

# Die Darstellung eines dem Apatit-Typus entsprechenden Komplexsalzes und seine Beziehungen zum Knochenbau.

Von  
**Th. Gaßmann, Zürich.**

(Der Redaktion zugegangen am 21. Januar 1913.)

Nach der Theorie von A. Werner<sup>1)</sup> soll der Knochen und die Zähne der Hauptsache nach aus einem Salz bestehen, das der Formel



entspricht.

Schon meine Veröffentlichung «chemische Untersuchung von gesunden und rhachitischen Knochen» hat gezeigt, daß sowohl im gesunden wie rhachitischen Knochen das Verhältnis von Ca : PO<sub>4</sub> : CO<sub>3</sub> das gleiche ist.

	Ca : PO <sub>4</sub> : CO <sub>3</sub> <sup>2)</sup>
Für den gesunden Knochen beträgt es	10 : 5,74 : 0,82
» » rhachitischen » » »	10 : 5,8 : 0,88
Nach der Theorie im Sinne obiger Formel beträgt es	10 : 6 : 1

Diese Stabilität des Verhältnisses von Ca : PO<sub>4</sub> : CO<sub>3</sub> im gesunden wie rhachitischen Knochen wies darauf hin, daß auf Grund der von A. Werner entwickelten Theorie von den Komplexsalzen die Erforschung des Knochen- und Zahnbaues in ganz andere erfolgreichere Wege geleitet werden kann. Es

<sup>1)</sup> A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie.

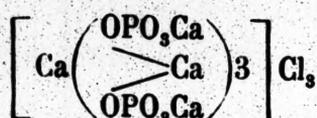
<sup>2)</sup> Ein Irrtum, der sich seinerzeit bei Aufstellung der Zahlen für das Verhältnis von Ca : PO<sub>4</sub> : CO<sub>3</sub>, einschlich, ist hierdurch korrigiert. (Diese Zeitschrift, Bd. 70, S. 161 (1910)).

war für mich nunmehr eine gegebene Sache, das theoretische Salz, wenn möglich auch experimentell nachzuweisen.

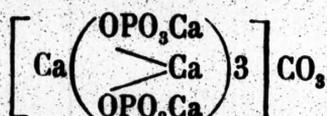
Zwei Wege waren mir für die Darstellung desselben offen. Der einfachste bestand darin, das Phosphatocalciumcarbonat



in ein entsprechendes Halogensalz z. B. Phosphatocalciumchlorid



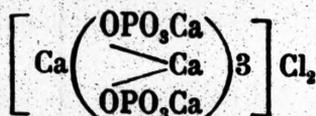
überzuführen. Läßt sich dieses Verfahren durchführen, so gewinnen wir damit eine wichtige Stütze für den Nachweis der Konstitution des Phosphatocalciumcarbonates und des Phosphatocalciumchlorides. Ein Salz von der Formel



wird aus einem positiven komplexen Radikal



und dem negativen Säurerest  $\text{CO}_3$  bestehen, so daß bei einer Überführung desselben in das Analoge



nur ein Austausch des Säurerestes  $\text{CO}_3$  erfolgt und der Komplex



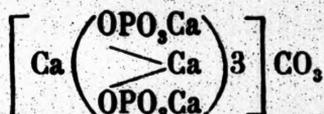
stabil bleibt.

Ein zweites Verfahren zur Gewinnung des gesuchten Salzes war auf synthetischem Wege zu erreichen.

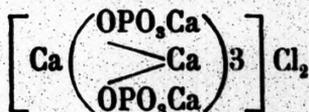
Anhaltspunkte hierfür sind in der Literatur bereits vorhanden. A. Werner läßt das Phosphatocalciumcarbonat aus dem entsprechenden Hexolsalz



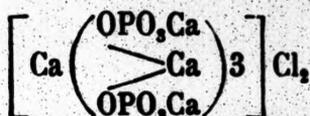
entstehen und zwar so, daß der Hydroxylwasserstoff durch das Radikal  $\text{PO}_3\text{Ca}$  substituiert wird. Hexolsalze sind von E. Tassily<sup>1)</sup> dargestellt worden, was mich veranlaßte, vorerst nach seinen Angaben mit der Darstellung des Hexolsalzes zu beginnen. Da die Arbeiten hierüber aber noch nicht abgeschlossen sind, so möchte ich an dieser Stelle die Umsetzung des Phosphatocalciumcarbonates



in das Phosphatocalciumchlorid



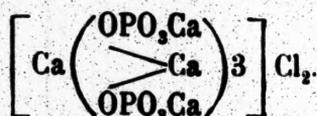
behandeln. Nach meinen bisher gemachten Erfahrungen ist es möglich, das Phosphatocalciumcarbonat direkt aus dem Knochen oder aus den Zähnen durch Veraschung der Substanz immerhin vermischt mit Natrium-, Kalium- und Magnesiumsalzen herauszuschälen. Mit der Überführung dieses Salzes in das Phosphatocalciumchlorid gewinnen wir Mittel genug, um seine chemischen und physikalischen Eigenschaften zu studieren. Wohl hat es sich gezeigt, daß durch Einwirkung von Mineral oder organischen Säuren, auch in verdünntester Form, ein Umsatz in obigem Sinne nicht möglich ist. Es tritt stets Zerfall des Phosphatocalciumcarbonates ein. Erfolg versprechend war hingegen das bekannte Verfahren, durch Erhitzen eines Hexolsalzes mit Kalkspat ersteres in das entsprechende Carbonat überzuführen. Es war demnach zu erwarten, daß durch einen ähnlichen Vorgang: Erhitzen des Phosphatocalciumcarbonats mit Calciumchlorid ein analoges Halogensalz dargestellt werden könne. In der Tat gelang nach vielfachen Versuchen auf diese Weise die Darstellung des Phosphatocalciumchlorides.



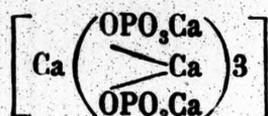
<sup>1)</sup> E. Tassily, Ann. chim. phys. (7), Bd. 17, S. 42 (1899).

Das Salz stimmt analytisch vollkommen mit obiger Formel überein und ist damit identisch mit dem ursprünglichen Phosphatocalciumcarbonat.

### Betrachtungen über die Konstitution des Phosphatocalciumchlorides



Der Umsatz des Phosphatocalciumcarbonates in Phosphatocalciumchlorid läßt die Deutung zu, daß das Phosphatocalciumchlorid aus einem positiven komplexen Radikal



und dem negativen Säurerest  $\text{Cl}_2$  bestehen muß. Nur unter der Voraussetzung, daß dem Phosphatocalciumcarbonat die Formel



zugewiesen wird, ist es möglich, den Umsatz in obigem Sinne durchzuführen. Es ist deshalb ohne weiteres ersichtlich, daß beiden Verbindungen dieselbe Konstitution zukommen muß.

Diese Folgerung widerspricht der Möglichkeit, das Phosphatocalciumchlorid durch die Formel  $9 \text{Ca}_6\text{PO}_4 + \text{CaCl}_2$  wiederzugeben. Um letzterer zu genügen, müßte das Calciumchlorid durch Wasser ausgelaugt werden können, was nicht der Fall ist. Auf Grund des experimentellen Ergebnisses ist es zweifellos, daß sowohl dem Phosphatocalciumchlorid wie dem Phosphatocalciumcarbonat ein festes inneres Gefüge, eine Stabilität innewohnt, die nur durch ringförmigen Bau des Moleküls bedingt sein kann.

Da die Analysenresultate von Apatit und Phosphatocalciumchlorid, ebenso ihre Unlöslichkeit in Wasser und Eisessig übereinstimmen, so ist dies ein Beweis dafür, daß beide Körper nur der Ausdruck für dieselbe Verbindung sind. Recht schön stellt sich dazu die Annahme, daß der Knochen und die Zähne eine dem Apatit-Typus entsprechende Verbindung enthalten;

ebenso deutlich erkennen wir aus der Überführung des Phosphatocalciumcarbonates in das entsprechende Chlorid, aus dem physikalischen und chemischen Verhalten des letztern, daß die von A. Werner entwickelte Theorie vom Komplexsalz des Knochens dem vorliegenden Beweismaterial vollkommen entspricht. Mithin ist der Hauptbestandteil des Knochens und der Zähne ein Komplexsalz, dessen Konstitution durch die Formel

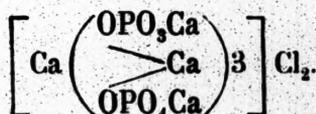


in klarer Weise zum Ausdruck gebracht wird.

Gern gebe ich zu, daß mit diesen Entwicklungen das Studium dieser Verbindung noch nicht erschöpft ist, vielmehr wird dieselbe in Anbetracht ihrer Wichtigkeit noch zu weitgehenden Versuchen Veranlassung geben.

#### Experimenteller Teil.

Phosphatocalciumchlorid<sup>1)</sup> (mit Hexosalz-Charakter)



Darstellung durch Überführung des Phosphatocalciumcarbonats in Phosphatocalciumchlorid.

Da Zähne besser zu reinigen und weniger mühsam zu veraschen sind als eigentlicher Knochen, so wurden etwa 4 g sorgfältig veraschte Zahnschubstanz mit 0,5 g fein gepulvertem Calciumchlorid (etwas mehr als dem molekularen Verhältnis 1 : 1 entspricht) gut vermischt und allmählich im Platintigel bis zur Rotglut erhitzt. Die Dauer des Erhitzens beträgt 15 Minuten. Die erkaltete Masse wird mit Eisessig (in einer KrySTALLISIERUNGSSCHALE) ausgezogen, um das der Masse beigemengte überschüssige Calciumchlorid und Calciumcarbonat, ebenso die in der Asche enthaltenen Natrium-, Kalium- und Magnesiumverbindungen zu entfernen. Sobald der Eisessigauszug beim Eindampfen keinen Rückstand mehr hinterläßt, wird der Körper

<sup>1)</sup> Vorläufige Benennung des Salzes.

auf eine Tonplatte gebracht und im Exsikkator neben Natronkalk getrocknet. Das Salz ist wasserfrei und stellt ein weißes, amorphes Pulver dar. In Wasser und Eisessig ist dasselbe nicht löslich.

### Analyse.

0,218 g Substanz gaben 0,1173 g CaO  
 0,164 » » » 0,1052 »  $Mg_3P_2O_7$   
 0,1346 » » » 0,0364 » AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Ca = 38,42	Ca = 38,39
$PO_4$ = 54,76	$PO_4$ = 54,57
Cl = 6,81	Cl = 6,68.

---