

Es bleibt Kochsalz zurück. Aus der alkohol. Lösung wurde die *d*-Xylo-ascorbinsäure bei den ersten Versuchen über das Bleisalz gereinigt<sup>3)</sup> und so in krystallinem Zustand gewonnen.

Spätere Versuche ergaben die Möglichkeit, direkt aus der alkohol. Lösung die *d*-Ascorbinsäure beim Eindampfen krystallin abzuscheiden. Bei sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff, besonders solange die Kondensationslösung noch alkalisch ist, läßt sich die durch Titration mit Jod in saurer Lösung feststellbare Ausbeute an Ascorbinsäure leicht auf über 70% steigern. Bei sorgfältiger Leitung der Kondensationstemperatur läßt sich diese Ausbeute noch weiter bis nahe an die theoretische erhöhen. An diesen späteren Versuchen ist Hr. Herbert Schwarz wesentlich beteiligt.

Die Eigenschaften der so hergestellten und wenn nötig durch Umkrystallisieren gereinigten *d*-Ascorbinsäure entsprechen in jeder Hinsicht denjenigen des in der Literatur beschriebenen Antipoden des Vitamins C. Die Gewinnung des Vitamins selbst aus dem entsprechenden *l*-Threose-Derivat deckt sich naturgemäß in allen Einzelheiten mit der Gewinnung der *d*-Verbindung.

Hrn. Erich Günther sind wir für Unterstützung bei Herstellung des Ausgangsmaterials zu Dank verpflichtet.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

## 92. R. Klement: Entgegnung zu der Bemerkung von Th. Gassmann<sup>1)</sup> zu meiner Arbeit: Der Carbonatgehalt der anorganischen Knochensubstanz und ihre Synthese<sup>2)</sup>.

[Aus d. Institut für anorgan. Chemie d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 15. Januar 1937.)

Mir ist völlig unverständlich, weshalb Gassmann meine Analysen als „unrichtig, ja bedenklich“ ablehnt. Gassmann findet für das Verhältnis  $\text{Ca}:\text{PO}_4:\text{CO}_3$  im gesunden Menschenknochen 1:0.574:0.082<sup>3)</sup> bzw. 10:6:1; ich finde für eben dieses Verhältnis 1:0.576:0.099 und 1:0.559:0.108 bzw. 10:6:1; also innerhalb der analytischen Fehlergrenzen bzw. bei der Verschiedenheit des Untersuchungsmaterials das gleiche! Es ist aber nicht richtig, allein aus diesem analytisch ermittelten Verhältnis etwas über den Hauptbestandteil der anorganischen Knochen- und Zahnschmelze aussagen zu wollen, da diese außer Ca,  $\text{PO}_4$  und  $\text{CO}_3$  auch noch Na, K, Mg und F enthält, die Gassmann unberücksichtigt läßt. Um nach den heutigen Anschauungen über den Hauptbestandteil der Knochensubstanz etwas auszusagen, ist eine röntgenographische Untersuchung unerlässlich. Durch diese von R. Klement und G. Trömel<sup>4)</sup>, R. Klement<sup>2)</sup> und anderen Verff.<sup>5)</sup> ausgeführte Untersuchung ergibt sich mit Bestimmtheit, daß Hydroxyl-apatit  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  der Hauptbestandteil der an-

<sup>1)</sup> B. 70, 41 [1937].

<sup>2)</sup> R. Klement, B. 69, 2232 [1936].

<sup>3)</sup> Die Angabe Gassmanns 1:574:0.82 und 1:58:0.88 dürfte auf ein Versehen zurückzuführen sein.

<sup>4)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 213, 263 [1932].

<sup>5)</sup> M. A. Bredig, Ztschr. physiol. Chem. 216, 239 [1933]; W. F. Bale u. H. C. Hodge, Naturwiss. 24, 141, 636 [1936]; H. Möller u. G. Trömel, Naturwiss. 24, 377 [1936].

organischen Knochen- und Zahnschubstanz ist. Der letzte Zweifel daran sollte aber auch Hrn. Gassmann schwinden, wenn er die Röntgen-Diagramme des lediglich durch Aceton entfetteten Knochens mit dem des reinen Hydroxyl-apatits vergleicht, die völlig übereinstimmen<sup>6)</sup>. Ohne auf diesen nach dem heutigen Stande der Wissenschaft bündigen Beweis einzugehen verwirft Gassmann kurzerhand den „röntgenspektroskopischen“ Nachweis.

Über die Synthese des bis heute umstrittenen Carbonat-apatits schreibt Gassmann<sup>6)</sup>: „Sehr zustatten kam mir hierbei die Erkenntnis, daß sein Aufbau sich am vorteilhaftesten unter der Einwirkung des Sonnenlichtes und in Gegenwart von Natureiswasser vollzieht. Eiswasser enthält nach meinen Untersuchungen geringe<sup>7)</sup> Mengen Phosphor in oxydischer löslicher Form, der gleichsam wie ein Vitamin den Aufbau beeinflusst.“ Die dann angegebene Darstellungsweise läßt jedoch den Schluß zu, daß es sich bei dem erhaltenen Stoff höchstwahrscheinlich um ein Gemisch von Calciumphosphat bzw. Hydroxyl-apatit und Calciumcarbonat handelt. Eine röntgenographische Untersuchung des Stoffes hat Gassmann nicht durchgeführt.

Es ist jedoch zur Zeit als erwiesen anzusehen, daß der Carbonat-apatit  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$ , wenn es ihn überhaupt gibt, bestimmt nicht in wäßrigem Medium, also auch nicht im Körper entsteht<sup>8)</sup>. Es kann höchstens unter Ausschluß von Wasser bei einem  $\text{CO}_2$ -Druck von 65 atü bei 1200° ein Produkt von Apatit-Struktur und Carbonat-apatit-Zusammensetzung entstehen<sup>8)</sup>. Neuestens wird von H. H. Franck, M. A. Bredig und R. Frank<sup>9)</sup> eine Verbindung  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3\text{Na})_2$  als „Carbonat-apatit“ beschrieben, die sich aber ebenfalls erst bei einer Temperatur von 800° bildet. Im Knochen ist daher das Vorkommen von Carbonat-apatit höchst unwahrscheinlich.

Es wäre mir ein leichtes, die übrigen Punkte der Gassmannschen Bemerkungen zu widerlegen. Ich möchte darauf verzichten, da ich es nach dem Gesagten für nutzlos halte. Auf alle Fälle halte ich die in meinen bisherigen Veröffentlichungen über die anorganische Knochen- und Zahnschubstanz gemachten Aussagen voll und ganz aufrecht.

<sup>6)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **178**, 62 [1928].

<sup>7)</sup> In der Schrift: Th. Gassmann, Meine Ergebnisse über die Entdeckung der gleichen Phosphor enthaltenden Substanzen im Regen-, Schnee- und Eiswasser und im Menschen-, Tier- und Pflanzenorganismus (mit experimentell wissenschaftlichen Belegen), Bern 1921/22, gibt der Verf. diese „geringe“ Menge zu 0.45 g in 1 l Eiswasser an (3. Heft, S. 25). Diesem „Phosphor in oxydischer löslicher Form“ erteilt er die Formel  $(\text{P}_2\text{O})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  und bezeichnet ihn in derselben Schrift als „Urtyp höherer Ordnung, der uns aus des Himmels Höhen gespendet wird“ (1. Heft, S. 15), als einen „goldenen Wagen, der den Organismus durchläuft“ (3. Heft, S. 15). Auch sollen „salzartige Verbindungen, d. h. Verbindungen des Phosphorkomplexes  $(\text{PO}_2)_2$  mit Säuren“ entstehen können (3. Heft, S. 26). — Sämtliche Arbeiten von Th. Gassmann enthalten soviele Unklarheiten und vor allem widerspruchsvolle Angaben, daß sie einer wissenschaftlichen Kritik nicht standzuhalten vermögen.

<sup>8)</sup> W. Rathje, Dissertat. Leipzig 1936.

<sup>9)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **230**, 1 [1936].