

Ueber das Vorkommen des Fluors in Organismen.

Von

G. Tammann.

(Der Redaction zugegangen am 26. Februar 1888.)

Um das Fluor in einem Organ nachzuweisen, äschart man gewöhnlich dieses ein, übergiesst die Asche mit Schwefelsäure und lässt die sich entwickelnden Gase auf eine mit Wachs überzogene, gravirte Glasplatte wirken. Nach Nicklés¹⁾ verwendet man an Stelle der Glasplatte mit Vortheil eine solche von Bergkrystall. Dieses Verfahren kann nur bei der Abwesenheit von Kieselsäure eindeutige Resultate ergeben. Bei Anwesenheit von Kieselsäure beweist ein negativer Befund durchaus nicht die Abwesenheit des Fluors.

Bequemer in der Ausführung und eindeutige Resultate ergebend erscheint folgendes Verfahren. Man bringt die zu untersuchende Substanz innig mit Quarzpulver gemengt in einen Ballon mit dreifach durchbohrtem Stopfen, fügt mittelst eines Scheidetrichters Schwefelsäure in den Ballon und erhitzt diesen. Ein Strom trockner Luft führt das etwa gebildete Fluorsilicium durch eine enge Röhre in ein Gefäss mit Wasser. Dicht über dem benetzten Theile der Röhre wird das Fluorsilicium durch den Wasserdampf zersetzt, und die gebildete Kieselsäure schlägt sich an der Röhrenwand nieder. Die Gegenwart von 0,0001 gr. Fluor genügt, um den Kieselsäure-ring deutlich sichtbar zu machen.

Die Anwendbarkeit des folgenden Verfahrens zur quantitativen Bestimmung des Fluors beweisen die früher²⁾ mit-

1) Nicklés, Compt. rend., T. XLIV, p. 679. 1857.

2) Tammann, Anal. Zeitschrift, Bd. XXIV, S. 328. 1885.

getheilten Beleganalysen. Unter den beschriebenen Umständen bildet sich bei der Reaction von Fluorsilicium auf Wasser Kieselflussssäure und Siliciumoxyfluorhydrin. Um letzteres in Lösung zu bringen, spült man die Vorlage mit Kalilauge aus und dampft die alles Fluor enthaltende Lösung zur Trockne. Alsdann nimmt man den Rückstand mit Salzsäure auf, fällt das gebildete Kieselfluorkalium mit Alkohol, filtrirt, wäscht den Niederschlag und titrirt das Kieselfluorkalium mit Kalilauge.

Bekanntlich entweicht das Fluor beim Einäschern der organischen Stoffe. Auch bei einem Zusatz der 60fachen Menge von kohlensaurem Natron ist ein Verlust von 10% der vorhandenen Fluormenge zu erwarten. Man hat demnach die folgenden Angaben als Minimalquantitäten zu betrachten.

Es ist bekannt, dass das Fluor ein nie fehlender, wesentlicher Bestandtheil der Knochen ist. Das verbreitete Vorkommen des Fluors in Ackerböden und Quellen macht das ganz allgemeine Auftreten desselben in den Organen wahrscheinlich. In der That haben die Untersuchungen von Nicklés¹⁾ die allgemeine Verbreitung des Fluors in den Organen erwiesen. Aber zur Lösung der Frage, ob dem Fluor in anderen Organen als den Knochen nicht auch eine wichtige physiologische Bedeutung zukommt, liegen meines Wissens nur zwei Beobachtungen vor. Die Prüfung des menschlichen Gehirns ergab Horsford²⁾ eine wägbare Quantität Fluor, und Salm-Horstmar³⁾ konnte ohne Fluordünger Erbsen- und Gerstenpflanzen nicht zur vollen Entwicklung bringen.

Vor mehreren Jahren habe ich einige Organe auf Fluor geprüft und theile im Folgenden meine Resultate mit.

Die Untersuchung des Hühnereis ergibt eine ungleichmässige Vertheilung des Fluors im Ei. Die Eischale enthält nur eine sehr geringe Spur Fluor, der Gehalt des Eiweiss ist

1) Nicklés, Compt. rend., T. XLIII, p. 885. 1856.

2) Horsford, Liebig's Ann., Bd. 149, S. 202. 1869.

3) Salm-Horstmar, Pogg. Ann., Bd. 114, S. 510. 1861.

schon ein wenig grösser, und am fluorreichsten ist der phosphorreiche Dotter. Wie in den Apatiten das Fluor als Begleiter der Phosphorsäure gefunden wird, so enthalten die an Phosphorverbindungen reichen Organe wägbare Mengen von Fluor. Die Anhäufung des Fluors in phosphorreichen Organen scheint mir darauf hinzuweisen, dass auch dem Fluor eine wichtige physiologische Rolle in den Organismen zukommt.

Anknüpfend an die Beobachtung von Salm-Horstmar, dass Erbsen, die auf fluorfreiem Boden wachsen, sich nicht vollständig entwickeln, habe ich einige Culturversuche mit Erbsen und Gerste ausgeführt. In einer Nährstofflösung wurden zwei Monate lang Erbsen- und Gerstenkeimlinge gezogen. Die winterliche Witterung verhinderte die freudige Entwicklung der am Südfenster wachsenden Pflanzen in dem Maasse, dass nach zwei Monaten die Länge der wenig verästelten Erbsenpflanzen nur 30 cm., die Länge der mit 7—9 gut entwickelten Blättern versehenen Gerstenpflanzen nur 40 cm. betrug. Brachte man diese Pflanzen in eine Nährlösung¹⁾, die im Liter ausser den vorschriftsmässigen Salzen noch 0,1 gr. Fluorkalium enthielt, so gingen sowohl die Gersten- als auch die Erbsenpflanzen schnell zu Grunde. Nach 12 Stunden waren die Pflanzen vollkommen verwelkt und schon theilweise vertrocknet. Ebenso schnell welkten die Pflanzen in einer Nährlösung, zu der man 0,425 gr. Kieselfluorkalium pro Liter gefügt hatte. Einen Tag lang hielten sich die Pflanzen in einer im Liter 0,008 gr. Kieselfluorkalium enthaltenden Nährlösung, am zweiten Tage welkten die Pflanzen auch in dieser Lösung und gingen trotz mehrfacher Rettungsversuche regelmässig zu Grunde.

Eidotter.

10 gr., 30 gr. und 40 gr. frischer Eischalen ergaben nach schwachem Glühen bei der beschriebenen Prüfung auf Fluor einen an der Röhrenwand nur als Hauch bemerkbaren Kieselsäurering.

¹⁾ Nobbe, Schröder und Erdmann, Lösung I. Landwirthsch. Versuchsst., Bd. XIII. S. 331. 1871.

114 gr. frisches Eiweiss wurden mit 3 gr. Soda eingeäschert. Bei der Prüfung der Asche erschien ein deutlich sichtbarer Kieselsäurering, doch ergab eine Bestimmung des zersetzten Fluorsiliciums kein Resultat.

102 gr. frischer Eidotter von 6 Hühnereiern, mit 8 gr. Soda eingeäschert, ergab 0,0023 gr. Kieselfluorkalium, entsprechend 0,0012 gr. Fluor. 84 gr. frischer Eidotter von 5 Eiern, mit 8 gr. Soda eingeäschert, ergab 0,0019 gr. Kieselfluorkalium, entsprechend 0,0009 gr. Fluor.

Sind im Knochen nach Zaleski¹⁾ 0,23% Fluor, und sind im ausgebrüteten Küchel nach Voit 0,0347 gr. Kalk, so wären, wenn aller Kalk in den Knochen des Küchels enthalten ist, zum Aufbau der Knochen nur 0,08 mgr. Fluor nöthig. Gefunden wurde im Ei ungefähr die doppelte Menge, 0,2 mgr. Fluor.

Ferner wurde das frische Gehirn (189 gr.) eines 30 Tage alten Kalbes mit 10 gr. Soda eingeäschert. Die Analyse ergab 0,0027 gr. Kieselfluorkalium, entsprechend 0,0014 gr. Fluor.

Auch in der Milch und im Blut einer Kuh fand sich das Fluor in wägbaren Mengen.

1 Liter Kuhmilch, mit 5 gr. Soda eingeäschert, ergab einmal 0,0008 gr. Kieselfluorkalium, entsprechend 0,0004 gr. Fluor, das andere Mal 0,0006 gr. Kieselfluorkalium, entsprechend 0,0003 gr. Fluor.

Schliesslich konnte in 300 ccm. Kuhblut, eingeäschert mit 3 gr. Soda, deutlich die Anwesenheit von Fluor nachgewiesen werden.

Sowohl die Salze der Fluorwasserstoffsäure, als auch die der Kieselfluorwasserstoffsäure wirken giftig auf die Pflanzen.

In den Ackerböden ist das Fluor wohl in den häufig vorkommenden Apatitnadeln enthalten, und da die Wurzeln der Pflanze ein saures Secret absondern, so muss in der Nähe der Wurzeln eine Apatitlösung mit der immer im Ueberschuss vorhandenen Kieselsäure kieselfluorwasserstoffsäure Salze bilden. Die zu den Culturversuchen benutzte verdünnte Lösung

¹⁾ Zaleski, Med.-chem. Untersuchungen von Hoppe-Seyler, I. S. 19.

von Kieselfluorkalium ist gewiss sehr viel concentrirter als die in der Natur der Pflanze gebotene Lösung. Auch die Culturversuche sprechen dafür, dass sich das Fluor, wenn auch ausserordentlich verbreitet, doch immer in sehr geringen Mengen in den Culturböden findet.

Zum Schluss seien mir einige Bemerkungen über die Bildung des fluorreichsten Organes, der Knochensubstanz, gestattet. Bekanntlich enthält auch der gut gereinigte Knochen neben organischen Stoffen eine Verbindung von fünf Salzen: phosphorsauren Kalk, kohlsauren Kalk, Fluorcalcium, Chlorcalcium und schwefelsauren Kalk. Eine Verbindung dieser fünf Salze lässt sich künstlich darstellen. Saurer phosphorsaurer Kalk und kohlsaure Kalk bilden bei 150° eine un- deutlich krystallisirende Verbindung, die die Eigenschaften des Staffelits zeigt. Die Verbindung löst sich nicht in Essigsäure, wohl aber in Salzsäure unter Kohlensäureentwicklung. Behandelt man bei 100° den natürlich vorkommenden oder den künstlichen Staffelit mit Lösungen von Chlornatrium, Natriumsulfat oder Fluornatrium, so kann man nach Verlauf von 12 Stunden deutliche Mengen von Chlor, Fluor oder Schwefelsäure in dem Staffelit nachweisen. Ebenso setzt sich Fluorapatit mit Lösungen von Chlornatrium und Natriumsulfat um.

Da im Blute die genannten Salze vorkommen, so wäre, wenn auch der jugendliche Knochen nur aus organischen Stoffen, phosphorsauerm Kalk und kohlsaurem Kalk bestände, doch eine allmähliche Anreicherung derselben an Calciumsulfat, Chlorcalcium und Fluorcalcium zu erwarten.

Dorpat, im Mai 1883.