

Sonderabdruck aus  
**Palaeontologische Zeitschrift**  
Band 15

**Die Kalkbildung durch Tiere.**

Eine Übersicht der Fragen, vorzüglich der chemischen.

Von **JULIUS PIA**,  
Naturhistorisches Museum, Wien.

Palaeont. Z.	15	2/3	154—195	Berlin, 26. 8. 1933
--------------	----	-----	---------	---------------------

# Die Kalkbildung durch Tiere.

## Eine Übersicht der Fragen, vorzüglich der chemischen.

Von **JULIUS PIA,**

Naturhistorisches Museum, Wien.

### Inhaltsübersicht.

I. Bemerkungen über die wichtigsten an der Kalkbildung beteiligten Tiergruppen	155
II. Die Art der Kalkabscheidung durch Tiere . . . . .	163
A. Morphologische Vorbemerkungen über die Schalen . . . . .	164
Chemische Zusammensetzung . . . . .	164
Mineralogische Form . . . . .	164
Wachstum der Schalen . . . . .	168
Aufbau der Schalen der Mollusken . . . . .	170
B. Der Chemismus der Skelettbildung . . . . .	177
1. Die Knochenbildung der Wirbeltiere . . . . .	177
2. Ansichten über die Schalenbildung der Wirbellosen . . . . .	181
a) Einige alte Hypothesen . . . . .	182
b) Unmittelbare Fällung des Kalziums aus dem umgebenden Wasser	183
c) Fällung des Kalziums aus den Körpersäften . . . . .	184
α) Das Kalzium ist im Blut als Sulfat gelöst . . . . .	187
β) Das Kalzium ist im Blut als Phosphat gelöst . . . . .	187
γ) Das Kalzium ist im Blut als Bikarbonat (oder Karbonat) gelöst	188
δ) Das Kalzium ist als Eiweißverbindung im Blut gelöst . . . .	190
Andere Vorgänge bei der Schalenbildung . . . . .	191
Schriftenverzeichnis . . . . .	191

Die Frage der Entstehung der Kalksteine beschäftigt mich seit vielen Jahren von verschiedenen Gesichtspunkten aus, als Aufnahmegeologe in den Kalkalpen und benachbarten Gebieten, als Paläobotaniker usw. Die Kalkbildung durch Tiere hatte ich dabei — wenn ich von meinen ziemlich eingehenden, aber noch nicht ausführlicher veröffent-

lichten Untersuchungen über fossile Riffe absehe — einigermaßen zurückgestellt, in der Hoffnung, daß sie von anderer Seite dargestellt werden würde. Da ich aber in jüngster Zeit in Vorlesungen und Büchern (PIA 1933 a u. b) eine allgemeine Übersicht über die ganze Erscheinung der Kalkbildung zu gewinnen versucht habe, mußte ich die Lücke wenigstens vorläufig ausfüllen, ohne dadurch einer umfangreicheren Bearbeitung von berufenerer Seite irgendwie vorgreifen zu wollen. Das Ergebnis meiner Bemühungen lege ich hier vor. Es ist allerdings mehr als bescheiden. Während wir bei den abiogenen und phytogenen Kalken immerhin einige chemische Vorgänge nennen können, die sich sicher abspielen, wenn auch ihre verhältnismäßige Bedeutung meist unsicher ist, fehlt uns noch jede Einsicht in die Schalenbildung der wirbellosen Tiere. Die früheren Arbeiten sind durch den stürmischen Fortschritt der Chemie während der letzten Jahrzehnte, ja Jahre, vollständig überholt. Heute scheint der Gegenstand aber kaum behandelt zu werden, was angesichts der großen technischen Schwierigkeiten allerdings nicht sehr verwunderlich ist. Als ein Aufruf zur Wiederaufnahme der Versuche, auf die es in diesem Teilgebiet zunächst fast ausschließlich ankommt, möchten diese Zeilen vor allem gelten.

Übrigens ist es nicht meine Absicht, auch solche Fragen zu besprechen, über die die Lehrbücher ohnedies einigermaßen Auskunft geben oder die ich in meinen soeben genannten beiden Schriften ausführlich genug behandeln konnte. Man vergleiche besonders TWENHOFEL (1926, S. 216—232), ANDRÉE (in SALOMON 1924, S. 732—746), WALTHER (1894, III, S. 668—676, 888—933, 956—966; 1927, S. 126—128, 170—187) und PIA (1933 a, S. 252—361). Für eine Gesamtübersicht der physiologischen Seite der Frage ist wohl BIEDERMANN (1914) immer noch am wichtigsten, obwohl er schon etwas veraltet ist und auf die rein chemischen Vorgänge weniger als auf die histologischen und morphologischen eingeht. WILSER (1931, S. 52 ff.) weist auf die Beeinflussung des Skelettes durch Licht, Temperatur, Salzgehalt usw. hin.

## I. Bemerkungen zu den wichtigsten an der Kalkbildung beteiligten Tiergruppen.

Die Bezeichnung vieler Gesteine nach in ihnen auftretenden Tierresten ist teilweise irreführend. Besonders von Zephalopodenkalken spricht man oft, um anzudeuten, daß in einem Schichtglied Zephalopodenreste verhältnismäßig am häufigsten sind, wenn auch die Menge der Fossilien überhaupt sehr klein sein mag. Ein solcher Gebrauch ist nicht

sehr zweckmäßig. Ich würde es vorziehen, den Namen einer Tiergruppe nur dann mit demjenigen eines Gesteines zu verbinden, wenn die Reste der Tiere einen wesentlichen Teil der ganzen Masse ausmachen, wie dies etwa bei den Fusulinenkalken, Nummulitenkalken, Krinoidenkalken usw. oft zutrifft (vgl. PIA 1925, S. 68; 1930 c, S. 12).

Die weitaus meisten kalkbildenden Tiere leben im Meer. Im Süßwasser spielen zoogene Kalke, wie etwa die Muschelbänke der Seen, eine recht untergeordnete Rolle.

Da sehr viele verschiedene Tiere irgendwelche kalkigen Skeletteile haben und deshalb an der Kalkbildung in einem gewissen Grade mitwirken, wäre es zwecklos, eine vollständige Aufzählung der kalkabsondernden Familien zu versuchen. Es sollen im Folgenden nur jene Tiergruppen genannt werden, die als Kalkbildner eine größere Bedeutung haben. Ich stütze mich dabei wesentlich auf eine Anzahl Lehrbücher der Geologie und Paläontologie sowie auf eigene Erfahrungen. Vollständige Schriftennachweise sind hier im allgemeinen wohl entbehrlich, soweit ich nicht neuere Einzeluntersuchungen zu nennen habe.

**Foraminifera.** Sie gehören zweifellos zu den wichtigsten Kalkbildnern überhaupt. Im Paläozoikum herrschen sandige Formen über die kalkigen vor, was den Ertrag der Kalkbildung natürlich bedeutend herabsetzt. Während man aus dem Silur immerhin eine Reihe von Fundstellen kennt, ist das Devon auffallend arm an Foraminiferen — ebenso wie an Kalkalgen, ein schwer erklärbares Zusammentreffen. In jüngster Zeit hat allerdings LE MAÎTRE einige Funde beschrieben, die diese Regel etwas abschwächen. (Vgl. LE MAÎTRE 1931, dazu auch 1930 a u. b und DELÉPINE 1931). Eine Übersicht über die vorkarbonischen Foraminiferen geben CRONEIS, DUM & HUNTER (1932). Im Unterkarbon füllen *Saccamina* und *Endothyra* stellenweise ganze Gesteinsbänke, jene in England und Belgien (besonders in Northumberland), diese in Nordamerika. Im Oberkarbon und im Perm hatten dann die Fusuliniden über die ganze Erde hin eine erstaunliche Massenenfaltung. In der Trias erfolgte ein Rückschlag. Zwar trifft man in Schriffen alpiner Triasgesteine sehr oft Foraminiferenquerschnitte, als gesteinsbildend kann diese Gruppe aber nur sehr selten bezeichnet werden (vgl. etwa HEINRICH 1913). Eine auffallende örtliche Eigentümlichkeit ist die Massenenwicklung großer Orbitoliten im Lias der Lessinischen Alpen (GÜMBEL 1872). Die Bänke, die sie erfüllen, werden von Laien gelegentlich für Nummulitenkalke gehalten. Ein allgemeiner Aufschwung der Foraminiferen erfolgt erst wieder in der Kreide. Daß die weiße Schreibeckreide kein fossiler Globigerinenschlamm ist, steht jetzt wohl fest, wenn auch ihre Bildungstiefe noch strittig ist. In das Alttertiär fällt wohl die

höchste Blüte der kalkschaligen Foraminiferen. Neben den Nummuliten (vgl. über sie die neuen Arbeiten von ROZLOZSNIK) treten Orbitoiden, Orbitoliten, Alveolinen und Milioliden gesteinsbildend auf. (Was LINCK 1909, S. 693, Fig. 12 als Nummulitenkalk abbildet, ist ein Alveolinenkalk). Im Jungtertiär, etwa des Wiener Beckens, machen Amphisteginen stellenweise einen wesentlichen Teil des Sedimentes aus. Den rezenten Globigerinenschlamm bespreche ich an anderer Stelle (1933 a, S. 336 ff.). Die höchst sonderbaren, kleine Riffe bildenden, habituell ungemein algenähnlichen Nubecularien aus dem Sarmat sind vor kurzem von GILLET & DERVILLE eingehend untersucht worden (1931). Auch den heutigen Seichtmeeren fehlen ziemlich reine Foraminiferensedimente nicht. Man kennt Massenanhäufungen dieser Schalen beispielsweise aus dem Hafen von Alexandrien in Ägypten und aus dem roten Meer, von den seichten Meeresteilen der Umgebung von Florida und von St. Vincent in den kleinen Antillen (hauptsächlich *Amphistegina*), von Honolulu (POLLOCK 1928, S. 30). Nach WASMUND (1926, S. 107) treten *Miliola* und *Rotalia* auch in der Nordsee, vor dem Vorgebirge Spurn Head an der Humbermündung und südlich der Dogger-Bank, sedimentbildend auf. Im Vergleich zu manchen älteren Zeitabschnitten ist die Rolle der Foraminiferen bei der Gesteinsbildung gegenwärtig aber jedenfalls gering. Die starken Schwankungen in der Massenfaltung dieser Gruppe sind sicher sehr auffallend und erfordern eine Erklärung (vgl. auch WILSER 1931, S. 116).

**Calcispongiae.** Sie werden im allgemeinen nicht unter den Gesteinsbildnern genannt. Ich neige aber auf Grund von Feldbeobachtungen dazu, anzunehmen, daß sie für die Entstehung mancher triadischer Kalke und Dolomite der Ostalpen nicht ganz ohne Bedeutung sind. *Holocoelia* und (noch nicht beschriebene) Verwandte von *Barroisia* dürften am wichtigsten sein (vgl. vorläufig STEINMANN in TOULA 1913). Daß den Kalkschwämmen auch für die Bildung der Riffe des schwäbischen Oberjuras eine ziemliche Bedeutung beigemessen wurde, ist ja bekannt. Doch scheint gerade diese Angelegenheit noch keineswegs entschieden zu sein. Nach DORN (1932, S. 20 u. 23) sind Kalkschwämme in den Spongierriffen des fränkischen Oberjuras sehr selten.

**Archaeocyathinae.** Da ihre systematische Stellung unsicher ist, seien sie hier gesondert angeführt. Sie treten nur im Kambrium und Ordovizium auf, sind weit verbreitet, als Gesteinsbildner aber wohl vor allem in Australien wichtig (HOWCHIN 1918, S. 369—372). Sie erfüllen hier im oberen Kambrium Kalke von etwa 50—70 m Dicke, die man aus ganz Südaustralien kennt. Auch in Labrador setzen sie bis 15 m mächtige Kalke zusammen.

**Anthozoa.** Diese Klasse wetteifert mit den Foraminiferen an Bedeutung für die Kalkbildung. Die Korallen erbauen nicht nur eigentliche Riffe, sondern tragen auch zu vielen anderen Sedimenten wesentlich bei. Als neueste Arbeit über silurische Riffe sei die von WEDEKIND & TRIPP (1930) genannt. Ob auch die Riffe des nordamerikanischen Perms (CRANDALL 1929; LLOYD 1929; GIRTY 1908, mit schönen Landschaftsaufnahmen und einer eingehenden Beschreibung der Fauna) aus Korallen oder — wie die des europäischen Zechsteins — vorwiegend aus anderen Organismen bestehen, scheint noch nicht genügend untersucht zu sein. Nach GIRTY (S. 112) wären Bryozoen in ihnen eher selten. Im Dogger der Lessinischen Alpen ist die Tabulate *Chaetetes wöhneri* HER. immerhin noch so häufig, daß man sie stellenweise fast als Gesteinsbildner bezeichnen könnte (SCHWINNER & HERRITSCH 1918; PIA 1920, S. 126). Neueste Arbeiten über mesozoische Tabulaten sind die von NÖTH (1930) und PETERHANS (1929 u. 1930).

Von einer genügenden Kenntnis der triadischen Korallenfauna sind wir noch weit entfernt. Wir wissen äußerst wenig über die Korallen des alpinen Muschelkalkes, des Wettersteinkalkes, des Dachsteinkalkes. Nur die schön erhaltenen Reste aus einigen mergeligen Schichtgliedern, den Kassianer Schichten und Zlambachschichten, sind besser untersucht (FRECH 1890; VOLZ 1896; HAAS 1909). Sie geben aber wohl kein richtiges Bild von der Fauna der reinen Kalke. Bei diesen handelt es sich — wenigstens nach meiner Überzeugung — teilweise um richtige Riffe (vgl. SPENGLER 1915, S. 35—36; PIA 1930 b). Von der Kreide an zeigt sich immer deutlicher der Einfluß des Klimas auf die Verbreitung der Korallen. In der obersten Kreide kennt man aus Dänemark noch ein Riff (Faxe), im Obereozän unter anderen ein solches nächst Stockerau bei Wien, am Rande der böhmischen Masse. Dem Oligozän gehören Korallriffe in Südengland (Brockenhurst), Kärnten und Oberitalien an. Im Miozän der Steiermark sind stellenweise noch Ansätze zur Riffbildung zu verzeichnen. Aus dem Pliozän Europas sind dagegen keine Korallriffe mehr bekannt. Von den heutigen Korallriffen habe ich an anderer Stelle gehandelt (PIA 1933 a, S. 252 ff.).

CARY hat in einer sehr interessanten Arbeit (1918) gezeigt, daß stellenweise, wie in der Umgebung von Florida, die losen Skelettnadeln von Alzyonarien (Gorgoniaceen) einen wesentlichen Anteil des kalkigen Sedimentes ausmachen. Vgl. auch GARDINER 1931 (S. 89—31).

**Hydrozoa.** Die Gattungen *Ellipsactinia* und *Sphaeractinia* sind im obersten mediterranen Jura verbreitet und manchmal massenhaft angehäuft, *Loftusia* in der oberen Kreide Vorderasiens. Bedeutend wichtiger als sie sind die immer noch recht rätselhaften Stromatoporidae, die am

Aufbau der silurischen und devonischen Riffe wesentlich teilnehmen. Vgl. über sie etwa KÜHN (1927), auch TRIPP (1929).

**Crinoidea.** Sie sind die wichtigsten Gesteinsbildner unter den Echinodermen. Vor allem die Glieder der langen Stiele vieler Arten setzen manche Kalkbänke wirklich zum überwiegenden Teil zusammen. An Reinheit des Aufbaues aus organischem Kalk dürften diese Krinoidengesteine nicht leicht von anderen Sedimenten erreicht werden, denn es ist oft kaum ein Zwischenmittel wahrzunehmen. Vom Silur bis zum Jura fehlen solche Gesteine wohl kaum einer größeren stratigraphischen Einheit. Ich nenne als Beispiele das böhmische Mitteldevon, den belgischen Kohlenkalk (KAISIN 1925, S. 1258; 1927, S. 19, 55, 72), die germanische Trias mit ihren Trochitenkalken, die übrigens ganz ähnlich auch im südalpinen Anis vorkommen, den nordalpinen Lias und Jura, in dem hauptsächlich gelbe bis rote Krinoidenkalke verbreitet sind.

**Cystoidea.** Die ordovizischen Echinosphäritenkalke des Ostseegebietes seien als Beispiel einer massenhaften Anhäufung dieser rein paläozoischen Fossilien angeführt.

Auch die **anderen Echinodermen**, besonders die Echinoidea, tragen stellenweise zur Sedimentbildung wesentlich bei. In der alpinen Trias kommen gelegentlich Massenanhäufungen von Seeigelstacheln vor. In ähnlicher Reinheit und Ausdehnung, wie die Krinoiden, treten die anderen Echinodermen aber wohl nie auf.

**Annelides.** Die Kalkröhren der unter dem Namen *Serpula* zusammengefaßten Würmer setzen in einigen wenigen Fällen ganze Gesteinsbänke zusammen. Das bekannteste Beispiel dafür ist wohl der Serpunit an der Grenze zwischen Jura und Kreide Nordwestdeutschlands. Viel genannt sind auch die rezenten kleinen, atollähnlichen Annelidenriffe der Bermudas, die allerdings nicht aus Wurmröhren allein bestehen.

**Bryozoa.** Ihre meist zarten Skelette haben als Gesteinsbildner nur eine mittelmäßige Bedeutung. Selbst dort, wo man mit Recht von Bryozoenriffen spricht, dürften sie — mehr noch als die Stockkorallen — hauptsächlich als Kalkschlammfänger wirken. Solche Riffe, in denen die Bryozoen der auffallendste Bestandteil sind, wurden beispielsweise aus dem Silur von New York, dem belgischen Kohlenkalk, wo sie die einzigen echten Riffe bilden sollen (KAISIN 1925, S. 1259; 1927, S. 69 bis 71), besonders aber aus dem deutschen Zechstein (BRAUCH 1923) beschrieben. Auch im Miozän des Wiener Beckens kommen kleinere Bryozoenanhäufungen vor. Viel stärker entwickelt sind sie in dem Südrußlands.

**Brachiopoda.** Sie treten in manchen Schichten außerordentlich massenhaft auf. Trotzdem wird man ihre Bedeutung für die Bildung

der Kalke nicht überschätzen dürfen. Spaltet man ein solches Gestein parallel zu den Schichtflächen, so hat man freilich nicht selten den Eindruck, daß Schale dicht an Schale liegt. Auf dem Querbruch sieht man aber doch, daß die Brachiopodenreste sich schon wegen ihrer Form nicht sehr eng aneinanderlegen können und außerdem in vielen Fällen ziemlich zart sind, so daß das Zwischenmittel weitaus mehr als die Hälfte der ganzen Gesteinsmasse ausmacht. Noch deutlicher zeigt das der Dünnschliff. Nicht gerade selten wird man finden, daß die Brachiopodenschalen von Kalkalgen („Sphaerocodien“, d. h. Girvanellen oder Pycnostromen) umwachsen sind, die einen größeren Teil der Gesteinsmasse ausmachen mögen, als die mehr in die Augen springenden Tierreste.

Massenanhäufungen von Brachiopoden findet man unter anderem im Silur der Ostseeländer und Nordamerikas (*Pentamerus*-Kalk), im Karbon und Perm vieler Gebiete (*Productus*-Kalke verschiedenen Alters), in der Trias (Terebratelbänke des deutschen Muschelkalkes, Brachiopodenkalke des bosnischen Anis, karpatische Fazies des alpinen Rhät). Auch die Hierlatzfazies des Lias und Juras, in der Rhynchonellen der Zahl nach vorherrschen, gehört hierher. Doch darf man nicht vergessen, daß wir es gerade in diesem Fall nur mit Spaltenausfüllungen oder recht kleinen Linsen zu tun haben.

**Lamellibranchiata.** Von den Bivalvenschillsteinen (vgl. PIA 1933 a, S. 14), die besonders im Mesozoikum sehr verbreitet sind, gilt dasselbe, wie von den Anhäufungen der Brachiopoden. Da es jedoch unter den Lamellibranchiaten verhältnismäßig mehr große und dickschalige Gattungen gibt, haben sie für den Aufbau der Kalke entschieden eine größere Bedeutung als die Brachiopoden. Solche massige Formen findet man hauptsächlich im Mesozoikum und im Tertiär. In der Obertrias bilden Schalen von *Megalodon* einen sehr wesentlichen Bestandteil ausgedehnter Kalkmassen, wie der Dachsteinkalke. Aber auch die dünn-schaligen Gattungen *Monotis* und *Halobia* herrschen in küstenferneren Kalken desselben Alters, wie den Hallstätter Kalken, manchmal stark vor. Ihr bedeutender Anteil am Gestein wird dadurch ermöglicht, daß sie sich bei ihrer flachen Form sehr dicht aneinanderlagern können. Im südalpinen Lias sind außer den letzten Megalodonten (*Protodicerias pumilus*) zweifelhafte Ostreiden (*Lithiothis*) gesteinsbildend. In der Kreide liefern die festgewachsenen, äußerst dickschaligen und eng beisammen sitzenden Capriniden und Rudisten sicher eines der besten Beispiele für einen Kalk, der wirklich — wenigstens stellenweise — zum größten Teil aus erkennbaren Tierresten besteht. *Ostrea* kann — mögen ihre Schalen auch oft mehr zerstreut auftreten — unter Umständen doch an Masse stark vorherrschen, wie *Ostrea crassissima* an manchen Punkten des



außeralpinen Wiener Beckens (Miozän von Nodendorf, wo sie allerdings nachträglich zusammengeschwemmt sind). *Pecten* bildet im Tertiär gelegentlich ähnliche Anhäufungen, wie *Halobia* in der Trias. Ich kenne solche Vorkommen aus dem Miozän des Leithagebirges bei Wien. *Conger* beherrscht im lakustren Unterpliozän Österreichs und Ungarns manche — allerdings meist dünne — Gesteinslagen. *Unio* bildet sowohl im Tertiär als in der Gegenwart Muschelanhäufungen von mäßiger Ausdehnung. In der Schalenzone der meisten europäischen Seen herrscht heute schon die sich rasch ausbreitende *Dreissensia* vor. In den heutigen Meeren kommen außer den Austerbänken gelegentlich auch solche anderer Gattungen vor, so von *Lima*.

In weitaus den meisten Fällen haben Muschelanhäufungen die Form breiter und verhältnismäßig dünner Linsen oder Bänke. Um so bemerkenswerter sind die Ausnahmen von dieser Regel, wie die sog. Muschelsäulen in der Kreide Nordamerikas, die hauptsächlich aus *Lucina* bestehen und Schieferschichten durchsetzen. Sie werden so erklärt, daß kleine Muschelkolonien an bestimmten Stellen emporwuchsen, während sich ringsum die Schiefer anhäuften (TWHENHOFEL 1926, S. 231).

**Gastropoda.** Sie stehen hinter den Bivalven an Bedeutung für die Kalkbildung sehr zurück. Schon deshalb, weil die meisten Arten eine verhältnismäßig dünne Schale, aber einen großen, rings von ihr umschlossenen Wohnraum haben, kann der organische Kalk nur den kleineren Teil des Gesteines ausmachen. Außerdem sind die Schnecken wohl auch selten über große Strecken so dicht angehäuft, wie das bei Muscheln vorkommt. Die wichtigsten gesteinsbildenden Gastropoden sind die Nerineiden des Juras und der Kreide, sowie die Actaeonellen der Kreide, Formen mit sehr dicker Schale und außerordentlich verengtem Wohnraum, die sicherlich in der Brandung lebten. In triadischen und jurassischen Kalken, so ganz besonders in den liassischen Norigioschichten der Lessinischen Alpen, treten sog. „Chemnitzien“ manchmal massenhaft auf, turmförmige, wenig verzierte, ziemlich große Schnecken, die heute zu verschiedenen Gattungen, wie *Pseudomelania*, *Omphalotrychia* usw. gestellt werden. Dem oberen Perm der Südalpen und Dinariden gehört der sog. *Bellerophon*-Kalk an. Man kann gelegentlich in einem Handstück eine ganze Anzahl Schalen dieser eigentümlichen symmetrischen Schnecke beobachten, von Gesteinsbildung aber doch kaum sprechen. Dagegen bilden Cerithien im Tertiär manchmal ganze Bänke. In neogenen und rezenten Süßwasserschichten sind Paludinen, Limnäen, Planorben und andere stellenweise angereichert.

Landschnecken werden, wie ich das auch selbst beobachtet habe, gelegentlich durch Schichtfluten massenhaft getötet und in Rinnsale

zusammengeschwemmt. Von Gesteinsbildung wird man aber auch in solchen Fällen nicht reden können.

Die an *Serpula* erinnernden Röhren des festsitzenden *Vermetus negricans* bilden im Plistozän von Florida Kalke. Dasselbe Gestein wird auch heute noch abgelagert.

Am ausgedehntesten unter allen Gastropodengesteinen sind wohl die Pteropodenschlicke, die in der heutigen Tiefsee, durchschnittlich in etwa 2000 m, auftreten. Doch darf man sich nicht vorstellen, daß sie vorwiegend aus Molluskenschalen bestehen. Unter den organischen Resten wiegen vielmehr die Foraminiferen wohl immer vor, wenn auch die Pteropoden und Heteropoden mehr in die Augen fallen.

**Cephalopoda.** Da Massenanhäufungen von Cephalopodenschalen sehr auffallend sind, wegen ihrer paläontologischen Schätze eifrig aufgesucht, in Museen gerne ausgestellt und im Schrifttum oft erwähnt werden, könnte leicht der Eindruck entstehen, daß diese Schalen als Gesteinsbildner nicht unwichtig sind. Es gilt aber von ihnen in noch höherem Grade das bei den Gastropoden Gesagte. Besonders die Ammonitenschalen sind fast immer dünn, aber oft verhältnismäßig groß. Selbst dort also, wo sie wirklich in reicher Menge vorkommen, wie etwa in gewissen kleinen Teilen der Hallstätter Kalke, überwiegt das Zwischenmittel und die Ausfüllungsmasse der Hohlräume stark über sie. Am ehesten mag man noch bei Anhäufungen der massiven Belemnitenrostren, wie man sie sowohl im alpinen als im schwäbischen Jura gelegentlich trifft, von Kalkbildung sprechen. Freilich handelt es sich hier — soweit meine Erfahrung reicht — immer nur um ganz kleine Gesteinskörper.

**Vertebrata.** Auf die in Höhlen, Spalten u. dergl. vorkommenden Knochenbreschen, die immer nur eine ganz örtliche Bedeutung haben, brauche ich nicht weiter einzugehen. Dagegen möchte ich ein höchst merkwürdiges und gewiß noch nicht vollständig erklärtes Schichtglied kurz erwähnen, das rhätische Bonebed. Die besten Aufschlüsse in diesem Gestein, die ich kenne, sind die von Aust Cliff auf der Südseite der Severn-Mündung in Gloucestershire (vgl. REYNOLDS 1921, S. 183). Die Knochenbank liegt hier über Mergeln und Sandsteinen des Keupers. Sie hält nicht ganz durchgehends an. Sie besteht aus einem Konglomerat von Kalk, wohl hauptsächlich Kohlenkalk, mit Quarzgeröllen (die als Magensteine gedeutet werden) und mit meist gut gerundeten, bis dezi-meterlangen und mehrere Zentimeter dicken Knochen sowie Zähnen und Schuppen von Wirbeltieren: marinen Reptilien, Stegocephalen und Fischen. Gegen oben werden die Knochenstücke kleiner und seltener, es bleiben hauptsächlich Fischschuppen übrig und es entwickeln sich dunkle Schiefer und Kalke, die *Pecten*-Schichten, in denen nur mehr

einzelne kleine Wirbeltierreste vorhanden sind. Daß es sich in dem Bonebed um eine Strandbildung handelt, dürfte unzweifelhaft sein. Wie aber solche Massen von Knochen zusammenkamen und warum sie über weite Strecken gerade im Rhät auftreten, ist mir durchaus nicht klar. HENNIG (1923, S. 148—149) glaubt an Rückstände mächtigerer Schichtglieder, die vor ihrer Verfestigung wieder aufgearbeitet wurden.

Auf ältere Bonebeds, wie das im Silur von Ludlow (England), die ich nicht selbst kenne, kann ich hier nicht eingehen.

Interessant ist in diesem Zusammenhang ein subrezenter Absatz, den FRYER (1911, S. 407) auf Aldabra nördlich von Madagaskar gefunden hat. In einer später durch die Denudation geöffneten Höhle hatte sich ein Konglomerat gebildet, das massenhaft Fischzähne (von *Carcharias*, *Diodon*, *Scarus*) und Knochen der großen Landschildkröten (*Testudo elephantina*), die die Insel bewohnen, enthielt. Das Zement bestand aus Kalziumphosphat. Freilich war dieser Absatz verschwindend klein im Vergleich zur Verbreitung der eigentlichen Bonebeds.

Den Inhalt an Wirbeltierresten in einem beschränkten Aufschluß eines rhätischen Bonebeds im Departement Saône-et-Loire hat vor kurzem THOMASSET zusammenfassend dargestellt (1930).

Es ist kaum notwendig, noch einmal zu betonen, daß die genannten und auch die nicht erwähnten Tiergruppen, ebenso wie die Kalkalgen, nicht nur so weit an den Kalkgesteinen beteiligt sind, als ihre Skelettreste noch deutlich zu erkennen und zu bestimmen sind. Viel größer ist jedenfalls jener Teil der einst vorhandenen Schalen, der bis zur Unkenntlichkeit zerrieben wurde. Noch bedeutender ist aber wohl die Menge der organischen Skelette, die erst durch nachträgliche Umlagerungen in den chemisch ja so unruhigen Kalken ganz verwischt worden sind. Nicht nur die Dolomite, sondern auch die meisten etwas älteren Kalke zeigen schon durch ihre kristalline Beschaffenheit, daß keines ihrer Moleküle sich mehr genau in jenem Verband befindet, den es unmittelbar nach dem Absatz hatte. Aus der Untersuchung solcher Gesteine wird man also nur sehr schwer Schlüsse auf die Beteiligung der verschiedenen kalkbildenden Vorgänge an ihrer Entstehung ziehen können. Verhältnismäßig selten trifft man jene äußerst feinkörnigen Kalke, von denen man vermuten darf, daß sie nachträglich nur wenig verändert sind.

## II. Die Art der Kalkabscheidung durch Tiere.

Ich kann nur eine ganz gedrängte Übersicht der wichtigsten Hypothesen über die Art der Kalkbildung bei den Tieren, und zwar vorwiegend bei den Wirbellosen, versuchen. Zunächst verweise ich auf die

geschichtlichen Ausführungen bei BIEDERMANN (1914, S. 788). Ich will mich möglichst an die chemische Seite der Frage halten. Viel ausführlicher als diese ist in den Handbüchern die morphologische und zytologische Seite der Schalenbildung behandelt. Man vergleiche auch darüber BIEDERMANN (1914) und die ältere Übersicht von STEMPPELL (1900). Nur einige Punkte aus diesem Gebiet sollen wenigstens erwähnt werden.

### A. Morphologische Vorbemerkungen über die Schalen.

Die **chemische Zusammensetzung** der Skelette, von denen zu sprechen sein wird, ist am besten aus CLARKE & WHEELER (1922) zu entnehmen. Ältere Zusammenstellungen findet man bei FÜRTH (1903, S. 582—583), besonders aber bei BÜTSCHLI (1908, nach S. 90). Dieser hat auch das spezifische Gewicht der Kalkschalen sehr eingehend untersucht. Er beschreibt ausführlich die verwendeten Methoden (S. 105 ff.). Dann gibt er (nach S. 110) eine große Tabelle eigener und fremder Bestimmungen.

Die Skelette der meisten Wirbellosen sind kristallin. Doch wird angegeben, daß die Panzer der (oder doch mancher) Krustazeen, so lange sie mit dem lebenden Tier verbunden sind, amorph seien und erst bei längerem Liegen im Wasser kristallin werden. Vgl. besonders FÜRTH (1903, S. 571—574).

Die Ansichten über die nähere **mineralogische Form** — ob Kalzit, Aragonit oder dergleichen —, in der das Kalziumkarbonat bei den verschiedenen Gattungen der übrigen Tiergruppen entwickelt ist, hat AGNES KELLY (1901) bis zum Ende des vorigen Jahrhunderts zusammengestellt (vgl. auch BIEDERMANN 1914, S. 684—688). KELLY selbst spricht einer besonderen Modifikation, dem Konchit, eine große Verbreitung zu. Diese Deutung ist heute aber wohl allgemein aufgegeben. Nach ihr haben MEIGEN (1903) und BÜTSCHLI (1908) größere Untersuchungen über diese Frage angestellt. Auf sie sei für die Einzelheiten und die Methode verwiesen. Doch schien es mir zweckmäßig, die Hauptergebnisse aus der großen Tabelle BÜTSCHLI's (nach S. 110) kurz zusammenzufassen.

Tabelle 1.

Mineralogische Zusammensetzung der Kalkskelette wirbelloser Tiere, nach BÜTSCHLI 1908. — A = Aragonit, K = Kalzit.

Foraminifera . . . . .	K	Echinoidea . . . . .	K
Calcispongiae . . . . .	K	Polychaeta . . . . .	K
Hydrozoa . . . . .	A	Bryozoa . . . . .	K
Octocoralla . . . . .	K	Brachiopoda . . . . .	K
Hexacoralla . . . . .	A		

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Lamellibranchiata, Hauptmasse . . . K	Gastropoda, Hauptmasse . . . . A
"    Ausnahmen . . . . A	"    Ausnahmen . . . . . K
( <i>Lima, Anodonta, Margaritana,</i>	( <i>Patella, Janthina, Purpura</i> )
<i>Cardium, Cyrena, Venus;</i>	Cephalopoda . . . . . A
nur Perlmutterschicht von <i>Pinna,</i>	"    , Ausnahme: <i>Argonauta</i> K
<i>Avicula, Mytilus, Unio</i> )	Cirripedia . . . . . K
Placophora . . . . . A	

Über die Schalen der Lamellibranchiaten macht SCHMIDT (1923, S. 6—7) ausführlichere und in manchen Punkten abweichende Angaben.

Die Zusammensetzung der Außenschicht der meisten Familien war SCHMIDT nicht genügend bekannt (SCHMIDT, S. 43). Die Innenschicht sei am öftesten eine Porzellanschicht, die aus Aragonit besteht (S. 7).

KLÄHN hat (1922, S. 118) die Schalen einiger rezenter und tertiärer Süßwasser-Gastropodenarten nach dem MEIGEN'schen Verfahren untersucht. Er fand, daß die Gehäuse von *Planorbis* und *Limnaea* im wesentlichen aus Aragonit bestehen.

Am vollständigsten ist die Zusammenfassung von BÖGGILD (1930) über den Bau der Molluskenschalen. Ich schalte seine Übersicht über die mineralische Beschaffenheit verschiedener tierischer Skelette (S. 239 bis 241) in einer etwas veränderten Form hier ein (siehe S. 166 u. 167).

MARGOT ENDERS hat ganz neuerlich die mineralogische Beschaffenheit des Skelettes zahlreicher rezenter und fossiler Korallen untersucht (1932). Bei den Alcyonarien, Gorgenarien und Pennatularien fand sie ausschließlich oder überwiegend Kalzit, bei den Madreporarien — wie schon lange bekannt — Aragonit.

Wie nicht anders zu erwarten, wandelt sich der Aragonit auch in den tierischen Schalen allmählich in Kalzit um. In allen paläozoischen und vielen jüngeren Schalen ist er verschwunden (BÖGGILD, S. 238 bis 239). Sein ehemaliges Vorhandensein läßt sich aber daraus erkennen, daß der ihn ersetzende Kalzit sehr unregelmäßig und bei Individuen derselben Art sehr verschieden gebaut ist. Von der Trias an kommen schon unveränderte Aragonitschalen vor, besonders in mergeligen Kalken (S. 245). Die Umwandlung kann sowohl durch molekulare Umlagerung als durch vollständige Auflösung und spätere Ausfüllung der verbleibenden Hohlräume geschehen (S. 244).

Wie bekannt, fehlen in vielen Gesteinen die aragonitschaligen Fossilien vollständig, weil sie ganz aufgelöst wurden. Das erwähnt z. B. schon E. SUESS (1862, S. 118—119).

Mit den Einwirkungen der Umwelt scheint die Form, in der das Kalziumkarbonat ausgeschieden wird, nur in einem recht wenig scharfen Zusammenhang zu stehen (BÖGGILD, S. 242). Ein Einfluß der Tem-

Tabelle 2.

Zusammensetzung der Skelette wirbelloser Tiere, nach BØGGILD, 1930.

a = alle, m = die meisten, e = einige.

Gruppe	Aragonit	Aragonit + Kalzit	Kalzit	Amorphes CaCO <sub>3</sub>	Kalzit- + Phos- phorit	Phos- phorit
Foraminifera perforata . .	—	—	a	—		
Foraminifera porcellanea .	—	—	—	a		
Calcispongiae . . . . .	—	—	a			
Tetracoralla . . . . .	—	—	a			
Hexacoralla . . . . .	m	—	e			
Alcyonaria . . . . .	—	—	m			
Helioporidae . . . . .	a	—	—			
<i>Heliolites</i> . . . . .	—	—	?			
<i>Plasmopora</i> . . . . .	?	—	—			
Tabulata . . . . .	—	—	a			
Hydrocorallinae . . . . .	a	—	—			
Stromatoporidae . . . . .	?	—	—			
Echinodermata . . . . .	—	—	a			
Serpulidae . . . . .	—	—	a			
Bryozoa . . . . .	—	—	a			
Brachiopoda inarticulata .	—	—	—	—	—	m
Craniidae . . . . .	—	—	a			
Brachiopoda articulata . .	—	—	a			
Lamellibranchiata aniso- myaria . . . . .	—	m	—			
Aviculidae . . . . .	—	—	m			
Ambonychiidae . . . . .	?	—	—			
Anomiidae . . . . .	—	—	a			
Ostreidae . . . . .	—	—	a			
Myalinidae . . . . .	e?	—	—			
Modiolopsidae . . . . .	?	—	—			
Mytilidae . . . . .	e	—	—			
Lamellibranchiata homo- myaria . . . . .	m	—	—			
Chamidae . . . . .	—	e	—			
Caprinidae . . . . .	—	a	—			
Rudistae . . . . .	—	a	—			
Scaphopoda . . . . .	a	—	—			
Amphineura . . . . .	a	—	—			
Gastropoda aspidobranchina	m	—	—			
<i>Bellerophon</i> sp. . . . .	—	—	+			
Neritidae . . . . .	—	a	—			
Haliotidae . . . . .	—	e	—			
Euomphalidae . . . . .	—	a	—			
Fissurellidae . . . . .	—	a	—			

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Gruppe	Aragonit	Aragonit + Kalzit	Kalzit	Amorphes Ca CO <sub>3</sub>	Kalzit + Phos- phorit	Phos- phorit
Trochonematidae . . .	—	a	—			
Gastropoda cyclobranchina	—	a	—			
Gastropoda ctenobranchina	m	—	—			
Janthinidae . . . . .	—	a	—			
Scalariidae . . . . .	—	a	—			
Lithorinidae . . . . .	—	e	—			
Muricidae . . . . .	—	a	—			
Purpuridae . . . . .	—	a	—			
Fusidae . . . . .	—	a	—			
Capulidae . . . . .	—	a	—			
Gastropoda heteropoda . .	a	—	—			
Gastropoda opistobranchia.	a	—	—			
Gastropoda pteropoda . .	a	—	—			
Tentaculitidae . . . . .	—	—	a			
Torellidae . . . . .	—	—	—	—	—	a
Hyalithidae . . . . .	a	—	—			
Conulariidae . . . . .	—	—	—	—	—	a
Gastropoda pulmonata . .	a	—	—			
Nautiloidea . . . . .	m	—	—			
Orthoceratidae . . . . .	—	e	—			
Ammonoidea . . . . .	a	—	—			
<i>Aptychus</i> . . . . .	—	—	a			
Belemnoidea (Rostrum) . .	—	—	a			
Belemnoidea (Phragmokon)	?	—	—			
Spirulidae . . . . .	a	—	—			
Sepioidea . . . . .	a	—	—			
<i>Argonauta</i> . . . . .	—	—	a			
Cirripedia . . . . .	—	—	a			
Ostracoda . . . . .	—	—	a			
Trilobitae . . . . .	—	—	a			
Decapoda . . . . .	—	—	e	—	e	e

peratur konnte bisher überhaupt nicht nachgewiesen werden. Dagegen ist der Kalzit fast ganz auf die Schalen meerischer Tiere beschränkt.

BÖGGILD (S. 243) hat auf Grund der Zusammenfassung von CLARKE & WHEELER (1922) die Beziehungen zwischen Kristallform und Magnesiumgehalt der Schalen näher erörtert. Die aragonitischen Schalen sind durchwegs sehr arm an Magnesium. Dasselbe gilt ja auch bei den Algen. Der Grund dafür liegt offenbar darin, daß das Magnesiumkarbonat mit Kalzit, nicht aber mit Aragonit isomorph ist. Merkwürdig ist aber, daß die kalzitischen Schalen deutlich in zwei Gruppen zer-

fallen, eine magnesiumarme und eine magnesiumreiche, zwischen denen kaum Übergänge bestehen. BØGGILD legt das an folgender Übersicht dar:

Tabelle 3.

Häufigkeit der einzelnen Werte für den  $MgCO_3$ -Gehalt in den durch CLARKE & WHEELER mitgeteilten Analysen von kalzitischen Schalen, nach BØGGILD 1930.

% $MgCO_3$	0—1	1—2	2—3	3—4	4—5	5—6	6—7	7—8	8—9	9—10	über 10
Anzahl der Analysen	17	11	4	0	3	5	10	8	14	18	71

Irgendwelche andere Verschiedenheiten zwischen den Kalzitschalen dieser beiden Gruppen konnten nicht aufgefunden werden.

Kristallographische Studien wurden besonders an den Skeletten der Kalkspongien und der Echinodermen ziemlich oft ausgeführt. Als Beispiel sei die Arbeit MERKER's (1919) erwähnt. Fossile Echinodermenskelette haben nach ihm dasselbe spezifische Gewicht, wie mineralischer Kalkspat, nämlich 2,714 (S. 30). Rezente, vollständig gereinigte solche Skelette sind dagegen spezifisch um 0,0665 bis 0,1211 leichter. Dieser Unterschied beruht wohl auf dem Vorhandensein geringer Mengen organischer Substanz und damit verbundenen Wassers in den Skelettelementen selbst (S. 44). Entsprechend dem geringeren Gewicht ist auch der Brechungsindex der Skelettstücke merklich kleiner, als der von gewöhnlichem Kalzit (Zusammenfassung der Ergebnisse S. 59—60). Bei den Krinoiden fällt die optische Achse jedes Skelettelementes mit der morphologischen Achse des betreffenden Organes zusammen. Bei den Asteroideen stimmt die optische Achse aller Kalkkörper mit der Hauptachse des ganzen Tieres überein. Verwickelter und weniger einheitlich sind die Verhältnisse bei den Ophiuroideen und besonders bei den Echinoideen. Im wesentlichen bestätigen MERKER's Untersuchungen, was HESSEL schon im Jahre 1826 an fossilen Echinodermenresten entdeckt hatte.

Eine der ältesten Streitfragen war wohl die, ob das **Wachstum der Schalen** der Mollusken und anderen niederen Tiere durch Apposition oder durch Intussuszeption erfolgt. STEPELL (1900, S. 596 ff.) hat ihre Geschichte zusammengestellt (vgl. dazu auch FÜRTH 1903, S. 577). Heute kann die Appositionslehre wohl in allen wesentlichen Belangen als gesichert gelten. Die Molluskenschale im besonderen ist stets eine Ausscheidung eines Epitheles (STEMPELL 1900, S. 639). Eigene Einrichtungen sind dabei an jenen Stellen notwendig, an denen dauernd eine feste Verbindung zwischen Weichkörper und Schale gesichert werden muß, wie an den Muskelansätzen (ebenda S. 671, vgl. S. 172 dieses Bandes).



Eine Zeitlang glaubten ältere Forscher mit ungenügenden optischen Hilfsmitteln, daß die Molluskenschale (ähnlich wie die Knochen) aus Zellen aufgebaut sei (STEMPELL 1900, S. 600). Im allgemeinen trifft das nicht zu. Daß aber ausnahmsweise auch in Muschelschalen große Mengen von Zellen eingeschlossen sein können, scheinen die Untersuchungen von ORTON & AMIRTHALINGAM (1927) zu beweisen. Sie befassen sich mit einer kreideähnlichen, weichen Kalkmasse, die auf der Innenseite der Schalen verschiedener Austernarten (*Ostrea edulis*, *O. angulata*), besonders in der linken Klappe, größere oder kleinere Flächen bedecken. Die Substanz besteht zu 78,5% aus  $\text{CaCO}_3$ , zu 19,2% aus Wasser und organischen Verbindungen (BULL in ORTON & AMIRTHALINGAM 1927, S. 954). Ihre Funktion scheint zu sein, schädliche Vertiefungen auf der Innenseite der Schale rasch auszufüllen. Solche können bei einer jungen Auster ja leicht vorkommen, weil ihre Form größtenteils durch die Unterlage bestimmt ist. Auch im späteren Leben ergeben sich Änderungen der Gestalt im Zusammenhang mit solchen der Lebensbedingungen (ORTON & AMIRTHALINGAM 1927, S. 947—948). Wenn der Mantel der Schale nicht anliegt, wirkt das als ein Reiz, der zur Absonderung einer Flüssigkeit führt (S. 945). Diese enthält große Mengen von Leukozyten und deren Reste sind auch in der kreidigen Schalenmasse zu erkennen, bei deren Bildung sie als Kalkblasten mitwirken. Die kreidige Masse wächst viel rascher als die Perlmutter-schicht. Wenn die notwendige Form erreicht ist, kann jene von dieser wieder überlagert werden. Eine solche Art der Mitwirkung von Zellen an der Schalenbildung ist aber sicherlich eine Ausnahme. Im allgemeinen bleiben die kalkabsondernden Zellen außerhalb der Schale.

STEMPELL (S. 698) wendet sich sehr entschieden gegen die Ansicht, als ob die fertig gebildete Schale noch irgendwie am Stoffwechsel beteiligt wäre. Daß leere Schalen rascher zerstört werden als solche, die noch vom Tier bewohnt sind, hält er nicht für sicher erwiesen. Wenn es aber zutrifft, kann es auf andere Weise erklärt werden. Bei den bewohnten Schalen ist die Innenseite vor Auflösung geschützt. Auch kann das Tier Schädlichkeiten, die die Schale bedrohen, ausweichen. Gegen diese Deutung scheint mir allerdings die Beobachtung zu sprechen, daß bei vielen Gastropoden mit Septenbildung in der Schale die abgekapselten älteren Teile des Gehäuses brüchig werden und schließlich zerfallen (ABEL 1920, S. 164). Auch das Vorhandensein des Siphos im Gehäuse der Schalencephalopoden deutet meiner Meinung nach darauf hin, daß dieses noch irgendwie „ernährt“ werden muß, nachdem es schon fertig gebildet ist (PIA 1923, S. 58). In einem gewissen weiteren Sinn mag deshalb WALTHER wohl recht haben, wenn er (1927, S. 175) die Kalkschalen lebende Gebilde nennt.

Wie schon die Anwachsstreifen beweisen, wächst die Schale der Mollusken, Brachiopoden usw. nicht gleichmäßig, sondern periodisch. Die Vermutung aber, daß in jedem Jahr nur einmal vorgebaut und nur eine Lage von Perlmutter-schicht hinzugefügt werde, hat sich als unrichtig erwiesen. Bei den Austern wenigstens kommen häufig mehrere Wachstumsperioden auf ein Jahr (ORTON & AMIRTHALINGAM 1927, S. 949). Die Schalen werden vorwiegend im Frühjahr und im Herbst vergrößert. Es scheint, daß eine Temperaturgrenze — bei etwa  $52^{\circ} \text{F} = 11^{\circ} \text{C}$  — besteht, unter der kein Kalk abgesetzt wird.

Nach FÜRTH (1903, S. 575, unter Berufung auf BIEDERMANN) ist die Skelettbildung bei den Tieren im wesentlichen die Folge einer spezifischen Zell-tätigkeit. Nicht nur das Material, sondern auch die Formgebung hängen von der Art und Anordnung der Zellen und Zellbestandteile ab. Kristallisation spiele dabei eine gewisse Rolle, bei Spongien und Echinodermen eine geringe, bei Mollusken eine viel größere. Die Molluskenschalen seien der Hauptachse nach auf einen Kristallisationsprozeß zurückzuführen, der unabhängig von den lebenden Zellen verläuft. Diese beeinflussen den Vorgang hier nur insofern, als sie die Zusammensetzung des flüssigen Sekretes und wohl auch die Lage der ersten Kristallisationszentren bestimmen. W. J. SCHMIDT (1923, S. 2 u. 106) betont auf Grund seiner sehr eingehenden Untersuchungen ebenfalls, daß die Strukturen der Molluskenschalen im wesentlichen auf Kristallisationsvorgängen beruhen. Nachdem der Mantel das Konchin und Kalk enthaltende Sekret abgeschieden hat, ist der Einfluß des lebenden Organismus auf die weitere Ausbildung gering (so auch schon BIEDERMANN 1914, S. 711). Zwar hatte STEPELL die Tätigkeit der Epithelzellen ganz anders eingeschätzt (1900, S. 700 ff.). Er stellte sich vor, daß es im Epithel „Sekretionskomplexe“ gibt, Zellen oder Zellgruppen, deren jede ein einzelnes Skelettelement, etwa ein Prisma, liefert. Diese Deutung wurde aber von BIEDERMANN (1914, S. 714) für die Prismenschicht, von SCHMIDT (1923, S. 69) für die Perlmutter-schicht mit guten Gründen widerlegt und ist heute wohl aufgegeben.

In allen Fällen beruht der **Aufbau der Schalen der Mollusken** auf kleinen, gesonderten  $\text{CaCO}_3$ -Körpern, die durch einen organischen Stoff, das Konchin, getrennt aber auch verkittet sind. Die Masse des Konchins ist im Vergleich zum kohlen-sauren Kalk außerordentlich gering (SCHMIDT 1923, S. 80). Frische Schalen sind im allgemeinen viel schwerer löslich, als anorganisches Kalziumkarbonat. Dies beruht aber, wie schon FÜRTH (1903, S. 575) auseinandergesetzt hat, nicht auf einer chemischen Besonderheit, etwa Bindung des Kalziums an organische Atomgruppen, sondern eben darauf, daß die Kalkteilchen von Konchin-hüllen umgeben

sind. Gewöhnlich unterschied man nach der Anordnung der Kalziumkarbonatelemente in der Molluskenschale zwei Hauptbautypen, die Prismenschicht und die Perlmutter-schicht. Auf Grund der neueren Untersuchungen hält aber SCHMIDT (1923, S. 6—7) folgende fünf Formen der Schalensubstanz auseinander:

1. Perlmutter-substanz, die aus einer geordneten Zusammenlagerung von tafeligen Aragonitkristallen besteht. Sie kommt bei vielen Muscheln, auch manchen Schnecken und Zephalopoden vor.
2. Kalzitostrakum, eine perlmutterähnliche, aber aus Kalzit bestehende Masse, die bei Ostreiden und Pectiniden die Innenlage der Schale bildet.
3. Porzellanschicht, die bei den meisten marinen Muscheln und Schnecken die Innenlage zusammensetzt und aus nadel- oder faserartigen Aragonitkristallen besteht.
4. Kalzit-Prismenschicht, deren Prismen je einem Kalkspatindividuum entsprechen, bei Aviculiden und Mytiliden.
5. Aragonitprismenschicht, deren Prismen Ausschnitte aus Sphäro-kristallen sein sollten, bei den Unioniden.

Die Aragonitprismen sollten nach BIEDERMANN (1914, S. 710) im wesentlichen dadurch entstehen, daß ursprünglich getrennt angelegte Sphärokrystalle von  $\text{CaCO}_3$  bei weiterem Wachstum aneinanderstoßen und einander abflachen. Die Prismen vergrößern sich durch Anlagerung neuen Kalziumkarbonates auf der Mantelseite infolge einer Art Kristallisationsvorganges. BÖGGILD (1930, S. 277—278) lehnt jedoch BIEDERMANN's Deutung entschieden ab.

Den Bau und die Entstehung der Perlmutter-schicht hat SCHMIDT (1923) sehr eingehend untersucht. Für die Einzelheiten sei auf seine Arbeit verwiesen. Die Perlmutter-substanz besteht aus „Elementarlamellen“ und diese aus „Perlmutterblättchen“, die je einem tafelförmigen Aragonitkristall entsprechen (S. 36). Es sei besonders betont, daß die Elementarlamellen nichts mit den Anwachsstreifen und gröberen, auf periodischem Wachstum beruhenden Schichtungen zu tun haben (vgl. besonders S. 110). Eine abwechselnde Ausscheidung von kalkigen und organischen Lagen, an die man früher oft dachte, braucht überhaupt nicht angenommen zu werden (S. 107). Die Lamellierung der Perlmutter beruht nur darauf, daß die Aragonitafeln unter den gegebenen Bedingungen eine bestimmte Dicke nicht überschreiten (S. 109). Das Konchin spielt nur ungefähr die Rolle, wie eine nicht kristallisierbare Beimischung zur Mutterlauge, die übrig bleibt und sich schließlich zwischen den Kristallen verfestigt (S. 106).

Eine Abänderung der Perlmutter-schicht ist die sog. „helle Schicht“ der Bivalvenschale, die an den Ansatzstellen der Muskeln entwickelt und mit deren Verschiebung mehr oder weniger rasch wieder von gewöhnlicher Perlmutter-substanz überwachsen wird (vgl. SCHMIDT 1923, S. 119—134). Die helle Schicht unterscheidet sich von der normalen Perlmutter-schicht dadurch, daß die Aragonitkristalle nicht tafelig, sondern stengelig ausgebildet sind (S. 129 u. 134). SCHMIDT vermutet (S. 130), daß der Muskelzug die Säulenform der Kristalle bedingt. Jedenfalls wird durch sie auch eine größere Zugfestigkeit erreicht.

Eine umfassende Darstellung des Baues der Molluskenschalen hat endlich BÖGGILD (1930) veröffentlicht. Er unterscheidet (S. 245—257) folgende Strukturtypen, die — wie kaum betont werden muß — in der Regel nicht die ganzen Schalen, sondern nur einzelne Lagen in ihnen aufbauen:

1. Die homogene Struktur. Eine Gliederung in Kristallindividuen ist nicht zu erkennen. Die Auslöschung im polarisierten Licht beweist, daß die optische Orientierung über große Strecken der Schale gleich bleibt, oder sich nur allmählich ändert. In nicht wenigen Fällen zeigen sich stellenweise Andeutungen einer Sonderung einzelner Elemente, Prismen, Körner, Lamellen. Das weist darauf hin, daß die homogenen Schalenteile doch aus einzelnen Individuen bestehen, die sich aber mit unseren Hilfsmitteln nicht trennen lassen. Bekanntlich gibt es ja zwischen solchen parallel angeordneten Kristallbüscheln und großen Einzelkristallen keine scharfe Grenze. Am schönsten ist die homogene Struktur in Kalzitschalen entwickelt, z. B. bei den Foraminifera perforata, den Trilobiten, Limiden, Mytiliden.

2. Die prismatische Struktur.

a) Die normale Prismenstruktur, bei der jedes Prisma aus einem Kristallindividuum besteht. Der Umriß, besonders der Querschnitt, ist oft sehr unregelmäßig. Die Prismen sind häufig verzweigt. Sie können die verschiedensten Richtungen zur Schalenoberfläche, von senkrecht bis parallel, einnehmen. Bei Aragonitprismen ist die optische Achse (c-Achse) der morphologischen Achse meist parallel. Kalzitprismen verhalten sich in dieser Hinsicht viel weniger gleichmäßig. Aviculidae, Pernidae und Pinnidae zeigen besonders schöne Prismenstruktur.

b) Die komplexe Prismenstruktur zeichnet sich dadurch aus, daß die optischen Hauptrichtungen nicht durch das ganze Prisma gleich verlaufen. Die optische Achse liegt nur in der Nähe der Prismenachse parallel mit dieser, gegen den Prismenmantel zu wird ihre Richtung schräg. Die Achsen sind also fiederig angeordnet. Sie divergieren ent-

weder gegen unten oder gegen oben. Diese Struktur wurde von BIEDERMANN irrtümlich als Sphärrokristalle gedeutet (dieser Band S. 171). Sie ist bei Nayadiden, Trioniiden, *Inoceramus* entwickelt.

c) Die zusammengesetzte Prismenstruktur, bei der jedes Hauptprisma aus fiederig angeordneten Prismen zweiter Ordnung besteht. Beispiel *Nucula*.

3. Die blättrige Struktur. Die Schale besteht aus Blättern, die mit der Oberfläche parallel oder auch sehr unregelmäßig gestellt sind. Im zweiten Fall ergibt sich ein Bild, wie von einem kreuzgeschichteten Sandstein. Die blättrige Struktur tritt typisch nur in Kalzitschalen auf: *Bellerophon*, *Patella*, Spondylidae, Pectinidae, Ostreidae usw.

4. Die Perlmutterstruktur (vgl. diesen Band S. 171) kommt nur bei Mollusken vor, ist aber bei diesen recht verbreitet. Die Schale ist aus dünnen, gleich dicken Blättern zusammengesetzt, die durch äußerst zarte Lagen einer organischen Substanz getrennt sind. Die Dicke der Blätter beträgt etwas weniger als  $1\ \mu$ . Sie liegen immer ungefähr parallel mit der Schalenoberfläche. Die optische Achse steht senkrecht zur Erstreckung der Blätter. Die Perlmuttersubstanz besteht immer aus Aragonit. Sie ist besonders durch die oben schon erwähnte geringe Löslichkeit infolge Einlagerung organischer Häutchen ausgezeichnet.

5. Die körnige Struktur, aus unregelmäßigen Körnern von gesetzloser optischer Anordnung, findet sich nur selten, z. B. bei *Janthina*, *Scalaria*, *Argonauta*.

6. Aufbau aus größeren Kristallindividuen ist bei den Echinodermen die Regel, bei den Mollusken aber selten (*Perna*, *Actinocamax*).

7. Die gekreuzte Lamellenstruktur kann als die am höchsten spezialisierte angesehen werden. Sie ist unter den Mollusken, und nur unter diesen, sehr gewöhnlich, fehlt aber den Cephalopoden. In der Regel zeigt sie sich an Aragonitschalen. Die betreffenden Lagen enthalten zunächst Lamellen erster Ordnung, die mehr oder weniger aufrecht stehen und in bezug auf die ganze Schale radial oder konzentrisch verlaufen. Sie sind aus Lamellen zweiter Ordnung zusammengesetzt, die quer durch sie verlaufen. In benachbarten Hauptlamellen sind sie entgegengesetzt geneigt, so daß sie einander kreuzen, und zwar unter einem Winkel von  $82^\circ$ . Optisch verhält sich jede Lamelle erster Ordnung wie ein einziger Kristall. Die optische Achse (kristallographische c-Achse) bildet mit dem Rand der Lamellen einen Winkel von  $75^\circ$ . Die Lamellen erster Ordnung können mehrere Millimeter lang werden. Schließlich keilen sie aber aus und werden durch andere ersetzt. Auch verzweigen und umbiegen können sie sich. Manchmal durchsetzt eine

einzig Lamelle die ganze Dicke der betreffenden Schalenlage. Die Lamellen zweiter Ordnung sind weniger als  $1\ \mu$  stark. Ob sie die Lamellen erster Ordnung ganz durchsetzen, ist nicht bekannt. Der Gehalt der Schalen dieses Typus an organischer Substanz beträgt nur etwa 2%. Es kann also höchstens sehr wenig davon zwischen den Lamellen vorhanden sein. Die Begrenzungsflächen der Lamellen konnten nicht auf bestimmte kristallographische Formen des Aragonites bezogen werden.

8. Die komplexe Struktur erscheint besonders in den inneren Lagen von Bivalvenschalen häufig. Sie besteht immer aus Aragonit. Es wechselt in ihr feinsprismatische Schichten und komplexe Kreuzlamellenschichten. In typischen Fällen, wie bei *Isocardia*, zeigen diese eine Kombination der prismatischen und der Kreuzlamellenstruktur, bei der die Lamellen erster Ordnung ringsum senkrecht auf die Mantelfläche der Prismen stehen, „wie die Septen einer Koralle“. In anderen Schalen ist die Anordnung der Lamellen erster Ordnung mehr unregelmäßig, aber nie parallel (*Cyrena*, *Nerita*).

Die hier aufgezählten Strukturen sind nach BØGGILD in den meisten Fällen gut zu erkennen. Ich habe allerdings den Eindruck, daß sie nicht alle gleich scharf gegeneinander abgegrenzt sind, daß manchmal die Grenzen mehr durch unsere optischen Hilfsmittel bedingt sind, so zwischen der homogenen Struktur, der komplexprismatischen Struktur und der komplexen Kreuzlamellenstruktur.

Aus der Vereinigung von Lagen mit mehreren verschiedenen der aufgezählten Strukturen ergibt sich der Bau einer ganzen Mollusken- schale. Höchst bemerkenswerterweise ist dieser Bau selbst innerhalb kleinerer systematischer Einheiten, wie Familien oder sogar Gattungen, sehr häufig recht verschieden (S. 235). Auffallende Beispiele dafür sind nach den Beschreibungen BØGGILD's die Aviculidae, Limidae, Pectinidae, Nuculidae usw. usw., auch Gastropoden, wie die Fusidae, und Cephalopoden, wie die Nautiloidea. Es ist nicht leicht zu durchschauen, worauf dieser Mangel an Gleichförmigkeit beruht. Denn die Glieder einer natürlichen systematischen Gruppe sollten ja eigentlich in allen Eigenschaften einigermaßen übereinstimmen. Scheinbar kommt den mikroskopischen Merkmalen doch nicht immer jene systematische Bedeutung zu, die ihnen gerade von den Paläontologen oft beigelegt wird. In manchen Fällen mögen die Abweichungen aber auch darauf hindeuten, daß die untersuchte Gruppe gar nicht so einheitlich ist, wie die Systematik es bisher annimmt.

Die Anisomyaria und Homomyaria haben einen sehr verschiedenen Schalenbau (S. 258 u. 294). Diesen fehlt der Kalzit mit nur wenigen

Ausnahmen, der bei jenen fast immer wenigstens einen Teil der Schale zusammensetzt. Bei den Anisomyariern läßt sich eine gewisse allgemeine Entwicklungsrichtung in der Schalenstruktur aufzeigen (S. 274—275). Die geologisch älteren Schalen haben — soweit ihre Struktur erhalten ist — entweder einen prismatischen oder einen unregelmäßig körnigen Aufbau. Erst bei den jüngeren findet man Kreuzlamellenstruktur, Blätterstruktur usw. (Das bezieht sich auf den Kalzit. Der Aragonitanteil der Schalen läßt sich ja nicht vergleichen, weil er aus älterer Zeit nicht erhalten ist.)

Auf die einzelnen Ordnungen und Familien weiter einzugehen, ist hier nicht möglich. Ich will nur versuchen, nach den Tabellen von BÖGGILD (1930, S. 274 u. 294—295) eine Übersicht über den Bau der Schalen bei den wichtigeren Bivalvenfamilien zu geben, soweit er schon genügend aufgeklärt ist. Ich muß mich aber darauf beschränken, die Hauptformen der Struktur auseinanderzuhalten. Auch kann ich nicht darauf eingehen, ob die innerhalb einer Familie angegebenen Strukturen in verschiedenen Teilen derselben Schale oder nur bei verschiedenen Arten gefunden wurden.

Tabelle 4.  
Bau der Bivalvenschalen nach BÖGGILD 1930.

A = Aragonit, K = Kalzit.

Familie	Struktur					
	homogen	pris- matisch	blät- terig	Perl- mutter	gekrenzte Lamellen	komplex
Anisomyaria						
Aviculidae, ältere . . .	—	K	—	—	—	—
desgl., jüngere . . .	—	K	—	A	—	—
desgl., <i>Aucella</i> -Gr. . .	—	—	—	—	K	—
Pinnidae, ältere . . .	—	K	—	—	—	—
desgl., jüngere . . .	—	K	—	A	—	—
Pernidae . . . . .	—	K	—	A	—	—
Limidae . . . . .	K	A	—	—	A	—
Vulsellidae . . . . .	—	K	—	A	—	—
Pectinidae, ältere . . .	—	K	—	—	—	—
desgl., jüngere . . .	—	A	K	—	—	—
Spondylidae . . . . .	—	A	K	—	A	—
Anomiidae . . . . .	—	—	K	—	—	—
Ostreidae . . . . .	—	—	K	—	—	—
Mytilidae, ältere . . .	—	K	—	—	—	—
desgl., jüngere . . .	K	A	—	A	—	—
desgl., <i>Congeria</i> -Gr. . .	—	—	—	—	A	—

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Familie	Struktur					
	homogen	pris- matisch	blät- terig	Perl- mutter	gekreuzte Lamellen	komplex
Homomyaria						
Nuculidae . . . . .	A	A	—	A	A	—
Arcidae . . . . .	—	—	—	—	A	A
Nayadidae . . . . .	—	A	—	A	—	—
Trigoniidae . . . . .	—	A	—	A	—	—
Astartidae . . . . .	—	A	—	—	A	—
Crassatellidae . . . . .	A	—	—	—	A	—
Megalodontidae . . . . .	A	—	—	—	—	A
Isocardiidae . . . . .	A	—	—	—	A	A
Chamidae . . . . .	—	K	—	—	A	A
Lucinidae . . . . .	—	A	—	—	A	A
Cardiidae . . . . .	A	—	—	—	A	A
Cyrenidae . . . . .	A	—	—	—	A	A
Cyprinidae . . . . .	A	—	—	—	A	A
Veneridae . . . . .	A	A	—	—	A	—
Donacidae . . . . .	A	A	—	—	A	—
Tellinidae . . . . .	A	A	—	—	A	A
Solenidae . . . . .	—	—	—	—	A	A
Scrobiculariidae . . . . .	A	—	—	—	A	A
Mesodesmidae . . . . .	A	—	—	—	A	—
Mactridae . . . . .	A	A	—	—	A	A
Panopaeidae . . . . .	A	A	—	A	—	—
Pholadomyidae . . . . .	—	A	—	A	—	A
Anatinidae . . . . .	—	A	—	A	—	—
Myidae . . . . .	A	—	—	—	A	A
Pholadidae . . . . .	A	—	—	—	A	A

Bei den Skaphopoden besteht die Hauptmasse der Schale aus Kreuzlamellen. Diejenigen erster Ordnung sind senkrecht zur Achse des Gehäuses angeordnet (BÖGGILD, S. 297).

Die Amphineura haben den verwickeltesten überhaupt bekannten Schalenbau. Nicht nur verschiedene Arten, sondern auch die Teile einer einzigen Schale sind sehr verschieden gebaut. Kreuzlamellen spielen eine große Rolle (ebenda).

Bei den Gastropoden (S. 298—299, 321—322) bildet Kalzit sehr oft eine äußere Schalenlage. Er tritt aber sehr ungleichmäßig auf und ist oft auf einige Arten einer Familie beschränkt. Meist zeigt er einen recht unregelmäßigen, annähernd prismatischen Bau. Die Ctenobranchina, Opistobranchina und Pulmonata haben im Schalenbau viel Ähnlichkeit miteinander. Die Aspidobranchina und Cyclobranchina stehen mehr ab-



seits. Noch abweichender erweisen sich die Heteropoden und Pteropoden mit ihren homogenen Schalen (S. 318—319).

Nur den Aspidobranchina (S. 304—305) kommt unter den Gastropoden eine Perlmutter-schicht zu. Auch Kreuzlamellen findet man häufig. Im ganzen erinnert ihr Schalenbau stark an die Bivalven.

Die Cryptobranchina (S. 305—308) haben eine kompliziert aus mehreren Lagen aufgebaute Schale. Zu oberst tritt sehr regelmäßig Kalzit auf.

Die Ctenobranchina zeigen einen mehr einheitlichen Schalenbau. Kreuzlamellen beherrschen ihn. Sie setzen 3—4 Lagen zusammen, in denen die Lamellen erster Ordnung abwechselnd längs und quer verlaufen (S. 308, 316—318).

Die Pulmonaten schließen sich ihnen ziemlich nahe an (S. 321).

Einfacher als die der anderen Mollusken sind die Schalen der Cephalopoden (S. 322—325) gebaut. Es erscheint bei ihnen vorwiegend die Perlmutter- und die Prismenstruktur. Die Kalzitprismen der Belemnitenrostren sind gröber als in irgendwelchen anderen Molluskenschalen. Abweichend ist *Actinocamax*, bei dem der innere Teil des Rostrums nächst der Alveole aus einem einzigen Kristall besteht. *Aulacoceras* scheint ursprünglich aragonitisch gewesen zu sein. Die Schale von *Argonauta* besteht zum überwiegenden Teil aus sehr fein prismatischem Kalzit.

Bezüglich der Perlen, auf die ich hier nicht eingehe, verweise ich auf die Zusammenfassung bei BIEDERMANN (1914, S. 720) und bei HAAS (1931a u. b), sowie auf das im Erscheinen begriffene, mir noch nicht vorliegende Buch von MICHEL.

## B. Der Chemismus der Skelettbildung.

### 1. Die Knochenbildung der Wirbeltiere.

Der Kalkabsatz bei Wirbeltieren hat für uns an sich wenig Bedeutung. Da er aber, besonders bei den Säugetieren, weitaus eingehender untersucht ist, als der bei den Wirbellosen, wird es doch gut sein, hier einige in den letzten Jahren gewonnene Ansichten hervorzuheben. Wer sich näher mit dem Gegenstand befassen will, dem rate ich, zuerst die ältere Übersicht von HOFMEISTER (1910) durchzugehen. Sie führt sehr gut in die Fragestellung ein und ihr Vergleich mit den jüngsten Arbeiten vermittelt einen lehrreichen Einblick in die Entwicklung der Gedanken während der letzten 20 Jahre. Man wird aus ihm ersehen, inwiefern gerade auch physiologische Probleme zur Weiterbildung der chemischen Theorie gedrängt haben.

Eine knappe Übersicht über den Kalziumhaushalt im menschlichen Körper gibt BARÁTH (1931). Ich verweise besonders auf die Darstellung der Aufnahme des Kalziums aus der Nahrung und seiner Wiederausscheidung (S. 12—17).

Aus letzter Zeit liegen von zwei Verfassern größere Zusammenfassungen über die Kalkbildung bei Säugetieren vor, von KLINKE (1928) und von KLEINMANN. Dieser behandelt in einer ersten Arbeit (1928a) ausführlicher die chemischen, in einer zweiten (1928b) ausführlicher die morphologischen Untersuchungen. Diese zweite Darstellung ist besonders übersichtlich. Vor allem die Zusammenfassung auf S. 742—747 ist auch als Überblick über die chemischen Verhältnisse sehr zu empfehlen.

Die Vorgänge, die zur Kalkablagerung führen, gliedert KLEINMANN (a, S. 98) folgendermaßen:

1. Physiologische Verkalkung, wie bei der normalen Knochenbildung (vgl. KLEINMANN 1928 b, S. 687).

2. Pathologische Verkalkung. (Über ihre Einteilung vgl. auch b, S. 688).

a) Verkalkung auf Grund von Stoffwechselstörungen, bei übermäßiger Zufuhr von Kalksalzen oder Hemmung ihrer Ausscheidung. Sie bewirkt Kalkablagerung in normalen Geweben.

b) Dystrophische Verkalkung, d. h. Kalkablagerung in toten oder geschwächten Geweben.

Die Erklärungen für das Zustandekommen einer Verkalkung bringt KLEINMANN (a, S. 99) in drei Gruppen:

1. Die Theorie der Verkalkung auf Grund besonderer Zelltätigkeit, z. B. beim normalen Knochenwachstum. Diese behandelt er am wenigsten. Er hält sie (b, S. 693) für nicht unberechtigt, aber derzeit noch nicht sicher wertbar.

2. Die Theorie der Kalkfänger. Sie setzt das Auftreten besonderer kalkbindender Stoffe in den verkalkenden Geweben voraus. Sie läßt sich sowohl auf die physiologische als auf die dystrophische Verkalkung anwenden, wird aber von KLEINMANN (b, S. 692) abgelehnt. Näheres über sie a. a. O., S. 690, auch bei HOFMEISTER 1910, S. 438, 441.

3. Die Theorie der Löslichkeitsverhältnisse. Sie wird in KLEINMANN's Arbeiten angenommen und näher behandelt. Über ihre älteren Formen, besonders die Fassung HOFMEISTER's, vgl. KLEINMANN 1928b, S. 692.

Das Kalzium kann im Körper in folgenden Zuständen vorhanden sein (KLINKE, S. 265; KLEINMANN, a, S. 100 ff.; b, S. 693 ff., eine sehr gute kürzere Zusammenfassung):

1. Adialysables Kalzium, d. h. solches, das nach Art eines kolloidalen Körpers eine halbdurchlässige Membran kaum zu durchdringen vermag. Es ist wahrscheinlich ganz oder zum größten Teil an Serumeiweiß gebunden. Dieses Kalziumeiweiß muß undissoziiert sein. Kolloidales Kalziumphosphat oder -karbonat konnte von KLEINMANN ebensowenig wie von Früheren nachgewiesen werden.

2. Ionisiertes Kalzium (KLEINMANN, a, S. 102). Die Ausführungen darüber stützen sich größtenteils auf die Arbeiten von HOLT, LA MER und CHOWN sowie HASTINGS, MURRAY und SENDROY. Es muß demnach im Serum ionisiertes Kalziumkarbonat und Kalziumphosphat angenommen werden. Dieses ist noch weniger löslich als jenes. KLEINMANN scheint es unzweifelhaft, daß die Lösung in bezug auf  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  stark übersättigt ist. Dieses dreiwertige Salz hat ja auch entsprechend einer bekannten Regel eine große Neigung zur Übersättigung. Dagegen sei es nicht sicher, ob auch das Ionenprodukt für  $\text{CaCO}_3$  überschritten ist (a, S. 110). Man hat vermutet, daß es sich um ein komplexes Kalzium-Phosphat-Karbonat handeln könnte. KLEINMANN lehnt diese Deutung aber ab (S. 142).

Im Gegensatz zu KLEINMANN ist KLINKE aus verschiedenen Gründen der Meinung, daß im Serum keine  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen in übersättigter Lösung vorhanden sein können (S. 272). Er stützt sich unter anderem darauf, daß das Gefrieren und Wiederauftauen keine Veränderung des Ca-Gehaltes im Serum hervorruft (S. 270). Dagegen wendet KLEINMANN

(1928a, S. 139; b, S. 702) allerdings ein, daß nicht bekannt sei, in welcher Zustandsform das Kalziumphosphat des eiweißhaltigen Serums ausfriert. Es sei möglich, daß es durch die Wirkung des Eiweißes nicht zur Bildung von kristallinem Kalziumphosphat kommt. **KLINKE** hält es sogar für zweifelhaft, ob das Serum mit  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  auch nur gesättigt ist (S. 274). Injiziertes ionisiertes Ca wird von den Geweben sehr schnell aufgenommen, wahrscheinlich durch Adsorption (S. 287). Das normal im Blut vorhandene Ca könne also der Hauptmasse nach nicht ionisiert sein.  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen spielen wahrscheinlich eine sehr geringe Rolle in den Körpersäften (S. 296). Aus diesen Gründen muß **KLINKE** den komplexen Kalziumsalzen im Serum eine große Rolle zuschreiben. Ihre Anwesenheit scheint ihm besonders dadurch bezeugt, daß nach gewissen Versuchen elektronegatives Kalzium im Blut angenommen werden muß (S. 272—273). „Das Kalzium des Serums ist zum größten Teil in Form einer negativ geladenen, durch positive Adsorbentien leicht adsorbierbaren Verbindung vorhanden; ein Teil dieser Verbindung ist an Eiweiß oder an andere kolloidale Substanzen adsorbiert; ionisiertes Ca existiert nur im Sinne des Dissoziationsgleichgewichtes dieser Verbindung“ (S. 276).

Der Menge nach würde sich (**KLINKE**, S. 265) für Serum im Mittel vieler Einzeluntersuchungen etwa folgende Übersicht ergeben:

Tabelle 5.

Kalzium im Serum von Säugetieren, mg auf 100 g, nach **KLINKE** 1928.

Gesamtmenge . . . . .	10—12
nicht dialysabel . . . . .	4—5
dialysabel . . . . .	6—7
davon echt ionisiert . . . . .	2
daher in komplexer Form . . . . .	4—5

Vgl. auch **BARÁTH** 1931, S. 49.

Die übrigens unbekannt komplexe Ca-Verbindung im Blute stellt nach **KLINKE** (S. 317) einen Vorrat dar, aus dem der Körper den wechselnden Bedarf an Kalzium — sei es in Form von Ionen oder, wie bei der gleich zu besprechenden Verknöcherung, in Form des komplexen Salzes selbst — bestreitet.

Abschließend erklärt es **KLINKE** (S. 319) für seine vorzügliche Absicht, dazutun, daß die kolloidale Beschaffenheit der lebenden Substanz einen sehr wesentlichen Anteil am Verhalten der Kalksalze in den Körperflüssigkeiten hat. Die rein chemischen Löslichkeitsverhältnisse sind für ihn nicht ausschlaggebend. Daß beim Schütteln des Serums mit festem  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  der Ca-Gehalt der Lösung sich verringert, erklärt **KLINKE** durch Adsorption, nicht durch die Auslösung einer Übersättigung (S. 271). Andere positive adsorbierende Stoffe wirken ganz ähnlich, wie das Phosphat, so  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (das in **KLINKE**'s Tabelle 5 wohl nur versehentlich unter den negativen Adsorbentien steht).

Seine Ansicht über die Knochenbildung faßt **KLINKE** (S. 296) folgendermaßen zusammen: Die komplexe Ca-Verbindung des Blutes verteilt sich zwischen den Kolloiden des Serums und des Knorpels gemäß deren Adsorptionskraft. Durch den Abbau der Osteoblasten wird Apatit abgeschieden. Dabei wirkt die „Phosphatase“ mit, ein Ferment, das aus organischen Phosphatestern anorganische Phosphate freimacht (S. 294). Die bereits gebildeten Knochensalze sind ihrerseits Adsorbentien für die komplexe Kalkverbindung des Serums. In den Zwischenräumen der Osteoblasten wird der Kalk zunächst in Gestalt dieser komplexen Verbindung niedergeschlagen und erst allmählich umgesetzt.

Die Einwände, die **KLEINMANN** in verschiedenen Teilen seiner Arbeiten (1928) gegen **KLINKE**'s Betrachtungsweise macht, können hier nicht alle besprochen werden.

Sein hauptsächlichlicher Gegenbeweis gegen die Lehre von der Adsorption einer unbekannt komplexen Kalziumverbindung im Serum durch den Bodenkörper liegt darin (a, S. 139), daß festes Kalziumphosphat auf eine künstliche Salzlösung (sog. Ringerlösung) von ähnlichen Konzentrationsverhältnissen ebenfalls Ca-entziehend wirkt. In diesem Falle kann es sich nur um ein Animpfen einer übersättigten Kalziumphosphatlösung handeln (a, S. 133), da sicher keine unbekannt kolloidalen Kalziumverbindungen vorhanden sind (b, S. 700).

Den Vorgang der Verkalkung erklärt KLEINMANN im Anschluß an diese Versuche folgendermaßen (vgl. besonders b, S. 686 und 744): Wenn man einer solchen mit  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  übersättigten,  $\text{CaCO}_3$ -haltigen Lösung jenes Salz als Bodenkörper zusetzt, fällt — wie ja schon erwähnt — zunächst weiteres Kalziumphosphat aus. Es entwickelt sich aber außerdem zwischen Bodenkörper und Lösung eine sog. Austauschabsorption (b, S. 700—702), bei der  $\text{CO}_3^-$ -Ionen in den Bodenkörper und  $\text{PO}_4^-$ -Ionen in die Lösung gehen. Dadurch wird das Löslichkeitsprodukt für Kalziumphosphat neuerdings überschritten und es fällt mehr davon aus (a, S. 133). Das Kalzium kann schließlich vollständig aus der Lösung verschwinden (S. 141). Der Bodenkörper ist dann eine Mischung von  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Daß das Kalziumkarbonat sich nicht wieder löst, könnte darauf beruhen, daß die Lösung auch daran übersättigt war (S. 132). Es ist aber jedenfalls festzuhalten, daß nur das Einbringen von Kalziumphosphat, nicht von Kalziumkarbonat eine Abnahme des gelösten Ca hervorruft (S. 126).

Kann die Lösung, wie das im Körper der Fall ist, ihre ursprüngliche Zusammensetzung wieder annehmen, so geht die Kalkfällung weiter.

An die Stelle des Einbringens eines Bodenkörpers tritt im lebenden Organismus die Bildung von Kristallkeimen. Diese kann durch Abnahme der Azidität, durch Anhäufung von Kalzium- und Phosphationen an bestimmten Stellen, durch Eiweißgerinnung, bei der Kalziumphosphat mitgerissen wird, oder dgl. bedingt sein (a, S. 99; b, S. 745). Flüssigkeiten, die man aus künstlich dystrophisch gemachten Organen, z. B. abgebundenen Nieren von Kaninchen, gewinnt, reagieren alkalischer, als die aus normalen Geweben. Das kann die Bildung der ersten Kalziumphosphatkristalle und auch den Fortgang der Verkalkung begünstigen (a, S. 159; b, S. 707).

Durch künstliche Zufuhr von Kalzium- und Phosphationen (auf dem Wege der Fütterung oder der Einspritzung) konnten bei Mäusen verschiedene Organe zum Verkalken gebracht werden (a, S. 175; b, S. 708 ff.). Die Ursache der Verkalkung bei Stoffwechselstörungen oder ihrer künstlichen Nachahmung ist die Anreicherung der  $\text{Ca}^{++}$ - und  $\text{PO}_4^-$ -Ionen im Gewebe. Bei zu starker Übersättigung fällt das Kalziumphosphat schließlich aus und leitet den schon geschilderten Vorgang ein. Die Organe, die am leichtesten verkalken, sind als Konzentrationsstätten für  $\text{Ca}^{++}$ - und  $\text{PO}_4^-$ -Ionen aufzufassen. Wodurch diese Anreicherung entsteht, ist mehr nebensächlich (a, S. 176; b, S. 737, 740).

Der Grund, warum Knorpel die größte Neigung haben, zu verkalken, scheint vor allem darin zu liegen, daß Knorpelweiß deutlicher sauer ist, als etwa Muskelweiß. Deshalb bindet es mehr Kalzium. Beim Abbau dieser Gewebe können Kalziumionen frei werden. Da gleichzeitig Phosphationen entstehen, kann dadurch das erste Auftreten von Kalziumphosphatkristallen bedingt sein (KLEINMANN 1928, b, S. 702—705).

Ähnlich der Darstellung KLINKE's ist die HEUBNER's (1931, S. 1445—1463). Er hält es (S. 1450) ebenfalls für wahrscheinlicher, daß das Blut mit Kalzium nicht übersättigt ist, sondern daß sein hoher Gehalt an diesem Element auf dem Vorhandensein komplexer Verbindungen beruht (S. 1450, 1456, 1457). Höchstens wird für das Phosphat das Bestehen einer Übersättigung als möglich erachtet (S. 1456). Geringfügige Ände-

rungen genügen allerdings, um alles vorhandene Kalzium in  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen überzuführen (S. 1450). HEUBNER gibt eine Reihe von Formeln für Löslichkeitsprodukte zwischen Kalzium-, Wasserstoff-, Karbonat- und Phosphat-Ionen, auf die verwiesen sei (S. 1452). Auch BARÁTH (1931, S. 18) schließt sich im wesentlichen KLINKE an.

## 2. Ansichten über die Schalenbildung der Wirbellosen.

Bei den wirbellosen Tieren werden die Verhältnisse gewiß wieder etwas anders liegen als bei den Wirbeltieren, was ja schon daraus hervorgeht, daß vielfach fast reine Kalziumkarbonatskelette auftreten. Immerhin werden die gegebenen Andeutungen eine allgemeine Vorstellung davon vermitteln, wie man sich eine organische Kalkabscheidung heute überhaupt denkt und welche recht verschiedenen Möglichkeiten hier auch gegenwärtig noch gegeneinanderstehen. Zwischen diesen eine Entscheidung zu versuchen, ist selbstverständlich nicht meine Aufgabe. Im ganzen scheint mir persönlich die Darstellung KLEINMANN's befriedigender. Der schwache Punkt bei ihr ist wohl die Bildung der ersten Kristallkeime.

Ähnlich genaue und neue Untersuchungen der Löslichkeit, wie für das Säugetierblut, liegen für die Körpersäfte der Wirbellosen meines Wissens nicht vor. Die Schriften, die wir nun zu nennen haben, gehen größtenteils von chemischen Vorstellungen aus, die wir heute für veraltet halten. Sie haben aber doch nicht nur rein geschichtliches Interesse, sondern zeigen immer noch, in welchen Hauptrichtungen man die Lösung der Frage suchen kann. Die zusammenfassenden Darstellungen über Kalkfällung bei Wirbellosen, wie etwa die von FÜRTH (1903) und BIEDERMANN (1914), sind ebenfalls schon überholt. Wo sie die Mangelhaftigkeit unserer Kenntnisse über den Gegenstand betonen (FÜRTH, S. 571), dürften sie allerdings noch immer gelten.

Die meisten der zu besprechenden Arbeiten beschäftigen sich mit den Verhältnissen der organischen Kalkbildung im Meer. Ob Süßwassertiere sich in dieser Hinsicht wesentlich anders verhalten, läßt sich wohl nicht allgemein entscheiden. Bei den Mollusken erschiene diese Annahme gezwungen. Andernteils muß es auffallen, daß manche Tiergruppen, wie die Rhizopoden, im Süßwasser so gut wie überhaupt keinen Kalk fällen. Von vornherein könnte es scheinen, daß die Schalenbildung im Süßwasser viel einfacher verläuft, weil hier das Kalzium beim bloßen Eintrocknen in derselben Verbindung ausfällt wie im Skelett. Doch sind die Verhältnisse wohl zu wenig geklärt, um zu entscheiden, wie weit dieser erste Eindruck berechtigt ist.

Ich will nun versuchen, die chemischen Hypothesen über die Skelettbildung bei den wirbellosen Tieren in einige Hauptgruppen zu-

sammenzufassen. Ältere Arbeiten lassen sich aber oft nur gezwungen in eine dieser Gruppen einreihen. Ich führe daher zuerst einige weiter zurückliegende Erklärungen beispielsweise an.

#### a) Einige alte Hypothesen.

F. MOHR (1866 und auch noch 1875) geht von der Überzeugung aus, daß das Meerwasser fast keinen kohlensauen Kalk enthält. Die Skelette der Tiere müssen daher irgendwie von dem schwefelsauren Kalk hergeleitet werden (1866, S. 46; 1875, S. 287). Eine solche Umsetzung traut MOHR nur den grünen Pflanzen zu. In ihnen verbinden sich Ammoniak, Kohlenstoff und Schwefelsäure zu Eiweiß. Der Sauerstoff tritt aus, das Kalzium wird ein Aschenbestandteil im Gewebe der Pflanzen. Wenn Tiere die Pflanzen verzehren, wird das Ca mit aufgenommen. Der organische Bestandteil, an den es gebunden ist, wird oxydiert. Das Kalzium verbindet sich mit dem durch die Atmung gebildeten Kohlendioxyd zu  $\text{CaCO}_3$ . Auf diese Art wird dem Tier während des ganzen Lebens Kalzium zugeführt und die Schale wächst immer weiter.

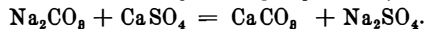
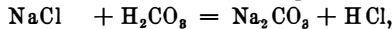
Stirbt das Tier, so verwandelt sich der Schwefel der Eiweißverbindungen in Schwefelwasserstoff und dieser unter dem Einfluß von Sauerstoff in Schwefelsäure, die mit dem von den Flüssen zugeführten  $\text{CaCO}_3$   $\text{CaSO}_4$  liefert. Der Schwefel bleibt also im wesentlichen immer erhalten und vollführt nur einen regelmäßigen Kreislauf. Das Kalzium dagegen wird durch die Flüsse ständig zugeführt und durch die Organismen wieder ausgefällt.

Wie schon erwähnt, ist MOHR der Meinung, daß die Pflanzen unfähig sind,  $\text{CaCO}_3$ -Skelette zu bilden.

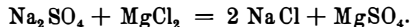
Ich hätte diese ganze, wohl schon damals etwas laienhafte Darstellung vielleicht nicht erwähnt, wenn nicht J. WALTHER, der aus MOHR ja wohl überhaupt manche Anregung geschöpft hat, ausführlich auf sie hinwies (1894, S. 665).

OCHSENIUS entwickelt (1890) über die Vorgänge, die zur Bildung von Kalziumkarbonatschalen aus dem im Meerwasser gelösten Gips führen, in seiner originellen Art einige Gedanken, die sich in der allereinfachsten Form etwa folgendermaßen wiedergeben lassen:

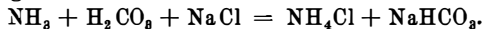
Bei genügender Konzentration von  $\text{CO}_2$  erfolgen im Organismus die Umsetzungen



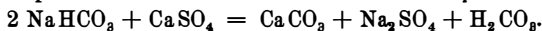
$\text{Na}_2\text{SO}_4$  und HCl werden vom Tier abgeschieden,  $\text{CaCO}_3$  für das Skelett verwendet. HCl verbindet sich mit K, Na oder Li, die aus Silikaten stammen.  $\text{SiO}_2$  wird frei und von kieselschaligen Organismen verwendet. Das Glaubersalz liefert wieder Kochsalz:



In einer Nachschrift sucht OCHSENIUS auch STEINMANN's Beobachtung (siehe unten) seiner Deutung einzuverleiben.



Der Salmiak zerfällt leicht unter Abspaltung von Ammoniak. Das Natriumbikarbonat aber zersetzt den Gips des Meerwassers ähnlich der schon besprochenen Weise:



Nun wende ich mich späteren, etwa seit 1890 erschienenen Darstellungen zu. Sie lassen sich, wie erwähnt, in mehrere Gruppen bringen, wenn man nicht immer gar zu streng vorgeht. Zunächst trennen sich diejenigen Hypothesen, die eine unmittelbare Fällung des

im Meer gelösten Kalziums zur Bildung der Schale annehmen, von jenen, die bei den niederen Tieren ebenso wie bei den Wirbeltieren nur eine Abscheidung aus den Körpersäften für möglich halten. Unter diesen kann man dann mehrere Untergruppen machen, je nach der Form, in der das Kalzium im Blut vorhanden sein soll.

**b) Unmittelbare Fällung des Kalziums aus dem umgebenden Wasser.**

Schon die Naturphilosophie früherer Jahrhunderte glaubte an eine einfache Inkrustation der Mollusken durch die Salze des Meerwassers (vgl. FÜRTH 1903, S. 576). Eine Art Wiederaufnahme dieser Lehre sind die Ansichten, die STEINMANN bei mehreren Gelegenheiten (besonders 1889) ausgeführt hat. Er geht von der Beobachtung aus, daß Eiweiß aus einer Lösung von Chlorkalzium sehr rasch Sphäriten von Kalziumkarbonat ausfällt, die von einem konchiolinartigen Stoff überzogen sind. Die Fällung beruht auf der Bildung von kohlensaurem Ammon (S. 292), wobei Mikroorganismen mitwirken. Als Eiweißstoff kommt in der Natur vor allem der eiweißhaltige Schleim in Betracht, der vom Mantelrand der Mollusken ausgeschieden wird und später verkalkt. Das Kalzium muß bei den Landmollusken durch das Blut zugeführt werden, bei den Wassertieren mit äußerer Schale kann es aber aus der umgebenden Flüssigkeit stammen. Daß nicht nur der Mantelrand, sondern auch andere Teile des Molluskenkörpers fähig sind, verkalkenden Schleim zu bilden, zeigt STEINMANN am Siphon der Pholaden, dem Deckel der Gastropoden und anderen Beispielen. Aber auch dort, wo überhaupt keine zusammenhängende Kalkmasse entsteht, lassen sich oft mikroskopisch Kalkstückchen nachweisen, die sich jedoch, weil sie bald abgeworfen oder sonst gestört werden, nicht zusammenschließen können. Es ist bezeichnend, daß auch der Schleim der Nacktschnecke *Limax* aus einer Chlorkalziumlösung reichlich  $\text{CaCO}_3$  fällt. Später (1901) gibt STEINMANN noch einige Ergänzungen seiner Theorie und zieht die Theorie von MURRAY & IRVINE (siehe unten) mit heran. In welchem Maße das Kalzium bei der Schalenbildung von den Organismen geliefert wird oder in welchem Maße es unmittelbar aus dem umgebenden Wasser stammt, wird für unentschieden gehalten (S. 44—45).

Es ist vielfach bezweifelt worden, ob MURRAY & IRVINE in ihrer oben erwähnten Arbeit (1891, besonders S. 91) ähnlicher Ansicht wie STEINMANN sind. Als Ursache der Kalkabscheidung betrachten die genannten Verfasser die Bildung von Ammoniakkarbonat. Dadurch wäre fast das ganze im Wasser vorhandene Kalzium, nicht nur das an Karbonat gebundene, zur Bildung der Schale verfügbar. Besonders bei niederen Tieren, wie Korallen, denen ein entwickeltes Blutgefäßsystem

fehlt, sei eine solche Vorstellung wahrscheinlich. MURRAY & HJORT (1912, S. 177—178) vertreten noch dieselbe Ansicht. Man könnte nun die erwähnten Gedanken im Sinne der alten Chemie so deuten, daß durch das Ammoniumkarbonat „in der Lösung“ aus Kalziumsulfat Kalziumkarbonat gebildet wird, daß dieses dann von den Organismen aufgenommen und schließlich in der Schale abgelagert wird. Es scheint mir aber doch nach dem Wortlaut kaum zweifelhaft, daß MURRAY & IRVINE auch unmittelbare Fällung aus dem Meerwasser in Betracht zogen.

Die meisten späteren Verfasser, die auf STEINMANN's Deutung zu sprechen kommen, lehnen sie entschieden ab, so STEMPELL, BÜTSCHLI, BIEDERMANN. STEMPELL (1900, S. 669) verweist besonders auf das Vorhandensein des undurchlässigen Periostrakums, das ein Dickenwachstum der Schale durch Kalkaufnahme von außen unmöglich macht. BÜTSCHLI (1908, S. 69) fand durch Versuche, daß frisches Eiweiß mit  $\text{CaCl}_2$  sehr rasch eine Kalkfällung gibt, älteres aber, in dem sich etwas Bakterien entwickelt hatten, gar keine. Das ist das entgegengesetzte Verhalten, wie es nach STEINMANN zu erwarten wäre. Die Bildung der Kalkosphäriten beruht jedenfalls nicht auf dem Vorhandensein von kohlen-saurem oder karbaminsäurem Ammon. Nicht  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , sondern  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , das im frischen Hühnereiweiß zugegen ist, bewirkt die Fällung (S. 71). Auf S. 72 wird die STEINMANN'sche Darstellung noch einmal entschieden abgelehnt. BIEDERMANN (1914, S. 789—793) hat sich ebenfalls lebhaft gegen sie ausgesprochen. Seine leicht zugänglichen Einwände brauchen hier nicht wiederholt zu werden.

#### c) Fällung des Kalziums aus den Körpersäften.

Wenn das Kalzium der Skelette der Wirbellosen nicht unmittelbar aus dem Wasser stammt — was nach allen den angeführten Einwänden wohl ziemlich sicher scheint — muß es in irgendeiner Form im Blut gelöst sein und aus diesem durch eine chemische Umsetzung an den Stellen ausfallen, an denen die Schale gebildet wird. Grundsätzlich ergeben sich hier also dieselben Möglichkeiten, wie sie oben (dieser Band S. 178) für das Säugetierblut auseinandergesetzt wurden — jedoch mit einigen Unterschieden. Da die Skelette der Wirbellosen oft aus fast reinem Kalziumkarbonat bestehen, nicht wie die der Wirbeltiere aus einer Mischung oder einem Doppelsalz von kohlen-saurem und phosphor-saurem Kalk, wird man sich fragen müssen, ob das Phosphation bei jenen nicht überhaupt eine viel geringere Rolle spielt als bei diesen. Ferner wird es nicht überraschen, zu finden, daß unsere Kenntnis bei den Wirbellosen noch viel weniger befriedigt als bei den Säugetieren,



wo die Beziehungen zur menschlichen Medizin den Untersuchungen eine praktische Bedeutung geben und sie deshalb immer wieder anregen.

Das im Blut der Wassertiere vorhandene Kalzium kann entweder in fester Form mit der Nahrung aufgenommen und erst in den Verdauungsorganen gelöst werden; oder es stammt aus dem umgebenden Wasser und wird mit diesem, also bereits gelöst, dem Körper zugeführt. Man hat mit beiden Möglichkeiten gerechnet, ohne daß es bisher scheinbar zu einer klaren Einsicht in die Rolle, die sie tatsächlich spielen, gekommen wäre.

WESENBERG-LUND (1901, S. 151), BÄRTLING (1922, S. 10—11) und LUNDBECK (1929, S. 1149) stellen es als eine bekannte Tatsache hin, daß die Muscheln den Kalk unmittelbar aus dem Wasser abscheiden können, wogegen die meisten Süßwasserschnecken darauf angewiesen seien, bereits abgeschiedenen Kalk aufzunehmen. In Übereinstimmung damit erwähnt LUNDBECK (S. 1143), daß die Schnecken in kalkarmen Wässern einander gegenseitig die Gehäuse annagen, um den Kalk zu stehlen. Vgl. dazu KÜHNELT's Beobachtung (1932) über ein ähnliches Verhalten von Landschnecken, die fremde Schalen und auch eigene Schalenteile mittels eines kohlendioxidreichen Schleimes auflösen. Ob der so gelöste Kalk aber aufgenommen und zum Schalenbau verwendet wird, steht noch nicht fest.

PASSARGE allerdings glaubt (1904a, S. 114), daß auch die Lamellibranchiaten schon auskristallisierten Kalk verwenden, nämlich denjenigen, der allen von ihnen verzehrten Planktonalgen in geringer Menge anhaftet. Daß Krebse den Kalk für ihren Panzer aus dem Wasser, nicht nur aus der festen Nahrung entnehmen, haben wohl schon IRVINE & WOODHEAD (1890, S. 328—329) hinlänglich dargetan. Damit hängt wohl die Abhängigkeit mancher Krebse vom Kalkgehalt des Wassers zusammen. Beispielsweise vermag *Gammarus pulex* nach WUNDSCH (1922, S. 525) in sehr weichen Wässern, mit weniger als 10 mg/L Ca, nicht zu leben. KLÄHN (1922, S. 102—103) schließt aus eigenen Versuchen, daß auch mehrere Gattungen von Süßwasserschnecken das Kalziumkarbonat unmittelbar aus dem umgebenden Wasser beziehen. Limnaeen, Planorben und Bythinien bildeten in sehr weichem Wasser, in dem die Pflanzen keinen Kalk absonderten, ebenso dicke Schalen wie in Aquarien, deren Boden mit Kalk belegt war.

Auch nach BRÖNSTEDT (1912, S. 465) können Mollusken Kalk aus weniger gesättigter Lösung abscheiden, als Pflanzen. Der Unterschied ist aber von ihm wohl mehr theoretisch erschlossen. Andererseits wird ziemlich allgemein angenommen, daß besondere Dickschaligkeit der Mol-

lusken oft auf Kalkreichtum des Wassers beruht (FAVRE 1927, S. 328; KLÄHN 1922, S. 114).

Soweit nun der Kalk direkt aus dem Wasser entnommen wird, muß er — da wir ja von einer unmittelbaren Fällung im Sinne STEINMANN's jetzt absehen wollen — zunächst irgendwie in das Blut gelangen. KROGH (1904a, S. 396—397) hat unter Verwendung älterer Arbeiten auseinandergesetzt, wie unwahrscheinlich es sei, daß diese Aufnahme durch den Verdauungstrakt erfolgt, daß also die Wassertiere die für die Kalkversorgung notwendigen Flüssigkeitsmengen trinken. Eine Auster müßte, um ihre Schale zu bauen, 28000—76000mal ihr eigenes Gewicht an Meerwasser schlucken. KROGH gelangt deshalb zu der Vermutung, daß der Kalk durch die Kiemen aufgenommen wird.

Über den Ca-Gehalt des Blutes von wirbellosen Tieren liegen ältere, vielleicht nicht allzu verlässliche Arbeiten von GRIFFITHS vor. Ich rechne seine Ergebnisse etwas um und stelle sie im folgenden zusammen.

Tabelle 6.

Kalziumgehalt des Blutes von Wassermollusken nach GRIFFITHS 1892 u. 1893, und BÜTSCHLI 1908, als Teile Ca in 100 Teilen Blut.

<i>Anodonta cygnea</i> . . . . .	0,023
<i>Mytilus edulis</i> . . . . .	0,048
<i>Mya</i> spec. . . . .	0,025
<i>Solen</i> spec. . . . .	0,024
<i>Pecten</i> spec. . . . .	0,026
<i>Lima</i> spec. . . . .	0,025
<i>Murex</i> spec. . . . .	0,048
<i>Sepia officinalis</i> . . . . .	0,047
<i>Octopus vulgaris</i> . . . . .	0,047
<i>Loligo</i> spec. . . . .	0,053

Der Mantel der Mollusken soll einen mehrmals größeren Aschengehalt haben, als die anderen Organe (JUDAY 1921, S. 469). Das hängt sicherlich damit zusammen, daß von ihm die Schale gebildet wird.

Das Blut von *Potamobius astacus* enthält nach BÜTSCHLI (1908, S. 60) in 100 Gewichtsteilen 0,099 Teile  $\text{CaCO}_3$  oder 0,039 Teile Ca.

Was nun die Form betrifft, in der dieses Kalzium im Blute vorhanden ist, so unterscheiden die Verfasser im Sinne der älteren Chemie wieder verschiedene Möglichkeiten:

1. Der Kalk ist als anorganisches Salz gelöst und zwar:
  - a) als Sulfat,
  - b) als Phosphat,
  - c) als Bikarbonat.
2. Der Kalk ist als organische Verbindung, wohl als Albuminat, gelöst.

Diese Ausdrucksweise ist natürlich veraltet. Vom heutigen Standpunkt aus wäre sie etwa so zu formen, wie es auf S. 178 d. B. beim Säugetierblut geschah. An der Stelle der Schalenbildung selbst muß wohl jedenfalls Übersättigung mit kohlensaurem Kalk bestehen. Es sind aber folgende zwei Hauptfälle möglich:

1. Das Blut ist eine übersättigte Lösung von Kalziumkarbonat. Die Ausfällung an den Stellen der Schalenbildung erfolgt durch Auslösung dieser Übersättigung.
2. Das Blut selbst ist mit Kalziumkarbonat nicht übersättigt. Diese Übersättigung tritt erst an der Stelle der Schalenbildung durch irgendwelche Veränderungen in den Lösungsgenossen ein. Dafür gibt es dann sehr zahlreiche Möglichkeiten.

Ich zweifle jedoch, ob auf diesem Wege mittels der gegenwärtig vorhandenen Kenntnisse ein tieferes Eindringen möglich ist.

Nach BIEDERMANN (1914, S. 793) scheint es, daß  $\text{CaCO}_3$  für die Skelettbildung unentbehrlich ist. Es genügt aber allein nicht, sondern es muß auch  $\text{CaSO}_4$  oder  $\text{CaCl}_2$  verfügbar sein. Die Rolle des phosphorsauren Kalkes sei unklar, er sei aber jedenfalls auch von Bedeutung. Ein solcher Befund ist schwer verständlich. Man sollte vermuten, daß es ziemlich gleichgültig sein müßte, in welcher Form die  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen dem Körper geboten werden, da  $\text{CO}_2$  in ihm ja nicht mangeln kann. Es mögen da — wenn nicht Versuchsirrtümer — vielleicht entferntere ernährungsphysiologische Zusammenhänge mitspielen.

Die folgende Anordnung der Hypothesen hält sich an die ältere Darstellungsweise.

$\alpha$ ) Das Kalzium ist im Blut als Sulfat gelöst.

Diese Annahme entspricht etwa der STEINMANN's (d. B. S. 183), nur daß der Vorgang in das Blut verlegt wird. STEMPELL stellt ihn folgendermaßen dar (1900, S. 642): Das Kalziumsulfat wird zunächst in Kalziumsulfid überführt. Dieses bildet dann mit der vom Körper gelieferten Kohlensäure Kalziumkarbonat. Eine solche Vorstellung könnte insofern als die einfachste erscheinen, als das Kalzium nach allgemeiner Annahme im Meerwasser vorwiegend als  $\text{CaSO}_4$  vorhanden sein sollte.

$\beta$ ) Das Kalzium ist im Blut als Phosphat gelöst.

Nach dieser Ansicht soll das Blut eine Lösung von phosphorsaurem Kalk (und anderen Salzen) sein. Das Karbonat wird erst im Augenblick der Fällung durch Zutritt von Kohlendioxyd gebildet (STEMPELL 1900, S. 642). IRVINE und WOODWARD (1889 u. 1900) haben diese Vorstellung wohl zuerst eingehender begründet. Die beiden Forscher

gehen zunächst von Untersuchungen über die Bildung der Schale des Hühnereies aus, wobei wir aber nicht zu verweilen brauchen (1889, S. 314). Im zweiten Teil ihrer Veröffentlichung (1890) zeigen sie, daß Meereskrabben einen kalkigen Panzer aus künstlichem, karbonatfreiem Meerwasser bilden können, wenn ihm Kalziumchlorid zugesetzt ist, wogegen Kalziumsulfat (trotz Gegenwart von Natriumchlorid) nicht verwendet werden kann (S. 350). Im Blut soll das Kalzium immer „als Phosphat“ vorhanden sein. In der Gegend, wo ein kalkiges Skelett gebildet wird, erzeugen die Zellen Kohlendioxyd, wodurch sowohl Karbonat als Phosphat niedergeschlagen wird (besonders S. 334 u. 339). Diese Gedanken werden ausdrücklich auch auf Molluskenschalen angewendet (S. 340 bis 341). Den Grund, warum manche Tiere vorwiegend Karbonat, andere vorwiegend Phosphat abscheiden, suchen die Verfasser einestheils in dem Mengenverhältnis der beiden Salze am Orte der Kalkbildung, andernteils auch in histologischen Besonderheiten (S. 348—352).

Es muß kaum noch einmal betont werden, daß viele dieser Ausführungen in der Form, in der sie ausgesprochen wurden, heute keine klare Bedeutung mehr haben. Es ist wohl nicht denkbar, daß Meerwasser, in dem Tiere leben, karbonatfrei bleibt oder daß in einer gemischten Lösung von  $\text{NaCl}$  und  $\text{CaSO}_4$  kein  $\text{CaCl}_2$  vorhanden ist.

Zugunsten einer größeren Rolle des  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  könnte der Umstand gedeutet werden, daß im Mantel von *Unio* und *Anodonta* große Mengen von Phosphat, 74—84% der Asche, nachweisbar sind (BÜTSCHLI 1908, S. 103—105). Allerdings handelt es sich nur zum kleineren Teil um phosphorsauren Kalk. Bei *Anodonta* macht dieser etwa 28% der Asche aus.

Trotzdem spricht sich BÜTSCHLI (S. 73) gegen eine größere Wichtigkeit des phosphorsauren Kalkes im Blut der Wirbellosen aus, weil ja — wie noch zu erörtern — ein großer Teil des Kalziums durch einfaches Eintrocknen als  $\text{CaCO}_3$  ausgeschieden wird.

Von vornherein dürfte wahrscheinlich sein, daß das Phosphat im Stoffwechsel der Wirbellosen, wenn überhaupt eine bedeutsame, so doch eine wesentlich andere Rolle spielt, als in dem der Wirbeltiere. Das läßt sich aus der verschiedenen Zusammensetzung der Hartgebilde wohl vermuten.

γ) Das Kalzium ist im Blut als Bikarbonat (oder Karbonat) gelöst.

Diese Deutung scheint von MOYNIER DE VILLEPOIX begründet worden zu sein (STEMPELL 1900, S. 642; FÜRTH 1903, S. 577). Bei der Sekretion der Schale muß dann aus der Lösung Kohlendioxyd abgegeben werden, nicht aufgenommen, wie in den früher besprochenen Deutungen.

STEMPELL (S. 643) hält es für sehr unwahrscheinlich, daß der kohlen saure Kalk als solcher gelöst sei. Er soll erst im Augenblick der Sekretion aus anderen Salzen entstehen. Dagegen neigt FÜRTH (S. 71 u. 577) offenbar der Meinung zu, daß der kohlen saure Kalk schon im Blut vorhanden ist und beim Entweichen eines Teiles des Kohlendioxydes ausfällt. Er meint aber, daß der Unterschied zwischen dieser Ansicht und den vorher genannten vielleicht nicht gar zu groß ist. Wenn  $\text{CaCO}_3$  im Blut gelöst sein soll, muß es aus der Umsetzung der im Meerwasser vorhandenen Salze, in erster Linie des  $\text{CaSO}_4$ , stammen. Eine solche Umsetzung muß also jedenfalls angenommen werden, nur wird das gebildete Karbonat nach der einen Ansicht sofort gefällt, während es nach der anderen zunächst im Blut gelöst bleibt. (Gerade die Frage, ob dies möglich ist, hat aber doch wohl eine ziemliche Bedeutung).

BÜTSCHLI (1908, S. 66) glaubt nicht, im Blut der Krebse und Mollusken Kalziumbikarbonat annehmen zu sollen. Er hält es aber für möglich, daß das Ca entweder als amorphes Monokarbonat oder als karbaminsaurer Kalk,  $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{CO}_2)_2$ , zugegen ist.

BIEDERMANN, dessen Ansicht schon auf S. 187 d. B. kurz erwähnt wurde, verweilt noch besonders bei den chemischen Bedingungen der Bildung des Spongien skelettes. In normalem Meerwasser bildet die Larve von *Sycandra retosa* sehr bald massenhaft Kalknadeln. In künstlichem, karbonatfreiem Meerwasser dagegen unterbleibt die Kalkbildung, auch wenn andere Kalksalze; wie  $\text{CaSO}_4$ , geboten werden. Wenn dagegen nur ein Bruchteil des im natürlichen Meerwasser vorhandenen Karbonates verfügbar ist, werden Nadeln abgeschieden. Es scheint also, daß dieser Schwamm nur schon vorhandenes  $\text{CaCO}_3$  für sein Skelett verwenden kann. In diesem Falle muß man wohl schließen, daß das Kalziumkarbonat selbst durch die Körperflüssigkeit den skelettbildenden Zellen zugeführt wird.

Wenn man das Blut von *Astacus*, *Helix* oder *Anodonta* eintrocknen läßt, entstehen unter geeigneten Bedingungen (vor allem bei niedriger Temperatur) Kristalle, die ursprünglich mit Gaylussit ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ ) verglichen wurden. BÜTSCHLI (1908, S. 43) hält es jedoch für sicher, daß ein wasserhaltiges Kalziumkarbonat ( $\text{CaCO}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$ ) vorliegt, das nur bei niedriger Temperatur halbwegs beständig ist. Dieselben Kristalle erhält man auch, wenn man frische Panzer des Flußkrebse in reines Wasser einlegt (BÜTSCHLI 1908, S. 41ff.; FÜRTH 1903, S. 573—574).

Schließlich sei noch auf die Untersuchungen IRVINGS (1927) über die Wirkung des Zusatzes von  $\text{NaOH}$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zu einer Lösung von  $\text{MgCO}_3$  und  $\text{CaCO}_3$  verwiesen. Er glaubt (S. 445), daß der zur Fällung

notwendige pH-Wert im Organismus erreicht werden könne, und zwar wesentlich leichter für  $\text{CaCO}_3$  als für  $\text{MgCO}_3$  — was ja mit der Erfahrung über die Zusammensetzung der Schalen gut übereinstimmt.

δ) Das Kalzium ist als Eiweißverbindung im Blut gelöst.

Die Lehre, daß im Molluskenblut eine Kalk-Eiweiß-Verbindung vorhanden sei, wurde von C. SCHMIDT aufgestellt (FÜRTH 1903, S. 70 u. 577). Er berief sich besonders darauf, daß frisches Blut von *Anodonta* bei Säurezusatz nicht braust, d. h. keine Gasblasen entwickelt. BIEDERMANN scheint dieser Deutung nicht abgeneigt zu sein. Wenigstens sagt er (1914, S. 861) nach einer Erörterung über die Verkalkung des Krustaceenpanzers: „Faßt man alles zusammen, so sprechen, wie mir scheint, triftige Gründe zugunsten der Annahme, daß der Kalk auch im Blute nicht einfach als solcher (Karbonat oder Karbaminat) gelöst ist, sondern sich in noch nicht näher bekannter Verbindung mit organischen (Eiweiß-) Bestandteilen befindet“. Bezüglich der Muscheln spricht er sich allerdings nicht entschieden aus, sondern verhält sich — wie in vielen Fällen — mehr berichtend.

Die meisten anderen Forscher lehnen die Annahme einer Kalzium-Eiweiß-Verbindung im Blut mehr oder weniger entschieden ab. IRVINE & WOODWARD halten sie für wenig wahrscheinlich (1890, S. 347). STEMPELL (1900, S. 640, 668) wendet sich besonders gegen die Vorstellung, daß Kalk und Konchiolin ursprünglich in chemischer Verbindung, etwa als Kalkalbuminat, abgeschieden und erst außerhalb der Zellen getrennt werden. FÜRTH (1903, S. 71) hält es nicht für sicher, daß das Blut der Muscheln bei Säurezusatz wirklich nicht braust. Er glaubt doch, daß die Fällung von kohlensaurem Kalk bei längerem Stehen auf dem Entweichen von  $\text{CO}_2$ , nicht auf der allmählichen Zersetzung eines Kalkalbuminates beruht. BÜTSCHLI (1908, S. 66 u. 73) meint, daß die Annahme von Kalkalbuminat im Blut der Mollusken und Krebse ausgeschlossen werden kann. Bei dem ansehnlichen  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Blutes könnte eine solche Verbindung nicht bestehen.

Eine auch nur annähernde Entscheidung über die chemischen Grundlagen der Skelettbildung bei den wirbellosen Tieren scheint mir derzeit nicht möglich. Es wären dazu — außer einer weiteren Klärung der theoretischen Ansichten — sehr viele neue Analysen notwendig. Man wird sich dabei gegenwärtig halten müssen, daß die einzelnen Gruppen der Wirbellosen in chemischer Hinsicht wohl nicht weniger verschieden sind, als in morphologischer, daß also jede von ihnen vorerst möglichst getrennt untersucht werden muß. Die einzelnen eben aufgezählten Hypothesen werden einander übrigens sicherlich nicht aus-

schließen. Wie bei den Säugetieren, so wird auch bei den Wirbellosen das Ca im Blut wohl mehrere Zustandsformen nebeneinander haben.

Auf **andere Vorgänge bei der Schalenbildung**, die nicht unmittelbar zur Kalkabscheidung gehören, wie die Entstehung des Konchiolines und der Pigmente, kann ich hier nicht eingehen. Man vergleiche über diese außer den oft angeführten Lehrbüchern besonders STEMPELL (1900, S. 669), der sich gegen STEINMANN's Ansichten wendet.

Das Konchiolin, das die Epidermis oder das Periostrakum der Schale zusammensetzt, wird bekanntlich ganz vorwiegend am Mantelrand abgeschieden. Gerade deshalb ist eine Beobachtung von ORTON & AMIRTHADINGAM interessant (1927, S. 950—951). Sie fanden, daß eine hornige Substanz, höchst wahrscheinlich Konchiolin, auch auf der Innenseite vieler Schalen von *Ostrea edulis* auftritt. Es kann also auch das Konchiolin von der ganzen Mantelfläche gebildet werden. Das bestätigt die Schlüsse, die BIEDERMANN (1914, S. 707) aus dem Querschnittsbild der Muschelschalen gezogen hatte.

### Schriftenverzeichnis.

Um die gemeinsame Benützung zu erleichtern, sind die Arbeiten in allen meinen Veröffentlichungen über Kalkbildung gleich bezeichnet. Daraus erklären sich gewisse Lücken der Numerierung in der vorliegenden Teilliste.

- ABEL, O., 1920: Lehrbuch der Paläozoologie. Jena.
- BÄRTLING, R., 1922: Die Seen des Kreises Herzogtum Lauenburg mit besonderer Berücksichtigung ihrer organogenen Schlammabsätze. — Abh. preuß. geol. Landesanst., N. F. 88. Berlin.
- BARÁTH, E., 1931: Die experimentellen und klinischen Grundlagen der Therapie mit Calziumsalzen. — Hefte des Collegium Hungaricum in Wien 10. Budapest.
- BIEDERMANN, W., 1914: Physiologie der Stütz- und Skelettsubstanzen. — H. WINTERSTEIN, Handbuch der vergleichenden Physiologie 3, 1. Hälfte, 1. Teil, 319. Jena.
- BØGGILD, O. B., 1930: The shell structure of the Mollusks. — Mém. Acad. Sci. et Lett. Danemark, Sect. Sci. (9) 2, num. 2, 231. København.
- BRAUCH, W., 1923: Verbreitung und Bau der deutschen Zechstein-Riffbildungen. — Geol. Arch. 2, 100. Königsberg.
- BRØNSTED, J. N. & C. WESENBERG-LUND, 1912: Chemisch-physikalische Untersuchungen der dänischen Gewässer nebst Bemerkungen über ihre Bedeutung für unsere Auffassung der Temporalvariation. — Internat. Rev. ges. Hydrobiol. 4, 251 u. 437. Leipzig.
- BÜTSCHLI, O., 1908: Untersuchungen über organische Kalkgebilde, nebst Bemerkungen über organische Kieselgebilde, insbesondere über das spezifische Gewicht in Beziehung zu der Struktur, die chemische Zusammensetzung und Anderes. — Abh. Ges. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl., N. F. 6, num. 3. Berlin.
- CARY, L. R., 1918: The Gorgoniaceae as a factor in the formation of Coral reefs. — Carnegie Inst. of Washington Publ. num. 213 = Papers from Depart. Mar. Biol., 9, 343.

- CLARKE, F. W. & W. C. WHEELER, 1922: The inorganic constituents of marine Invertebrates. 2nd edit. — Prof. Pap. U. S. geol. Surv. **124**. Washington.
- CRANDALL, K. H., 1929: Permian stratigraphy of Southeastern New Mexico and adjacent parts of Western Texas. — Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists **13**, 927.
- CRONEIS, C., P. H. DUNN & D. HUNTER, 1932: Pre-Carboniferous foraminifera. — Science, N. S. **75**, num. 1935, 138. New York.
- DELÉPINE, G., 1931: Description de *Solenopora devoniensis* n. sp. des calcaires dévoniens de Bartine (Asie-Mineure). — Ann. Soc. géol. Nord **56**, 43. Lille.
- DORN, P., 1932: Untersuchungen über fränkische Schwammriffe. — Abh. bayer. geol. Landesunters. **6**, 13. München.
- ENDERS, M., 1932: Calcit und Aragonit im Skelett der Anthozoen. — Arch. Naturgesch. (Z. Wiss. Zool., Abt. B), N. F. **1**, 646. Leipzig.
- FAVRE, J., 1927: Les Mollusques post-glaciaires et actuels du bassin de Genève. — Mém. Soc. de Phys. et d'Hist. Nat. Genève **40**, fasc. 3, 171. Genève.
- FRECH, F., 1890: Die Korallenfauna der Trias. I. Die Korallen der juvavischen Triasprovinz (Zlambachsichten, Hallstädter Kalke, Rhaet). — Palaeontogr. **37**, 1. Stuttgart.
- FRYER, J. C. F., 1911: The structure and formation of Aldabra and neighbouring islands — with notes on their flora and fauna. — The Percy Sladen trust expedition to the Indian Ocean in 1905, under the leadership of J. St. GARDINER, **3**, num. 19. — Trans. Linn. Soc. London (2) **14**, Zool., 397. London.
- FÜRTH, O. v., 1903: Vergleichende chemische Physiologie der niederen Tiere. Jena.
- GARDINER, J. St., 1931: Coral reefs and atolls, being a course of lectures delivered at the Lowell Institut a Boston, February 1930. New York and London.
- GILLET, S. & H. DERVILLE, 1931: Nouveau gisement d'un récif à *Nubecularia* à Cricov, près de Chisinau (Bessarabie). — Bull. Soc. géol. France (5) **1**, 721. Paris.
- GIRTY, G. H., 1908: The Guadelupian fauna. — Prof. Pap. U. S. geol. Surv. **58** Washington.
- GRIFFITHS, A. B., 1892, 1893: On the blood of the Invertebrata. — Proc. Roy. Soc. Edinburgh **18**, 1890—1891, 288; **19**, 1891—1892, 116. Edinburgh.
- GÜMBEL, C. W., 1872b: Über zwei jurassische Vorläufer des Foraminiferen-Geschlechtes *Nummulina* und *Orbitulites*. — Neues Jb. Min. usw., 1872, 241. Stuttgart.
- HAAS, F., 1931a: Bivalvia (Muscheln). — H. G. BRONN's Klassen und Ordnungen des Tier-Reichs **3**, Abt. III (3. Lfg.). Leipzig.
- , 1931b: Bau und Bildung der Perlen. Leipzig. (Mit Ausnahme der Einleitung wörtlicher Abdruck der Darstellung in 1931 a.)
- HAAS, O., 1909: Bericht über neue Aufsammlungen in den Zlambachmergeln der Fischerwiese bei Alt-Aussee. — Beitr. Paläont. u. Geol. Öst.-Ung. **22**, 143. Wien und Leipzig. Nachtrag 347.
- HASTINGS, A. B. & J. SENDROY jr., 1925: The effect of variation in ionic strength on the apparent first and second dissociation constants of carbonic acid. — J. biol. Chem. **65**, 445. Baltimore.
- , C. D. MURRAY & J. SENDROY jr., 1927: Studies of the solubility of calcium salts. I. The solubility of calcium carbonate in salt solutions and biological fluids. — Ebda. **71**, 723.
- HEINRICH, A., 1913: Untersuchungen über die Mikrofauna des Hallstädter Kalkes. — Verh. geol. Reichsanst., 1913, 225. Wien.
- HENNIG, E., 1923: Geologie von Württemberg nebst Hohenzollern. — E. KRENKEL: Handbuch der Geologie und Bodenschätze Deutschlands, II. Abteilung: Regionale Geologie Deutschlands. Berlin.



- HEUBNER, W., 1931: Der Mineralbestand des Körpers. — A. BETHE, G. v. BERGMANN, G. EMBDEN & A. ELLINGER: Handbuch der normalen und pathologischen Physiologie mit Berücksichtigung der experimentellen Pharmakologie 16, 2. Hälfte, Korrelationen II/2, 1419. Berlin.
- HOFMEISTER, F., 1910: Über Ablagerung und Resorption von Kalksalzen in den Geweben. — *Ergebn. Physiol.* 10, 429. Wiesbaden.
- HOLT, L. E. jr., V. K. LA MER & H. BR. CHOWN, 1925: Studies in calcification. I. The solubility product of secondary and tertiary calcium phosphate under various conditions. II. Delayed equilibrium between the calcium phosphates and its biological significance. — *J. biol. Chem.* 64, 509 u. 567. Baltimore.
- HOWCHIN, W., 1918: The geology of South Australia. Adelaide.
- IRVINE, R. & G. S. WOODHEAD, 1889, 1890: On the secretion of lime by animals. — *Proc. Roy. Soc. Edinburgh* 15, 1887—1888, 308, u. 16, 1888—1889, 324.
- IRVING, L., 1927: The precipitation of calcium and magnesium from the sea water. — *J. Marine Biol. Assoc. Unit. Kingd., N. S.* 14, 1926—1927, 441. Plymouth.
- JUDAY, CH., 1921: Quantitative studies of the bottom fauna in the deeper waters of Lake Mendota. — *Trans. Wisconsin Acad. Sci.* 20, 461. Madison.
- KAISIN, F., 1925: Les roches du Dinantien de Belgique. — C. R. 13<sup>e</sup> Congr. géol. Internat., Belgique 1922, 1237. Liège.
- , 1927: Contribution a l'étude des caractères lithologiques et du mode de formation des roches calcaires de Belgique. — *Mém. Acad. Roy. de Belgique, Cl. Sc. (2)* 8. Bruxelles.
- KELLY, A., 1901: Beiträge zur mineralogischen Kenntnis der Kalkausscheidungen im Tierreich. — *Jenaische Z. Naturw.* 35 (N. F. 28), 429. Jena.
- KLÄHN, H., 1922: Das Steinheimer Becken. — *Z. deutsch. geol. Ges.* 74, Aufs., 26. Berlin.
- KLEINMANN, H., 1928a: Über die Bedingungen der Kalkablagerung in tierischen Geweben. I—III. — *Biochem. Z.* 196, 98. Berlin.
- , 1928b: Untersuchungen über die Bedingungen der Kalkablagerung in tierischen Geweben. — *VIRCHOW'S Arch. pathol. Anat. u. Physiol.* 268, 686. Berlin.
- KLINKE, K., 1928: Neuere Ergebnisse der Kalziumforschung. — *Ergebn. Physiol.* 26, 235. München.
- KROGH, A., 1904a: On the tension of carbonic acid in natural waters and especially in the sea. — *Medd. om Grønland* 26, 331. Kjøbenhavn.
- KÜHN, O., 1927: Zur Systematik und Nomenklatur der Stromatoporen. (Vorarbeiten zum Fossilium Catalogus). — *Cbl. Min. usw.* 1927, B, 546. Stuttgart.
- KÜHNELT, W., 1932: Über Kalklösung durch Landschnecken. — *Zool. Jb., Abt. System.,* 63, 131. Jena.
- LE MAITRE, D., 1930a: Sur la présence d'algues et de foraminifères du genre *Endothyra* dans des calcaires d'âge dévonien. — *C. R. Acad. Sci. Paris*, 190, 763.
- , 1930b: Observations sur les algues et les foraminifères des calcaires dévoniens. — *Ann. Soc. géol. Nord* 55, 42. Lille.
- , 1931: Foraminifères des terrains dévoniens de Bartine (Turquie). — *Ebda.* 56, 17.
- LINCK, G., 1909: Über die Bildung der Kalksteine. Vortrag, gehalten in der medizinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. — *Naturw. Wochenschr.* 24, 689. Jena.
- LLOID, E. R., 1929: Capitan Limestone and associated formations of New Mexico and Texas. — *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists* 13, 645.
- LUNDBECK, J., 1929: Die „Schalenzone“ der norddeutschen Seen. — *Jb. preuß. geol. Landesanst. f.* 1928, 49, II, 1127. Berlin.

- MEIGEN, W., 1903: Beiträge zur Kenntnis des kohlen-sauren Kalkes. — Ber. naturf. Ges. Freiburg i. Br. **13**, 40.
- MERKER, E., 1919: Studien am Skelett der Echinodermen. — Zool. Jb., Abt. allg. Zool. u. Physiol. **36**, 25. Jena.
- MICHEL, H. 1933?: Perlen, ihre Entstehung, Züchtung und Untersuchung. Leipzig.
- MOHR, FR., 1866: Geschichte der Erde. Eine Geologie auf neuer Grundlage. Bonn.
- , 1875: Geschichte der Erde. Ein Lehrbuch der Geologie auf neuer Grundlage. 2. Aufl. Bonn.
- MURRAY, J. & J. HJORT, 1912: The depth of the Ocean. A general account of the modern science of oceanography based largely on the scientific researches of the Norwegian steamer Michael Sars in the North Atlantic. With contributions from A. APPELÖF, H. H. GRAN and B. HELLAND-HANSEN. London.
- MURRAY, J. & R. IRVINE, 1891: On coral reefs and other carbonate of lime formations in modern seas. — Proc. Roy. Soc. Edinburgh **17**, 1889—1890, 79.
- NÖTH, L., 1930: Eine neue Tabulate aus der Oberen Kreide von Griechenland. — Cbl. Min. usw. 1930, B, 366. Stuttgart.
- OCHSENIUS, C., 1890: Die Bildung mächtiger mariner Kalkabsätze. — Neues Jb. Min. usw. 1890, II, 53. Stuttgart.
- ORTON, J. H. & C. AMIRTHALINGAM, 1927: Notes on shell-deposition in Oysters. With a note on the chemical composition of „chalky“ deposits in shells of *O. edulis*. By H. O. BULL. — J. Marine Biol. Assoc. Unit. Kingd., N. S. **14**, 1926—1927, 935. Plymouth.
- PASSARGE, S., 1904a: Die Kalkschlammablagerungen in den Seen von Lychen, Uckermark. — Jb. preuß. geol. Landesanst. f. 1901 **22**, 79. Berlin.
- PETERHANS, E., 1929a: Etude du genre *Blastochaetetes* DIETRICH. Etude du genre *Chaetetopsis* NEUMAYR et classification nouvelle des Chaetétidés. — Ecl. Geol. Helv. **22**, 75. Basel.
- , 1929 b: Les Chaetétidés du Lias et du Dogger. — Ebda. **22**, 113.
- , 1930: Etude de la *Chaetetopsis favrei* de l'Urgonien alpin. — Ebda. **23**, 35.
- PIA, J., 1920: Zur Frage der Lückenhaftigkeit des alpinen Jura, besonders in den Lesinischen Alpen. — Mitt. geol. Ges. Wien **12**, 1919, 116.
- , 1923: Über die ethologische Bedeutung einiger Hauptzüge in der Stammesgeschichte der Cephalopoden. — Ann. naturh. Mus. Wien **36**, 50.
- , 1925: Über geologische Karten. — Mitt. geol. Ges. Wien **17**, 1924, 47.
- , 1930b: Zur Korallrifftheorie des Schlerndolomites. — Ebda. **22**, 1929, 156.
- , 1930 c: Grundbegriffe der Stratigraphie mit ausführlicher Anwendung auf die europäische Mitteltrias. Leipzig u. Wien.
- , 1933a: Die rezenten Kalksteine. — Mineral. u. petrogr. Mitt., Erg.-Bd. **1**. Leipzig.
- , 1933b: Kohlen-säure und Kalk. Einführung in das Verständnis ihres Verhaltens in den Binnengewässern. — Die Binnengewässer **13**. Stuttgart.
- POLLOCK, J. B., 1928: Fringing and fossil coral reefs of Oahu. — Bull. Bernice Bishop Mus. **55**. Honolulu.
- REYNOLDS, S. H., 1921: A geological excursion handbook for the Bristol district. With introduction by C. L. MORGAN, 2nd edit. Bristol and London.
- ROZLOZSNIK, P., 1927: Einleitung in das Studium der Nummulinen und Assilinen. — Mitt. Jb. ungar. geol. Anst. **26**, fasc. 1, 1, Budapest.
- , 1929: Studien über Nummulinen. — Geol. Hungarica, Ser. Palaeont. **2**, 87. Budapest.
- SALOMON, W., 1924: Grundzüge der Geologie, ein Lehrbuch für Studierende, Bergleute und Ingenieure, **1**, Allgemeine Geologie. Stuttgart.

- SCHMIDT, W. J., 1923: Bau und Bildung der Perlmuttermasse. — Zool. Jb., Abt. Anat. u. Ontogen. **45**, 1. Jena.
- SCHWINNER, R. & F. HERITSCH, 1918: Stratigraphisches und Paläontologisches aus dem Jura der Lessinischen Berge. — Mitt. Geol. Ges. Wien **10**, 1917, 184.
- SPENGLER, E., 1919: Ein geologischer Querschnitt durch die Kalkalpen des Salzkammergutes. — Ebd. **11**, 1918, 1.
- STEINMANN, G., 1889: Über Schalen- und Kalksteinbildung. — Ber. naturf. Ges. Freiburg i. Br. **4**, 288.
- , 1901: Über die Bildungsweise des dunklen Pigments bei den Mollusken nebst Bemerkungen über die Entstehung von Kalkkarbonat. — Ebd. **11**, 40.
- STEMPELL, W., 1900: Über die Bildungsweise und das Wachstum der Muschel- und Schneckenschalen. Eine kritische Erörterung der bisherigen Forschungsergebnisse. Biol. Cbl. **20**, 595, 637, 665, 698, 731. Leipzig.
- SUESS, E., 1862: Der Boden der Stadt Wien nach seiner Bildungsweise, Beschaffenheit und seinen Beziehungen zum bürgerlichen Leben. Wien.
- THOMASSET, J. J., 1930: Le Bone-bed rhétien de la vallée de la Dheune. (Inventaire d'un gisement.) — Bull. Soc. géol. France (4) **30**, 1115. Paris.
- TOULA, F., 1913: Die Kalke vom Jägerhause unweit Baden (Rauchstallbrunnengraben) mit nordalpiner St. Cassianer Fauna. — Jb. geol. Reichsanst. **63**, 77. Wien.
- TRIPP, K., 1929: Untersuchungen über den Skelettbau von Hydractinien zu einer vergleichenden Betrachtung der Stromatoporen. — Neues Jb. Min. usw., Beil.-Bd. **62**, B, 467. Stuttgart.
- TWENHOFEL, W. H. & collaborators, 1926: Treatise on sedimentation prepared under the auspices of the Committee on Sedimentation, Division of Geology and Geography, National Research Council of the National Academy of Sciences. Baltimore.
- VOLZ, W., 1896: Die Korallen der Schichten von St. Cassian in Süd-Tirol. (F. FRÄCH & W. VOLZ: Die Korallenfauna der Trias. II.) — Palaeontogr. **43**, 1. Stuttgart.
- WALTHER, J., 1893, 1894: Einleitung in die Geologie als historische Wissenschaft. Beobachtungen über die Bildung der Gesteine und ihrer organischen Einschlüsse. I—III. Jena.
- , 1927: Allgemeine Paläontologie. Geologische Fragen in biologischer Betrachtung. Berlin 1919—1927.
- WASMUND, E., 1926: Biocoenose und Thanatocoenose. Biosoziologische Studien über Lebensgemeinschaften und Totengesellschaften. — Arch. Hydrobiol. **17**, 1. Stuttgart.
- WEDEKIND, R. & K. TRIPP, 1930: Die Korallenriffe Gotlands. Ein Beitrag zur Lösung des Problems von der Entstehung der Barriereriffe. — Cbl. Min. usw., 1930, B, 295. Stuttgart.
- WESENBERG-LUND, C., 1901: Studier over Søkalk, Bønnemalm, og Søgytje i dansk Indsøer. — Medd. Dansk geol. Foren. **7**, 1. København.
- WILSER, J. L., 1931: Lichtreaktionen in der fossilen Tierwelt. Versuch einer Paläophotobiologie. Berlin.
- WUNDSCH, H. H., 1922: Beiträge zur Biologie von *Gammarus pulex*. — Arch. Hydrobiol. **13**, 478. Stuttgart.