

Nitroorthobromparasulfotoluolsäure, ein krystallinisch erstarrender Syrup, deren Bariumsalz, $[\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_2\text{Ba}$, $3\text{H}_2\text{O}$, in büschelförmig vereinigten Nadeln anschießt.

Ueber mehrere Versuche in Betreff der Orthoamidoparasulfotoluolsäure, die noch in der Ausführung begriffen sind, werde ich später Mittheilung machen.

Greifswald, 7. April 1874.

165. C Aeby: Ueber die Constitution des Knochenphosphates.

(Eingegangen am 8. April.)

In Nummer 4, Jahrg. VII, S. 221 dieser Berichte und im Journal für praktische Chemie, Bd. 9, S. 113, wird die Richtigkeit meiner Beweise für die mehrbasische Natur des Knochenphosphates nicht nur in Zweifel gezogen, sondern definitiv verworfen auf Grund der unbestrittenen Thatsache, dass künstlich dargestelltes Tricalciumphosphat auf mechanisch beigemengten kohlensauren Kalk in der Glühhitze zerlegend einwirkt, unter Bildung mehrbasischer Verbindungen, welche sich jedenfalls auf die Formel des Knochenphosphates zurückführen lassen.

Da nun Hr. Wibel, indem er die Schwäche meiner Beweisführung für die Existenz einer mehrbasischen Verbindung in den Knochen darzulegen sucht, auf die wesentlichen und entscheidenden Punkte garnicht eingeht, so sehe ich mich genöthigt, den richtigen Sachverhalt auseinanderzusetzen und namentlich die Gründe anzugeben, welche zur Annahme einer analogen chemischen Constitution bei Elfenbein und Knochen geführt haben.

Es ist zunächst geboten, die Existenz einer mehrbasischen Kalkverbindung in der Knochenasche festzustellen und die Möglichkeit einer bloss mechanisch einhüllenden Wirkung des Kalkphosphates auf den gebildeten Aetzkalk auszuschliessen.

Bekanntlich zeigt die Knochenasche einen ganz bestimmten Ueberschuss an Kalk, der sich durch fortgesetzte Behandlung mit kohlen. Ammon nicht in Carbonat überführen lässt und sich von der Dauer des Glühens und von der Menge des mechanisch beigemengten kohlensauren Kalks ganz unabhängig erweist. Indem nun die Masse, bei wiederholt fortgesetztem Glühen und bei weit getriebener Zersetzung von kohlensaurem Kalk in Aetzkalk, durch Behandlung mit kohlensaurem Ammon mit Leichtigkeit auf ihr ursprüngliches Gewicht zurückgebracht wird, so ist die Annahme einer umhüllenden Wirkung des Kalkphosphates widerlegt und die Existenz eines mehrbasischen Kalkphosphates in der Knochenasche definitiv erwiesen.

Der Streit dreht sich demnach lediglich um die Frage: „Ist das mehrbasische Phosphat nur das Produkt der Einwirkung von Orthophosphat auf Kalkcarbonat in der Glühhitze, oder ist dasselbe praeformirt im Knochen enthalten?“

Bei der Behandlung dieser Frage sind zunächst folgende Gesichtspunkte festzuhalten:

1) Im ungeglühten Knochen findet sich eine weit grössere Menge Kohlensäure, als in der entsprechenden Menge Knochenasche. Die Differenz im Kohlensäuregehalt vor und nach dem Glühen entspricht direct dem Kalküberschuss der Letzteren¹⁾.

2) Die Elfenbeinasche zeigt die Zusammensetzung der Knochenasche, während die Differenz im Kohlensäuregehalt vor und nach dem Glühen nur der halben Sättigungscapacität des überschüssigen Kalkes entspricht; die Hälfte des Letzteren ist demnach, wie auch der directe Versuch mit fossilem Elfenbein erweist, bei recentem sowohl, als auch bei fossilem Material mit basischem Wasser verbunden.

Ich gestehe offen, dass ich, auf Grund dieser Thatsachen, niemals gewagt hätte, die Analogie in der chemischen Constitution beider Phosphate zu behaupten, wenn nicht ganz andere Gründe über diesen Punkt sowohl, als über die Praeexistenz eines mehrbasischen Phosphates auch im Knochen entschieden hätten.

Es ist nicht bloss die Zusammensetzung, es ist der Nachweis der functionellen Aehnlichkeit der näheren Bestandtheile im Atomencomplex, welcher definitiv über diese Frage entschieden hat. Meine Schlussfolgerungen sind nicht bloss auf analytische Daten, sondern auch auf die Metamorphose der Körper und ganz besonders auf die Metamorphose gegründet. Der Betrachtung der Letzteren haben wir demnach vor Allem unsere Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Die Untersuchung der Pfahlbautenknochen hat zunächst den Beweis geliefert, dass in Letzteren sich das Fluor zuweilen in ganz ausserordentlicher Menge anhäuft, ohne dass im Phosphat der Knochenasche das Gewichtsverhältniss von Kalk und Phosphorsäure abgeändert erscheint. Dagegen macht sich der Einfluss des Fluors in einer andern Richtung geltend, indem die Differenz im Kohlensäuregehalt vor und nach dem Glühen, entsprechend der aufgenommenen Menge Fluor, kleiner erscheint. Die menschlichen Schenkelknochen und Armknochen aus den Pfahlbauten von Moosseedorf bei Bern enthalten beispielsweise 4 und sogar über 4 pCt. Fluorcalcium in ihrer Asche, bei unverändertem Kalkgehalt des basischen Phosphates. Der Ausfall an Kohlensäure dagegen beim Einäschern, d. h. die Differenz im Kohlensäuregehalt vor und nach dem Glühen, beträgt nur noch $\frac{1}{3}$ von derjenigen recenter Menschenknochen. Daraus folgt unwiderleglich, dass der

¹⁾ Centralbl. f. d. med. Wissensch., 1873, No. 7.

Eintritt des Fluors in die Substanz der Knochen weder auf einer bloss mechanischen Einlagerung von Fluorcalcium oder einer directen Addition der Elemente des Fluorcalciums zu denjenigen des Orthophosphates, noch auf einer Wechselwirkung löslicher Fluorverbindungen (Fluoralkalien) mit mechanisch dem Knochen beigemengtem kohlensaurem Kalk oder kohlensaurer Magnesia beruht.

Es giebt für diesen Fall keine andere Erklärung, als die Annahme einer Wechselwirkung von Fluoralkalien mit einem phosphorsäure- und zugleich kohlensäurehaltigen Atomcomplex; der Eintausch von Fluor gegen Kohlensäure findet dann seine Erklärung in dem Umstand, dass im Atomcomplex die Kohlensäure mit geringeren Affinitäten, wie in der Kreide an den Kalk gebunden ist.

Wer nun aus 50 Analysen von Pfahlbautenknochen, mit je 7 bis 8 quantitativen Bestimmungen, 2 herausucht, von denen die eine einen etwas grösseren, die andere einen etwas geringeren Ueberschuss an Kalk angiebt, und diese Differenzen benutzt, um die constante Zusammensetzung der Knochenasche in Frage zu stellen, den verweise ich auf die Abhandlung über die Zusammensetzung des Knochenphosphats im Centralblatt für die medic. Wissenschaften, 1873, No. 7, woselbst die geeignetsten Mittel geboten sind, die Richtigkeit meiner Angaben zu controlliren.

Das charakteristisch verschiedene Verhalten von Orthophosphat und Knochenphosphat zu gelösten Fluorverbindungen findet eine Wiederholung in dem Verhalten der beiden zu gelöstem kohlensauren Eisenoxydul. Der Schmelz der Zähne wird durch genanntes Agens in Vivianit verwandelt, das Phosphat der Knochen dagegen in keinerlei Weise verändert. Der Zahnschmelz repräsentirt aber unzweideutig das Orthophosphat; der geringe Ueberschuss an Kalk, der sich in der geglühten Masse findet, muss theilweise auf die Zerlegung von kohlensaurem Kalk zurückgeführt werden.

Es giebt keinen schlagenderen Beweis für die ungleiche chemische Constitution der beiden Phosphate, als die Erscheinung, welche die Umwandlung von Schmelz bei Pfahlbauresten gewisser Localitäten bietet, indem sich dieser mit zum Theil tief schwarzblauer Farbe vom anstehenden Zahnbein scharf abgrenzt, während in Letzterem sowohl, als in den Knochen sich wohl Eisen, aber nicht in phosphorsaurer Verbindung vorfindet. Selbst beim Zerschlagen zusammengesetzter Zähne tritt dieser Unterschied in schlagender Weise hervor, indem sich die Farbe des Schmelzes im Innern der Zähne von derjenigen des Zahnbeins scharf abhebt. Der charakteristische Unterschied in den Affinitätsverhältnissen der nähern Bestandtheile der beiden 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 Hrn. Wibel mit Heftigkeit angegriffen und verworfen. Ich halte diese Analogie vollständig aufrecht, indem ich mich einerseits auf die gleiche Zusammensetzung der Phosphate in der Asche, vor Allem aber auf die Gleichartigkeit der Metamorphose von Elfenbein und Knochen berufe. Wo Fluor in grösserer Menge in fossiles Elfenbein eintritt, wird jene Kohlensäure eliminirt, welche einen Theil des Glühverlustes bezeichnet, eine Analogie, welche bei gleicher Zusammensetzung der beiden Phosphate auf gleiche Affinitätsverhältnisse der nähern Bestandtheile im Atomcomplex zurückschliessen lässt.

Versuche haben gelehrt, dass fossiles Elfenbein, frei von organischen Substanzen, von Gyps u. dergl., in fein gepulvertem Zustand über Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte getrocknet, beim Erhitzen auf 200^o Krystallwasser abgibt, höher erhitzt auf's Neue Wasser und zugleich Kohlensäure entbindet und endlich bei 450^o sich derart entmischt, dass wirkliches Glühen, selbstverständlich bei nachfolgender Behandlung mit kohlen saurem Ammoniak, keinen weiteren Gewichtsverlust mehr ergibt. Die bei der angegebenen Temperatur entweichende Kohlensäure wird durch Behandlung mit kohlen saurem Ammoniak nur langsam und unvollständig, nach kurzem Aufglühen der Masse aber garnicht mehr restituirt. Indem die Differenz im Kohlensäuregehalt vor und nach dem Glühen, sowohl bei fossilem, als bei frischem Elfenbein, nur der halben Sättigungscapacität des überschüssigen Kalkes entspricht, so muss der Austritt von Wasser bei höherer Temperatur auf einen Gehalt an basischem Wasser bezogen werden.

Sowohl dem frischen, als dem fossilen Elfenbein liegt demnach ein Atomcomplex zu Grunde, der neben den Elementen des Orthophosphates diejenigen des Kalkhydrates und Kalkcarbonates enthält.

Es liegt darin ein Beweis, dass sich dieser Atomcomplex auch im Laufe der Jahrtausende einer Umwandlung durch Kohlensäure entzieht, und jene grundlose Behauptung, als stelle das fossile Elfenbein nicht mehr die Zusammensetzung des ursprünglichen Phosphates dar, findet in der gleichen Zusammensetzung beider (so lange nicht Fluor substituierend eingetreten ist) ihre einfache Widerlegung.

Ueber die Erklärung dieser Entmischung des fossilen Phosphates kann nur eine Ansicht herrschen, sobald man die Grundlagen prüft, auf denen sich der Widerspruch bewegt.

Die Existenz eines mehrbasischen Phosphates im frischen Elfenbein ist demnach definitiv erwiesen.

Prüfen wir nun am Lichte der gewonnenen Thatsachen die Gründe, welche Hr. Wibel für die Bildung basischer Phosphate erst durch Glühhitze bei den Knochen in's Feld führt

Den ersten schwachen Punkt hat Hr. 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 ganz ausser Beziehung steht zum Gehalt des Knochens an Carbonat, indem beispielsweise die menschlichen Knochen mit dem grössten Gehalt an kohlensaurem Kalk constant den Ueberschuss von nur 4 pCt. Kalk auf je 85 pCt. Orthophosphat zeigen¹⁾. Man könnte auf die Thatsache verweisen, dass schon die Knochenkohle den nämlichen Ausfall an Kohlensäure zeigt (Differenz im Kohlensäuregehalt vor und nach dem Glühen), wie die entsprechende Menge Knochenasche u. dergl. mehr.

Ich bin mit Hrn. Wibel vollständig einig in der Behauptung, dass durch keine einzige dieser Thatsachen die Existenz des basischen Phosphates im frischen Knochen erwiesen ist — aber hier tritt die Metamorphose in ihr Recht, indem sie klar und bestimmt diese Frage entscheidet und jeden Zweifel über die Praeexistenz des basischen Phosphates, aus den oben angegebenen Gründen, beseitigt.

Auf diese Verhältnisse und nicht bloss auf analytische Daten gründen sich meine Behauptungen, die ich in folgenden Worten zusammenfasse:

Elfenbein und Knochen liegt ein mehrbasisches Phosphat zu Grunde, das sich auf die nämliche Grundformel zurückführen lässt. Das Erstere enthält die Elemente des Orthophosphates, des Kalkhydrates und des Kalkcarbonates, der Letztere die Elemente des Orthophosphates und Carbonates.

Die Kohlensäure ist in diesen complicirten Atomcomplexen im Verhältniss zur Kreide nur locker an Kalk gebunden; die Affinität derselben erscheint zu Gunsten der Phosphorsäure abgeschwächt. Das Bestreben, Fluor gegen Kohlensäure einzutauschen, ist zurückzuführen auf die Neigung, einen festeren Atomcomplex zu bilden.

Die Verschiedenheit in der Constitution von Orthophosphat (Schmelz) und Knochenphosphat ist durch die verschiedenen Affinitätswirkungen der nähern Bestandtheile beider Atomcomplexen dargelegt.

Ich halte diese Sätze vollständig aufrecht, indem der Angriff, der ihnen droht, die zu Grunde liegenden Thatsachen ganz unangetastet lässt.

Vor einiger Zeit wurde in diesen Berichten²⁾ die Bildung eines basischen Phosphates aus künstlich dargestelltem Orthophosphat durch blosses Kochen mit Wasser gemeldet, dessen Zusammensetzung die Grundformel für Elfenbein und Knochen ausdrückt.

Durch Wibel ist nun auch die Bildung basischer Kalkphosphate auf dem Wege der Glühhitze erwiesen. Durch beide Versuche ist der

¹⁾ Centralbl. f. d. med. Wissensch., 1873, No. 7.

²⁾ Diese Berichte VI, No. 12, S. 827.

experimentelle Beweis geliefert für die grosse Neigung des Orthophosphates, basisches Salz zu bilden; aber es wäre ein Fehlgriff, die Synthese im Sinne Wibel's verallgemeinern zu wollen.

Wir werden daher über „den ganz verfehlten Versuch, eine neue Anschauung zur Geltung zu bringen“ erst dann zu rechten haben, wenn mir eine einzige unrichtige Angabe nachgewiesen ist.

Bern, im April 1874.

166. C. Hell und E. Lauber: Ueber eine einfache Bildungsweise der Crotonsäure.

(Eingegangen am 11. April.)

Die verschiedenen Discussionen, zu welchen in der letzten Zeit die Constitution der bei 72^o schmelzenden festen Crotonsäure Veranlassung gegeben hat, dürfen, wie es scheint, nach den neuesten Untersuchungen in gewissem Sinne als erledigt angesehen werden.

Die von Kekulé¹⁾ beobachtete und von Claus²⁾ trotz früherer anderer Angabe³⁾ bestätigte Spaltung in Essigsäure, welche die Crotonsäure unter dem Einflusse des schmelzenden Kalis erleidet, die Beobachtung, welche Kekulé⁴⁾ bei der Oxydation derselben mit Salpetersäure oder Chromsäure gemacht hat, der von Kekulé und Rönne⁵⁾ gelieferte Nachweis, dass bei der Ueberführung des Allyljodürs in sein Cyanür eine Wasserstoff-Atomverschiebung eintritt, sodass statt des erwarteten Cyanürs $\text{CH}_2::\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN}$ ein anderes von der Zusammensetzung $\text{CH}_3-\text{CH}::\text{CH}-\text{CN}$ gebildet wird, ferner die in der jüngsten Zeit von Hemilian⁶⁾ aufgefundene Thatsache, dass bei der Addition von Bromwasserstoff zu der festen Crotonsäure α - und β -Brombuttersäure gebildet wird: sind ebensoviele Beweise dafür, dass von den beiden früher ziemlich gleich berechtigten Formeln der Crotonsäure:

$\text{CH}_2::\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ u. $\text{CH}_3-\text{CH}::\text{CH}-\text{COOH}$
 nur noch die letztere, von Kekulé aus Anlass ihrer Bildung aus einem Condensationsprodukt des Aldehyds aufgestellte zulässig ist, und sicherlich werden heutzutage die meisten Chemiker, welche früher anderer Ansicht waren, diese, wie es kürzlich von Tollens⁷⁾ geschehen, zu Gunsten der Kekulé'schen Anschauung geändert haben.

¹⁾ Diese Berichte III, 607.

²⁾ Diese Berichte V, 614.

³⁾ Diese Berichte III, 181.

⁴⁾ Diese Berichte V, 59.

⁵⁾ Diese Berichte VI, 386.

⁶⁾ Diese Berichte VII, 297.

⁷⁾ Diese Berichte VI, 518.