das Hauptresultat, welches aus diesen Versuchen gezogen werden wird, nämlich daß die Menge der Basen größer ist, als zur Sättigung der Phosphorsäure und Kohlensäure hinreicht, keine Veränderung erleiden; denn, da sich diese Verbindung aus einer nicht kochenden, stets Kohlensäure im Ueberschuß enthaltenden Flüssigkeit abgesetzt haben mußte, so würde sie gleich wie die kohlenaure Kalkerde als neutrales Salz darin enthalten seyn. Ist demnach die Menge der Basen so groß, daß, wenn die Kohlensäure als neutrales Salz und die Phosphorsäure als

drei Atome fixer Basis bindend verrechnet wird, kein Ueberschuß an Säure, sondern vielmehr ein Ueberschuß an Basis sich zeigt, wie die Versuche wirklich ergeben, muß also die phosphorsaure Kalkerde in den Knochen in demselben Sättigungsgrade angenommen werden, wie die phosphorsaure Talkerde, wenn sie darin vorkommen sollte, so muß der Ueberschuß an Basis nach der einen Berechnungsweise eben so groß seyn, wie nach der anderen.

Wenn man daher die Kohlensäure an die Kalkerde gebunden annimmt, und die Magnesia als phosphorsaure Magnesia ($\ddot{P} \text{Mg}^3$) voraussetzt, so ist die Zusammensetzung der untersuchten Knochen folgende:

Kohlensaure Kalkerde	7,07
Phosphorsaure Talkerde ($\ddot{P} \text{Mg}^3$)	2,09
Phosphorsaure Kalkerde ($\ddot{P} \text{Ca}^3$)	58,30
Kalkerde	1,96
Organische Substanz etc.	30,58
	<hr/> 100.

2. Hammelknochen.

Zu dieser Analyse wurde der feste Theil des Femur eines Hammels ausgesucht.

2,199 Grm. des bei 150° C. getrockneten Pulvers dieses Knochens lieferten mit Phosphorsäure 0,0677 Grm. Kohlensäure, entsprechend 3,88 Proc.

Aus 2,166 Grm. desselben erhielt ich 1,5473 Grm. kohlensaure Kalkerde (0,8665 Grm. Kalk), 0,0438 Grm. pyrophosphorsaure Talkerde (0,0278 Grm. Phosphorsäure und 0,016 Grm. Magnesia) und 0,9695 Grm. pyrophosphorsaure Talkerde, entsprechend 0,6143 Grm. Phosphorsäure.

Demnach war die Zusammensetzung von 100 Theilen dieses Knochens folgende:

Kalkerde	40,00
Talkerde	0,74
Phosphorsäure	29,64
Kohlensäure	3,08
Organische Substanz (Verl.)	26,54
	<hr/> 100

oder wenn man die Magnesia als phosphorsaures Salz ($\ddot{P} \text{ Mg}^3$), die Kohlensäure an Kalkerde gebunden annimmt, folgende:

Kohlensaure Kalkerde . . .	7,00
Phosphorsaure Talkerde . .	1,59
Phosphorsaure Kalkerde . .	62,70
Kalkerde	2,17
Organische Subst. etc. (Verl.)	26,54
	<hr/> 100.

3. Menschenknochen.

Die zu diesen Versuchen verwendete Knochensubstanz war dem mittleren festeren Theile des Oberschenkelknochens einer an *typhus abdominalis* gestorbenen Frau entnommen.

2,059 Grm. derselben gaben mittelst Phosphorsäure 0,0575 Grm. Kohlensäure.

Aus 1,9145 Grm. erhielt ich 1,223 Grm. kohlensaure Kalkerde (entsprechend 0,6849 Grm. Kalkerde), 0,030 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia (entsprechend 0,011 Grm. Talkerde und 0,019 Grm. Phosphorsäure), 0,743 Grm. pyrophosphorsaure Talkerde (entsprechend 0,4708 Grm. Phosphorsäure), endlich 0,092 Grm. pyrophosphorsaure Kalkerde, welche aus 0,0405 Grm. Kalkerde und 0,0515 Grm. Phosphorsäure besteht, Sie lieferte 0,099 Grm. schwefelsaure Kalkerde, welche 0,0408 Grm. Kalkerde enthält.

Hiernach bestanden diese Knochen in 100 Theilen aus:

Kalkerde	37,89
Talkerde	0,57
Phosphorsäure	26,27
Kohlensäure	2,80
Organische Substanz (Verlust)	30,47
	<hr/> 100

oder wenn die Talkerde als phosphorsaures Salz ($\ddot{P} \text{ Mg}^3$) und die Kohlensäure an Kalkerde gebunden in den Knochen angenommen wird, aus:

Kohlens. Kalkerde	6,36
Phosphors. Talkerde (P Mg^3)	1,23
Phosphors. Kalkerde (P Ca^3)	60,13
Kalkerde	1,81
Organische Substanz etc. (Verl.)	30,47
	<hr/> 100.

Da man mir einwenden könnte, daß selbst schon bei der Temperatur, welche zur vollständigen Verkohlung der Knochen nothwendig ist, eine Zersetzung der Knochenasche, und namentlich ein Verlust an Phosphorsäure stattfinden könnte, so schien es mir wichtig und nothwendig, eine Portion der Knochen, ohne sie zu verkohlen, zur Untersuchung zu verwenden. Zu dem Ende wurde ein Stück desselben Oberschenkels einer Frau, welcher zu der zuletzt erwähnten Analyse verwendet wurde auf die weiter oben beschriebene Weise zerkleinert, und bei 150° C. getrocknet. Zwei Portionen des getrockneten Pulvers wurden zur Kohlensäurebestimmung verwendet, eine dritte mit verdünnter Salzsäure mehrere Tage digerirt. Die Lösung wurde vom Ungelösten abfiltrirt, dieses sorgfältig ausgewaschen, und im Filtrat die Kalkerde, Talkerde und Phosphorsäure wie oben bestimmt. Nach dem Verkohlen des in Wasser nicht gelösten Rückstandes konnte durch Salzsäure keine wägbare Menge feuerbeständiger Bestandtheile ausgezogen werden. Eben so wenig blieb nach Verbrennung der Kohle eine wesentliche Menge derselben zurück.

Herr H. Kern aus Brünn hat diese letztere Untersuchung in meinem Laboratorium mit besonderer Sorgfalt ausgeführt.

2,401 Grm. lieferten mittelst Phosphorsäure zersetzt 0,0685 Grm. Kohlensäure, gleich 2,85 Proc.

2,7645 Grm. gaben auf dieselbe Weise 0,0765 Grm. oder 2,77 Proc., also im Mittel beider Versuche 2,81 Proc. Kohlensäure.

Aus 1,249 Grm. wurden 0,833 Grm. kohlensaure Kalkerde, 0,0045 Grm. pyrophosphorsaure Kalkerde, 0,0195 Grm.

pyrophosphorsaure Magnesia und endlich 0,5282 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia gewonnen. Diese Zahlen führen zu folgender Zusammensetzung der Knochen:

	In 100 Theilen.	
Kalkerde	0,4685	37,51
Talkerde	0,0070	0,56
Phosphorsäure	0,3497	28,00
Kohlensäure		2,81
Organische Substanz etc. (Verlust)		31,12
		<hr/> 100.

Berechnet man die Zusammensetzung unter der Voraussetzung, daß die Talkerde als phosphorsaures Salz, und die Kohlensäure an Kalkerde gebunden in den Knochen enthalten war, so kommt man zu folgendem Resultate:

Kohlensaure Kalkerde	6,39
Phosphorsaure Talkerde	1,21
Phosphorsaure Kalkerde	59,67
Kalkerde	1,62
Organische Substanz etc. (Verlust)	31,11
	<hr/> 100.

Das Resultat dieser Analyse stimmt mit dem der vorigen so genau überein, wie man es bei solchen Untersuchungen erwarten kann. Naturgemäß läßt sich nicht voraussetzen, daß Körper, welche aus einem Gemenge verschiedener Stoffe gebildet sind, in allen ihren Theilen vollkommen gleich zusammengesetzt sind; es ist daher nicht auffallend, daß diese beiden Analysen Resultate ergeben haben, welche nicht absolut genau übereinstimmen. Der Unterschied in der Zusammensetzung der beiden untersuchten Knochenstücke scheint jedoch mehr in einer Verschiedenheit der Menge der organischen Substanz im Verhältniß zu den unorganischen Bestandtheilen, als in einer abweichenden Zusammensetzung dieser letzteren gesucht werden zu müssen. Denn berechnet man nach Abzug der organischen Substanz die Menge derselben auf 100 Theile, so findet man:

	I.	II.
Kohlensaure Kalkerde	9,15	9,27
Phosphorsaure Talkerde	1,77	1,76
Phosphorsaure Kalkerde	86,48	86,62
Kalkerde	2,60	2,35
	<u>100.</u>	<u>100.</u>

Die geringen Differenzen, welche diese Zahlen an sich tragen, können wohl füglich den unvermeidlichen Versuchsfehlern zugeschrieben werden.

Darin stimmen die Resultate aller dieser Versuche überein, daß die Menge der Basen in den Knochen größer ist, als zur vollständigen Sättigung der darin enthaltenen Kohlensäure und Phosphorsäure erforderlich ist. Zunächst kam es darauf an, nachzuweisen, an welche Säure die überschüssige Kalkerde gebunden sey. Vor allen Dingen mußte man natürlich an Fluor denken, dessen Gegenwart in den Knochen schon durch Berzelius ¹⁾ dargethan und später durch Frerichs ²⁾ und Erdmann ³⁾ bestätigt worden ist. Versuche, welche ich mit denselben Ochsen- und Menschenknochen anstellte, die zu den obigen Analysen dienten, führten mich zu demselben Resultate. In einer mit Wachs überzogenen und mit Schriftzügen versehenen Glasplatte, mit welcher ein geräumiger Platintiegel schnell zugedeckt wurde, nachdem darin die verkohlten Knochen mit concentrirter Schwefelsäure gemischt worden waren, fanden sich nach anhaltendem gelinden Erwärmen des Tiegels jene Buchstaben ziemlich tief eingätzt, was nur der Gegenwart der Flußsäure zugeschrieben werden kann.

Da bei den oben beschriebenen Analysen die Knochenkohle oder das Knochenpulver mit heißer Salzsäure anhaltend digerirt und die saure Lösung abgedampft worden war, so mußte die Flußsäure zum größten Theile oder vollständig verjagt worden seyn, konnte also die Resultate der Analysen nur unwesentlich oder gar nicht verändern.

Um mich jedoch zu überzeugen, ob neben Fluor noch

1) Gehlen, Journ. f. Chem. u. Phys., Bd. 3. S. 1.

2 u. 3) a. oben a. O.

andere anorganische elektronegative Substanzen in den Knochen vorkommen, verkohlte ich sie, nachdem sie auf die weiter oben angegebene Weise mit Wasser ausgelaugt worden waren, und übergoss die Kohle mit verdünnter Salpetersäure. Nachdem sie mehrere Stunden darauf eingewirkt hatte, wurde filtrirt, und das Filtrat mit salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurer Baryterde versetzt. Ich erhielt in keinem Falle auch nur die leiseste Trübung. Es sind daher weder schwefelsaure noch Chlorverbindungen in den Knochen enthalten, und es bleibt nur anzunehmen übrig, daß jener überschüssig gefundene Kalk als Fluorcalcium in Rechnung zu stellen sey. Unter der Voraussetzung, daß wirklich die phosphorsaure Kalkerde in den Knochen nach der Formel $\ddot{P}Ca^3$ und nicht nach der von Berzelius aufgestellten zusammengesetzt sey, sind danach in den Ochsenknochen 2,72 Proc., in den Hammelknochen 3,01 Proc. und in den Menschenknochen 2,51 und 2,25 Proc. Fluorcalcium gefunden worden.

Berechnet man ihre Zusammensetzung auf 100 Theile der feuerbeständigen Bestandtheile derselben, so findet man folgendes:

	Ochsen- knochen.	Hammel- knochen.	Menschenknochen.	
			I.	II.
Kohlens. Kalkerde . . .	10,07	9,42	9,06	9,19
Phosphors. Talkerde ($\ddot{P}Mg^3$)	2,98	2,15	1,75	1,74
Phosphors. Kalkerde ($\ddot{P}Ca^3$)	83,07	84,39	85,62	85,83
Fluorcalcium	3,88	4,05	3,57	3,24
	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>100.</u>

Vergleicht man hiemit die früheren Resultate von Berzelius ¹⁾, so findet man sie ziemlich übereinstimmend mit den vorliegenden. Dieser fand nämlich in der Asche des Schenkelknochens eines Menschen 3,0 Proc. und in der eines Ochsenknochens 4,25 Proc. Fluorcalcium. Marchand ²⁾ fand in einem Menschenknochen 1,0 Proc. Fluorcalcium.

1) a. oben a. O.

2) J. f. pract. Chem., Bd. 27. S. 87.

Diefs beträgt 1,6 Proc. der feuerbeständigen Bestandtheile desselben.

Um mich jedoch zu überzeugen, ob die Menge des Fluors in den Knochen wirklich einigermaßen der Menge Kalkerde entspricht, welche ich mehr gefunden habe, als zur vollständigen Sättigung der Kohlensäure und der Phosphorsäure nothwendig ist, habe ich mit einem anderen Theile der Menschenknochen, welche zu den obigen Analysen dienten, folgende Versuche gemacht.

4,005 Grm. bei 150° C. getrockneten Knochenpulvers wurde in einem geräumigen Platintiegel verkohlt, die Kohle mittelst eines Sauerstoffstromes verbrannt, und die weiß gebrannte Masse, welche alles Fluor enthalten mußte, da das Fluorcalcium durch Glühen mit Kohle nicht zersetzt wird, mit dem dreifachen Gewicht an kohlensaurem Natron zusammengemengt und anhaltend im Schmelzen erhalten.

Die geschmolzene Masse wurde mit heißem Wasser ausgezogen, und die Lösung von dem Ungelösten in eine geräumige Platinschale abfiltrirt. Um mich zu überzeugen, daß alles Fluor in die wässrige Lösung übergegangen war, trocknete ich letzteres, und brachte es in einen Platintiegel, der mit einer mit Wachs überzogenen und mit Schriftzügen versehenen Glasplatte bedeckt war, und in welchem es mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und gelinde erwärmt wurde. Nach anhaltender Einwirkung war keine Spur einer Aetzung auf dem Glase zu bemerken.

Die Flüssigkeit, welche demnach alles Fluor als Fluornatrium, einen Theil der Phosphorsäure, und das überschüssige kohlen saure Natron enthalten mußte, wurde durch Abdampfen auf ein geringes Volumen gebracht und mit Salzsäure vorsichtig angesäuert vier und zwanzig Stunden unter einer Glocke neben einer Lösung von caustischem Kali stehen gelassen, worauf mit einer längere Zeit aufbewahrten, frisch filtrirten Mischung von Chlorcalcium und Ammoniak die Phosphorsäure und das Fluor gefällt wurde. Der schnell und sorgfältig ausgewaschene Niederschlag der aus phosphorsaurem Kalkerde und Fluorcalcium bestehen

mußte, wurde geglüht. Sein Gewicht betrug 0,4835 Grm. Darauf wurde er in einer Platinschale mit Schwefelsäure übergossen, und bis zur gänzlichen Entfernung der Fluorwasserstoffsäure erhitzt. Nach Zusatz von etwas Wasser wurde durch Alkohol die schwefelsaure Kalkerde vollständig gefällt, der erhaltene Niederschlag mit Spiritus ausgewaschen, und aus dem Filtrat die Phosphorsäure durch schwefelsaure Magnesia und Ammoniak niedergeschlagen.

So erhielt ich 0,648 Grm. schwefelsaure Kalkerde und 0,3055 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia. Diefs entspricht 0,2668 Grm. Kalkerde und 0,1936 Grm. Phosphorsäure. Der Verlust beträgt 0,0231 Grm. Er ist gleich der Differenz der in den Knochen enthaltenen Quantität Fluor und der ihr äquivalenten Menge Sauerstoff. Erstere findet man daher leicht nach der Formel $d = x - \frac{100 x}{235,71}$ oder $x = \frac{235,71}{135,71} d$, wenn d den erwähnten Verlust bedeutet.

Die Menge des Fluors in den untersuchten Knochen beträgt daher 0,0401 Grm. oder 1,00 Proc., und entspricht 0,0823 Grm. oder 2,05 Proc. Fluorcalcium. Der Gehalt der feuerbeständigen Bestandtheile der Knochen an Fluorcalcium betrug also 2,97 Proc.

Ich habe der Rechnung, durch welche man die Menge des Fluors in dem vorliegenden Falle zu bestimmen hat, so ausführlich Erwähnung gethan, weil Fresenius ¹⁾, welcher zuerst die angeführte Methode zur Bestimmung des Fluors bei Gegenwart von Phosphorsäure vorgeschrieben hat, einfach aus dem Verluste die Menge desselben berechnen läßt, was deswegen unrichtig ist, weil nicht die ganze Menge der als schwefelsaures Salz gewonnenen Kalkerde in dem durch Chlorcalcium und Ammoniak erhaltenen, geglühten Niederschlage als Kalkerde sondern zum Theil als Calcium und zwar an Fluor gebunden, enthalten ist.

Vergleicht man das Resultat des so eben beschriebenen Versuchs mit den Analysen desselben Knochens, welche

1) Fresenius, *Anleit. z. quant. chem. Analyse*, S. 282.

ich weiter oben angeführt habe, so findet man, daß die Menge Fluorcalcium, welche ich hier gefunden habe, mit der Quantität, welche aus dem dort gefundenen Ueberschuss an Kalkerde berechnet worden ist, so nahe übereinstimmt, als es bei so complicirten und so viel Fehlerquellen in sich tragenden Versuchen nur immer möglich ist. Nach jenen Analysen beträgt nämlich der Gehalt der bei 150° C. getrockneten Knochen an Fluorcalcium 2,25 Proc. und 2,51 Proc. nach diesem Versuche 2,05 Proc.

Aus den vorstehenden Analysen geht nun unzweifelhaft hervor, daß die unorganischen Bestandtheile der Knochen gerade soviel elektropositive Körper enthalten, daß die elektronegativen vollständig gesättigt werden können, daß also der eine oben erwähnte von Berzelius ausgeführte Versuch, aus welchem er schliessen zu dürfen glaubte, daß die phosphorsaure Kalkerde in den Knochen nach der Formel $\text{P}^3 \text{Ca}^8$ zusammengesetzt sey, einen Fehler enthalten muß. Ich will versuchen denselben aufzudecken.

Daß er nicht in einer mangelhaft ausgeführten Analyse zu suchen sey, ist bei einem Chemiker von so anerkannter Geschicklichkeit, wie Berzelius, vorauszusetzen. Nur die Schlüsse, welche er aus dem Resultate derselben zieht, können vielleicht einem Zweifel unterliegen. Nachdem Berzelius die Knochen, wie ich weiter oben angeführt habe, verbrannt hatte, löste er den Rückstand in Salzsäure auf, und fällte mit caustischem Ammoniak. Jene Auflösung geschah höchst wahrscheinlich bei niederer Temperatur und mittelst verdünnter Säure, so daß Fluorwasserstoff weder entweichen, noch auch wesentlich das Gefäß angreifen konnte, wenn Berzelius nicht etwa Platingefäße anwendete, was bei einem so sorgfältigen Chemiker wohl zu erwarten ist, der die Gegenwart des Fluors in den Knochen kannte. In dem Niederschlage, der durch Ammoniak entstand, mußte demnach alles Fluorcalcium wieder enthalten seyn. Ferner mußte auch, wie ich schon oben aus Rammelsberg's Arbeit geschlossen habe, der phosphorsaure Kalk, welcher niederfiel, wegen des Ueberschusses an Kalk-

erde in der Lösung nach der Formel $\ddot{P}Ca^3$ zusammengesetzt seyn. Nur die phosphorsaure Talkerde, welche als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde durch Ammoniak gefällt werden mußte, also als eine Verbindung, die auf einen Atom nur zwei Atome fixer Basis enthält, während man sie in den Knochen als $\ddot{P}Mg^3$ anzunehmen gezwungen ist, veranlaßte, daß freilich nur eine sehr geringe Quantität Kalk weniger durch Ammoniak gefällt wurde, als gefällt werden müßte, wenn die phosphorsaure Talkerde in derselben Form gefällt worden wäre, in der sie in den Knochen angenommen werden muß. Es mußte daher eine sehr kleine Menge Kalk mehr in der vom Ammoniakniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit enthalten seyn, als zur Sättigung der in einem anderen Versuche gefundenen Kohlensäure nothwendig ist. Berzelius fand aber, wenn man seine Resultate nach dem neuen Atomgewicht der Kalkerde und der Kohlensäure berechnet, genau so viel kohlensaure Kalkerde, daß die darin enthaltene Kohlensäure, der bei dem directen Versuche gefundenen, gleich war.

Es ist also allerdings eine kleine Differenz vorhanden, die jedoch so gering ist, daß man sie den jedem Versuche anhaftenden Fehlerquellen zuschreiben kann, zumal wenn man bedenkt, daß, wenn man eine Flüssigkeit, die mit Ammoniak einen voluminösen Niederschlag giebt, dabei aber einen Ueberschuß an Kalkerde in Lösung behält, durch dieses Reagens fällt, trotz aller Sorgfalt, ehe der Niederschlag ausgewaschen ist, durch Einwirkung der Kohlensäure der Luft eine geringe Menge kohlensauren Kalks sich abscheidet, die im Niederschlage auf dem Filtrum zurückbleibt.

Berzelius wendete aber zu seinem Versuche 10 Grm. Knochen an, mußte also durch Ammoniak einen Niederschlag von gegen 6 Grm. Gewicht erhalten. Es ist daher wohl anzunehmen, daß, ehe eine solche Quantität eines so gelatinösen Niederschlages ausgewaschen werden konnte, sich demselben eine geringe Menge kohlensauren Kalks beimi-

schen mußte, wodurch die genaue Uebereinstimmung des Kohlensäuregehalts der Knochen und der in dem Filtrat enthaltenen Kalkerde zufällig zu Stande kam.

In dem Vorstehenden glaube ich nachgewiesen zu haben, daß man keinen Grund hat, aus dem Versuche von Berzelius zu schliessen, die phosphorsaure Kalkerde der Knochen sey nach der Formel $\ddot{P}^3 \text{Ca}^8$ zusammengesetzt. Meine Analysen beweisen dagegen klar und deutlich, daß, wenn man dieses Salz nach der Formel $\ddot{P} \text{Ca}^3$ zusammengesetzt betrachtet, die Menge der gefundenen Basen gerade hinreicht, um die Säuren vollständig zu sättigen, und ich halte mich daher für berechtigt, diese Formel als die einzig richtige anzusehen.

Man könnte einwenden, daß die Methode der Fluorbestimmung nicht genau genug sey, um diesen Schluss absolut festzustellen. Ich muß die geringe Genauigkeit derselben allerdings zugeben, und dieß ist eben der Grund gewesen, weshalb ich nur eine Fluorbestimmung ausgeführt habe. Allein auch abgesehen hiervon, wird man durch die bloße Bestimmung der Kalkerde, Talkerde, Phosphorsäure und Kohlensäure zu demselben Schluss geführt.

Wollte man nämlich annehmen, Berzelius's Formel für die phosphorsaure Kalkerde der Knochen sey die richtige, so würde außer der schon bei der Annahme der Formel $\ddot{P} \text{Ca}^3$ überschüssigen Menge Kalkerde noch der neunte Theil der weiter oben als an Phosphorsäure gebunden berechneten Menge Kalkerde in den Knochen als caustische Kalkerde oder als Fluorcalcium oder als ein Salz irgend einer noch unbekannten Säure, mit der sie ein unlösliches Salz bildet, angenommen werden müssen. Ersteres ist durchaus irrationell, letzteres nicht eher anzunehmen, als bis die Gegenwart einer solchen Säure nachgewiesen ist. Nimmt man aber an, jene Menge Kalkerde sey als Fluorcalcium in den Knochen, so würden sie nach den vier oben angeführten Versuchen 7,58; 8,24; 7,52; 7,25 Proc. Fluorcalcium enthalten haben, eine Menge, die so bedeutend von der

direct gefundenen abweicht, daß man trotz der mangelhaften Genauigkeit der Methode der Fluorbestimmung unmöglich eine Voraussetzung als richtig betrachten kann, aus der von den direct gefundenen so abweichende Resultate hervorgehen, und ich glaube daher hinlänglich bewiesen zu haben, daß die in den Knochen enthaltene phosphorsaure Kalkerde nicht nach der complicirten Formel $\ddot{\text{P}}^3 \text{Ca}^8$ zusammengesetzt ist, sondern daß sie aus einem Atom Phosphorsäure und drei Atomen Kalkerde besteht.

Die Schlüsse, welche sich aus vorstehender Arbeit ergeben, sind folgende:

1. Die Knochen der Wirbelthiere enthalten eine geringe Menge Fluorcalcium, wie dieß auch schon von Berzelius und später von Frerichs, Erdmann und anderen nachgewiesen worden ist.

2. Dagegen ist die eigentliche Knochenmasse, welche vermöge ihrer Unlöslichkeit den Knochen ihre Festigkeit giebt, gänzlich frei von Chlorverbindungen, von schwefelsauren Salzen und von Eisen. Wo dieselben als Bestandtheile der Knochen gefunden worden sind, ist die Flüssigkeit, welche sie durchtränkt, nicht vor dem Versuche entfernt worden.

3. Die feuerbeständigen Basen in den Knochen reichen gerade hin, um die darin enthaltenen Säuren vollständig zu sättigen. Es muß daher nicht allein die phosphorsaure Kalkerde, welche nur dann, wenn sie drei Atome fixer Basis enthält, so schwer auflöslich ist, daß sie in den mit Wasser ausgelaugten Knochen als vorhanden angenommen werden darf, sondern auch die phosphorsaure Kalkerde darin gemäß der Formel $\ddot{\text{P}} \text{R}^3$ zusammengesetzt enthalten seyn.