Die Absorption. Anhäufung von Fluorcalcium, Kalk, Phosphaten in fossilen Knochen.

Von

J. M. VAN BEMMELLEN.

Unter Mitwirkung von Dr. E. A. KLOBBIE.

Mit 4 Figuren im Text.

I. Einleitung.

Die nie ruhende chemische Metamorphose in der Erdkruste kann einerseits von dem Gesichtspunkte einer fortwährenden Anhäufung, andererseits dem einer fortwährenden Zerstreuung der chemischen Elemente oder ihrer Verbindungen betrachtet werden.

Die Zerstreuung kommt durch Verwitterung, Auflösung u. s. w. zu stande. Die Anhäufung entsteht an bestimmten Stellen durch Absetzung und Unlöslichwerden der vom Wasser mitgeführten oder gelösten Bestandteile. Die Ursachen davon sind verschiedene.

Es kommt mir vor, daß die Erscheinungen der Zerstreuung bis jetzt, wenn auch noch sehr unvollkommen, doch etwas mehr untersucht worden sind als die der Anhäufung.

Wenn sich aus einer Lösung oder einem flüssigen Komplex gewisse Bestandteile absetzen, dann sind Zusammensetzung des Gemisches, Konzentration (= Gehalt) jedes Bestandteiles, Temperatur und äußerer Druck die wirkenden Faktoren. Mit einem eingehenderen Studium dieser Faktoren hat man in den letzten Jahren einen Anfang gemacht. Wenn jedoch die Anhäufung eines gewissen Bestandteiles darauf beruht, daß dieser sich aus der Lösung auf gewisse Substanzen in einer Erdschicht absetzt, oder davon chemisch gebunden wird, dann können wir unterscheiden:

1. den Fall, daß eine Austauschung stattfindet zwischen einem oder mehreren Bestandteilen der Schichtsubstanz und denjenigen des Erdwassers (die gewöhnliche chemische Metamorphose); 2. die Absetzung von bestimmten Bestandteilen aus der Lösung an eine Substanz der Erdschicht — sei es, daß diese damit eine komplexe chemische Verbindung, eine Absorptionsverbindung, oder nur ein mechanisches Anhaften bildet. Es kommen dabei wahrscheinlich besondere Anziehungen ins Spiel, die eine Anhäufung eines gewissen chemischen Elementes oder einer chemischen Verbindung desselben zur Folge haben. Diese Erscheinungen wurden wohl am wenigsten erforscht, und es scheint erwünscht, neues Beobachtungsmaterial zu sammeln.

Zu diesen Erscheinungen gehört z. B. die Anhäufung von Fluor (als CaF_2) in phosphorsaurem Kalk. Nun hatte ich Gelegenheit nicht allein die Anhäufung von Fluor, sondern auch von Kalk, kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk in einem fossilen Knochen zu beobachten.

II. Analyse.

Die mikroskopische Untersuchung von Quer- und Längsschliffen unter Anwendung von verdünnter Salzsäure ergab, daß die Lamellen (HAFER'schen, Zwischen- und Grund-), die Beinhöhlen in den Lamellen (früher Beinkörperchen genannt) und die HAFER'schen Kanäle (also die ganze Struktur) noch vollständig sichtbar waren, namentlich wenn der Schliff mit Alkohol befeuchtet, oder mit etwas verdünnter Salzsäure kurz behandelt war (Fig. 1—4).

An der Außenwand des Knochens befindet sich eine damit verwachsene harte Kruste von CaCO_3 . Im kompakten Knochenteil sind die HAFER'schen Kanäle mit weißem, krystallinischem, kohlensaurem Kalk gefüllt. Bei Befeuchtung mit verdünnter Salzsäure entweichen die CO_2 -Blasen am meisten aus diesen Kanälchen und wurden dieselben leer. Die äußere Schicht hat eine dunkelbraune Farbe; viele Kanäle in derselben sind mit Pyrit ausgefüllt (Fig. 1 und 2), so daß der Pyrit das Vorkommen einer dendritischen Bildung hat. An einzelnen Stellen hat sich die Pyritbildung bis ins Gewebe ausgebreitet.

Die innere Schicht des kompakten Teiles ist hellbraungelb gefärbt und ist dadurch von der äußeren Schicht unterschieden; sie ist frei oder fast frei von Pyrit.

Beim Übergang des kompakten Teiles in den spongiösen tritt der Pyrit stellenweise wieder auf. Die Höhlen sind ganz mit Kalk-

Fig. 1.

Querschnitt. Kompakter Teil. Äußere Schicht.

Fig. 2.

Längsschnitt. Kompakter Teil. Äußere Schicht.

Fig. 3.

Querschnitt. Übergang vom kompakten in den spongiösen Teil.

Fig. 4.

Längsschnitt. Übergang vom kompakten in den spongiösen Teil.

spat und oft auch mit Pyrit ausgefüllt (Fig. 3 und 4). In der Axialhöhle des spongiösen Knochenteils ist das Gewebe ganz oder teilweise verschwunden, und die dadurch entstandene Höhle ganz oder teilweise mit größeren Krystallen von CaCO_3 bekleidet, die wieder einige Pyriteinschlüsse enthalten.

Die Versuchssubstanz (4) bestand aus der gelbbraunen kompakten Knochensubstanz, möglichst frei von dem spongiösen Teil und den darin vorhandenen Absetzungen. Die Versuchssubstanz (B) war nicht frei davon, womit die Ergebnisse der Analyse in Einklang sind; denn B ergibt viel mehr kohlensauen Kalk und Pyrit als A. Eine dritte Portion C enthielt wenig Pyrit, aber etwas mehr CaCO_3 wie A. Eine vierte Portion D war aus der äußeren dunkelbraunen Schicht genommen. Stoff A und Stoff B wurden mit Wasser, mit nachfolgenden kleinen Mengen verdünnter Essigsäure, bis sich nichts mehr löste, mit verdünnter Salzsäure, mit Salpetersäure ausgezogen, und diese Auszüge qualitativ untersucht. Eine möglichst genaue quantitative Analyse war unentbehrlich, um zu untersuchen, ob neben Fluorcalcium noch andere Bestandteile in der Knochensubstanz aufgenommen waren, und ob diese von den eingelagerten Substanzen (CaCO_3 , Pyrit) zu unterscheiden seien. Ich erlaube mir darum auch die befolgten Methoden und erhaltenen Zahlen etwas ausführlicher mitzuteilen, damit sich die erreichte Genauigkeit daraus beurteilen läßt (siehe Anhang).

Die folgende Tabelle enthält die Zahlen der quantitativen Analyse. Neben den Prozentzahlen sind die Äquivalentzahlen gegeben, wie ich das seit vielen Jahren gethan habe.¹

¹ Siehe „Bodenuntersuchungen in den Niederlanden“ (*Landwirtschaftliche Versuchsstationen* [1866] 8, 278 u. 279). Bei der Analyse von Lösungen und Gemischen, wie natürlichen Wässern, organischen Flüssigkeiten, Ackererden, Mineralien, die isomorphe oder amorphe Gemische darstellen u. s. w., — im allgemeinen bei Gemischen, die sich mechanisch nicht trennen lassen — scheint es mir unbedingt nötig, neben den Prozentzahlen die Äquivalentzahlen zu schreiben. Die Prozentzahlen haben eigentlich keinen Wert, sie bekommen diesen erst durch die Äquivalentzahlen und durch die Ergebnisse der qualitativen und der mikroskopischen Analyse; denn auch die Berechnungen von bestimmten Salzen aus diesen Äquivalentzahlen sind immer willkürlich, wenn sie eine wässerige oder andere Lösung betreffen. Für feste Gemische können sie nur Wert haben, insofern die Untersuchung Beweise für die Anwesenheit bestimmter Salze ergibt.

	A (¹)		B (¹)	
	%	Äquivalent	%	Äquivalent
P ₂ O ₅	30.30	128.0 ⁴	27.77	117.3 ⁴
F	1.45	7.6 ¹	1.83*	7.0 ⁰
CO ₂	6.11	27.7 ⁷	8.61	39.1 ⁴
SO ₃ und Cl	0.0	—	0.0	—
		Summe 163 ⁴		Summe 163 ⁵
K ₂ O	0.1	0.2 ⁸	0.06	—
CaO	49.14	175.5 ⁰	48.08	171.7 ²
MgO	0.81	1.5 ⁵	0.3	1.5 ⁰
MnO	1.28	3.6 ¹	1.25	3.5 ²
Fe ₂ O ₃	0.61	2.2 ⁸	0.65	2.4 ⁴
		Summe 183 ²		Summe 179 ²
		Mehr Basis als Säure 19 ⁸ Äq.		Mehr Basis als Säure 15 ⁷ Äq.
FeS ₂	0.41		2.55	
Unlösliches	0.05		0.35	
Organische Substanz .	± 2.2		± 1.7	
Wasser bei 110° aus- getrieben	4.21		3.7	
Wasser bei höherer Temperatur ausgetr.	± 4.		± 4.	
Summe	100.2		100.3 ⁵	
Ab für Sauerstoff . .	0.61		0.56	
	99.6		99.8	

* Berechnet aus dem P₂O₅-Gehalt nach dem Verhältnis von A.

(¹) Die Zahlen sind Mittelzahlen aus zwei oder drei Bestimmungen (siehe darüber den Anhang).

	P ₂ O ₅	F	CO ₂	CaO	MgO	MnO	F ₂ O ₃ †	S	H ₂ O unter 110° ausgetrieben
A	30.18	1.43	6.11	48.96	0.23	1.28	0.87	0.21 ⁷	4.21
	30.35	1.43	6.2*	49.17	0.24	1.28	0.91	0.10 ⁸ *	4.27
	30.37	1.47		49.29	0.46				4.47*
B			8.53	48.00			2.30	1.36	
	27.72		8.60	48.15			2.40	1.36	
	27.82		8.70						
D								1.95	

* In einer anderen Portion A₁.

† Das sämtliche Eisen als Fe₂O₃.

Aus diesen Zahlen, verbunden mit den Ergebnissen der qualitativen Analyse, läßt sich folgendes ableiten:

Organische Substanz. Die gelbbraune Farbe der Knochensubstanz rührt von dem Überrest des organischen Gewebes her, denn sie tritt mikroskopisch und makroskopisch noch stärker hervor, nachdem durch verdünnte Essigsäure die Karbonate und Phosphate von Ca, Mg und Mn gelöst sind, und nachdem schliesslich auch durch verdünnte Salzsäure der letzte Anteil Phosphat (und alles Eisenoxyd) entfernt ist. Die Menge des organischen Überrestes ist gering. Sie betrug nach den angenäherten Bestimmungen in *A* höchstens 2.2%, in *B* 1.7%, in *C* 1.6% (Siehe unten S. 119), also etwa $\frac{1}{12}$ — $\frac{1}{20}$ des Gehaltes in der ursprünglichen Knochensubstanz (S. 105). Sie war teilweise löslich in Wasser, weniger in verdünnter Säure. Nach Ausziehen des Karbonats und Phosphats durch verdünnte Essigsäure und Salzsäure blieb nicht ganz 1% unlösliche Substanz von *A*₁ zurück, die sich beim Auswaschen mit Wasser teilweise löste und durch eine verdünnte Säure wieder gefällt wurde — analog den Humussubstanzen.

Die dunkle Farbe der äusseren Schicht rührt nicht von einem gröfseren Eisenoxydgehalt her. Die Analyse dieses Teiles ergab 0.4 % Fe_2O_3 ; indess in der inneren Schicht (*A*) 0.6 % gefunden wurde. Also ist die humöse organische Substanz die Ursache des Farbenunterschiedes. Es ist bekannt, wie humöse Stoffe ihre Farbe von gelb bis schwarz wechseln, womit freilich eine Differenz in dem Gehalt an C, H, O nebenher geht.

Phosphorsäure. Die äquivalente Menge Basen ist gröfser als die äquivalente Menge Säuren; das Phosphat mufs also basischer geworden sein, als dem ursprünglichen tertiären Orthosalze des Knochens entspricht. Überdies ist es noch eine Frage, ob die ursprüngliche Menge des Phosphates auch durch Aufnahme von Phosphat aus dem Bodenwasser zugenommen hat, worauf ich unten zurückkomme.

Kalk. Die Äquivalentzahlen machen ersichtlich, dafs auch, wenn alle P_2O_5 , Fl , CO_2 als Calciumsalze berechnet werden, noch eine bedeutende Menge CaO übrig ist und zwar

$$A \quad (175^5 - 163^4) \quad 28 = 3.39 \% \text{ CaO.}$$

$$B \quad (171^7 - 163^5) \quad 28 = 2.3 \% \text{ CaO.}$$

Werden jedoch MgO , MnO , Fe_2O_3 auch als Phosphat in Rechnung gebracht, dann beträgt der Überschufs an Basis, als Kalk berechnet:

$$A \quad 19.5 \times 28 = 5.4\% \text{ CaO.}$$

$$B \quad 15.7 \times 28 = 4.4\% \text{ CaO.}$$

Es sind also nicht allein MnO und Fe_2O_3 , sondern auch Kalk aufgenommen, wofür eine Säure fehlt. Daß diese Menge freier Basis an die organische humusartige Substanz gebunden wäre, deren Menge nur $\pm 2\%$ beträgt, ist gar nicht annehmbar. Wenn auch eine Absorption einer kleinen Menge der Basen durch die Humussubstanz nicht ausgeschlossen ist, so muß die obige Menge hauptsächlich als ein Bestandteil des Phosphates betrachtet werden.

Magnesia. Sie darf als ein ursprünglicher Bestandteil des Knochens betrachtet werden (siehe S. 106).

Kohlensaurer Kalk. Der Gehalt hat bedeutend zugenommen. Wieviel davon als Ausfüllung der HAFER'schen Kanäle zu betrachten ist (bei *B* auch in dem geringen spongiösen Teil), wieviel als Ersatz des organischen Gewebes, ist nicht zu bestimmen. Zweifellos ist neu zugekommenes CaCO_3 auch in den Lamellen (also zwischen dem Phosphat) eingelagert.

Fluorcalcium. Der Gehalt an CaF_2 in den Knochen wurde früher viel zu hoch angenommen. Während CARNOT jetzt nach seiner Methode in den frischen Knochen (Mensch, Seekuh, Rind, Elefant) 0.17—0.3 F findet, so findet GABRIEL nach seinen sehr sorgfältigen Untersuchungen eine Menge, die unter 0.05% liegt.¹ Die Menge Fluor ist also so gut wie gänzlich aus dem Boden aufgenommen. Es ist anzunehmen, daß eine Metamorphose des CaCO_3 in CaF_2 durch die Alkalifluorüre des Bodenwassers stattgefunden hat. Doch kommt nach meiner Meinung daneben auch eine anziehende Kraft des Phosphates auf das Fluorür ins Spiel, wodurch diese Umsetzung befördert wird. Das Fluorcalcium ist wohl als ein im Phosphat absorbierter Bestandteil zu betrachten.

Eisen und Mangan. Für den Nachweis der Verbindungsform von Eisen und Mangan wurden Stücke von der reinsten kompakten Knochensubstanz (*A*) ausgelesen, und diese mit jedesmal erneuten Portionen verdünnter Essigsäure (1:10) behandelt, bis nur Spuren Phosphat sich lösten, nachher mit verdünnter Salzsäure (1:10). Die Untersuchung aller Portionen und des Residuums ergab:

1. daß Eisenoxydul nur spurenweise anwesend war, und daß die Essigsäure nur Spuren, die Salzsäure dagegen alles Eisen (außer dem Pyrit) als Eisenoxyd in Lösung gebracht hat,

¹ Siehe die kritische Übersicht der älteren Untersuchungen durch GABRIEL und seine eigenen Versuche (*Zeitschr. physiolog. Chem.* (1894) 18, 257—302).

2. daßs Mangan¹ nur als Oxydul und in den ersten essigsäuren Auszügen vorkam, in den letzten nur spurweise,

3. daßs nach der Behandlung mit Essigsäure durch Salzsäure, neben einer letzten geringen Menge Kalk, Phosphorsäure und dazu Eisen als Eisenoxyd gelöst wurden. Da nun erstens nach der Zufügung von Ammoniak und Schwefelammonium zu dieser salzsauren Lösung (wodurch Calciumphosphat und Schwefeleisen abgeschieden wurden) noch Phosphorsäure in Lösung blieb, zweitens die gelbe Farbe der mit verdünnter Essigsäure ausgezogenen Knochensubstanz durch die Behandlung mit Salzsäure nicht abgeschwächt, sondern nur heller (unter dem Mikroskop) wurde, so läßt sich wohl annehmen, daßs das Eisenoxyd als Ferriphosphat anwesend ist. Es ist jedoch die Frage, ob das Eisen nicht FeO gewesen ist, und nach der Ausgrabung sich an der Luft oxydiert hat. Denn die Abwesenheit von SO₃ neben Pyrit beweist, daßs die Reduktionsprozesse im Boden überwiegen. Die Lapillenschicht (unter einem weichen Sandstein), worin der Knochen eingebettet war, befand sich sowohl in der Trocken- wie in der Regenzeit unter dem Wasserspiegel. Weil jedoch das gewöhnliche Vivianit ein Eisenoxyduloxydphosphat ist, das sich an der Luft lange erhält, kommt es mir nicht unwahrscheinlich vor, daßs Eisenoxydphosphat im Knochen anzunehmen sein wird.

Das Mangan ist in ziemlich bedeutender Menge ($1\frac{1}{4}\%$ MnO) aufgenommen und zwar als MnO. Der Beweis, daßs es nicht als Karbonat, sondern als Phosphat vorkommt, ist schwerer als für das Eisenoxyd beizubringen. Zwar wird es durch verdünnte Essigsäure gelöst (siehe oben), doch ist 1. Manganphosphat darin löslich, 2. wurde noch etwas Mangan gelöst, nachdem die Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte, 3. war nur eine geringe Menge Mangan in den Absätzen des kohlensauren Kalkes in der Axialhöhle des Knochens nachweisbar, 4. kommen in der Natur Manganapatite vor. Dieses alles macht es höchst wahrscheinlich, daßs hier das Mangan nicht, oder nur in geringer Menge als Karbonat in dem Knochen abgesetzt, sondern als MnO in Phosphat aufgenommen ist.

Pyrit und unlösliche Substanz. Der Pyrit und ein Teil des CaCO₃ gehört zu den Einschlüssen. Der Pyrit ist in der ver-

¹ Auf Mangan wurde geprüft: 1. mit PbO₂ und Salpetersäure, 2. mit Alkalihypochlorit und 3. mit Ferrocyankalium.

dünnten Säuren unlöslich; als dendritischartiges Gebilde bleibt er also nach dem Ausziehen mit verdünnten Säuren zurück, nebst der organischen Substanz und einer sehr geringen Menge Silikateilchen. Die letztere Menge betrug nur 0.05% in *A*, 0.35% in *B*. Die quantitative Bestimmung des Eisens und des Schwefels im ganzen und in dem nach dem Ausziehen mit verdünnten Säuren zurückbleibendem Pyrit bestätigten, daß Sulfate fehlten, und daß noch eine gewisse Menge Eisenoxyd als solches in dem in Säuren löslichen Teil vorkam. (Anhang S. 118.)

Chlorüre und Sulfate. Diese kamen nur in unbedeutenden Spuren vor.

Kali. Die geringe Menge 0.1% kann sowohl im Phosphat wie in der Humussubstanz absorbiert sein. Humussubstanzen absorbieren begierig Alkali aus Lösungen freier oder kohlensaurer Alkalien. Ich habe das Kali daher nicht in die Berechnung des Phosphats aufgenommen.

Natron. In dem Auszug mit heißem Wasser war das Natron nur mikrochemisch nachweisbar.

Wasser. Die Menge Wasser, die über 110° ausgetrieben wird, kann nur annähernd aus dem Glühverlust bestimmt werden (siehe darüber ausführlich im Anhang S. 119).

Die Analysen von *A* und *B* weisen (ohne dieses Wasser) ein Defizit von 4.4 und 4.2% auf, die Berechnungen aus den Bestimmungen ergeben eine zwischen 3.5 und 4.5 gelegene Zahl. Davon wird nur $\pm 2\%$ bei der Glühhitze im Rohr der Elementaranalyse ausgetrieben; das übrige beim längeren und stärkeren Glühen, schneller in der Gebläseflamme; noch ein letzter Glühverlust trat ein bei Erhitzung in der Gebläseflamme, als der Stoff mit Kieselsäure vermischt war.

Ich habe also für fossile Knochen, wie kürzlich GABRIEL für frische Knochen gefunden, daß das letzte Wasser erst bei sehr hoher Temperatur ausgetrieben wird.¹

Dieses Wasser kann kein Bestandteil des kohlensauren Kalkes oder Pyrits sein. Es muß also mit dem Phosphat verbunden sein, und zwar zum Teil so schwach gebunden, daß es mit dem Dampfdruck des überstehenden Wasserdampfes Gleichgewicht hält, teilweise so stark, daß es erst bei fortwährend steigenden Temperaturen ausgetrieben wird. Von hygroskopischem Wasser (im alten

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* (1894) 18, 257. S. darüber unten (Anh. S. 119, 120).

Sinne dieses Wortes), Krystallwasser, Hydratwasser u. s. w. darf hier wohl keine Rede sein, nur von der eigentümlichen Bindung des Wassers in amorphen (oder kolloidalen) Substanzen, welche eine allgemeine Erscheinung ist.

Nach meiner Ansicht wird das Wasser um so stärker gebunden, als die Menge desselben abnimmt, und der Stoff dabei eine zunehmend höhere Temperatur erhält. Ich betrachte solches als eine Folge der Molendverdichtung, welche die Temperatur in demselben hervorbringt.¹ Auf diese Sache hoffe ich später zurück zu kommen.

III. Die Zusammensetzung des Knochens.

Aus obigen Analysen und den daran geknüpften Betrachtungen folgt, daß es nicht wünschlich ist, eine prozentische Zusammensetzung nach der herkömmlichen Weise zu berechnen, worin die Salze $P_2O_5 \cdot 3CaO$, $P_3O_5 \cdot 3MgO$, $P_2O_5 \cdot 3MnO$, $P_2O_5 \cdot Fe_2O_3$, nebst $CaCO_3$, CaO , CaF_2 u. s. w. figurieren. Da es jedoch höchst wahrscheinlich ist, daß das Phosphat nebst CaF_2 auch basische Oxyde aufgenommen hat, und daß Kohlensäure an Kalk gebunden ist, so ist es besser, die prozentische Zusammensetzung zu berechnen sowie in der folgenden Tabelle geschehen ist. Dabei muß im Auge behalten werden, daß die Menge des in den HAFER'schen Kanälen eingeschlossenen $CaCO_3$ nicht zu bestimmen ist. In der reinen kompakten Substanz beträgt sie wohl nur den kleineren Teil der gefundenen Menge.

		A	B	D
Einschlüsse	FeS_2	0.41	2.55	3.43
	Unlösliches	0.05	0.35	
Teilweiser Einschlufs, teilweise mit den Phosphatteilchen verbunden	$CaCO_3$	13.88	19.55	
Übrige minerale Bestandteile der Knochensubstanz	Phosphat	2.97	2.73	
	CaF_2	71.83	65.23	
Organische Überreste und Wasser	Organ. Stoff	± 2.24	1.7	
	Stark gebundenes Wasser	± 4	± 4	
	Wasser bei 110° ausgetrieben	4.21	3.7	
		99.6	99.8	

¹ So bei Al_2O_3 , SnO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 u. s. w. (*Rec. d. Trav. Chim. Pays-bas.* 1889, 77, 83, 96, 111, 118.

Das Phosphat hat die folgende Zusammensetzung¹

In A $[\text{P}_2\text{O}_5(\text{CaO})^3]^3$. 0.53 CaF_2 . 1.36 CaO .

Mg
Mn
$\text{Fe}^{2/3}$

In B $[\text{P}_2\text{O}_5(\text{CaO})^3]^3$. 0.54 CaF_2 . 1.19⁵ CaO .

Mg
Mn
$\text{Fe}^{2/3}$

Die molekularen Mengen der Monoxyde betragen:

A	B
0.85 CaO	0.63 CaO
0.11 MgO	0.11 ⁵ MgO
0.25 MnO	0.27 MnO
0.15 ($2/3\text{Fe}_2\text{O}_3$)	0.18 ($2/3\text{Fe}_2\text{O}_3$)
<hr/> 1.36	<hr/> 1.19 ⁵

Das Phosphat hat also dieselbe Zusammensetzung in A und B. B enthält mehr CaCO_3 und FeS_2 . Außerdem kann dazu noch basisches Wasser gerechnet werden; wieviel, ist jedoch nicht angebar. Die ganze Menge Wasser, auf 1 Mol. Phosphat berechnet, beträgt:

	A	B
Bei 15° im trockenen Raum entweicht	± 2.4 Mol.	} $\pm 3.1^5$
Bei 110° ausgetrieben	0.8 „	
Über 110° ausgetrieben	3. „	

Es sind also $\pm 3\%$ als schwach absorbiertes und wenigstens 3 Mol. als stärker absorbiertes Wasser auf 1 Mol. Phosphat anwesend.

¹ Diese Formel ist auf die folgende Weise berechnet für A (wie auch für B):

	Äq.	Mol.	Auf 3 Mol. P_2O_5 berechnet
P_2O_5	128.04	21.34	3.00 P_2O_5
$\text{CaO}[75.50 - (7.61\text{F} + 27.77\text{CO}_2)]$ Äq. =	140.12	70.06	9.84 ⁹ CaO
MgO	1.55	0.77 ⁵	0.10 ⁹ MgO
MnO	3.61	1.80 ²	0.25 MnO
Fe_2O_3	2.28	0.76	0.16 $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{3}$
CaF_2	7.61	3.80 ⁵	0 53 ² CaF_2

Die 2 % organische Substanz kann nur einen kleinen Teil davon gebunden halten. Also muß es größtenteils im Phosphat absorbiert sein.

Sollte man annehmen (was jedoch unwahrscheinlich ist, S. 98), daß das Mangan ganz oder teilweise als Karbonat vorkäme, so würden sich die Zahlen 1.36 und 1.19⁵ in der obigen Formel nicht ändern; denn in diesem Falle muß die äquivalente Menge Kalk um ebensoviel vermehrt werden, wie die Menge Mangan im Phosphat verringert wird.¹

Es ist beachtenswert, daß kalte verdünnte Essigsäure nur sehr langsam das Phosphat löst, und daß das Phosphat noch dieselbe basische Zusammensetzung aufweist, nachdem der größte Teil gelöst war. Als die Substanz verschiedene Male nach einander mit verdünnter Essigsäure ausgezogen war, bis ungefähr $\frac{1}{5}$ des Phosphats übrig geblieben, enthielt dieser Rückstand 6.31 % P_2O_5 , 8.52 % CaO und 0.4 % Fe_2O_3 (mit einer Spur Mangan) in Salzsäure löslich (bezogen auf die ursprüngliche Menge). Die Zusammensetzung dieses Phosphates war also:

welche Formel wenig von der obigen verschieden ist.

IV. Die Änderungen, die der Knochen erlitten hat.

a. Die zugekommenen Bestandteile.

Herr DUBOIS hat mich darauf aufmerksam gemacht, daß die in der oben erwähnten Tertiärschicht gefundenen fossilen Knochen ein höheres spez. Gewicht als frische Knochen besitzen, und daß sich daraus berechnen läßt, um wieviel der ursprüngliche Gehalt an jedem der Bestandteile zu- oder abgenommen hat. Er hatte die Güte, mir folgende Zahlen mitzuteilen.

		Spez. Gew.	} Luft- trocken
1.	Kompakter Teil — frischer Humerus eines erwachsenen Bubalus ²	2.0 ⁴	
2.	„ „ — fossiler „ „ „ „	2.7	
3.	„ „ — fossile Tibia des Stegodon	2.3 ⁵	

¹ Dasselbe gilt für die Magnesia. Würde das Eisen als freies Fe_2O_3 berechnet, was jedoch nicht anzunehmen ist, so wäre die Menge basischen Oxyds etwas kleiner: 1.20 und 1.01.

² Büffel, javanischer Bubalus Spec.

Der fossile Bubalus ist nur eine Varietät von der noch auf Java lebenden Art. Der fossile Stegodon ist wahrscheinlich ein nicht ganz erwachsenes Tier gewesen. Herr DUBOIS hat die reinsten Stücke der kompakten Substanz, frei von Pyrit und Einschlüssen, für seine Bestimmungen gewählt.¹

Ich fand unter den nämlichen Versuchen für die kompakte Substanz des analysirten Stegodonknochens in zwei Bestimmungen spez. Gewicht: 2.2. Das spez. Gewicht von frischen Knochen ist nur selten bestimmt; es wird gewöhnlich auf 1.8—2.0 angegeben. AEBY² fand für Rind, Pferd, Affen ± 2.05 , für den Mensch 1.9—1.96. Andere Bestimmungen habe ich nicht gefunden. Nur SHARPLES³ giebt an 2.07 für den frischen Knochen eines Manatus australis (Seekuh) und für einen fossilen 2.8³. GÖBEL⁴ für einen fossilen Knochen von Rhytina Stelleri⁵ 2.18 und 2.21. Die Zahlen von SHARPLES sind fast die nämlichen wie die von DUBOIS für den Bubalus. Die oben erwähnte Berechnung aus dem spez. Gewicht ist nur erlaubt, wenn der fossile Knochen bei der allmählichen Verwesung des Osseins und der Aufnahme von Kalksalzen u. s. w. keine Zusammenziehung erfährt. Diese ist jedoch nie beobachtet. Der anatomische Bau bleibt derselbe (Seite 91). Die Palaeontologen und Anthropologen haben immer angenommen, daß fossile Knochen ihre Größe und Form ungeändert behalten. Bei fossilen und diluvialen Menschenknochen ist das immer beobachtet. So scheint es denn wohl erlaubt, die Berechnung der zugekommenen Bestandteile auf das spez. Gewicht zu gründen.

Die Porosität der kompakten Substanz in unseren Knochen ist gering, nicht größer als $\frac{1}{12}$ seines Volums. Der vom Osseingewebe eingenommene Raum ist durch Kalksalze ausgefüllt. Das erklärt also genügend die Vergrößerung des spez. Gewichtes, welches bei den erwachsenen Bubalus bis 2.7 (übereinstimmend mit SHARPLES, Beobachtung des Manatus), bei dem wahrscheinlich nicht erwachsenen Stegodon bis 2.2—2.3 gestiegen ist. Das spez. Gewicht des Osseins ist geringer als vom CaCO_3 (2.7—2.9) und vom $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ (3.2).

¹ Bestimmung mit der WESTPHAL'schen Wage. Die Stücke wogen 8.61 und 10.27 g und wurden mit einer dünnen Firnissschicht überzogen.

² *Centralbl. Med. Wiss.* (1871) 9, 210, 561 und 1098.

³ *Amer. Journ. [Sill.]* (1871) [3] 1, 168.

⁴ *Journ. pr. Chem.* (1862) 86, 318.

⁵ Das Borkentier, im vorigen Jahrhundert ausgerottet, eine pflanzenfressende Cetacea.

Die Zusammensetzung der Knochen, auch wenn man nur die langen Knochen betrachtet, ist bei mehreren Tieren verschiedenen Alters eine andere, was den Gehalt an organischer Substanz, Wasser, Calciumkarbonat, Calciumphosphat anbetrifft. Dazu kommt, daß die meisten Analysen nur die Asche betreffen, und daß die Genauigkeit zu wünschen übrig läßt, besonders die Bestimmung des organischen Teiles und der Kohlensäure. Die Bestimmung des Wassers läßt alles zu wünschen übrig. Jedoch kann man einen Maximum-, Minimum- und Mittelwert annehmen von 32, 28, 30 % Osseïn. In der folgenden Tabelle ist die Aschenanalyse eines Elefantenknochen von CARNOT¹ sowohl auf 32, wie auf 28 % organische Substanz berechnet; daneben ist eine von GABRIEL'S² Analysen (auf

	I.	II.	III.	IV
	Femur eines Elefanten (CARNOT)		Rind (GABRIEL)	Eine mittlere Zusammensetzung
Organisch	32.—	28.—	30.—	30.—
Ca ₃ P ₂ O ₈	61.2	64.8	56.—	61.—
Mg ₃ P ₂ O ₈	1.3 ³	1.4 ¹	1.9	1 ³
CaCO ₃	4.9 ⁴	5.2 ³	6.5	7 ²
Übrige Bestandteile .	0.5 ³	0.5 ⁶	5.6	0 ⁵
	100.—	100.—	100.—	100.—
Also an P ₂ O ₅	28.7 ²	3.04	26.7 ³	28.6 ⁷

	¹ CARNOT, <i>Compt. rend.</i> (1892) 114, 1189.			² GABRIEL, <i>Zeitschr. phys. Chem.</i> (1893) 18, 281.		
	Elefant	Mensch	Rind	Mensch	Rind	Ganze
Ca ₃ P ₂ O ₈ . .	90.—	87.45	85.72	77.5	79.06	80.08
Mg ₃ P ₂ O ₈ . .	1.96	1.57	1.53	1.69	2.30	2.78
CaCO ₃ . . .	7.27	10.18	11.96	13.30	11.5	9.34
CaF ₂	0.47	0.35	0.45	< 0.1	< 0.1	< 0.1
CaCl ₂	0.20	0.23	0.30	—	—	—
Fe ₂ O ₃	0.15	0.10	0.13	—	—	—
Alkalien- u. Spur Chlor				1.37	1.31	1.30
CaO				1.89	2.00	2.38
H ₂ O				2.46	2.33	3.05
	100.05	99.88	100.09	98.2	98.5	98.93

30% organische Substanz berechnet), und eine mittlere Zusammensetzung der Knochen gegeben.¹

Wenn wir nun für das ursprüngliche spez. Gewicht des Stegodonknochens 2.0 annehmen und im fossilen Zustand 2.2, so ist das Gewicht eines gleichen Volums von 1 auf 1.1 vermehrt; nach der Bestimmung von DUBOIS auf 1.15; bei dem Bubalus bis auf 1.35. Im ersten (niedrigsten) Falle, und bei der Annahme, daß die organische Substanz bis auf 2.5% verschwunden ist:

	I.	II	III.	IV.
Von 100 ursprünglichen Bestandteilen übrig geblieben . . .	70 ⁵	74 ⁵	72 ⁵	72 ⁵
Also zugekommen	39 ⁵	35 ⁵	37 ⁵	37 ⁵
	110	110	110	110

Woraus für die Zusammensetzung auf 100 folgt:

	I.	II.	III.	IV.	Analyse d. Stegodonknoch. (A) (Tb. S. 95)	Also zugekommen oder verschwunden
Organisch .	2.2 ⁴	2.2 ⁴	2.2 ⁴	2.2 ⁴	2.2 ⁴	— ± 28
Ca ₃ P ₂ O ₈ .	55.6 ⁵	58.9 ¹	50.9	55.4 ⁵	65.3	+ 6 ⁵ —14
Mg ₃ P ₂ O ₈ .	1.2 ¹	1.2 ⁸	1.7 ⁵	1.2	0.6 ⁷	— 0.5
CaCO ₃ . .	4.5	4.7 ⁵	5.9 ¹	6.5 ⁴	13.8 ⁵	+ 7—9
CaO . . .	—	—	1.8 ³	—	3.8 ¹	+ 2—4
Übrige Bestandteile.	0.4 ⁸	0.5 ¹	3.2 [*]	0.4 ⁵	14.1 ³	+ { 3.0 CaF ₂ 1.3 MnO
Zugekommen . .	35.9 ³	32.3 ¹	34.1 ⁸	34.1	—	+ { 0.6 Fe ₂ O ₃ 0.4 FeS ₂
	100.—	100.—	100.—	100.—	100.—	
P ₂ O ₅ . . .	26.1 ⁴	27.6 ⁷	24.2 ³	26.0 ⁸	30.3	+ 2.7—6

* Durch GABRIEL gefundenes Wasser und Alkalien.

Aus früheren Analysen von fossilen Knochen läßt sich diese Berechnung nicht ausführen, weil die nötigen Daten fehlen. Nur

¹ Ich habe hierzu die Analysen von FRERICHs, ZALESKY, von BIBRA, HOPPE-SEYLER, MILNE-EDWARDS, SCHÜTZENBERGER, AEBY u. s. w. benutzt.

SHARPLES Analyse erlaubt eine derartige Berechnung¹ und ergibt die bedeutende Zunahme von 12.9% P_2O_5 .²

Die Analyse einer größeren Zahl von fossilen Knochen aus verschiedenen geologischen Perioden ist erwünscht, um die Aufnahme von Phosphorsäure sicher zu stellen.

Aus dem spez. Gewicht und der Analyse werden also für die reine kompakte Knochensubstanz *A* als von außen zugekommen berechnet (siehe die letzte Spalte in der vorigen Tabelle):

27—6 % P_2O_5 = 6⁵—14 % $Ca_3P_2O_8$. . 10 % in Mittel,
 7—9 % kohlensaurer Kalk 8 „ „ „
 2—4 % Kalk,
 3 % Fluorcalcium,
 2 % Eisenoxyd und Manganoxydul.

Die Magnesia ist dagegen auf die Hälfte vermindert. In Substanz *B* ist noch mehr kohlensaurer Kalk, und eine Menge von 2.55 Pyrit eingelagert; in *D* 3.5 % Pyrit. Zieht man in Betracht: 1. dafs bei I—IV sicherlich noch einige Prozente Wasser zugerechnet werden müssen, wodurch ihre Zahlen etwas niedriger werden, 2. dafs ein ursprünglicher Gehalt von 32 % organischer Substanz viel wahrscheinlicher ist, als von 28 %, so stellt sich heraus, dafs die obige Mittelzahl wohl nicht

¹	Frischer Knochen von Manatus		Fossiler Knochen von Manatus	
	Spez. Gew. 2.07		Spez. Gew. 2.83	
	Zusammensetzung	Berechnet auf 2.7 % organ. und spez. Gew. von 2.83	Zusammensetzung	Zunahme im fossilen Knochen
Organisches und Wasser .	36.7	2.7	2.6 ⁷	—
$Ca_3P_2O_8$. . .	58.1 ⁶	42.1	62.4	20.3
$CaCO_3$. . .	4.5 ²	3.3	26.4 ⁷	23.2
$Fe_3P_2O_8$. . .	—	—	7.6	7.6
SiO_2	—	—	0.34	—
	99.3 ⁶	—	99.5	—
P_2O_5	26.64	19.58	32.17	12.9

² Bei der Analyse eines fossilen Knochens des Rhytina Stelleri hat GÖBEL das spez. Gewicht bestimmt (2.2), jedoch die Analyse ergibt nur eine geringe Änderung im Verhältnis der Bestandteile verglichen mit der mittleren Zusammensetzung der frischen Knochen.

zu hoch gegriffen ist.¹ Bei einem spez. Gewicht von 2.3⁵ (DUBOIS) kann die Zunahme $3^8-7 \text{ P}_2\text{O}_5 = 9-16^6 \text{ Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ betragen.

Es ist also nicht allein Karbonat, sondern auch Phosphat aufgenommen, und wir können annehmen, daß nicht allein die Kanäle sich mit CaCO_3 ausgefüllt haben, sondern daß 1. die Osseinteilchen der Lamellen durch einen Komplex von $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$, CaCO_3 , CaF_2 , CaO ersetzt sind, 2. die Hälfte des $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$ in $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ (oder in $\text{Mn}_3\text{P}_2\text{O}_8$) metamorphosiert ist, und sich außerdem $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ und $\text{Mn}_3\text{P}_2\text{O}_8$ gebildet haben.

b. Die Absetzungen und Umsetzungen.

Die Ergebnisse der Analyse stimmen zu einem Teil mit denen der älteren Untersuchungen von fossilen Knochen überein² und geben außerdem zu einigen neuen Gesichtspunkten Veranlassung.

Das Osseïn des Knochens ist bis zu einem humusartigen Rest (von 2—2.5 %) verschwunden. Die HAFER'schen Kanäle und die in dem spongösen Knochenteil entstandenen Hohlräume sind mit krystallinischem CaCO_3 ausgefüllt; darum enthält Substanz *B* fast 6 % mehr als *A*. Der in den Lamellen des kompakten Teiles durch das Verschwinden der organischen Substanz entstandene Raum ist,

¹ Selbst wenn ein niedriger Gehalt an Osseïn und Wasser (28 %), und ein sehr hoher Gehalt an P_2O_5 (90 % im Elefantenknochen — CARNOT —) angenommen werden, läßt sich noch eine Zunahme von etwa 3 % P_2O_5 berechnen.

² Die Änderungen, welche die Analysen von fossilen Knochen bis jetzt angezeigt haben, sind: 1. Abnahme der organischen Substanz, im allgemeinen von dem geologischen Alter abhängig; 2. Abnahme der Magnesia; 3. Abnahme oder Zunahme des kohlensauren Kalks; 4. Aufnahme von CaF_2 ; 5. Aufnahme in einigen Fällen von Fe_2O_3 , MnO , Na_2O , Sulfaten, SiO_2 : Die meisten Analysen scheinen, in Hinsicht der Bestandteile unter 5. genannt, unvollständig zu sein. Pyrit wird nicht erwähnt. Eine Zunahme des phosphorsauren Kalks ist nicht bemerkt. AEBY erwähnt, daß in den Knochen der Pfahlbauten FeCO_3 und MnCO_3 als metamorphosiertes CaCO_3 eingelagert sind, und daß sich ein Teil des Calciumphosphats in Vivianit umsetzt. Das CaF_2 ist nach ihm entstanden aus CaCO_3 durch Einwirkung von gelösten Fluorüren. Was die Ab- oder Zunahme des CaCO_3 im fossilen Knochen anbetrifft, scheint sie nicht allein von den Bodenverhältnissen, sondern auch von dem Alter der Bodenschicht abhängig zu sein. AEBY beobachtete eine Abnahme bei den Knochen der Pfahlbauten bis auf 1 %. Ebenso WIBEL (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1874] 7, 23). DELESSE (*Compt. rend.* [1861] 52, 729) bemerkt, daß das CaCO_3 in den jüngsten Absetzungen (quaternären) abgenommen, in den älteren zugenommen hat. Er leitet das Alter des Knochens aus dem Stickstoffgehalt ab, der nach ihm bei den älteren vortertiären Knochen ganz verschwunden ist.

wenn die Berechnungen von S. 105 als richtig betrachtet werden, durch neu hinzugekommenes Calciumphosphat und durch Kalk wieder ausgefüllt, so daß das spez. Gewicht auf 2.2—2.3 gestiegen ist.

Durch einen bekannten Reduktionsprozeß hat sich in den Kanälchen des Gewebes Pyrit gebildet¹ und zwar 1. in der äußeren Schicht des kompakten Teiles bis zu einer gewissen Tiefe, 2. in dem Übergange zum spongiösen Gewebe, 3. in den Markhöhlen. Die mittlere Schicht des kompakten Teiles ist noch frei oder fast frei von Pyrit.

Die Metamorphosen, die stattgefunden haben, sind folgende: 1. eine Umsetzung von etwa 3% CaCO_3 mit den Fluortüren des Bodenwassers zu CaF_2 , welches ohne Zweifel auf eigentümliche Weise mit dem Phosphat verbunden ist, 2. eine Umsetzung einer kleinen Menge Magnesiumphosphat — und dazu einer gewisse Menge Calciumphosphat — mit den Mangan- und Eisensalzen des Bodenwassers zu $\text{Mn}_3\text{P}_2\text{O}_8$ und $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_8$. Die Magnesia ist dadurch verringert; sie ist merkwürdigerweise nicht aus dem Bodenwasser aufgenommen. Zuletzt ist noch, ohne Substitution, eine nicht unbedeutende Menge Kalk im Phosphat aufgenommen, denn die Basen übertreffen in *A* die Säuren um ungefähr $\frac{1}{8}$ ihres Betrages (in *B* um $\frac{1}{10}$); auf 1 Molekül Phosphat ist fast $\frac{1}{2}$ Molekül Basis im Überschufs vorhanden. Diese letzte Erscheinung erfordert jedoch eine nähere Betrachtung, weil in der letzten Zeit wieder die Frage aufgeworfen worden ist, ob nicht das Phosphat schon im frischen Knochen basisch ist.

In den älteren Untersuchungen, von welchen nur die kleinste Zahl die unverbrannten Knochen betrifft, ist von einem Überschufs von Basis in den frischen Knochen nie die Rede gewesen. Jedoch 1894 hat GABRIEL² solches aus sehr genauen Analysen abgeleitet. Sie beträgt $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{15}$ der Basisäquivalente, was einer Menge von 3% Kalk entspricht, so daß die Zusammensetzung des Phosphates dargestellt wird durch die Formel $(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)_5 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \pm 2\text{H}_2\text{O}$. GABRIEL hat eine neue Methode angewandt, um die Knochen vollständig von Osseïn zu befreien, nämlich durch Erhitzung derselben bei 150° mit 2.5% kalihaltigem Glycerin. Die Kohlensäure ist jedoch nicht im ursprünglichen Knochen, sondern nach dieser Behandlung bestimmt. Daher bleibt es einigermaßen zweifelhaft, ob vielleicht das Kali dem Knochen etwas Säure entzogen hat. Auch ist zu be-

¹ Über das Vorkommen und die Bildung von Pyrit und Schwefel im moorigen Boden, siehe meine Untersuchung in den *Abhandl. der kgl. Akad. der Wissensch. Amsterdam 1886* (S. 50—67).

² *Journ. physiolog. Chem.* (1893) 18, 257—304.

merken, daß GABRIEL mehr Alkalien in den Knochen gefunden hat, als die älteren Untersuchungen angegeben haben.¹

Neue Bestimmungen der Kohlensäure und des Verhältnisses zwischen Säuren und Basen in frischen Knochen sind also sehr erwünscht.

Bei fossilen Knochen ist ein Kalküberschuß erst von AEBY konstatiert, nämlich 4.28% CaO in einem Menschenknochen, der noch die Hälfte seiner organischen Substanz enthielt und 5.27% in einem Zahnbein, das ganz frei war von organischer Substanz (aus den Pfahlbauten der Schweiz). Aus den übrigen Analysen unverbrannter Knochen läßt sich nichts Sicheres ableiten.² Jedoch aus

¹ GABRIEL hat 1.0—1.1% Na₂O und 0.2—0.3 Kali (± 4 Äq.) gefunden, obgleich das feine Knochenpulver vorher mit Wasser, Alkohol, Äther ausgezogen war. In der obigen Formel des Phosphats ist dann auch ein Teil des Kalks durch Na₂O und K₂O ersetzt. Die Berechnung ergab:

Aquivalent	Mensch. Oberarm- knochen	Rind. Schenkel- knochen	Gänse. Sämtliche Knochen
Basen . . .	191 ¹	192 ³	192 ⁵
Säuren . .	181 ⁴	181 ³	180
Differenz:	9 ⁷	11	12 ⁵

Kann das Phosphat etwas Kali aus dem kalihaltigen Glycerin absorbiert haben und trotz des Auswaschens zurückhalten?

² AEBY bestimmte richtigerweise die Kohlensäure in der unverbrannten Substanz. Was die übrigen Analysen der fossilen Knochen anbetrifft, so hat v. BIBRA (*Chem. Unters. d. Knochen des Menschen u. d. Wirbeltiere*. Schweinfurt 1844), der ebenso die Kohlensäure in den unverbrannten Knochen bestimmte, behauptet, daß er bei seinen zahlreichen Analysen nie ein Defizit an Säure erhalten hat (ebenda S. 97). Da er seine Zahlen für frische wie für fossile Knochen alle auf 100 umgerechnet hat, so entziehen sie sich jeder Kontrolle. Auch FRÉMY (*Ann. Chim. Phys.* [1855] 43, 88), der nur die Zahlen der berechneten Salze angiebt, hat kein Defizit bei seinen Analysen von fossilen Rhinoceros-, Hyæna-, Ursusknochen bemerkt; doch sind seine Analysen nicht genau. SHARPLES (siehe oben) giebt die Säuren und Basen nicht getrennt an; ebensowenig GARNIER in FRÉMY's Encyclopädie für die Analysen eines Humerus und Femurs des Ursus spelaeus durch KROCKER und durch GAUTIER (*Chimie physiol. Liquides et Tissus* 9, 606). Die Aschenanalyse der Wirbelknochen eines fossilen Walfisches, des Zeuglodon (BAUMERT, *Journ. pr. Chem.* [1851] 54, 363) ergab ein Mehr an Basis. LEHMANN (ebenda) erhielt dagegen ein Mehr an Säure bei der Rippe eines fossilen Hydrarchos, doch ist der Gehalt an Fluor (8.05) sicher viel zu hoch gefunden. GREENE's Knochenanalysen

den Analysen von AEBY und den meinigen folgt, daß dieser Überschufs an Kalk (oder im allgemeinen an Basis) in den fossilen Knochen vorkommt. Wenn auch die Analyse von GABRIEL durch neuere Untersuchungen von frischen Knochen bestätigt wird, so ist doch die Menge überschüssiger Basis in den fossilen Knochen des Stegodons viel gröfser, als die durch GABRIEL in frischen Knochen gefundene.

V. Die Beschaffenheit (chemische) des Phosphats.

Welcher Art ist das Phosphat „aus dem reinen kompakten Teil“, frei von Einschlüssen, das teilweise zu Mangan- und Ferriphosphat metamorphosirt ist, und CaFl_2 , CaCO_3 in sich aufgenommen hat? Welche chemische Beschaffenheit darf man diesem Komplex zuschreiben?

Man könnte die Ansicht hegen, daß er eine langsame Umwandlung in Apatit darstellt.

Also von welcher Art muß nun diese Verbindung gehalten werden?

In der Natur kommen Apatitkrystalle vor, worin ein Teil des Fluors durch Chlor ersetzt ist. Auch CARNOT hat noch vor kurzer Zeit dies bei der Analyse von Krystallen aus drei Fundorten bestätigt.¹ Er fand keinen Überschufs an Kalk, doch wohl MgO und FeO in einem derselben (Odegarden-Norwegen), FeO in dem zweiten (Knappenwand, Tirol), welche Kalk ersetzt hatten. VÖLCKER²

von Archaiotherium und Palaiotherium aus Nebraska (*Silliman's Journ.* [1854] [2] 16, 16) ergaben keinen Überschufs, für Titanotherium ein Mehr an Säure. CLAUS (*Journ. pr. Chem.* [1852] 46, 262) analysierte einen Knochen, dessen organische Substanz ganz verschwunden war, und fand einen bedeutenden Überschufs an Basis.

Äquivalent	CLAUS	GREENE			BAUMERT	LEHMANN
Basen . .	205 ³	177.4	184.4	183.2	194	197
Säuren . .	179 ⁸	186.1	184.3	183.2	177	206
Differenz:	+ 25 ⁵	— 8.7	—	—	+ 17	— 9
% org. Subst.	0 %	2.5	2.66	3.2	6 %	3—4 %

Die älteren Analysen lassen die Sache also unerledigt.

¹ *Compt. rend.* (1896) 122, 1375.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1883) 16, 2460. Die Krystalle waren nicht ganz frei von fremden Substanzen (Einschlüssen), denn sie enthielten eine geringe Menge Calciumkarbonat und Sulfat, Alaunerde und unlösliche Bestand-

hat außerdem Apatitkrystalle von Canada und von Norwegen analysiert, in welchen ein Überschufs von Kalk enthalten ist (1.7—5%), jedoch derart, daß die äquivalente Menge von CaF_2 , CaCl_2 und CaO zusammen 1 Mol. CaF_2 auf $3(\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{CaO})$ entspricht.

CARNOT hat selbst zwei Apatite aus Canada, und einen Apatit aus den Vereinigten Staaten analysiert, in welchen die äquivalente Summe von Fluor, Chlor und Kohlensäure 1 Mol. auf 3 Mol. $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3(\text{CaO})$ beträgt.¹

Im Apatit kann also F_2 durch Cl_2 , durch O, und nach CARNOT auch durch CO_2 ersetzt werden.

Diese Thatsache ist von großem Interesse, und erscheint annehmbar, umsomehr als schon in dem Triploidit, einem Mineral von der Krystallform und Formel des Wagnerits und Triplits F durch OH ersetzt gefunden ist (BRUSH und DANA)²

Wagnerit	$\text{P}_2\text{O}_5(\text{MgO})^3 \cdot \text{MgF}_2$	oder $\text{PO}_4\text{Mg} \cdot \text{MgF}$
Triplit	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{FeO}^3 \cdot \text{FeF}_2$ [Mn] [Mn] [Mn]	oder $\text{PO}_4\text{Fe} \cdot \text{FeF}$ [Mn] [Mn] [Mn]
Triploidit	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (\text{MnO})^3 \cdot \text{MnOH}_2\text{O}$ [Fe] [Fe] [Fe]	oder $\text{PO}_4\text{Mn} \cdot \text{MnOH}$ [Fe] [Fe] [Fe]
Sarkinit	$\text{As}_2\text{O}_5 \cdot (\text{MnO})^3 \cdot \text{MnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	oder $\text{AsO}_4\text{Mn} \cdot \text{MnOH}$

Die Einwände, welche WEYBULL³ gegen die Annahme VÖLCKER's erhebt, kommen mir nicht entscheidend vor.⁴ Auch lehren

teile. Auch bleibt unsicher, ob das Eisenoxyd dem Phosphat oder den Einschlüssen zugerechnet werden muß. Doch bleibt feststehend, daß für 1.7 bis 5 % CaO eine Säure fehlt.

¹ *Compt. rend.* 122, 1375.

² GROTH's *Tabell. Übersicht der Mineralien* (Braunschweig 1889. 3. Aufl.). Ich ziehe es vor die Elemente, welche die Bestandteile des Minerals teilweise isomorph ersetzen, unter die Formel eingeklammert zu schreiben (siehe oben S. 101). GROTH und andere schreiben sie in die Formel, was die Übersicht der Formel sehr erschwert.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1887) 20, 1525.

⁴ WEYBULL bemerkt: 1. daß Einschlüsse in den Krystallen vorkommen können, und 2. daß Apatit, besonders Chlorapatit, leicht durch das Wasser angegriffen wird und dadurch CaCl_2 verloren und CaCO_3 und Calciumsilikat aufgenommen haben kann. Er hält darum VÖLCKER's Annahme für unwahrscheinlich. Doch läßt er außer Betrachtung, daß Säuren für den betreffenden Kalk, der 1.7—5 % beträgt, fehlen (davon ist schon abgezogen die kleine Menge Kalk, die den gefundenen Mengen CO_2 und SO_3 entsprechen). Unsicher bleibt nur, ob das Eisen (0.2—1.6 %) zum Phosphat oder zu den Einschlüssen gehört. Die gefundene Alaunerde und die ± 1 % unlöslichen Bestandteile gehören wohl zu den Einschlüssen. Ist die Formel $(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)^3 \cdot \text{CaF}_2$ zu eng, sagt WEYBULL,

die Analysen verschiedener Apatite, daß im Phosphat eine kleine Menge Kalk durch Magnesia, Manganoxydul, Eisenoxydul und Eisenoxyd ersetzt werden kann. Sie können also bis zu einer gewissen (noch unbekannten) Grenze isomorphe Bausteine in einem einzelnen Krystall bilden.¹

In allen diesen Fällen entspricht jedoch die krystallinische Substanz derselben Formel: auf 3 Mol. Phosphat 1 Mol. Fluorür (resp. Chlorür, Oxyd, Hydroxyd). Jeder Baustein besteht aus einer chemischen Verbindung nach einfachem Molekularverhältnis.

Der amorphe Komplex, aus dem die kompakte Substanz der fossilen Knochen besteht, entspricht dagegen keiner chemischen Formel. Nach meiner Ansicht liegt hier noch keine Bildung einer chemischen Verbindung (des Apatits) vor, sondern (neben einer chemischen Substitution) eine Absorptionerscheinung, bei der dieselben Wirkungen stattgefunden haben, wie bei dem Komplex von Humus und kolloidalem Silikat der Ackererde (und im allgemeinen bei kolloidalen oder amorphen Stoffen), wenn sie mit Lösungen von Salzen, Basen, Säuren in Berührung kommen. Wie ich früher gezeigt habe, lassen sich diese Wirkungen unterscheiden in:

da könnte die Bemerkung von GROTH abhelfen, der eine Formel $\text{Ca}_6 \begin{array}{c} \text{O}_3(\text{PO}_3)^3 \\ \text{F} \\ \boxed{\text{Cl}} \\ \boxed{\text{OH}} \end{array}$

annimmt, und diese Formel verdoppelt, wenn auch Sauerstoff das Fluor vertritt. Zur Stütze dieser Ansicht teilt WEYBULL eine Analyse eines sehr reinen Manganapatits mit, der frei war von Wasser, Alkalien, Einschlüssen, und dazu sehr frisch. In demselben war ungefähr $\frac{1}{10}$ des Calciums durch Mangan äquivalent vertreten (Verhältnis 19Ca : 2Mn). Diese Zusammensetzung paßt genau auf $\text{Ca}_5\text{FO}_9(\text{PO}_3)^3$. Diese Betrachtung scheint mir seinen Zweck zu verfehlen.

$\boxed{\text{Mn}}$
Denn die letzte Formel giebt dieselben prozentischen Zahlen wie $\left[(\text{Ca}_5\text{P}_2\text{O}_8)^3 \text{CaF}_2 \right] \cdot \boxed{\text{Mn}}$.

Nicht ein oder mehrere von diesen fünf Calciumatomen sind durch Mangan vertreten, sondern im Krystall sind Bausteine von $[(\text{Mn}_5\text{P}_2\text{O}_8)_3\text{MnF}_2]$ isomorph neben den Bausteinen des Kalksalzes anwesend. Wie groß deren Menge im Krystall sein kann, hängt von verschiedenen Umständen ab, die der Gegenstand des neu aufblühenden Studiums der Isomorphie sind. Strukturformeln können bei isomorph zusammenkrystallisierenden Verbindungen nicht aushelfen, sie sind damit unvereinbar und kommen mir daher ungeeignet vor.

¹ So z. B. verschiedene durch CARNOT (l. c.) analysierte Apatite, einer aus Norwegen, zwei aus Canada.

1. Chemische Substitution, nämlich Auswechselung von basischen oder von sauren Radikalen.

2. Absorption von Basen aus Salzen mit schwachen Säuren, unter Freiwerden der Säure.

3. Absorption von freien Basen, von freien Säuren, von ganzen Salzen, oder anderen Stoffen unter Bildung von Absorptions-Komplexen.

Die dabei obwaltenden Gesetze habe ich früher untersucht und ausführlich beschrieben.¹ Sie lassen sich kürzer dahin zusammenfassen, daß sich ein Gleichgewicht zwischen der Reaktion und ihrer Umkehrung einstellt, abhängig 1. von der anziehenden (absorbierenden) Kraft der absorbierenden Substanz, die selbst wieder von dem Molarbau derselben abhängt,² 2. von der Endkonzentration (im Gleichgewichtszustande) der Lösung und der absorbierenden Substanz, 3. von der Temperatur. In der Formel $K = \frac{C_2}{C_1}$ ³ ist also K keine Konstante, sondern eine Funktion, sowohl von dem absorbierenden Stoff, wie auch von der Konzentration selber und von der Temperatur.

Es kommt mir nun annehmbar vor, daß die Änderungen im Knochen in folgender Weise auf die obengenannten Wirkungen zurückzuführen sind.

Zu 1. Die Bildung einer gewissen begrenzten Menge Mangan- und Ferriphosphat durch eine begrenzte Substitution von Ca durch Mn und Fe^{'''}. Ebenso die Bildung von CaF_2 durch eine begrenzte Substitution von CO_3 des CaCO_3 im Knochen durch Fluor.

Zu 2. Die Absorption von CaO aus dem Bikarbonat des Bodenwassers durch das Phosphat. Diese Aufnahme ist analog der Aufnahme von Alkali, die ich bei der kolloidalen SiO_2 (auch der bei 15° entwässerten) aus einer Lösung eines Alkalikarbonats be-

¹ *Journ. pr. Chem.* (1881) **23**, 324—349 und 379—495, *Landw. Versuchstationen* (1888) **35**, 69—136, *Zeitschr. phys. Chem.* (1895) **18**, 331.

² So hat 1. das Kolloid von SiO_2 (der Hydrogel der Kieselsäure) ein kleineres Absorptionsvermögen für Säuren und auch für Salze als das Kolloid von SnO_2 , 2. ist das Absorptionsvermögen von SnO_2 verschieden, je nachdem der Hydrogel durch die Zeit, die Temperatur und andere Ursachen in seinem Bau modifiziert ist (*Journ. pr. Chem.* [1881] **23**, 337—338).

³ C_1 ist die Konzentration der Lösung, C_2 die Konzentration (= Gehalt) des absorbierenden Körpers an der (aus der Lösung) absorbierten Substanz.

Z. anorg. Chem. **XV**.

obachtete.¹ Dabei wird Alkalibikarbonat gebildet. Wie stark solche Wirkungen sein können, beweist das rote Kolloid von MnO_2 ², das aus einer Lösung von K_2SO_4 (auch KNO_3 , KCl) nicht allein K_2SO_4 , sondern auch Alkali absorbiert und Schwefelsäure (resp. Salpetersäure, Salzsäure) frei macht.³

Von dem amorphen Phosphat des Knochens darf man eine Absorption annehmen; umsomehr als schon BLAREZ gefunden hat, daß Phosphorsäure mit überschüssigem Kalkwasser versetzt einen kolloidalen Niederschlag bildet, der mehr als 3 Mol. CaO enthält. Er fand bei seinen Versuchsbedingungen einen Gehalt von 3.6 Mol., welcher selbst nach dem Auswaschen noch 3.3 Mol. betrug. Im Baryumsalze erhielt er unter denselben Umständen 3.45 Mol. BaO .³ Es leuchtet ein, daß diese Mengen nur zufällige sein können, weil sie abhängen von den Endkonzentrationen der Lösung und des Kolloids, die bei der Temperatur des Versuches und bei den angewandten Mengen der Lösungen den Gleichgewichtszustand bildeten.

Zu 3. Annehmbar, wenigstens sehr wahrscheinlich, ist die Anziehung des Knochenphosphats auf die im Bodenwasser gelösten Phosphate und kohlensauen Kalke und auf das sich bildende Fluorcalcium, derart, daß sich ein Absorptionskomplex bildet. An diesem Komplex nehmen dann auch wahrscheinlich das Mangan- und Eisenphosphat teil. Bezeichnend dafür ist, daß das Phosphat, nachdem schon $\frac{4}{5}$ desselben von Essigsäure gelöst war, noch ungefähr dieselbe basische Zusammensetzung besaß als vorher (siehe S. 102).

Denn die Absorption ist für kolloidale und amorphe Stoffe eine gewöhnliche Erscheinung. Sie kann sehr stark sein. Der kolloidale Komplex von Humus und leicht zersetzbaren Silikaten in der Ackererde — Kolloide wie die Hydrogels (oder andere Gels) von SiO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO_2 — die kolloidalen Niederschläge von Phosphaten, Karbonaten, Boraten — amorphe Niederschläge wie von BaSO_4 — alle diese Körper absorbieren in ihrem Gewebe allerlei Stoffe aus wässriger Lösung mit einer Kraft, die mit der Zunahme der absorbierten Menge abnimmt. Für kleine Mengen kann die Bindung äußerst stark sein. Darf man eine solche Anziehung im fossilen Knochen annehmen, so muß sie die Ausfüllung

¹ Nach FRÉMY bereitet aus KMnO_4 und H_2SO_4 .

² *Journ. pr. Chem.* (1881) **23**, 344. Siehe weiter die isothermische Kurve (C_1 , C_2) für diese Absorption von K_2SO_4 in *Zeitschr. phys. Chem.* (1895) **18**, 333.

³ *Compt. rend.* (1887) **104**, 270.

der durch das Verschwinden des Osseins in den Lamellen entstandene Leere mit CaF_2 , CaO , H_2O und CaCO_3 befördern.¹ Was solche Absorptionskomplexe betrifft, so ist es wahrscheinlich, daß schon der frische Knochen ein solches darstellt, also von $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ mit wenig $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$ und viel CaCO_3 — nach GABRIEL auch mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Eine chemische Formel (und noch viel weniger eine Strukturformel) darauf anzuwenden, wie GABRIEL für frische Knochen und AEBY für frische und fossile Knochen thut, hat nach meiner Ansicht keinen Sinn. Es liegt hier keine chemische Verbindung, sondern ein Absorptionskomplex vor.

Die Absorptionswirkungen in den fossilen Knochen müssen dem Gesetze gehorchen, daß ein Gleichgewicht sich einstellt zwischen dem absorbierenden Körper und den im Bodenwasser gelösten Bestandteilen. Außerdem kann der absorbierende Körper Modifikationen erleiden, wodurch der Verteilungsfaktor sich ändert und also die Absorption vermehrt oder verringert wird.

Es entsteht daher die Frage: wie weit ist die Absorption im Phosphat (des Stegodonknochens) fortgeschritten. Ist dasselbe mit dem Bodenwasser der Schicht, worin der Knochen eingebettet war, ins Gleichgewicht gekommen, und also mit den absorbierten und substituierten Bestandteilen dem Bodenwasser gegenüber schon

¹ Wird es bestätigt, daß neues Calciumphosphat aufgenommen wird, dann ist dies vielleicht sehr geeignet, solche Anziehungen auszuüben.

² GABRIEL nimmt an $(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)^5 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ein kleiner Teil des CaO ist durch MgO , Na_2O , K_2O ersetzt. AEBY macht die Hypothese, daß das CaCO_3 in zwei Zuständen vorkommt; ein Teil wäre mit dem $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ apatitartig verbunden, ein Teil nicht. Also enthält der frische Knochen nach AEBY: $(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)^3 \cdot \text{CaCO}_3$ nebst einer Menge von freiem CaCO_3 und MgCO_3 . Im Zahnschmelz nimmt er nur $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ nebst freiem CaCO_3 an. Die Kohlensäure im Phosphat sollte schon unter Rotglühhitze ausgetrieben und durch Behandlung mit Ammoniumkarbonat nicht wieder aufgenommen werden. In den fossilen Knochen nimmt er die Formel $[\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8]^3 \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ an. Nur der CaCO_3 ,
 $[(\text{OH})_2]$

der an Phosphat gebunden ist, kann durch Einwirkung mit alkalischen Fluorüren in CaF_2 umgesetzt werden. Dagegen setzt der $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ des Zahnschmelzes sich in Vivianit um. Das MgCO_3 setzt sich in Karbonate von Mn, Fe, Ca um. AEBY stützt diese Hypothesen 1. auf seine Analysen der frischen und der fossilen Knochen aus den Pfahlbauten, 2. darauf, daß die Knochen (wie auch das Zahnbein) eine andere Umsetzung erlitten haben als der Zahnschmelz. Seine Ansichten beruhen wohl auf zu schwachen Gründen, um annehmbar zu sein. Das Verhalten der Kohlensäure ist durch WIBEL (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1874] 7, 555) widerlegt. Doch sind AEBY's Beobachtungen immerhin bemerkenswert.

gesättigt gewesen? Man muß dabei in Betracht ziehen, daß die absorbierende Substanz (A) aus dem Wasser gelöste Stoffe (a , b , c u. s. w.) absorbiert, bis die erhaltene Konzentration von A an den Stoffen a , b , c mit der restierenden Konzentration des Wassers ein Gleichgewicht bildet. Wird dann das Bodenwasser erneuert, dann kann A eine neue Menge von a , b , c absorbieren. Die absorbierte Menge nimmt bei jeder Erneuerung ab, und schließlich muß eine Konzentration von A erhalten werden, die nicht weiter wächst. Vom Fluorcalcium kann man annehmen, daß es sehr lange Zeit dauert, bis diese Endkonzentration eintritt, 1. weil der Gehalt des Bodenwassers an Fluor so verschwindend klein ist, 2. weil die absorbierende Kraft des Phosphates für CaF_2 verhältnismäßig groß ist und dasselbe also noch einer höchst verdünnten Lösung des Fluors das Gleichgewicht halten kann, wenn es schon bis zu 1 Mol. CaF_2 absorbiert hat. Von den übrigen absorbierten Stoffen CaO , MnO , Fe_2O_3 läßt sich in dieser Hinsicht noch nichts Sicheres behaupten. Unsere Kenntnisse über die Absorption sind noch zu dürftig, namentlich weil hier der Zeitfaktor eine bedeutende Rolle spielen muß und Modifikationen in der absorbierenden Substanz hervorrufen kann, die uns noch ganz unbekannt sind.

Die amorphen und kolloidalen Absorptionsverbindungen können unter verschiedenen Umständen wie: Zusammensetzung und Konzentration der Lösung, Druck, Temperatur, Modifikation u. s. w., mit verschiedener Geschwindigkeit in chemische Verbindungen übergehen, die einem einfachen Atom- oder Molekularverhältnisse entsprechen. Sie sind in vielen Fällen die Vorläufer von krystalloidalen wahren chemischen Verbindungen, wovon ich früher Beispiele gegeben habe.¹ Das ist bei Hydraten, Phosphaten, Sulfuren u. s. w. oft beobachtet. So kann sich auch ein krystallinisches Calciumphosphat $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{CaO}$ bilden.² Die Annahme also, daß in den fossilen Knochen keine Bildung von Apatit, sondern eine Absorption von CaF_2 , CaO u. s. w. stattgefunden hat, schließt nicht aus, ja kann die notwendige Bedingung sein, daß sich in der Natur unter geeigneten Umständen aus einem solchen Absorptionskomplex, wie ihn der fossile Knochen jetzt darstellt, ein krystallinischer Apatit bilden kann. Dabei können verschiedene Phosphate und Fluorüre, die isomorph zusammen

¹ Hydrat von BeO und von MgO aus dem Hydrogel derselben (*J. pr. Ch.* [1882] 26, 227). Hydrat von Al_2O_3 (*Rec. d. Tr. Ch. Paysbas* [1888] 7, 82—87).

² In den Thomasschlacken gefunden.

zu krystallisieren vermögen, Bausteine desselben Krystalles werden. Denn die Natur liefert Apatite, die eine gewisse Menge MnO , MgO , FeO , Fe_2O_3 enthalten, welche den Kalk äquivalentgemäÙ ersetzen, wie oben besprochen ist.

VI. Schlüsse.

Im fossilen Knochen des Stegodons aus der Tertiärzeit, in einer Lapillischicht unter einem zum Sandstein erhärteten vulkanischen Tuff, wurde das Folgende gefunden:

Die Struktur ist erhalten, die HARER'schen Kanäle und der spongiöse Teil ist mit krystallinischem CaCO_3 ausgefüllt. In der äußeren Schicht des kompakten Teiles und im spongiösen Teil ist Pyrit abgesetzt. Die organischen Teile des Gewebes sind größtenteils verschwunden.

Aus der Erhaltung der Struktur, aus dem erhöhten spez. Gewicht und aus der Analyse läÙt sich ableiten, daÙ aus dem Bodenwasser nicht allein CaCO_3 , sondern auch Calciumphosphat im Gewebe des kompakten Teiles aufgenommen ist. Ein Teil des Calciumkarbonats ist in Fluorcalcium (3 %) metamorphosiert; dergleichen die Hälfte des Magnesiumphosphates und ein kleiner Teil des Calciumphosphates in Mangan- und Ferriphosphat. Außerdem ist das Phosphat durch Aufnahme von Kalk basisch geworden, so daÙ die Basen mit ungefähr $\frac{1}{8}$ ihres Betrages die Säuren übertreffen, was auf 2 Mol. Orthophosphat fast 1 Mol. Basis ausmacht.

Es ist anzunehmen, daÙ diese Aufnahme von Phosphaten, von CaF_2 , von CaCO_3 , von CaO , eine Folge der Absorptionsanziehung des ursprünglichen Phosphates ist. Das Ganze bildet keine chemische Verbindung, sondern einen wasserhaltigen Absorptionskomplex.

Es ist wahrscheinlich, daÙ daraus unter geeigneten Umständen ein krystallinischer Apatit als chemische Verbindung entstehen kann, und daÙ dieser Apatit verschiedene Phosphate (mit CaF_2 und mit CaO) als isomorphe Bausteine enthalten kann.

Neue Untersuchungen von frischen Knochen sind erwünscht in Betreff 1. des Wassergehaltes, 2. der Frage, ob das Orthophosphat darin schon in geringem Maße basisch ist.

Anhang.

Die Bestimmungsmethoden.

Die Bestimmung der organischen Substanz, des Schwefels und des Wassers im Knochen bietet Schwierigkeiten, indem bei der Einäscherung an der Luft:

1. die Kohlensäure teilweise ausgetrieben,
2. das anwesende FeS_2 in Fe_2O_3 umgesetzt wird, und es die Frage ist, ob der Schwefel zu SO_2 oder SO_3 oxydiert wird, und ob er teilweise entweicht oder ganz durch den kohlensauen Kalk zurückgehalten wird,

3. das Manganoxydul oxydiert wird, wodurch die Asche eine grüne Farbe annimmt und mit Salzsäure eine kleine Menge Chlor entwickelt.

4. die organische Substanz und das über 110° gebundene Wasser aus der Elementaranalyse und dem Glühverlust nur annähernd bestimmbar sind.

Die Menge des Glühverlustes muß also manche Korrekturen erhalten, was früher bei Analysen von dergleichen Substanzen wohl vielfach übersehen ist.

Ich befolgte dieselbe Methode, die ich früher bei Ackererden angewandt und ausführlich beschrieben habe.¹

Schwefelbestimmung. Es hat sich herausgestellt, 1. daß der Pyrit nach Ausziehung mit Salzsäure zurückblieb und 2. daß bei der Erhitzung der Substanz im Luftstrome der Schwefel aus dem Pyrit zu SO_3 verbrannte und durch den Kalk ganz oder fast ganz zurückgehalten wurde (siehe Spalte 2, 4, 5). Der Schwefelgehalt ist aus der erhaltenen Schwefelsäure berechnet:

Substanz B.

	In der Substanz mit Soda und Salpeter geschmolzen	Im wässerigen Auszug	Im Rückstand des salzsauren Auszugs	In der Substanz nach Glühen im Luftstrome
Schwefel . . .	1.36 %	0.00 %	1.36 = 4.25 Atome	I. 1.30 % II. 1.26 %
Eisen	—	—	1.25 = 2.23 „	—
Verhältnis d. Atome S zu Atomen Fe	—	—	2 : 1.05	—

Der Schwefel war also nur als Pyrit im unlöslichen Teil anwesend.

¹ Über die Bestimmung des Wassers, des Humus, des Schwefels und der in kolloidalen Silikaten gebundenen Kieselsäure (*Landw. Versuchsstationen* [1890] 37, 279).

Die organische Substanz. Sie wurde abgeleitet aus der bei der Elementaranalyse enthaltenen Kohlensäure und dem Wasser, und aus der Kohlensäurebestimmung 1. in der Substanz, 2. in dem Rückstand der Elementaranalyse. Der daraus berechnete organische Kohlenstoff wurde multipliziert mit dem Faktor von WOLFF (1.724). In dieser organischen Substanz wurde der Wasserstoffgehalt zu 4% angenommen. Obgleich diese Bestimmungen die Menge organischer Substanz nur annähernd ergeben, so kann der Fehler doch nur einzelne Zehntel Prozent betragen.

So wurde gefunden:

In A_1		2.24 %	organische Substanz.
In B		1.7	„ „ „
In A_2		1.58	„ „ „

Wasser. Dieses mußte aus den Zahlen des Glühverlustes und der Elementaranalyse annähernd bestimmt werden.

Es ergaben sich dabei Differenzen, die bei einer näheren Untersuchung sich als die Folge davon erwiesen, daß im Rohr der Elementaranalyse und selbst im Muffelofen der Glühverlust um so höher war, je stärker die Hitze gewesen war. Bei Erhitzung über der Gebläseflamme wurde ein neuer Glühverlust beobachtet.

Da GABRIEL bei seinen Knochenanalysen noch $\pm 1\%$ Gewichtsverlust beobachtet hat, wenn er den schon über der Gebläseflamme bis zur Gewichtskonstanz erhitzten Stoff mit SiO_2 mischte und dann diese Erhitzung wiederholte,¹ haben wir dasselbe gethan. Wir erhielten dabei noch $\pm 0.5\%$ Verlust.

Der beobachtete Glühverlust — entweder im Muffelofen oder im Rohr der Elementaranalyse — wurde korrigiert: für die ausgetriebene Kohlensäure, indem die Kohlensäure in der ursprünglichen Substanz und in dem Glühverlust bestimmt wurde, für den aufgenommenen Sauerstoff aus dem Pyritgehalt, aus der Schwefelsäurebestimmung im Glührückstand und aus dem Mangangehalt. Die qualitative Analyse hatte erwiesen, daß das Eisen, welches nicht als Pyrit vorkam, schon in der ursprünglichen Knochensubstanz als Fe_2O_3 anwesend war.

¹ GABRIEL macht darauf aufmerksam, daß bei den allermeisten Knochenanalysen ein Defizit übrig bleibt, das die Untersucher durch Annahme von CaF_2 gedeckt haben. Jedoch die normale Menge CaF_2 ist nur höchst gering, kleiner wie 0.1 %. Auch bei seinen mit der höchsten Genauigkeit ausgeführten Analysen kommt ein Defizit von 1 %, das jedoch hinwegfällt, wenn er diesen erst durch SiO_2 bewirkten Glühverlust in Rechnung bringt.

Die Menge stärker gebundenen Wassers wurde bei den Elementaranalysen als durch Chlorcalcium aufgenommenes Wasser gefunden wie folgt:

	A_1	C	B
Nach Abzug des Wasserstoffes in der organischen Substanz	5.48 %	6.49 %	5.8 %
Bei 110° ausgetrieben	4.17 „	4.4 „	3.7 „
Also stark gebundenes Wasser . .	1.35 %	2.09 %	2.1 %

Die dabei angewandte Glühhitze namentlich bei A_1 war nicht stark. Beim Erhitzen im Muffelofen während verschiedener Stunden wurde ein größerer Verlust berechnet. Um zu untersuchen, ob das Fluorcalcium dabei unverändert blieb, wurde eine Schale mit reinem CaF_2 daneben gestellt; das Gewicht blieb konstant. Es wurde also kein Fluor durch Sauerstoff ersetzt. Die Erhitzung über der Gebläseflamme bis zum konstanten Gewicht, welches nach 10 Minuten erhalten wurde, gab einen neuen Verlust. Dieser Verlust vermehrte sich in zwei Versuchen noch um 0.5—0.6%, nachdem der Stoff mit SiO_2 gemischt war.

Schließlich wurden also aus dem Glühverlust die folgenden Mengen Wasser berechnet:

	B Glühen in der Muffel	B Glühen in der Muffel	B_1 Glühen in der Muffel, nachher im Gebläse und mit SiO_2
Korrigierter Glühverlust . .	8.45 %	8.51 %	10.54 %
Organische Substanz + bei 110° ausgetriebenes Wasser	5.39 „	5.39 „	6.05 „
Also stark gebundenes Wasser	3.06 %	3.12 %	4.49 %

A ergab bei längerem Glühen 4.5% und C auf dieselbe Weise wie B_1 behandelt, 3.3%.

Die Menge des Wassers, welche bei 110° noch nicht ausgetrieben wird, ist also auf 3.5—4.5 zu stellen, wovon jedoch ein Teil erst bei sehr starker Glühhitze entweicht.

Die Analysen von A und B (siehe S. 95) verlangen 4.4 und 4.2%, um auf 100% zu schließen.

Mineralische Bestandteile. Die bei mäßiger Rotglühhitze im Muffelofen von dem organischen Teil befreite Substanz wurde in einer Platinschale mit Salpetersäure wiederholt eingeeengt und von einer geringen Menge unlöslichen Rückstandes abfiltriert. Im Filtrat wurden P_2O_5 u. s. w. bestimmt.

Phosphorsäure. Diese wurde nach zwei Methoden von den übrigen Bestandteilen getrennt, 1. nach CHANCEL mit Wismutnitrat in der salpetersauren Lösung der Asche und 2. nach OTTO (als basisches Eisenphosphat) in der salzsauren Lösung der Asche. Die erste Methode hatte den Vorteil, daß das Filtrat die Basen als Nitrate enthielt und Eisen und Mangan (nach Entfernung des Wismuts) nach der Methode von ST. CLAIRE DEVILLE von Kalk, Magnesia und Alkalien durch Wasser getrennt wurden. Diese Methode ist bequem und genau. Nur muß man sich überzeugen, ob die Phosphorsäure vollständig durch das Wismutnitrat abgeschieden ist. In A (siehe die Tabelle auf Seite 95 unten) wurde das eine Mal noch eine sehr geringe Menge (0.06%), das andere Mal nur eine Spur Phosphorsäure beim Eisen und Mangan aufgefunden. Die zwei P_2O_5 -Bestimmungen stimmen ganz befriedigend unter einander und mit der dritten, bei der das P_2O_5 als basisches Eisenphosphat abgeschieden wurde. Bei der Einengung der salpetersauren Lösung der Asche zeigte sich die Erscheinung, daß ein in Salpetersäure unlösliches Salz sich absetzte, das Phosphorsäure und Manganoxyd enthielt.¹ Es war also nötig, die Einengung nicht soweit zu treiben, daß die Absetzung dieses Salzes anfangt.

Mangan und Eisen. Das nach der Methode DEVILLE erhaltene und gewogene Gemisch von Fe_2O_3 und MnO_2 (oder Mn_3O_4) wurde ins Nitrat verwandelt und dann in der einen Hälfte das Eisen nach der Methode OUDEMANS bestimmt, in der anderen Hälfte das Mangan nach der Methode HAMPE² mit $KClO_3$. Auch wurden Mangan und Eisen durch Ammoniak getrennt. Beide Methoden lieferten übereinstimmende Zahlen.

Kalk, Magnesia. Der Kalk wurde zweimal als Oxalat gefällt, um die Trennung von der Magnesia vollständig zu machen. Das

¹ In Salpetersäure unlösliches Manganphosphat $Mn_2O_3P_2O_5$ ist beschrieben von O. CHRISTENSEN (*Journ. pr. Chem.* [1883] 28, 20). Grünlichgraues Pulver. Wurde die Asche des fossilen Knochens in verdünnter Salpetersäure gelöst, so kam das Manganphosphat mit blauer Farbe zum Vorschein.

² *Chem. Ztg.* 1885, 1083.

Filtrat wurde zur Trockne eingedampft, die Ammoniaksalze ausgetrieben, und die Magnesia im Rückstand bestimmt.

Kohlensäure. Die Kohlensäure wurde unter allen nötigen Vorsichtsmafsregeln in einem geeigneten Apparat ausgetrieben und in Natronkalk aufgenommen. Dafs auf diese Weise genaue Zahlen erhalten wurden, bewiesen zwei Kontrollanalysen:

	Berechnet:	Gefunden:
Na_2CO_3	205.2 mg	205.2 mg
CaCO_3	222.3 „	221.9 „

Das Kali wurde sowohl in einem Auszug mit siedendheifsem Wasser, wie in der Lösung, die nach DEVILLE's Methode von den übrigen Basen getrennt war, als Platindoppelsalz bestimmt.

Schliefslich bezeige ich den Herren KLOBBIE und SIMON THOMAS meinen freundlichen Dank für ihre wertvolle Hilfe bei der Ausführung der Analysen.

Leiden, Anorg. chem. Universitäts-Laboratorium, Mai 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Mai 1897.