

## Ueber die Schwefelsäure in der Knochenasche.

Von

**P. Bielfeld.**

Medicinch-chemisches Laboratorium der Kaiserlichen Universität in Tomsk, Sibirien.  
Der Redaction zugegangen am 23. Mai 1898.)

Im siebenten Bande dieser Zeitschrift v. J. 1882—1883<sup>1)</sup> erschien ein Aufsatz von H. Weiske: «Beitrag zur Knochenanalyse». Der Verfasser untersuchte den Kohlensäure- und Schwefelsäuregehalt der Knochenasche vom Schaf, vor und nach dem Glühen derselben. Was den  $\text{SO}_3$ -Gehalt anbelangt, so kam der Autor zu ziemlich verschiedenen Resultaten: es schwanken nämlich seine Angaben für den Procentgehalt an  $\text{SO}_3$  nach der Einäscherung zwischen 0,40% und 0,90%<sup>2)</sup>. Die Erklärung dieser auffallenden Thatsache konnte Weiske nicht geben, glaubte aber annehmen zu dürfen, «dass die Länge und Stärke des Glühens sich bezüglich dieser  $\text{SO}_3$ -Bildung ohne Einfluss erwies»<sup>3)</sup>. Als die Quelle der Entstehung von  $\text{SO}_3$ , die im natürlichen Knochen nicht vorkommt, nimmt Weiske das Collagen des Knochens an.

Carl Th. Mörner nun wies im Jahre 1897<sup>4)</sup> nach, dass die  $\text{SO}_3$  allerdings theilweise im Knochen in Gestalt von Chondroitinschwefelsäure präformirt sei, dass ein bedeutender Theil derjenigen Mengen von  $\text{SO}_3$ , die Weiske fand, aber erst beim

1) l. c. S. 474.

2) l. c. S. 477.

3) l. c. S. 478.

4) Diese Zeitschr. Bd. XXIII, S. 311—320.

Einäschern entstehe und zwar aus dem S des Leuchtgases. Aus der von Mörner angeführten Tabelle A ersehen wir, dass er nach Einäschern auf einem Spiritusbrenner im Verlauf von 6 Stunden 0,0135 BaSO<sub>4</sub> fand, dieselbe Menge Knochen aber, auf einem Gasbrenner eingeäschert, schon in derselben Zeit 0,0445, also fast das Vierfache, ergab. Nach 12 Stunden war im ersten Fall 0,0115, im zweiten fast das Zehnfache, nämlich 0,100, gefunden worden.

Der Aufforderung Prof. F. Krüger's nachkommend, habe ich die von Mörner aufgefundenen Thatsachen theilweise einer experimentellen Nachprüfung unterworfen, theilweise aber auch die Frage dahin erweitert, dass ich den SO<sub>3</sub>-Gehalt der Knochen von Föten in verschiedenen Entwicklungsstadien untersuchte. Was die Anordnung der Versuche anlangt, so habe ich im Wesentlichen die Methode von Mörner angewandt, doch konnte ich mich nicht entschliessen, fetthaltige Knochen zu nehmen. Da der Fettgehalt von embryonalen Knochen und denjenigen von jungen und ausgewachsenen Säugethieren ein verschiedener ist, so hielt ich eine Entfettung für nothwendig, um vergleichbare Resultate zu erzielen. Die Knochen wurden nach einer vorübergehenden Maceration sorgfältig von Knorpel, Periost. u. s. w. gereinigt, dann an der Luft getrocknet, pulverisirt und durch ein feines Sieb geschüttelt. Das Knochenpulver wurde sodann mit Wasser unter öfterem Umschütteln 2 Tage lang von seinen löslichen Beimengungen gereinigt, darauf zweimal mit Alkohol im Verlauf von 24 Stunden extrahirt, dann mit Aether 24 Stunden extrahirt und auf dem Filter mit reinem Aether noch mehrere Mal ausgewaschen: auf diese Weise wurde alles etwa vorhandene Fett entfernt. Darauf wurde das Knochenpulver im Trockenschrank bei 110°—120° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, gewogen und eingeäschert. Das Einäschern geschah auf einer Berzelius'schen Spirituslampe und wurde bis zum Weissbrennen der Asche fortgesetzt, was im Durchschnitt 2½ Stunden beanspruchte. Die auf diese Weise gewonnene Asche wurde mit 100—150 ccm. 5%iger HCl-Lösung behandelt, dann filtrirt und das Filter mit Wasser gründlich ausgewaschen, bis das Filtrat mit Silbernitratlösung keine Trübung mehr gab.

Zu dem so erhaltenen Aschenextract wurde nun Chlorbaryum zugesetzt und das Ganze 24 Stunden lang in der Wärme stehen gelassen, dann filtrirt; das auf dem Filter zurückbleibende  $\text{BaSO}_4$  mit 0,5%iger heisser Salzsäurelösung mehrere Mal ausgewaschen und dann von jeder Spur der Salzsäure durch Wasser befreit. Das Filter wurde nun in einem Tiegel verbrannt. Um das beim Glühen möglicher Weise aus dem Sulfat entstandene Sulfid wieder in Sulfat überzuführen, wurde in den Tiegel 1—2 Tropfen Salpetersäure hinzugefügt und dann nochmals schwach geglüht und gewogen.

Die auf diese Weise gewonnenen Resultate sind selbstverständlich nicht direkt mit denjenigen zu vergleichen, welche Mörner erzielte. So fand ich z. B. den Procentgehalt an  $\text{SO}_3$  im entfetteten Rinderknochen gleich 0,04%; Mörner dagegen, welcher fetthaltige Knochen untersuchte, fand beim Verbrennen auf einer gewöhnlichen Spirituslampe 0,03%, beim Verbrennen auf Spiritusgebläse 0,02%, beim Rösten endlich 0,02%.<sup>1)</sup>

Die von Mörner ausgesprochene Meinung, dass ein Theil der nach Verbrennen auf dem Gasbrenner gefundenen Schwefelsäure aus dem Schwefel des Leuchtgases stamme, kann ich bestätigen. Schon bei 2½ stündigem Glühen auf einem Bunsenbrenner (also in einem Zeitraum, der auch bei der Spirituslampe durchschnittlich bis zum Weissbrennen nöthig war) zeigte sich ein deutlicher Unterschied. Während die Menge von  $\text{SO}_3$  beim Einäschern auf der Spirituslampe 0,04% betrug, ergab ein Knochenpräparat, welches dieselbe Zeit hindurch über dem Bunsenbrenner eingeäschert wurde, einen Gehalt von 0,06%  $\text{SO}_3$ .

Der Gehalt an  $\text{SO}_3$  in den embryonalen Knochen ist ein im Allgemeinen höherer, als bei den ausgewachsenen Thieren. Das mir zur Verfügung stehende Material bestand aus Knochen von Kälberföten, deren Alter nach ihrer Länge bestimmt wurde.

Leider ist diese Methode der Altersbestimmung keine genaue, da zwei gleich grosse Föten ziemlich weit im Alter

<sup>1)</sup> Tabellen B. u. C.

differiren können. So ist z. B. der geburtsreife Fötus (s. Frank, Handbuch der thierarzneilichen Geburtshilfe) 80—100 cm. lang. Im Laufe des 8. und 9. Monats des embryonalen Lebens beträgt die Längenzunahme je 5 cm. Es kann demnach das Alter eines Fötus von 60—70 cm. Länge zwischen 5, 6 und 7 Monaten schwanken, ein Altersunterschied, der auf die Entwicklung des Knochensystems von Einfluss sein muss.

Zur Untersuchung kamen die Knochen von Föten verschiedener Länge (30—90 cm.). Was nun die Gruppen von Föten gleicher Länge betrifft, so ergab sich Folgendes: Der Procentgehalt der  $\text{SO}_3$  in den Knochen ist am höchsten in den ersten Entwicklungsmonaten, und zwar fand ich bei 10 Föten von 30—40 cm. Länge im Mittel = 0,071%, wobei allerdings nicht unbedeutende Schwankungen zu constatiren waren. So fand ich bei 3 Embryonen 0,078%  $\text{SO}_3$  bei 3 anderen dagegen 0,064%  $\text{SO}_3$ , was ich auf deren verschiedenes Alter und verschiedenes Entwicklungsstadium der Knochen zurückführen zu dürfen glaube (s. oben). Bei 6 untersuchten Föten von 40—50 cm. Länge fand ich einen höheren Mittelwerth, nämlich 0,076%  $\text{SO}_3$ . Hierauf fällt der Procentgehalt und erhält sich fast constant auf einer Höhe von 0,06 bis zur Geburt des Kalbes. Die folgende Tabelle gibt darüber eine Uebersicht:

Ein Embryo von 50—60 cm. Länge	% $\text{SO}_3$ =	0,060
Drei » » 60—70 » » » »	=	0,061
Ein » » 70—80 » » » »	=	0,062
Ein » » 80—90 » » » »	=	0,060
Ein Kalb von 3 Tagen	=	0,060
» » » 15	=	0,058

Der zum Vergleich von mir untersuchte Rinderknochen war vom Femur eines ausgewachsenen Rindes (Diaphyse). Der Procentgehalt an  $\text{SO}_3$  ergab sich = 0,044% (in 3 untersuchten Portionen).

Betrachten wir nun die gewonnenen Resultate, so ergibt sich, dass die Menge der in den Kälberknochen gefundenen  $\text{SO}_3$  zu der  $\text{SO}_3$  der Rinderknochen sich verhält wie 6 : 4,4. Dies Verhältniss verschiebt sich nur wenig (nämlich auf 6,6 : 4,4),

wenn man die  $\text{SO}_3$  der Knochen von Rindsföten zur  $\text{SO}_3$  der Knochen ausgewachsener Rinder in Vergleich bringt.

Da, wie Mörner nachgewiesen hat, die  $\text{SO}_3$  in der Knochenasche aus der Chondroitinschwefelsäure stammt, so wäre durch die obigen Zahlen bewiesen, dass die fötalen und jungen Rinderknochen bedeutend mehr Chondroitinschwefelsäure enthalten. Dies erklärt sich dadurch, dass im fötalen und jugendlichen Knochen die Prozesse des Wachstums stark, die Prozesse der Knochenresorption aber noch gering sind, also dabei auch mehr Knorpel, der Träger der Chondroitinschwefelsäure, gebildet wird. Im Knochen erwachsener Thiere gleichen sich beide Prozesse aus, doch ganz fehlt auch hier die Neubildung nicht, weshalb auch immer Chondroitinschwefelsäure gefunden werden kann.