

## Ueber das basische Knochenphosphat;

von

Dr. Carl Aeby in Bern.

Im dritten Hefte dieses Bandes S. 113 wird die Richtigkeit meiner Beweise für die mehr basische Natur des Knochenphosphates nicht nur in Zweifel gezogen, sondern definitiv verworfen, auf Grund der unbestrittenen That-  
sache, dass künstlich dargestelltes Tricalciumphosphat auf mechanisch beigemengten kohlensauren Kalk in der Glüh-  
hitze zerlegend einwirkt, unter Bildung basischer Ver-  
bindungen, deren Zusammensetzung sich jedenfalls auf die-  
jenige des Kalkphosphates der Knochenasche zurück-  
führen lässt.

Da nun Herr Wibel, indem er die Schwäche meiner Beweisführung für die Existenz einer mehr basischen Kalk-  
verbindung in den Knochen darzulegen sucht, auf die ent-  
scheidenden Punkte gar nicht eingeht und das Ganze nur  
in abgerissenen Bruchstücken behandelt, so sehe ich mich  
genöthigt, den richtigen Sachverhalt auseinanderzusetzen,  
und namentlich die Gründe anzugeben, welche zur An-  
nahme einer analogen chemischen Constitution von Elfen-  
bein und Knochen geführt haben.

Es ist znnächst geboten, die Existenz einer mehr  
basischen Kalkverbindung in der Knochenasche unzweifel-  
haft festzustellen, und namentlich die Möglichkeit einer  
umhüllenden Wirkung des Kalkphosphats auf gebildeten  
Aetzkalk auszuschliessen.

Bekanntlich enthält die Knochenasche einen ganz be-  
stimmten Ueberschuss von Kalk, der sich durch fortge-  
setzte Behandlung mit kohlensaurem Ammon nicht in das  
Carbonat überführen lässt und sich von der Dauer des  
Glühens und der Menge des mechanisch beigemengten  
kohlensauren Kalks ganz unabhängig erweist. Indem nun  
der Beweis vorliegt, dass die Masse, bei wiederholt fort-  
gesetztem Glühen, und bei weit getriebener Zerlegung des  
kohlensauren Kalks in Aetzkalk, durch Behandlung mit  
kohlensaurem Ammon mit Leichtigkeit auf ihr ursprüng-

liches Gewicht zurückgebracht wird, so ist die Annahme einer bloß mechanisch umhüllenden Wirkung widerlegt, und die Existenz eines mehr basischen Kalkphosphats zunächst in der Knochenasche erwiesen.

Der Streit dreht sich demnach lediglich um die Frage: „Ist das basische Phosphat das Product der Einwirkung von Orthophosphat oder Tricalciumphosphat auf Kalkearbonat in der Glühhitze, oder ist dasselbe praeformirt im Knochen enthalten?“

Bei der Behandlung dieser Frage, sind zunächst folgende Gesichtspunkte festzuhalten.

1) Im Knochen findet sich eine weit grössere Menge Kohlensäure als in der entsprechenden Knochenasche. Die Differenz im Kohlensäuregehalt vor und nach dem Glühen entspricht direct dem gefundenen Kalküberschuss <sup>1)</sup>.

2) Die Elfenbeinasche zeigt die Zusammensetzung der Knochenasche, während die Differenz im Kohlensäuregehalt des geglühten und ungeglühten Materials nicht wie beim Knochen direct dem gefundenen Kalküberschuss, sondern nur der halben Sättigungscapacität des letztern entspricht. Ein Theil desselben ist demnach, wie auch der directe Versuch mit fossilem Elfenbein beweist, in recentem sowohl als in fossilem Zustande mit basischem Wasser verbunden.

Ich gestehe offen, dass ich auf Grund dieser That-sachen niemals gewagt hätte, die Analogie in der chem. Constitution beider Phosphate zu behaupten, wenn nicht ganz andere Gründe über diesen Punkt sowohl, als über die Existenz eines basischen Phosphats auch im Knochen entschieden hätten. Es ist nicht bloß die Zusammensetzung der Asche, es ist der Nachweis der functionellen Aehnlichkeit der näheren Bestandtheile beider Atomcomplexe, welcher definitiv diese Frage entschieden hat. Meine Schlüsse sind nicht bloß auf die Analyse, sondern auch auf die Metamorphose der Körper und ganz besonders auf letztere gegründet. Den Erscheinungen der Metamorphose haben wir demnach unsere Aufmerksamkeit zuzuwenden.

<sup>1)</sup> Centralbl. f. d. med. Wissensch 1873. Nr. 7.

Die Untersuchung der Pfahlbautenknochen hat zunächst den Beweis geliefert, dass in letzterem sich Fluor zuweilen in ganz ausserordentlichen Mengen anhäuft, ohne dass im Phosphat der Knochenasche das relative Gewichtsverhältniss von Kalk und Phosphorsäure abgeändert erscheint. Dagegen macht sich der Einfluss des Fluors in einer ganz andern Richtung geltend, indem die Differenz im Kohlensäuregehalt vor und nach dem Glühen, entsprechend der aufgenommenen Menge Fluor, kleiner erscheint. Die menschlichen Schenkel- und Armknochen aus den Pfahlbauten von Moosseedorf bei Bern enthalten beispielsweise 4 Proc. und sogar über 4 Proc. ihrer Asche an Fluorcalcium, bei unverändertem Kalkgehalt des basischen Phosphates; der Ausfall von Kohlensäure dagegen beim Einäschern, d. h. die Differenz im Kohlensäuregehalt vor und nach dem Glühen, beträgt nur noch ein Drittheil von derjenigen frischer Knochen; zwei Drittheile der ursprünglichen Menge sind eliminirt und durch eine äquivalente Menge Fluor ersetzt.

Daraus folgt unwiderleglich, dass der Eintritt des Fluors in die Substanz der Knochen weder auf einer mechanischen Einlagerung von Fluorcalcium, noch auf einer directen Addition der Elemente des Fluorcalciums zu denjenigen des Orthophosphates beruht; auch die Annahme einer Wechselwirkung von löslichen Fluorverbindungen mit mechanisch dem Phosphat beigemengtem kohlensaurem Kalk oder mit kohlensaurer Magnesia findet in diesem Verhalten seine einfache Widerlegung.

Es giebt für diesen Fall keine andere Erklärung, als die Annahme einer Wechselwirkung von Fluoralkalien mit einem phosphorsäure- und zugleich kohlensäurehaltigen Atom-complex, unter Eintausch von Fluor gegen Kohlensäure.

Wer nun aus 50 Analysen von Pfahlbautenknochen, mit je 8 quantitativen Bestimmungen, 2 herausucht, von denen die eine einen etwas grösseren, die andere einen etwas geringeren Kalküberschuss der Asche angibt, und dieselbe benutzt, um die constante Zusammensetzung des Kalkphosphates der Knochenasche in Frage zu stellen,

den verweise ich auf die Abhandlung über die Zusammensetzung des Knochenphosphates im Centralblatt f. d. med. Wiss. Jahrg. 1873 Nr. 7, indem dort das beste Mittel geboten ist, die Richtigkeit meiner Angabe zu controliren.

Das verschiedene Verhalten von Orthophosphat und Knochenphosphat zu gelösten Fluorverbindungen findet seine Wiederholung in dem ganz verschiedenen Verhalten der beiden zu gelöstem kohlensaurem Eisenoxydul. Der Schmelz der Zähne wird durch genanntes Agens in Vivianit verwandelt, das Phosphat der Knochen dagegen in keinerlei Weise verändert. Der Zahnschmelz stellt aber unzweideutig das Orthophosphat dar, das bisher als dem Knochen zu Grunde liegend angenommen wurde; der geringe Ueberschuss an Kalk, der sich in der geglühten Masse findet, muss theilweise auf eine Zerlegung von Kalkcarbonat zurückgeführt werden.

Es gibt keinen schlagendern Beweis für die ungleiche chemische Constitution der beiden Phosphate, als die Erscheinung, welche die Umwandlung von Schmelz bei Pfahlbauresten gewisser Oertlichkeiten (z. B. Greng am Murtensee) bietet, indem sich dieser mit zum Theil tief schwarzblauer Farbe vom anstehenden Zahnbein scharf abgrenzt, während in dem letztern sowohl als in den Knochen sich wohl Eisen, aber nicht in phosphorsaurer Verbindung findet. Selbst beim Zerschlagen zusammengesetzter Zähne tritt dieser Unterschied in schlagender Weise hervor, indem sich die Farbe des Schmelzes im Innern der Zähne von demjenigen des Zahnbeins scharf abhebt.

Der charakteristische Unterschied in den Affinitätsverhältnissen der nähern Bestandtheile beider Atomcomplexe hat seine bestimmte Deutung erhalten in dem charakteristischen Verhalten des fossilen Elfenbeins in höherer Temperatur. Die Annahme einer analogen chemischen Constitution von Elfenbein und Knochen wird von Wibel mit Heftigkeit bestritten, ich halte diese Analogie vollständig aufrecht, indem ich mich einestheils auf die gleiche Zusammensetzung der beiden Phosphate in der Asche, vor

Allem aber auf die Gleichartigkeit der Metamorphose von Elfenbein und Knochen berufe. Wo Fluor in grössern Mengen in fossiles Elfenbein eintritt, wird jene Kohlensäure eliminirt, welche einen Theil des Glühverlustes bezeichnet; eine Analogie, welche, bei gleicher Zusammensetzung der beiden Phosphate nach dem Glühen, auf gleiche Affinitätsverhältnisse der nähern Bestandtheile im Atomcomplex zurückschliessen lässt.

Der Versuch hat gelehrt, dass fossiles Elfenbein, frei von organischen Substanzen, von Gyps und dergl. in fein gepulvertem Zustand über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet, beim Erhitzen auf 200° Krystallwasser abgibt, höher erhitzt aufs Neue Wasser und zugleich Kohlensäure entbindet und endlich bei 450° sich derart entmischt, dass wirkliches Glühen, selbstverständlich bei nachfolgender Behandlung mit kohlensaurem Ammon, keinen weitem Gewichtsverlust mehr angiebt. Die innerhalb der angegebenen Temperatur entweichende Kohlensäure wird durch Behandlung mit kohlensaurem Ammon nur langsam und unvollständig, nach kurzem Ausglühen der Masse aber gar nicht mehr restituirt. Indem die Differenz im Kohlensäuregehalt vor und nach dem Glühen, sowohl von frischem als von fossilem Elfenbein, nur der halben Sättigungscapacität des überschüssigen Kalkes entspricht, so muss das Auftreten von Wasser bei einer 200° übersteigenden Temperatur auf einen Gehalt an basischem Wasser zurückbezogen werden, der sich nicht nur im fossilen, sondern auch im recenten Elfenbein wiederfindet.

Frischem sowohl als fossilem Elfenbein liegt demnach ein Atomcomplex zu Grunde, der neben den Elementen des Orthophosphates die Elemente des Kalkhydrats und Kalkcarbonats enthält. In der gleichen Zusammensetzung beider liegt ein Beweis, dass sich dieser Atomcomplex auch im Laufe der Jahrtausende der Einwirkung der Kohlensäure entzieht, und jene Ansicht, welche die Zusammensetzung des fossilen Elfenbeins auf eine Umwandlung des Tricalciumphosphates im Boden zurückzuführen sucht, fin-

#### 474 Aeby: Ueber das basische Knochenphosphat.

det in der gleichen Zusammensetzung des fossilen und recenten Materials, so lange nicht Fluor für Kohlensäure substituierend eingetreten ist, ihre einfache Widerlegung.

Ueber die Erklärung dieser Entmischung des fossilen Elfenbeins kann nur eine Ansicht herrschen, sobald man die Grundlagen prüft, auf welchen sich der Widerspruch bewegt. Die Existenz eines mehr basischen Phosphates im frischen Elfenbein ist demnach definitiv erwiesen.

Prüfen wir nun die Gründe, welche Wibel zu Gunsten seiner Annahme bei den Knochen ins Feld führt.

Den ersten schwachen Punkt hat Wibel selbst berührt; er betrifft die Ausnahmestellung, welche der Zahnschmelz als Orthophosphat einnimmt. Man könnte als weiteren Grund den Umstand zur Geltung bringen, dass die Zusammensetzung des Phosphates in der Asche ganz ausser Beziehung steht zum Gehalt der letztern an kohlen-saurem Kalk, indem beispielsweise die menschlichen Knochen constant den Ueberschuss von nur 4 Theilen Kalk auf je 85 Theile Orthophosphat zeigen, während derselbe bei den Rinderknochen, mit dem weit geringern Gehalt an Carbonaten, auf 5 Theile Kalk ansteigt. Man könnte ferner auf die Thatsache hinweisen, dass die Knochenkohle den gleichen Ausfall an Kohlensäure zeigt wie die entsprechende Knochenasche, und dass, sogar bei fossilen Knochen, mit einem sehr geringen Rest von organischen Substanzen, ein leichtes vorübergehendes Aufglühen genügt, die nämliche Veränderung hervorzubringen.

Trotz der grossen Unwahrscheinlichkeit, welche eine Aufzählung der Fälle für die Behauptung Wiebels bietet, gehe ich mit letzterem doch vollständig einig in der Ansicht, dass der vollgültige Beweis für die Richtigkeit meiner Ansicht auf diesem Wege nicht gewonnen werden könne — aber hier tritt die Metamorphose ins Mittel, welche klar und bestimmt die Frage entscheidet und jeden Zweifel über die Praeexistenz des basischen Phosphates im Knochen beseitigt. Auf die Metamorphose der Knochen und nicht bloß auf analytische Daten ist meine

Behauptung gegründet, welche ich in folgenden Worten zusammenfasse:

„Elfenbein und Knochen liegt ein basisches Phosphat zu Grunde, das sich auf die nämliche Grundformel zurückführen lässt. Das erstere enthält die Elemente des Orthophosphates, des Kalkhydrates und Kalkcarbonates, das letztere diejenigen des Orthophosphates und Kalkcarbonates. Die Kohlensäure ist in diesen complicirten Atomcomplexen mit weit geringern Affinitäten an Kalk gebunden als wie in der Kreide; die Affinität der Kohlensäure zum Kalk erscheint demnach zu Gunsten der Phosphorsäure abgeschwächt. Das Bestreben, Fluor in Verbindungen aufzunehmen, lässt sich auf die Neigung des Atomcomplexes zurückführen, die locker gebundene Kohlensäure auszutauschen, um einen festern Atomcomplex zu bilden. Die Verschiedenheit in der Constitution von Orthophosphat (Schmelz) und Knochenphosphat ist durch die ganz verschiedenen Affinitätswirkungen beider Atomcomplexes dargethan.“

Ich halte diese Sätze mit allen ihren Schlussfolgerungen vollständig aufrecht, indem der Angriff, der dieselben bedroht, die zu Grunde liegenden Thatsachen unangetastet lässt.

Vor einiger Zeit wurde von Warington<sup>1)</sup> der Beweis geliefert, dass künstlich dargestelltes Tricalciumphosphat beim blossen Kochen mit Wasser sich umsetzt in ein mehr basisches Salz und in ein saures Phosphat, das in Lösung tritt; und die Zusammensetzung des ersteren lässt unschwer erkennen, dass hier sowohl als bei Elfenbein und Knochen ein Salz von derselben chemischen Constitution zu Grunde liegt. In der neuesten Zeit glaubt nun Wiebel durch die nachgewiesene Bildung basischer Phosphate auf trockenem Wege meine Ansicht über die Constitution des Knochenphosphates vollständig widerlegt zu haben; in Wirklichkeit aber hat derselbe nur einen weitem Beweis gebracht für die grosse Neigung des Tri-

<sup>1)</sup> Ber. Berl. Ges. 6, 827 Nr. 12.

## 476 Henry: Untersuchungen über Glycerinderivate.

calciumphosphates, basisches Salz zu bilden, und es wäre ein grosser Irrthum, die Synthese in seinem Sinne verallgemeinern zu wollen.

Der Nachweis eines basischen Phosphates in den Knochen bedarf nicht der Krücken und Hypothesen um sich zu halten, wie Herr Wiebel behauptet; und während diese neue Anschauung Fragen, wie z. B. nach dem Grunde der verschiedenen Widerstandsfähigkeit der Knochen im todtten und lebenden Zustand, oder nach dem Grunde der Unveränderlichkeit der organischen Knochensubstanz unter Wasser, in einfachster Weise löst, steht die alte Lehre vom Orthophosphat rathlos, oder verwickelt sich beim Versuch, eine Erklärung zu geben, in einen Knäuel von Widersprüchen.

Es ist daher vor Allem geboten, die Grundlagen einer Anschauung zu prüfen, bevor man ihre Schlussfolgerungen verwirft.

## Untersuchungen über Glycerinderivate;

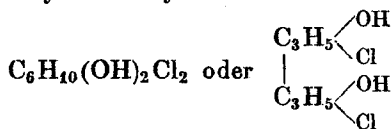
von

L. Henry <sup>1)</sup>

### Diallylverbindungen.

#### Ueber Diallyl-Dichlorhydrin $C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$ .

Ich habe früher <sup>2)</sup> gezeigt, dass die Allylverbindungen  $C_3H_5X$  sich im Allgemeinen leicht mit unterchloriger Säure  $(HO)Cl$  vereinigen und mit derselben Glycerinderivate  $C_3H_5X(OH)Cl$  bilden. Unter diesen Umständen muss das Diallyl,  $C_6H_{10}$ , welches, wie ich schon gezeigt habe, zweifach die Eigenschaften der Allylverbindungen besitzt, ein doppeltes Molekül unterchlorige Säure binden unter Bildung eines Diallyldichlorhydrins



<sup>1)</sup> Vom Verfasser mitgetheilt aus dem Bull. de l'acad. de Belge [2] 37, Nr. 3).

<sup>2)</sup> Vergl. meine vorläufigen Notizen: Compt. rend. 18. April 1870 und Ber. Berl. Chem. Ges. 3, 351 und 5, 449. Demnächst werde ich eine, soweit möglich, vollständige Arbeit über diesen Gegenstand veröffentlichen.