

dass Cholepyrrhin aus Blutfarbstoff im Blute in allen Fällen entsteht, wo Lösung von Blutzellen durch irgend welche in der angewendeten Quantität das Leben nicht zerstörende Substanz als Wasser, gallensaure Salze u. s. w. eintritt.

Aus dieser Annahme würde sich leicht die Erklärung des Missverhältnisses zwischen Gallensäure und Gallenfarbstoff im icterischen Harne ergeben, denn die aus der Leber in das Blut übertretenden Gallensäuren müssen ebenso auf die Blutzellen wirken, als wenn sie in die Vene injicirt werden. Es würde sich ferner daran die Wahrscheinlichkeit knüpfen, dass ebenso, wie es Wasserinjection künstlich hervorruft, auch in den Fällen, wo eine Lösung von Blutfarbstoff im Plasma durch krankhafte Processe eintritt (eine wirkliche Blutdissolution), Gallenfarbstoff im Blute und Harne erscheinen und im Ganzen ein Icterus entstehen könne ohne alle Betheiligung der Leber. Vielleicht ist der icterische Zustand in Folge von Vipernbiss, auf welchen Virchow mich aufmerksam machte und den ich in einem Versuche an einem Kaninchen fand, auf einen solchen Vorgang zu beziehen; doch muss die Untersuchung erst lehren, ob dieser Fall in Krankheiten wirklich vorkommt; die Hämaturie der Kühe, eine Krankheit, bei welcher Lösung von Blutfarbstoff im Plasma eintritt und auch der Harn gelöstes Hämatin enthält, würde den nächsten Angriffspunkt für eine derartige Untersuchung bieten.

## II.

### Untersuchungen über die Constitution des Zahnschmelzes.

Von Prof. Felix Hoppe in Tübingen.

**D**urch physikalische sowie durch chemische Eigenschaften unterscheidet sich der Schmelz der Zähne wesentlich von allen übrigen thierischen Geweben; die grosse Härte, der hohe Procentgehalt an feuerbeständigen Stoffen lassen ihn als ein Gebilde erscheinen, welches den mineralischen Körpern näher steht als denen

der Thiere und Pflanzen und erwecken den Gedanken, dass vielleicht die Bildung des Schmelzes selbst eine Folge lediglich anorganischer Affinitäten sei. Ausgehend von einer derartigen Anschauung unternahm ich die folgenden Untersuchungen und wurde durch sie zu Resultaten geführt, die, so wenig sie auch Erklärung der Bildung dieses eigenthümlichen Gebildes zu geben vermögen, doch ein allgemeineres Interesse zu verdienen scheinen.

Obwohl seit den Analysen von Morichini und Berzelius die chemische Zusammensetzung des Schmelzes vielfach untersucht ist und im Ganzen bis jetzt etwa 24 Analysen publicirt vorliegen, sind doch einerseits die älteren von Morichini, Lassaigue, Pepys offenbar unbrauchbar und von den neueren weichen viele bei demselben Thiere angestellte Schmelzanalysen in ihren Resultaten so weit von einander ab, dass es mir zunächst von Wichtigkeit erschien, durch eine Reihe weiterer Analysen die Frage zu entscheiden, ob derartige weite Schwankungen in den Quantitäten der wichtigsten Bestandtheile des Schmelzes sich zeigten, oder ob die Zusammensetzung eine unabänderliche sei und sich vielleicht durch ein chemisches Verhältniss ausdrücken lasse.

Der noch unentwickelte Schmelz an den Zähnen, welche im Zahnsäckchen noch eingeschlossen liegen, der von neugeborenen Kindern und jungen Thieren leicht zu erhalten ist, wurde zunächst untersucht, da es einerseits an Analysen dieses noch nicht ausgebildeten Schmelzes fehlt und man hier völlige Sicherheit hat, dass die Trennung von den übrigen Zahnsubstanzen eine vollständige ist. Gerade die Schwierigkeit der Isolirung des Schmelzes ist meiner Ansicht nach neben der Verschiedenheit der Prüfungsmethoden die wesentlichste Ursache der Differenzen in den Angaben der verschiedenen Autoren über die Zusammensetzung desselben. Bei fleischfressenden Thieren, welche wohl ohne Ausnahme einen dünnen Ueberzug von Schmelz auf ihren Zähnen haben, scheint es mir sogar unmöglich, reinen Schmelz anders als durch Abfeilen desselben zu erhalten; auch hierbei ist natürlich viel Vorsicht nöthig und eine Beimengung von Eisenoxyd ist nicht zu vermeiden. Viel leichter gelingt die Trennung bei Wiederkäuern, Einhufern und Pachydermen. Die massige Schmelzentwicklung bei letzteren,

besonders den fossilen Thierspecies dieser Abtheilung von Säugern liefert das beste Material zur Untersuchung des Schmelzes überhaupt, denn selbst bei den ältesten fossilen Pachydermenzähnen kann, wie es die Untersuchung von Zähnen des *Palaeotherium* zeigte, die mikroskopische und die chemische Constitution des Schmelzes noch ohne alle bemerkbare Aenderung erhalten bleiben.

Um den Schmelz vom Zahnbein zu trennen, hat Berzelius empfohlen, die Zähne zu erhitzen; es gelingt hierdurch wohl zuweilen Stücke reinen Schmelzes abzusprengen, aber gewöhnlich haften an denselben Stücke von Zahnbein, die dann schwer zu entfernen sind; man zerstört, wenn man diese Methode befolgt, viele Zähne und bleibt bei spärlichem Gewinn ohne alle Gewissheit, ob der Schmelz rein ist, ausserdem werden auch durch das Erhitzen die organischen Substanzen im Schmelze verändert. Erhitzt man nur auf  $100^{\circ}$  oder  $130^{\circ}$ , so trocknen die Zähne und zerspringen meist ganz unregelmässig; erhitzt man nur die Zahnwurzel in der Flamme, so springt gleichfalls der Schmelz nicht ab. Die organischen Stoffe befinden sich im Schmelze in so geringer Menge, dass selbst bei starkem Erhitzen nur eine leicht graue Färbung eintritt, während das Zahnbein verkohlt und völlig schwarz wird. An der äusseren Oberfläche ist die organische Substanz etwas reichlicher, wenn man daher an einem gesunden, gut gereinigten Zahne mit der Feile an einer Stelle die oberflächlichste Schicht entfernt und dann erhitzt, so sieht die abgefeilte Stelle viel weisser aus als die nicht gefeilte Oberfläche und die Grenze zwischen beiden markirt sich scharf. Uebrigens scheint im Innern des Schmelzes die Vertheilung der organischen Stoffe eine gleichmässige zu sein und auch die einzelnen Prismen scheinen sie in allen ihren Theilen gleichmässig zu enthalten, erhitzt man ein polirtes Schmelzstück auf hohe Temperatur, so zeigt sich nachher weder im auffallenden noch im durchfallenden Lichte unter dem Mikroskope eine bestimmte Kohleablagerung oder Zeichnung, die hellgraue Färbung ist gleichförmig über die ganze Masse verbreitet.

Der noch nicht völlig entwickelte Schmelz ist viel reicher an organischen Stoffen als der ausgebildete, er wird beim Erhitzen dunkelgrau bis schwarz. Die Flüssigkeit, welche ihn im Zahn-

säckchen umspült, hat stark alkalische Reaction und enthält nur Spuren von Albumin. Aus dem Schmelze selbst kann man durch Extrahiren mit Wasser kein Albumin erhalten, der Extract reagirt schwach alkalisch und enthält sehr geringe Spuren von Schwefelsäure, reichlicher Chlor. Löst man dann mit Salpetersäure die Kalk- und Magnesiasalze, so bleibt eine organische Masse ungelöst zurück, welche an Wasser beim Auswaschen damit einen Albuminstoff abtritt, der aus dieser wässrigen Lösung durch Säuren flockig gefällt wird. Im ausgebildeten Schmelze habe ich diesen Albuminstoff nie gefunden. Weitere Prüfung der organischen Stoffe habe ich nicht vorgenommen.

Bei den zu schildernden Analysen wurden Fluor und Kohlensäure nicht bestimmt. Die letztere findet sich schon im jüngsten weichen Schmelze, da ihre Quantität aber eine geringe ist, die Methoden der Kohlensäurebestimmung für solche Fälle aber grosse Fehlerquellen haben, so wurde diese Bestimmung unterlassen. Was das Fluor anlangt, so ist es mir nicht gelungen, im unentwickelten Schmelze von Schweinen Fluor nachzuweisen und es muss seine Quantität jedenfalls, wenn es von vorn herein im Schmelze vorhanden ist, verschwindend klein sein. Im ausgebildeten Menschen-, Schweine- und fossilen Rhinocerosschmelze fand ich Fluor mit Sicherheit, aber auch hier ist der Procentgehalt sehr gering. Um ein Urtheil über die Quantität von Fluor im Schmelze zu erhalten, stellte ich vergleichende Versuche mit einem Gemenge von fein pulverisirtem Fluorcalcium mit phosphorsaurem Kalke (innigst gemengt) in der Weise an, dass ich untersuchte, wieviel von diesem Gemenge erforderlich sei, um unter gleichen Verhältnissen an einem bestimmten Uhrglase dieselbe Aetzung hervorzurufen als der Schmelz in bestimmter Quantität sie erzeugt hatte. Nach diesen Versuchen kann der Schmelz nur einen Procentgehalt an Fluorcalcium haben, der 2 Procent nicht erreicht. Löst man Schmelz in kalter verdünnter Salzsäure auf und fällt die Lösung durch reines Aetzammoniak, so erhält man im Niederschlage Kalk und Phosphorsäure im Verhältnisse  $\text{PO}^5, 3\text{CaO}$  so genau als die Bestimmungsmethoden es gestatten. In 4 derartigen Versuchen wurde nur einmal etwas zu wenig, in den 3 übrigen sogar noch etwas

zu viel Phosphorsäure gefunden. Da nun durch kalte verdünnte Säuren Fluor nicht wohl ausgetrieben werden kann, vollständige Lösung ferner stattgefunden hatte und da Fluorcalcium durch Aetzammoniak gefällt wird, endlich das Verhältniss  $\text{PO}^5, 3\text{CaO}$  wohl allein als dasjenige angenommen werden muss, in welchem sich phosphorsaurer Kalk in Knochen und Zähnen befindet, so ist nicht zu bezweifeln, dass sich nur Spuren von Fluor im Schmelze der Zähne befinden.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure des Kalkes, der Magnesia, des Eisens und des Chlor sind allgemein übliche Methoden angewendet. Es wurde das Schmelzpulver bei  $120^\circ$  getrocknet, gewogen, mit kochendem Wasser ausgezogen, dann in verdünnter Salpetersäure gelöst (das Ungelöstbleibende beim Neugeborenen-schmelze bestand, wie oben bereits erwähnt ist, aus organischen Substanzen, bei fossilem Schmelze blieb zuweilen etwas Eisenoxyd ungelöst). Die saure Lösung wurde mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, das Chlorsilber gesammelt und im Filtrate nach Entfernung des Silbers durch Salzsäure die phosphorsauren Metalloxyde durch reines Aetzammoniak gefällt, der in Lösung gebliebene Kalk als oxalsaures Salz gefällt und entweder als kohlenaurer Kalk oder durch Schmelzen mit wasserfreiem Borax als Aetzkalk bestimmt. Die phosphorsauren Salze wurden in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak übersättigt, dann durch Essigsäure das phosphorsäure Eisenoxyd vom Kalk und Magnesiasalze getrennt, der Kalk im Filtrate mit oxalsaurem Ammoniak, die phosphorsäure Magnesia darauf durch Ammoniak, endlich die Phosphorsäure des Kalkes durch ammoniakalische Magnesialösung gefällt. Die Trennung der phosphorsauren Salze von dem nicht an Phosphorsäure gebundenen Kalke wurde in den späteren Analysen nicht ausgeführt, sondern der Kalk aus der essigsäuren Lösung in Summa durch oxalsaures Ammoniak gefällt.

Der Verdampfungsrückstand des Wasserextractes wurde nach dem Trocknen bei  $120^\circ$  und Wägen geglüht und wieder gewogen.

Wenn genügendes Material zu Gebote stand, wurde eine andere Portion des Schmelzpulvers bei  $120^\circ$  getrocknet, gewogen, dann bei Luftzutritt schwach geglüht, mit kohlensaurem Ammoniak restituirt, kurz geglüht und nach dem Erkalten wieder gewogen.

Auf diese Weise wurden folgende Resultate erhalten:

I. Schmelz von neugeborenen Kindern, von allen Zähnen zusammen:

0,2250 Grm. Schmelz	gab eine Spur	ClAg
-	-	$\text{PO}^5\text{Fe}^2\text{O}^3$
0,0045 Grm.		$\text{PO}^5, 2\text{MgO}$
0,1029	-	-
0,0106	-	CaO
0,0826	-	-

II. Schmelz von 2 neugeborenen Kindern:

0,5366 Grm. Schmelz	gab	0,0032 Grm. ClAg
0,0034	-	$\text{PO}^5\text{Fe}^2\text{O}^3$
0,0117	-	$\text{PO}^5, 2\text{MgO}$
0,2833	-	-
0,4303	-	$\text{CO}^2, \text{CaO}$
0,0019	-	in Aq. lösliche Salze
0,0066	-	in Aq. lösliche organische Stoffe

0,2079 Grm. desselben Schmelzes gab 0,0324 Grm. Glühverlust.

III. Schmelz von den Zähnen eines einige Wochen alten Kindes:

0,5085 Grm. Schmelz	gab	0,0070 Grm. $\text{PO}^5, 2\text{MgO}$
0,2840	-	-
0,0171	-	CaO
0,2119	-	-
0,0790	-	Glühverlust

ClAg und  $\text{PO}^5, \text{Fe}^2\text{O}^3$  wurden nicht bestimmt.

IV. Schmelz von unentwickelten Zähnen des zahmen Schweins:

0,8329 Grm. Schmelz	gab	0,0100 Grm. ClAg
0,0075	-	$\text{PO}^5, \text{Fe}^2\text{O}^3$
0,0093	-	$\text{PO}^5, 2\text{MgO}$
0,2626	-	-
0,7238	-	$\text{CO}^2, \text{CaO}$
0,0020	-	lösliche Salze
0,0212	-	lösliche organische Stoffe

0,4501 Grm. Schmelz gab 0,04370 Grm. Glühverlust.

V. Schmelz von völlig entwickelten Schweinszähnen:

9,5949 Grm. Schmelz	gab	0,0095 Grm. ClAg
0,0053	-	$\text{PO}^5, \text{Fe}^2\text{O}^3$
0,0151	-	$\text{PO}^5, 2\text{MgO}$
0,3584	-	$\text{PO}^5, 2\text{MgO}$
0,5478	-	$\text{CO}^2, \text{CaO}$
0,0009	-	lösliche Salze
0,0042	-	lösliche organische Stoffe.

VI. Schmelz von einem fossilen Rhinocerosbackenzahn, in Bessarabien gefunden:

0,6581 Grm. Schmelz gab	0,0111 Grm. ClAg
	0,0119 - $\text{PO}^5, \text{Fe}^2\text{O}^3$
	0,0136 - $\text{PO}^5, 2\text{MgO}$
	0,3986 - -
	0,6002 - $\text{CO}^2, \text{CaO}$

0,8497 Grm. Schmelz gab 0,0269 Grm. Glühverlust.

VII. Schmelz von einem in Bessarabien gefundenen fossilen Elephantenbackenzahn:

1,0008 Grm. Schmelz gab	0,0115 Grm. ClAg
	0,0054 - $\text{PO}^5, \text{Fe}^2\text{O}^3$
	0,0255 - $\text{PO}^5, 2\text{MgO}$
	0,5870 - -
	0,4477 - $\text{CaO}$ (an $\text{PO}^5$ gebunden)

0,6525 Grm. Schmelz gab 0,0300 Grm. Glühverlust  
und 0,0580 -  $\text{CO}^2, \text{CaO}$  ( $\text{CaO}$  nicht an  $\text{PO}^5$  gebunden).

VIII. Von einem Schmelzstück von Mastodon aus den Bohnenerzen der Schwäbischen Alp:

2,1412 Grm. Schmelz gab	0,0019 Grm. unlösliches $\text{Fe}^2\text{O}^3$
	0,0076 - $\text{PO}^5, \text{Fe}^2\text{O}^3$
	0,0178 - $\text{PO}^5, 2\text{MgO}$
	1,3027 - -
	1,7614 - $\text{CO}^2, \text{CaO}$ ( $\text{CaO}$ gebunden an $\text{PO}^5$ )
0,9883 Grm. Schmelz gab	0,0149 - ClAg
	0,1215 - $\text{CO}^2, \text{CaO}$ ( $\text{CaO}$ nicht an $\text{PO}^5$ gebunden).

IX. Schmelz von Backenzähnen von Palaeotherium aus den älteren Bohnenerzen der Schwäbischen Alp, die ich, so wie das Stück No. VIII, der Güte des Professor Quenstädt verdanke.

0,9753 Grm. Schmelz gab	0,0063 Grm. Eisenoxyd
	0,0144 - ClAg
	0,0074 - $\text{PO}^5, \text{Fe}^2\text{O}^3$
	0,0159 - $\text{PO}^5, 2\text{MgO}$
	0,5969 - -
	0,9124 - $\text{CO}^2, \text{CaO}$
	0,0020 - lösliche Salze
	0,0050 - lösliche organische Stoffe

0,8048 Grm. Schmelz gab 0,0187 Grm. Glühverlust.

X. Schmelz von Pferdebackenzähnen:

0,5127 Grm. Schmelz gab	0,0090 Grm. ClAg
Spur	$\text{PO}^5, \text{Fe}^2\text{O}^3$

0,0080 Grm.  $\text{PO}^5$ , 2 MgO  
 0,3144 - -  
 0,0280 - CaO  
 0,2011 - CaO  
 0,0065 - in Aq. lösliche Stoffe.

XI. Schmelz von frischen Hundezähnen abgefeilt \*):

0,1654 Grm. Schmelz gab 0,0025 Grm. Ag  
 0,0094 -  $\text{PO}^5$ ,  $\text{Fe}^2\text{O}^3$   
 0,0100 -  $\text{PO}^5$ , 2 MgO  
 0,0925 - -  
 0,1474 -  $\text{CO}^2$ , CaO.

Aus diesen Analysen ergeben sich folgende procentische Werthe für die einzelnen Säuren und Basen u. s. w.

100 Gewichtstheile Schmelz enthalten:

	vom neugeborenen Menschen			vom jungen Schwein	erwachsenen Schweinezahn	fossilen Rhinoceros	fossilen Elephanten	Mastodon	Palaeotherium	Pferd	Hund
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
Phosphorsäure	30,53	35,69	36,61	39,06	40,59	40,57	38,85	39,62	40,20	40,22	43,63
Chlor . .	Spur	0,15	?	0,30	0,40	0,42	0,28	0,38	0,37	0,43	0,51
Kalk . .	41,42	44,91	45,03	48,67	51,57	51,23	49,71	52,82	52,39	51,10	51,46
Magnesia .	0,72	0,79	0,50	0,74	0,91	0,75	0,92	0,30	0,59	0,56	2,27
Eisenoxyd .	?	0,34	Spur	0,48	0,47	1,30	0,29	0,17	0,40	Spur	?

Nimmt man nun an, dass die phosphorsaure Magnesia und das phosphorsaure Eisenoxyd als  $\text{PO}^5$ , 3MgO und  $\text{PO}^5$ ,  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ , dass ferner der phosphorsaure Kalk als  $\text{PO}^5$ , 3CaO der übrige Kalk als  $\text{ClCa}$  und im Uebrigen als  $\text{CO}^2$ , CaO im Zahnschmelze enthalten sind, so ergibt sich für die verschiedenen Schmelzsorten folgende Zusammensetzung:

\*) Das gefundene Eisen gehört, wie bereits oben bemerkt ist, offenbar nicht dem Schmelze an, überhaupt ist die Analyse wegen geringer Menge des Materials mangelhaft.



## 100 Gewichtstheile Schmelz enthalten:

	vom Neugeborenen Menschenzahn			vom jungen Schwei- nezahn	erwach- senen Schwei- nezahn	fossi- len Rhino- ceros	fossil. Ele- phan- ten	Masto- don	Palaeo- therium	Pferd	Hund
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
$\text{PO}^5, 3 \text{CaO}$	67,73	75,23	76,89	82,43	85,31	85,54	82,55	85,34	86,22	84,20	89,44
$\text{CO}^2, \text{CaO}$	8,41	7,18	6,00	6,71	8,97	7,78	8,38	11,74	9,60	9,17	5,39
$\text{Cl Ca}$	Spur	0,23	?	0,46	0,62	0,65	0,44	0,59	0,57	0,66	0,80
$\text{PO}^5, 3 \text{MgO}$	1,57	1,72	1,08	1,62	2,00	1,63	2,01	0,65	1,28	1,23	4,96
$\text{PO}^5, \text{Fe}^2 \text{O}^3$	?	0,63	Spur	0,92	0,89	1,81	0,54	0,36	0,76	?	?
in Aq. lösl. Salze		0,35	?	0,24	0,15	0,01	Spur	Spur	0,21		?
lösl. organ. Stoffe	22,29*	1,23		2,55	0,71	0,27			0,51	1,27	?
unlösl. org. Stoffe		15,43					4,54	1,24*			
		14,36		7,16	1,35*	2,89			1,81	3,47*	?
unlösl. $\text{Fe}^2 \text{O}^3$	—	—	—	—	—	—	—	0,09	0,65	—	—
Summe	100,00	100,93	99,40	102,08	100,00	100,58	98,46	100,00	101,61	100,00	100,59

Anmerk. Die mit \* bezeichneten Werthe sind aus dem Verluste bestimmt. Der phosphorsaure Kalk wurde, wenn der Kalk der Phosphorsäure gesondert bestimmt war, nach dessen Werthe berechnet.

Zwei Analysen von Berzelius\*) und eine Analyse fossilen Schmelzes von Greene\*\*) stimmen in den Hauptsachen mit den obigen gut überein. Die Analysen Berzelius's sind in alle Lehrbücher übergegangen und ich brauche sie daher nicht anzuführen; Greene giebt für den Schmelz eines im Nebraska-Gebiete von Owen gefundenen Titanotheriumzahns folgende analytische Resultate, die er nach einer von der meinigen höchst differenten Methode erhielt:

\*) Lehrbuch der Thierchemie, übers. v. Wöhler.

\*\*) Silliman and Dana, American Journal etc. Ser. II. Vol. XVI.

Phosphorsäure	39,4
Kohlensäure .	3,2
Kalk . . . . .	51,9
Magnesia . . .	0,2
Eisen . . . . .	Spur etc.

und berechnet danach die Werthe

$\text{PO}^5, 3 \text{CaO}$	83,8	Grm.
$\text{CO}^2, \text{CaO}$	7,2	-
$\text{PO}^5, 3 \text{MgO}$	0,4	-
$\text{Fl Ca}$	0,1	-
$\text{CaO}$	1,3	-
$\text{SiO}^3, 3 \text{CaO}$	1,7	-
$\text{SO}^3, \text{KO}$	0,4	-
$\text{SO}^3, \text{NaO}$	1,4	-
$\text{PO}^5, 2 \text{NaO}$	1,4	-
$\text{HO}$	0,6	-
Organ. Stoffe	2,5	-
	<u>100,8</u>	Grm.

Diese Zusammensetzung hat viel vom Gewöhnlichen Abweichendes. Weder im jungen noch im erwachsenen, weder im frischen noch im fossilen Schmelze fand ich unlösliche oder lösliche Kieselsäure, trotzdem gerade die fossilen in hinreichender Quantität darauf geprüft wurden. Schwefelsäure findet sich in den in Wasser löslichen Salzen des jungen Schmelzes in unwägbaren Mengen, sonst habe ich sie nicht gefunden. Ueberhaupt giebt die Analyse von Greene mehr als 3 pCt. in Wasser löslicher Salze, während ich nie ein halbes Procent fand. Abgesehen hiervon stimmt sie mit den obigen Analysen gut überein, und es ist wohl anzunehmen, dass der von Owen mitgebrachte Zahn von Titanotherium unter ungewöhnlichen Verhältnissen im Boden gelegen hat und hierdurch so reich an löslichen Salzen wurde \*).

\*) Das spec. Gewicht des Titanotheriumschmelzes giebt Greene zu 4,7 bei 20° C. an. Ich fand das spec. Gew. des Palaeotheriumschmelzes zu 2,981 bei 14° mit einem Geisslerschen Picnometer und ich glaube um so mehr, dass Greene's Zahl auf einem Druckfehler beruht, als einerseits ein so hohes spec. Gew. nicht wohl möglich wäre und ferner dieselbe Zahl 4,7 als Härte des Titanotheriumschmelzes angegeben ist.

Nach den obigen Analysen beträgt der Gehalt des Schmelzes an Phosphorsäure im Durchschnitte 40 pCt. und die Abweichungen, welche nach beiden Seiten gehen, sind so gering, dass man annehmen berechtigt ist, dass grosse Schwankungen überhaupt nicht vorkommen werden. Vergleicht man die Quantität der anorganischen Stoffe mit ihrem Gehalte an Phosphorsäure, so zeigt sich gleichfalls eine sehr gute Uebereinstimmung, man erhält dann nämlich auf 100 Gewichtstheile der anorganischen Stoffe:

in I.	39,3	pCt. $\text{PO}^5$		
- II.	41,8	-	-	
- III.	42,3	-	-	
- IV.	42,3	-	-	
- V.	41,4	-	-	
- VI.	41,4	-	-	
- VII.	41,4	-	-	
- VIII.	40,2	-	-	
- IX.	40,8	-	-	
- X.	41,6	-	-	
- XI.	43,6	-	-	

In dieser Zusammenstellung zeigt sich, dass die bestgelungene Analyse vom Neugebornenschmelze, von den des erwachsenen Schweins, Rhinoceros, Elephanten, Pferdes vollkommen gleichen Procentgehalt an  $\text{PO}^5$  ergeben haben.

Vergleicht man ferner die Summe der anorganischen Stoffe mit dem Gehalte an Kalk, so ergeben sich folgende Zahlen: 100 Gewichtstheile gaben in I.

53,3	pCt. $\text{CaO}$		
- II.	52,6	-	-
- III.	53,1	-	-
- IV.	52,7	-	-
- V.	52,7	-	-
- VI.	52,6	-	-
- VII.	52,9	-	-
- VIII.	53,5	-	-
- IX.	53,1	-	-
- X.	52,9	-	-
- XI.	51,5	-	-

Diese Zahlen stimmen unter einander so genau überein, als die Fehlergrenzen der Analysen es gestatten und man kann hier- nach annehmen, dass der Gehalt der anorganischen Stoffe des Schmelzes eine constante Grösse für 100 Theile derselben ist.

Der Kalk des Schmelzes ist theilweise an Phosphorsäure, theils an Chlor, Fluor und Kohlensäure gebunden. Nach den obigen Analysen kommen nun auf 100 Gewichtstheile  $\text{PO}^5, 3\text{CaO}$  (wenn man unter Vernachlässigung von Cl und Fl den übrigen Kalk als kohlen-saures Salz berechnet):

in I.	12,4	Theile	$\text{CO}^2$ ,	CaO
- II.	9,8	-	-	-
- III.	7,8	-	-	-
- IV.	8,6	-	-	-
- V.	11,2	-	-	-
- VI.	9,8	-	-	-
- VII.	10,6	-	-	-
- VIII.	14,4	-	-	-
- IX.	11,7	-	-	-
- X.	11,6	-	-	-
- XI.	6,8	-	-	-

Wenn auch hier nicht unbedeutende Verschiedenheiten sich zeigen, so betreffen die grösseren Abweichungen nur Mastodon- und Hundeschmelz und No. I. und XI. sind mit sehr geringen Quantitäten an- gestellte Analysen. Als arithmetisches Mittel ergibt sich die Zahl  $= 100 : 10,44$ . Dies stimmt sehr gut mit dem Verhältnisse, in wel- chem sich phosphorsaurer Kalk und Fluorcalcium nebst Chlorcalcium im Apatit finden, überein, nämlich (wenn man das ClCa und FlCa als kohlen-saures Salz berechnet)  $3(\text{PO}^5, 3\text{CaO}) : \text{CO}^2, \text{CaO} = 100 : 10,75$ .

Im Schmelze findet sich somit auf 3 Atome phosphorsauren Kalk durchschnittlich 1 Atom Kalk, welches an Cl, Fl und Kohlen- säure gebunden ist.

Ich bin zwar weit entfernt, behaupten zu wollen, dass dies in jedem anderen Schmelze genau der Fall sei oder dass es im Schmelze eine derartige chemische Verbindung gebe, doch scheint mir die gefundene Uebereinstimmung zur Beachtung dieses Ver- hältnisses bei weiteren Untersuchungen aufzufordern.

Eine gewisse Reihe phosphorsaurer Salze geht Verbindungen mit Chlor- und Fluorsalzen derselben Metalle ein, welche als Gruppen der Apatite und Wagnerite bekannt sind; eine Verbindung phosphorsaurer Salze mit kohlensauren ist noch nicht gefunden. Löst man reinen frisch gefällten phosphorsauren und kohlensauren Kalk unter längerem Hindurchleiten und Schütteln mit Kohlensäure, filtrirt und setzt dann das Filtrat der langsamen Einwirkung der Atmosphäre aus, so bildet sich zunächst ein flockiger Niederschlag, der sich im polarisirten Lichte als unkrystallinisch erweist, und der fast allein aus  $\text{PO}^5, 3\text{CaO}$  besteht; allmählig wird der neu sich bildende Niederschlag reicher an kohlensauren Kalk und endlich treten Krystalle von kohlensaurem Kalke auf, wenn von Phosphorsäure nur noch geringe Spuren in der Flüssigkeit und den neu sich bildenden Niederschlägen aufzufinden sind. Wenn man ferner in eine concentrirte Lösung von phosphorsaurem Natron frisch gefällten kohlensauren Kalk einträgt und unter häufigem Umschütteln Kohlensäure hindurchleitet, so lange bis beim Schütteln keine Absorption mehr bemerkbar ist, einige Zeit verschlossen stehen lässt und dann die filtrirte Flüssigkeit der allmählichen Einwirkung der Atmosphäre aussetzt, so bildet sich allmählig ein Niederschlag, der frei krystallinisch erscheint und aus phosphorsaurem Kalke allein besteht, es fand sich darin noch mehr Phosphorsäure als der Formel  $\text{PO}^5, 3\text{CaO}$  entsprach, so dass der Niederschlag wohl ein Gemenge zweier phosphorsaurer Kalkverbindungen darstellte.

In allen obigen 10 Schmelzproben, welche auf Chlor untersucht wurden und ebenso in etwa 12 anderen Schmelzproben, welche nur qualitativ geprüft wurden, fand sich Chlor in geringer Quantität in einer Verbindung, welche auch nach feinstem Pulvern des Schmelzes von heissem Wasser nicht gelöst wurde. Nur im unentwickelten menschlichen Schmelze war die Quantität kaum bestimmbar, in allen übrigen war die Bestimmung, wie die obigen Daten zeigen, recht wohl ausführbar. Während der ausgebildete Schmelz an Wasser kaum eine nachweisbare Spur von Chlor abgibt, fand sich dies relativ reichlich im Wasserextracte des unentwickelten menschlichen Schmelzes. Da die zu den obigen Ana-

lysen verwendeten Schmelzportionen stets fein pulverisirt waren, so kann nicht etwa eine Täuschung durch ungenügende Extraction von Chlornatrium stattgefunden haben.

Die grosse Uebereinstimmung, welche sich zwischen den einzelnen Schmelzarten hinsichtlich ihres Chlorgehaltes zeigt (0,3 bis 0,5 pCt.), sowohl in den fossilen als auch in dem Zahnschmelze jetzt lebender Thiere, lässt schliessen, dass dieser Chlorgehalt trotz der geringen Höhe nicht zufällig sei.

Da sich nun in der salpetersauren Lösung im Mastodon-, Pferde- und Schweineschmelze kein Alkali in wägbarer Menge nachweisen liess, vielmehr als einzige Basen in dieser Lösung Kalk, Magnesia und Eisenoxyd gefunden wurden, so schien es unumgänglich, das Chlor als mit Calcium verbunden anzusehen und es ist daher in der obigen Zusammenstellung der im Schmelze enthaltenen Salze das Chlor als Chlorcalcium berechnet. Es ist nun selbstverständlich, dass Chlorcalcium als solches nicht in Wasser unlöslich sein kann, sondern nur in einer Verbindung, wie es sich besonders als Apatit in der Natur findet, aus dem Wasser nur nach vorausgegangener spontaner Zersetzung Chlor aufnimmt.

Die Bestandtheile des Apatit sind im Zahnschmelze sämmtlich enthalten, die Mengenverhältnisse sind aber hinsichtlich des Chlor und Fluor durchaus andere und der Schmelz enthält ausserdem von seiner frühesten Jugend an kohlensauren Kalk, der dem Apatit fremd ist. Wenn es aber auch hiernach unzweifelhaft ist, dass der Schmelz aus Apatit nicht allein besteht, so wäre es doch möglich, dass entweder der Schmelz aus Apatit, phosphorsaurem und kohlensaurem Kalke bestände, oder dass in einem bestimmten Stadium seiner Entwicklung Apatit gebildet würde, der vielleicht wieder in phosphorsauren und kohlensauren Kalk sich umwandelt.

Zur Entscheidung dieser Fragen ist es zunächst von Wichtigkeit, zu prüfen, ob die chemische Verbindung des Apatit  $\text{Cl Ca}, 3 (\text{PO}^5, 3 \text{CaO})$  oder  $\text{Fl Ca}, 3 (\text{PO}^5, 3 \text{CaO})$  unter solchen Verhältnissen entstehen kann, wie sie bei der Bildung des Schmelzes obwalten.

Es ist eine höchst auffallende, von der Chemie noch wenig verfolgte Thatsache, dass der grösste Theil der in der Natur vor-

kommenden phosphorsauren Salze Chlor oder Fluor enthält, wenn kein Wasser sich darin befindet, die wasserhaltigen Phosphate dagegen mit Ausnahme geringer Spuren von Fluor im Wavellit frei von diesen Stoffen sind. Man könnte in diesem Verhalten eine Stütze für die Ansicht suchen, dass überhaupt die Apatit- und Wagnerit-Verbindungen und die anderen wasserfreien Phosphate in der Natur ohne Concurrenz des Wassers in höherer Temperatur gebildet seien. In Uebereinstimmung hiermit, fanden Forchhammer\*), Briegleb\*\*) und Deville und Caron\*\*\*), dass diese krystallinischen Körper sich durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile in ausgebildeten Krystallen erhalten lassen; dagegen gelang es ihnen nicht, auf nassem Wege derartige Körper darzustellen. Deville spricht daher auch die bestimmte Ueberzeugung aus, dass alle derartigen Mineralien in hohen Hitzegraden entstanden sein müssten. Nach neueren Untersuchungen von Debray†) kann man allerdings auf nassem Wege Apatit darstellen, aber er erhielt denselben nicht unter 250°. Als Mineralien finden sich die wasserfreien Phosphate nur in alten Formationen, Gneuss, Granit u. s. w. auf Gängen und in Nestern. Allerdings ist es nicht selten, Kalkspath (der gewiss nur in niederen Temperaturen entsteht, wie noch heutzutage) mit dem Apatit zusammen zu finden. In allen Fällen aber, die ich sah, waren die Kalkspathe auf die Apatitkrystalle aufgesetzt und somit wohl auch später gebildet. Die Knollen von allerdings auch chlor- und fluorhaltigem Phosphorit, wie sie in jüngeren Gebirgen sich finden, sind hinsichtlich ihres Ursprungs so zweifelhaft, dass sie hier keinen Ausschlag geben können; vielleicht sind sie verwitterte Apatite.

Die einzigen Angaben, welche für Entstehung von Apatit bei gewöhnlicher Temperatur sprechen, soweit ich deren gefunden habe, rühren von Girardin und Preisser††) und von von Bibra†††)

\*) Annal. d. Chemie u. Pharm. XC. 77. 322.

\*\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVII. 95.

\*\*\*) Compt. rend. XLVII. 985.

†) Annales de Chim. et de Phys. LXI. 419.

††) Compt. rend. T. XVI. Erdmann und Marchand Journal 1843.

†††) Chemische Untersuchungen über die Knochen und Zähne. S. 371.

her. In den Mittheilungen derselben über das Vorkommen kleiner Krystalle auf Knochen, welche lange in der Erde begraben gelegen haben, findet sich aber nicht der Beweis, dass diese Krystalle Apatit gewesen sind. Girardin und Preisser haben Phosphorsäure und Kalk in den von ihnen gefundenen Krystallen nachgewiesen und ausserdem wird angegeben, dass es sechseckige Säulen gewesen seien. v. Bibra sah gleichfalls sehr kleine Krystalle auf alten Knochen, hat sie aber nicht näher untersucht und spricht nur die Vermuthung aus, dass sie aus Apatit bestehen möchten. So lässt sich also durchaus keine Thatsache beibringen, welche die Möglichkeit der Bildung des Apatites bei gewöhnlicher Temperatur beweisen könnte. Einige Versuche, welche ich in der Weise anstellte, dass frischgefällter phosphorsaurer Kalk und Fluorcalcium mit Wasser, welches mit Kohlensäure gesättigt war, behandelt und die filtrirte Flüssigkeit der allmäligen Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt wurde, lieferten kein genügendes Resultat. Die wenigen Krystalle, welche sich bildeten, waren zu klein zur Isolirung behufs der Analyse, und mikroskopisch liess sich auch die Form nicht bestimmt feststellen.

Trotz alledem stimmt der Schmelz mit den wasserfreien Phosphaten darin überein, dass er Chlor und Fluor enthält; auch der Schmelz ist nahezu wasserfrei und wenn es bis jetzt noch nicht geglückt ist, Apatit bei gewöhnlicher Temperatur darzustellen, so liegt darin doch noch kein Beweis, dass er sich auf diesem Wege nicht bilden könne und dass nicht der Schmelz seine in Wasser unlösliche Chlorverbindung derselben chemischen Affinität verdankt, welche den Apatit bildet.

Interessant in Hinsicht auf diese Frage sind die physikalischen Eigenschaften des Schmelzes, wenn sie auch wieder zu neuen Räthseln führen.

Der Schmelz hat bedeutende Härte, Greene\*) giebt sie bei dem Titanotheriumschmelze zu 4,7 an. Ich konnte keine Verschiedenheit der Härte des Menschen-, Hunde- und Pferdeschmelzes von der des Apatit finden, doch mag es sein, dass, wie es Greene

\*) a. a. O.



andeutet, die Härte des Schmelzes um ein ganz Geringes hinter der des Apatit steht. Von Feldspath wird der Schmelz deutlich geritzt. Verschiedenheiten in der Härte der verschiedenen Schmelzschichten eines Zahnes habe ich nicht gefunden. Wenn man reinen phosphorsauren Kalk mit dem Leuchtgas- und Sauerstoffgebläse in einem Tiegelchen von Aetzkalk schmilzt und die geschmolzene Masse im gewöhnlichen Gebläsefeuer allmählig erkalten lässt, so erhält man eine krystallinische Masse, welche von Apatit oder Schmelzstücken stark geritzt wird, während Flussspath sie nicht angreift. Es geht hieraus hervor, dass die dichte Ablagerung des phosphorsauren Kalkes im Schmelze an sich nicht die Ursache seiner Härte sein kann.

Bei der Untersuchung im polarisirten Lichte zeigt der Schmelz viel stärkere Doppelbrechung als das Zahnbein und Cement. Die Farbendifferenzen treten besonders deutlich hervor, wenn die Schmelzprismen senkrecht zu ihrer Längsaxe vom Lichte getroffen werden, und wenn diese Längsaxe unter  $45^{\circ}$  gegen die gekreuzten Nikol'schen Prismen gelegt ist. Da die Schmelzprismen fast immer einen etwas gewundenen, lockigen Verlauf haben, so bleibt das Bild gewöhnlich nicht einfarbig, es können 3—4 Farben in einem Schmelzschliffe gleichzeitig im Gesichtsfelde auftreten, man kann dann aber deutlich unterscheiden, dass die Farben von dem Verlaufe der Schmelzprismen abhängig sind.

Fertigt man einen Schliff eines Backenzahns in der Weise an, dass die Schmelzprismen, welche oben auf dem Backenzahne in den Vertiefungen zwischen den Zacken und Spitzen des Zahnes stehen, durch den Schnitt senkrecht zu ihrer Längsaxe getroffen werden, so kann man in ziemlicher Ausdehnung einen Schliff erhalten, welcher unter dem Mikroskope den Querschnitt der Prismen zeigt, aber auch hier sind die wirklich senkrecht durchschnittenen Prismen selten, da wegen des gewundenen Verlaufes derselben keine Gleichmässigkeit zu erreichen ist. Nichtsdestoweniger kann man an diesen Durchschnitten im polarisirten Lichte unter Zuhülfenahme eines Glimmer- oder Gypsblättchen deutlich erkennen, dass nur sehr unbedeutende Farbenänderungen des Gypsblättchen bei irgend einer Orientirung des Schliffes stattfinden, und dass somit die

optische Axe oder wenn der Schmelz zweiaxig sein sollte, beide Axen nahe zu in der Richtung des beobachteten Lichtes liegen müssen. Leider hat man noch kein Mittel, um in so kleinen Körpern, wie die Schmelzprismen, Kreuz- und Ringsysteme sichtbar zu machen. Nimmt man kein Gyps- oder Glimmerblättchen zu Hülfe, so erscheinen bei gekreuzten Nikols die ziemlich senkrecht durchschnittenen Prismen vollkommen schwarz, bei parallelen Nikols sehr hell, und die Verschiedenheit dieser Erleuchtung der senkrecht- gegen die schief-durchschnittenen Prismen tritt besonders bei sehr starken Vergrößerungen recht auffallend hervor.

Die leicht isolirbaren Prismen des in der Entwicklung begriffenen Schmelzes erscheinen ungefähr ebenso stark doppelbrechend, als der völlig entwickelte Schmelz.

Zur Untersuchung, ob die Doppelbrechung negativ oder positiv sei, benutzte ich den Compensator, bestehend aus 2 gekreuzten der optischen Axe parallel geschnittenen Quarzprismen von kleinem Winkel, welchen Brücke \*) zuerst construiert und beschrieben hat und welcher vor dem älteren Babinet'schen Instrumente den Vorzug hat, dass er sich leichter genau arbeiten lässt. Bei der Prüfung der verschiedensten Schliffe kam ich stets zu dem Resultate, dass der Schmelz negativ sei, wenn er ausgebildet ist, positiv, wenn er noch in der Entwicklung begriffen ist. So sonderbar dies erscheint, bin ich doch immer wieder zu diesem Resultate gekommen. Das Sonderbarste ist jedoch, dass durch Erhitzen auf  $800^{\circ}$  der Schmelz wieder positiv wird.

Um bei so hoher Temperatur die Erwärmung gut zu reguliren, benutzte ich den Siedepunkt des Cadmium. Durch einen Porcellantiegeldeckel wurde in der Mitte ein Loch gebohrt, ein guter Zahnschliff in ein Glaskölbchen gebracht, dasselbe darüber in ein feines Röhrchen ausgezogen, letzteres von unten durch das Loch des Deckels gesteckt, dicht darüber durch Erhitzen in der Flamme geknickt, so dass es das Kölbchen fixirte und nun der Deckel so auf einen Tiegel gelegt, dass das Kölbchen weder den Boden, noch das im Tiegel befindliche Cadmiummetall berührte.

\*) Untersuchungen über den Bau der Muskelfasern etc. S. 5. Denkschriften der Wiener Akademie 1858.

Durch einen Gasbrenner wurde dann der Tiegel erhitzt und einige Zeit das Cadmium im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten und Oeffnen des Kölbchen zeigte sich der Schliff in Stücke zersprungen, das Zahnbein geschwärzt, der Schmelz schwach grau von Farbe. Der Schmelz war noch ebenso stark doppelbrechend, wie es schien, als vor dem Erhitzen, aber die Stücke verhielten sich bei der Untersuchung mit dem Compensator wie eine Verdickung des Quarzes, sie waren positiv doppelbrechend.

Als ich diese Arbeit fast vollendet hatte, erschien eine Abhandlung von W. Müller\*) über die Doppelbrechung verschiedener thierischer Gewebe und kürzlich von Valentin\*\*) ein ausführliches Werk über denselben Gegenstand. Müller hat die Eigenschaften des Schmelzes nicht erwähnt, Valentin giebt nur eine kurze Schilderung, in der er hervorhebt, dass der Schmelz relativ zu den übrigen Zahnsubstanzen stark doppelbrechend sei und dass er auf Querschnitten negativ erscheine. Von Längsschnitten giebt er das Verhalten nicht an, da aber die Querschnitte der Prismen keine Doppelbrechung zeigen, so muss der Schmelz nahezu wenigstens einaxig sein, und es kann somit der Längsschnitt des Zahns kein anderes Verhalten des Schmelzes zeigen als der Querschnitt. Eine weitere Untersuchung der Ursachen der geschilderten Umwandlung positiver Doppelbrechung in negative bei der Ausbildung des Schmelzes und des umgekehrten Processes bei dem Erhitzen desselben behalte ich mir noch vor.

---

Da der Schmelz fast allein aus anorganischen Stoffen besteht, so war anzunehmen, dass die Doppelbrechung die Folge der Anordnung der anorganischen Stoffe im Schmelze sei. Durch Erhitzen auf  $800^{\circ}$  werden die organischen Stoffe vollständig zerstört, aber die Doppelbrechung war in das Gegentheil übergegangen.

Man kann hieraus und ferner aus dem Vorhandensein der Doppelbrechung im unentwickelten Schmelze wohl mit Wahrschein-

\*) Henle und Pfeuffer's Zeitschr. Ser. III. Bd. X. 1860.

\*\*) G. Valentin, Die Untersuchung der Pflanzen- und Thiergewebe im polarisirten Lichte. S. 263.

lichkeit schon jetzt den Schluss ziehen, dass alle die Molecularanordnungen, die zu den geschilderten Phänomenen die Veranlassung geben, trotzdem, dass sie zum Theil lediglich anorganische Körper betreffen, nicht durch eigene chemische Affinitäten eben dieser Körper wie im Krystalle zu Stande gekommen sind, sondern dass trotz des unbedeutenden Gehaltes im Schmelze an organischen Stoffen doch dieselben oder ähnliche Kräfte diese Molecularanordnung hervorbringen, welche den Zellenmembranen und den verschiedenen Gewebstheilen der Pflanzen und Thiere ihre regelmäßige Structur ertheilen.

#### Isolirung von Zahnbeinröhrchen aus fossilem Elfenbein.

Dass Leim aus fossilen Knochen gekocht werden kann, hat schon Gimbernath\*) gefunden, ich fand dies auch für das Zahnbein eines Rhinoceroszahnes, dessen fossiler Character keinem Zweifel unterliegen kann; aber auch die Zahnröhrchen lassen sich durch Kochen des mit verdünnter Salzsäure ausgezogenen Zahnbeins erhaltenen Knorpel im Papin'schen Topfe noch ebenso schön isoliren, als aus dem Zahne eines jetzt lebenden Thieres. Da nun die Erhaltung der organischen Stoffe in den Knochen kaum durch etwas anderes, als durch die innige Vereinigung und Umschliessung von Kalksalzen erklärt werden kann, und dem entsprechend die häutigen Theile in den Markhöhlen fossiler Knochen stets völlig verschwunden sind, so würde diese Erhaltung der Zahnröhrchen wohl darauf hindeuten, dass dieselben ebenso wie die zwischenliegende leimgebende Substanz des Zahnbeins in ihrer Wandung selbst verkalkt sind. In einem Schnitte des noch unveränderten Zahnbeins desselben Zahnes liessen sich die Röhrchen noch durch Terpentinöl füllen; sie hatten noch Luft enthalten.

\*) Schlossberger, *Thierchemie*. I. 81.

---