

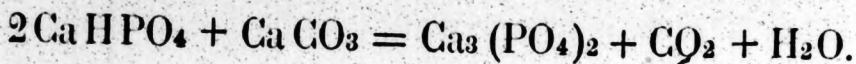
Beitrag zur Knochenanalyse.

Von

H. Weiske.

(Aus dem thierchemischen Institut der Universität Breslau.)
(Der Redaktion zugegangen am 16. April 1883).

Am Schluss vorstehender Mittheilung über die Zusammensetzung der Fischschuppen und Knochen hatte ich darauf hingewiesen, dass in der Asche der verschiedenen Knochen von Fischen, Säugethieren und Vögeln zwar stets Schwefelsäure nachgewiesen werden kann, dass dieselbe wohl aber nicht der eigentlichen Knochensubstanz angehört, sondern erst beim Einäschern durch Oxydation von Schwefel der organischen Knochensubstanz gebildet worden ist. Die Knochenasche enthält mithin einen ihr nicht zugehörigen Bestandtheil. Andererseits ist es eine zuerst von Wildt¹⁾ gefundene und von Aeby bestätigte Thatsache, dass sich in der Knochenasche stets weniger Kohlensäure vorfindet als in der ursprünglichen Knochensubstanz, dass also ein Theil der Kohlensäure, die vermuthlich als CaCO_3 vorhanden ist, also der Knochensubstanz thatsächlich angehört, beim Einäschern verschwindet, ohne dass sich hierbei Aetzkalk bildet. Wildt nimmt zur Erklärung dieses Umstandes an, dass das in den Knochen in geringer Menge vorhandene Bicalciumphosphat sich mit einem Theil des neutralen Calciumcarbonats in folgender Weise umsetzt:



¹⁾ Vgl. Landwirthschaftliche Versuchsstationen, Bd. XV, S. 404.

Bisweilen fand Wildt, dass aus ihm unbekanntem Gründen bei starkem Glühen der Knochen mehr Kohlensäure entwich, als CaHPO_4 vorhanden war; Aetzkalk hatte sich nicht gebildet, da keine alkalische Reaction und keine oder doch ganz unerhebliche Gewichtszunahme der Asche durch Befeuchten mit kohlensaurem Ammonium eintrat. Mit Rücksicht hierauf war es nothwendig, zur Erlangung richtiger Zahlen für den Aschegehalt der Knochen, den Kohlensäuregehalt sowohl in der ursprünglichen Knochen-substanz, als auch in der dargestellten Knochenasche zu bestimmen und die durch Kohlensäureverlust entstandene Differenz dem Gewichte der Knochenasche zuzuaddiren.

Da indess, wie bereits oben angeführt wurde, in allen Knochenaschen Schwefelsäure nachgewiesen werden kann, die der Asche eigentlich nicht zugehört, war es für die quantitative Aschebestimmung der Knochen nicht ohne Interesse, festzustellen, wie gross dieser Schwefelsäuregehalt ist, und ob er grösseren Schwankungen unterliegt. Weiter lag aber jetzt auch der Gedanke nahe, dass nicht das vorhandene CaHPO_4 , sondern die gebildete Schwefelsäure das Austreiben der Kohlensäure bewirkt, indem sie sich mit CaCO_3 zu CaSO_4 umsetzt, und dass dann weiter ein bestimmtes proportionales Verhältniss zwischen dem beobachteten Kohlensäureverlust und der vorhandenen Schwefelsäure in der Asche existirt. Sofern sich nun diese Annahme als zutreffend erwiese, würde sich dann weiter ergeben, dass bei Ausführung von Knochenaschebestimmungen zwar der Kohlensäuregehalt sowohl in der ursprünglichen Knochen-substanz als auch in der Asche zu ermitteln wäre, dass dann aber die gefundene Differenz nicht, wie bisher üblich, dem Gewichte der Asche zuzurechnen, sondern, da das Molekulargewicht der Kohlensäure nur ca. halb so gross wie dasjenige der Schwefelsäure ist, einfach abzuziehen wäre.

Zur Lösung dieser Frage benutzte ich die Knochen zweier ca. 1 Jahr alter Schafe und zwar wurden von jedem Thier zur Untersuchung verwendet: 1. die Beckenknochen; 2. die Schulterblätter; 3. die Rippen; 4. Kopf mit Zähnen;

5. sämtliche Wirbelknochen; 6. die Röhrenknochen der vier Extremitäten. Diese Knochen wurden zunächst von accessorischen Bestandtheilen möglichst sorgfältig gereinigt, zerkleinert, mit Aether extrahirt, alsdann fein pulverisirt, in gut verschliessbaren Büchsen aufbewahrt und von jeder Substanz Bestimmungen des Feuchtigkeitsgehaltes, sowie des noch darin enthaltenen geringen Fettrestes ausgeführt. Hierauf bestimmte ich regelmässig in der ursprünglichen Knochen-substanz den Kohlensäuregehalt, sowie die Aschenmenge und in letzterer wieder den Kohlensäuregehalt. Ausserdem wurden in der Knochenasche auch jedesmal der Schwefelsäuregehalt ermittelt¹⁾. Die Bestimmung der Kohlensäure in der Knochen-substanz und in der Knochenasche geschah durch direkte Wägung des mittelst verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgetriebenen und im Liebig'schen Kaliapparat aufgefangenen Gases. Zur Ermittlung des Schwefelsäuregehaltes diente dieselbe Asche, in der zuvor der Kohlensäuregehalt festgestellt worden war. Nach Ausfällung des in der Aschelösung enthaltenen Kalkes, der Magnesia und Phosphorsäure in üblicher Weise, dampfte man das Filtrat vom Magnesium-Ammoniumphosphat unter Zusatz von überschüssiger Chlorwasserstoffsäure zur Trockne ein, löste den Rückstand hierauf in Wasser, säuerte mit etwas Chlorwasserstoffsäure schwach an und fällte schliesslich die Schwefelsäure mittelst Chlorbarium. Der BaSO_4 -Niederschlag wurde nach dem Wiegen stets nochmals auf seine Reinheit geprüft und falls nöthig mit kohlensauren Alkalien aufgeschlossen, nochmals gefällt und gewogen.

Beim Behandeln der Knochenasche mit kohlensaurem Ammonium trat meist eine sehr geringe Gewichtszunahme von 1—2 mgr. ein; beim Veraschen der Wirbel- und Röhrenknochen wurde regelmässig bei der einen Controlbestimmung nur sehr schwach, bei der anderen aber sehr stark geglüht, um hierdurch zu prüfen, ob die Höhe der Temperatur einen Einfluss auf die Kohlensäuredifferenz und den Schwefelsäuregehalt ausübt.

¹⁾ Diese Schwefelsäurebestimmungen wurden von Herrn Assistent Dr. B. Schulze ausgeführt.

Die hierbei gewonnenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt; bemerkt sei hierzu noch, dass alle in den drei Columnen befindlichen Zahlen der Art berechnet wurden, dass sie den CO₂-, resp. SO₃-Gehalt in der ursprünglichen, wasser- und fettfreien Knochensubstanz angeben.

Knochen des Schaf I.

	CO ₂ -Gehalt der Knochen- Substanz.	CO ₂ -Gehalt nach dem Einäschern.	CO ₂ - Differenz.	SO ₃ -Gehalt nach dem Einäschern.
1. Beckenknochen	3,26 } 3,26% 3,26 }	0,69% 0,82 «	2,57% 2,44 «	0,53% 0,60 «
2. Schulterblätter	3,54 } 3,55 « 3,55 }	0,70 « 0,88 «	2,85 « 2,67 «	— 0,82 «
3. Rippen . . .	3,19 } 3,20 « 3,20 }	1,09 « 1,04 «	2,11 « 2,16 «	0,80 « 0,82 «
4. Kopf mit Zähnen	3,09 } 3,11 « 3,13 }	0,85 « 0,82 «	2,26 « 2,29 «	0,59 « 0,49 «
5. Wirbel . . .	2,75 } 2,74 « 2,73 }	0,97 « ¹⁾ 0,68 « ²⁾	1,77 « 2,06 «	0,71 « 0,66 «
6. Röhrenknochen	3,15 } 3,14 « 3,13 }	1,29 « ¹⁾ 1,01 « ²⁾	1,85 2,13 «	0,50 « 0,40 «

Knochen des Schaf II.

1. Beckenknochen	3,08 } 3,10% 3,11 }	0,72% 0,72 «	2,38% 2,38 «	0,64% 0,54 «
2. Schulterblätter	3,33 } 3,35 « 3,36 }	0,92 « 0,89 «	2,43 « 2,46 «	0,72 « 0,90 «
3. Rippen . . .	3,04 } 3,09 « 3,13 }	1,06 « 1,09 «	2,03 « 2,00 «	0,82 « 0,89 «
4. Kopf mit Zähnen	3,16 } 3,18 « 3,20 }	0,74 « 0,73 «	2,44 « 2,45 «	0,68 « 0,48 «
5. Wirbel . . .	2,56 } 2,58 « 2,59 }	1,09 « ¹⁾ 0,85 « ²⁾	1,49 « 1,73 «	0,56 « 0,57 «
6. Röhrenknochen	3,15 } 3,14 « 3,13 }	1,31 « ¹⁾ 0,84 « ²⁾	1,83 « 2,30 «	0,46 « 0,48 «

¹⁾ Schwach geglüht.

²⁾ Stark geglüht.

Eine Betrachtung vorstehender Tabelle zeigt uns zunächst, dass der CO_2 -Gehalt in der trockenen und fettfreien Knochensubstanz bei dem Schulterblatt am grössten und bei den Wirbeln am geringsten ist. Weiter ergibt sich, dass in Uebereinstimmung mit früheren Beobachtungen die Knochenasche durchweg viel weniger CO_2 enthält als die Knochensubstanz, dass mithin durch das Glühen ein beträchtlicher Theil der ursprünglich vorhandenen und der Knochensubstanz zugehörigen CO_2 verflüchtigt worden ist, ohne dass sich hierbei Aetzkalk bildet. Dieser CO_2 -Verlust findet auch bei möglichst schwachen Hitzgraden statt, ist indess bei sehr starkem Glühen vermehrt. Ausserdem bildet sich beim Einäschern stets Schwefelsäure, deren Menge zwischen 0,40 bis 0,90%, also nicht unerheblich schwankt, ohne dass für diese Differenzen ein Grund angegeben werden kann. Die Länge und Stärke des Glühens erwies sich bezüglich dieser SO_3 -Bildung ohne Einfluss. Die zu Anfang ausgesprochene Vermuthung, dass die Menge des gebildeten SO_3 allein ausreiche, um das Austreiben des CO_2 unter Bildung von CaSO_4 zu erklären, findet also keine Bestätigung, vielmehr muss bei diesem Vorgang gleichzeitig stets auch noch die Einwirkung des vorhandenen CaHPO_4 auf CaCO_3 mit zu Hülfe genommen werden. Ein proportionales Verhältniss zwischen gebildeter SO_3 und ausgetriebener CO_2 lässt sich ebenfalls nicht erkennen, weshalb es nöthig ist, bei genauen Aschebestimmungen der Knochen nicht nur den CO_2 -Gehalt der Knochensubstanz und Knochenasche, sondern auch noch die nach dem Einäschern gebildete SO_3 zu bestimmen, die CO_2 -Differenz dem gefundenen Gewicht der Asche zuzuaddiren und den SO_3 -Gehalt zu subtrahiren.