

Der Anteil der Tiere am Kreislauf des Kalkes in der Natur.

Von

Privatdozent Dr. Wilhelm Kühnelt.

Vortrag, gehalten am 9. Jänner 1935.



Die Bedeutung der Tiere für den Umsatz des Kalkes in der Natur wird ohne weiteres klar, wenn wir uns vergegenwärtigen, daß die mehrere hundert Meter mächtigen Kalksteinschichten unserer Gebirge ihre Entstehung zum großen Teil der Tätigkeit von Organismen verdanken, unter denen den Tieren eine wichtige Rolle zufällt. Betrachten wir andererseits die Felsen der Meeresküste, so sehen wir zahlreiche Tiere damit beschäftigt, die früher gebildeten Kalke wieder aufzulösen und von neuem in den Kreislauf einzubeziehen. Bei solcher Betrachtung drängt sich die Frage auf, warum gerade die Verbindungen des Kalziums eine derartige Bedeutung als Baumaterial für die Skelette der Tiere haben, während die anderen Erdalkalien kaum im Organismus vorkommen. Strontium findet sich nur in den Nadeln der Acantharier (Radiolarien) als Sulfat, während Barium als stark giftiges Element in normalen Organismen fehlt. Die erwähnte Bevorzugung einzelner Elemente findet sich auch in anderen Gruppen des periodischen Systems und betrifft fast ausschließlich solche Elemente, deren Atomkern nach dem Argontypus gebaut ist. Eine befriedigende Erklärung ist dadurch nicht gegeben, aber immerhin ein Hinweis darauf, daß der Atombau für

die Verwendbarkeit eines Elements im Organismus von Bedeutung ist.

Bevor auf den Kalkstoffwechsel der Tiere näher eingegangen werden soll, sei auf den Gegensatz hingewiesen, der zwischen der Kalkabscheidung durch autotrophe Wasserpflanzen und der durch andere Organismen verursachten besteht. Die grüne Pflanze entzieht dem im Wasser gelösten Kalziumhydrokarbonat Kohlendioxyd, wodurch Kalziumkarbonat ausgefällt wird und als Nebenprodukt des Stoffwechsels auf der Pflanze oder in nächster Umgebung zur Abscheidung gelangt. Als Beispiele seien Chara, Potamogeton, Elodea und die Dasycladaceen genannt, deren Oberfläche oft mit dicken Kalkkrusten überzogen ist. Demselben Prozeß verdanken viele Moostuffe, die sich an nassen Felswänden bilden, ihre Entstehung. Die Tiere dagegen müssen den Kalk in ihren Körper aufnehmen, transportieren und an anderer Stelle wieder abscheiden.

Ausnahmen von dieser Regel stellen gewisse Rotalgen (Lithothamnien und Corallinen) dar, die Kalk in ihren Körper aufnehmen und in den Zellwänden wieder ablagern. Andererseits fallen bestimmte Haarmückenlarven (*Pericoma*) auf der Oberfläche ihrer Borsten Kalziumkarbonat aus Kalziumhydrokarbonatlösungen aus. Durch Verschmelzung der an den Borsten hängenden Kalkhüllen entstehen große Klumpen und Platten, die aber durch die Segmentgrenzen voneinander getrennt sind. Ähnlich verhalten sich auch

die Larven einzelner wasserbewohnender Käfer, Helmis und Helichus (Familie: *Dryopidae*), deren Rücken oft mit einer dicken Kalkkruste bedeckt ist.

Zuerst sei festgestellt, welche Kalziumverbindungen die Tiere in der Natur vorfinden und aus welchen Verbindungen sie ihren Kalkbedarf decken können. Auf dem Festland ist es vor allem das Kalziumkarbonat, das entweder als Kalzit oder als Aragonit in mehr oder weniger reiner Form vorliegt. Auch die meisten Erstarrungs- und Eruptivgesteine enthalten geringe Mengen fein verteilten Kalziumkarbonats. Wenn man auch annehmen kann, daß der größte Teil des heute vorhandenen Kalziumkarbonats organogen ist, wird trotzdem den ersten Besiedlern eines Gebietes Kalziumkarbonat zur Verfügung gestanden sein, da sich Karbonate sowohl unter dem Einfluß vulkanischer Kohlensäure als unter dem der kohlendioxydhaltigen Tagwässer aus Silikaten bilden können. Unter den kalkhaltigen Silikaten sei besonders auf die Plagioklase und Hornblenden wegen ihrer weiten Verbreitung hingewiesen. Dagegen kommen Skapolite, Wollastonit und Vesuvian nur ganz lokal in Betracht und sind meist Kontaktbildungen, die beim Eindringen von Magmen in Kalksteine entstehen. Bemerkenswert wegen weiter Verbreitung bei allerdings oft geringer Menge ist der Apatit, ein fluorhaltiges Kalziumphosphat. Der Gips ist ebenfalls ziemlich weit verbreitet; tritt aber in größeren Mengen nur dort auf, wo abgeschlossene Meeresbecken austrockneten.

Im Süßwasser ist die vorherrschende Kalziumverbindung das Hydrokarbonat, während im Seewasser auf 10 Teile Kalziumsulfat 1 Teil Karbonat kommt. Die Fähigkeit der Einbeziehung der genannten Kalziumsalze in den Stoffwechsel ist bei verschiedenen Tieren nicht gleich. So kann nach Biedermann der Kalkschwamm *Sycandra setosa* nur Kalziumkarbonat verwerten, während er das Kalziumsulfat nicht aufnimmt. Krabben (*Cancer pagurus*) können nach Woodward Kalziumkarbonat und Kalziumchlorid, nicht aber Kalziumsulfat ausnützen. Nach Irvine legen dagegen Hühner, denen Kalzium ausschließlich in Form von Sulfat, Phosphat oder Silikat zugeführt wurde, immer nur Eier mit Schalen, die aus Kalziumkarbonat bestehen.

Die Art der Aufnahme verwertbarer Kalziumverbindungen ist bei den einzelnen Tieren recht verschieden. Wassertiere sind fast immer in der Lage, Kalziumverbindungen aus dem Wasser selbst aufzunehmen und nutzbar zu machen. Allerdings dürften größere Meerestiere besondere Einrichtungen zur Gewinnung geringer gelöster Kalkmengen kaum nötig haben, da sie, auch wenn sie nicht Kalk aus dem Boden gewinnen können, ihren Bedarf leicht aus den Skeletten der Planktonorganismen decken können, die ihrerseits den Kalk aus dem Wasser aufgenommen haben. Deshalb halte ich die in allen Handbüchern wiederkehrende Angabe, daß eine Auster das 75.000fache ihres Gewichtes an Wasser vollständig des

Kalkes berauben müsse, um ihre Schale zu bauen, nicht für richtig, weil dabei nicht bedacht wurde, daß die Auster ein Planktonfresser ist. Allerdings ist ein derartiges elektives Speichervermögen für fein verteilte Stoffe von Spongien bekannt, die Jod aus dem Seewasser aufnehmen und in ihrer Skelettsubstanz anreichern. So enthält die trockene Skelettsubstanz von *Aplysina aërophaba* 14% Jod in Form von Dijodtyrosin.

Landtiere nehmen einerseits ständig geringe Kalkmengen mit dem Trinkwasser auf, andererseits enthält die Nahrung oft beträchtliche Mengen Kalk.

Viele Landpflanzen (z. B. die Brennessel) enthalten auffällig viel Kalk in Form von Karbonat oder „Oxalat“ (viele als Oxalat bezeichnete Kalkablagerungen in Pflanzenzellen müssen nach Alexandrow aus einer anderen Kalkverbindung bestehen, weil sie wasserlöslich sind).

Raubtiere machen häufig die kalkhaltigen Skelette ihrer Beutetiere nutzbar. Bemerkenswert ist die schnelle Lösung der Knochen im Magen der Raubvögel, während die auch systematisch weit von ihnen entfernten Eulen die ganzen Knochen mit dem Gewölle wieder auswerfen. Marine Raubschnecken, wie *Purpura*, *Buccinum* und *Murex*, gewinnen Kalk bei der Nahrungsaufnahme, indem sie die Schalen ihrer Beutetiere (meist Muscheln) in eigentümlicher Weise bearbeiten. Mit Hilfe der Reibplatte wird ein kreisrundes, nach innen plötzlich enger werdendes Loch

hergestellt und von hier aus Speichel in das Beütetier abgegeben, das bald darauf die Schalen öffnet und nun leicht gefressen werden kann. (Ob bei der Herstellung des Loches in der Schale Drüsensekrete mitwirken, ist nicht bekannt.)

Sehr kräftige kalklösende Wirkungen haben die Speicheldrüsensekrete einiger großer Meeresschnecken (*Dolium* und *Triton*), die mit ihrer Hilfe Seeigelpanzer durchbohren sollen. (Das Sekret der Speicheldrüsen von *Dolium* enthält, wie ich feststellen konnte, nicht, wie allgemein angegeben wird, freie Schwefelsäure, sondern eine stickstoffhaltige organische Säure. Der Speichel von *Triton* soll Asparaginsäure enthalten.) Eine Anzahl felsenbewohnender Landschnecken ernährt sich von endolithischen Flechten, die sie nur erlangen können, wenn sie das Gestein abraspeln, bis sie den Flechtenthallus erreichen. Die mit der Radula abgeraspelten Kalkteilchen werden in den Darm aufgenommen, aber größtenteils ungelöst wieder abgegeben. Als Beispiele für diese Art von Kalkbeschaffung seien die bei uns häufige *Chondrina avenacea* und *Pyramidula rupestris* genannt. In Südeuropa finden sich auch Deckelschnecken (*Auritus*-arten) und eine ziemlich große Helicide (*Campylaea coeruleans*), die die gleiche Lebensweise führen. Die zuletzt genannte Art fällt innerhalb ihrer Verwandten durch eine ganz eigentümlich gebaute Radula auf, ein Merkmal, das mit der Art des Nahrungserwerbs im Zusammenhang stehen dürfte. Gelegentlich der

Nahrungsaufnahme gewinnen auch viele pflanzenfressende Meerestiere Kalk, indem sie Algenüberzüge von den Felsen abschaben, wie z. B. die Napfschnecken (*Patella*) und *Haliotis*, die auf den Uferfelsen charakteristische Fraßspuren erzeugen, die aus gewundenen Linien bestehen, die selbst wieder aus querstehenden parallelen Kratzern zusammengesetzt sind. Die Seeigel erzeugen mit ihren scharfen Zähnen fünfstrahlige Fraßspuren im Gestein. Viele Tiere verschaffen sich Kalk durch Fressen von Schlamm und kalkreicher Erde. Manche Muscheln (z. B. *Yoldia*) graben sich teilweise in den Boden ein und strecken lange Mundlappen an die Oberfläche. Durch die auf den Mundlappen stehenden Wimpern werden Sand- und Schlammteilchen zur Mundöffnung transportiert. Dieses Verhalten leitet zu der als eigene Tätigkeit geübten, von der Nahrungsaufnahme unabhängigen Kalkbeschaffung über.

Die Kalkbeschaffung erfolgt meist in der Weise, daß die Tiere das Substrat auf chemischem Wege bearbeiten und teilweise auflösen. Die gelösten Kalksalze werden meist von der Oberfläche des Körpers resorbiert. Auf diese Weise arbeiten vor allem die Bohrschwämme (*Vioa caelata*). Sie höhlen am Ufer liegende Steine im Laufe der Zeit so vollständig aus, daß nur mehr papierdünne Wände übrigbleiben, die von kleinen Löchern durchbohrt sind, die die einzelnen Kammern miteinander und mit der Außenwelt verbinden. Früher nahm man vielfach an, daß *Vioa*

das Gestein mechanisch bearbeitet; es war mir aber möglich, einwandfrei die chemische Arbeitsweise festzustellen, indem ein von *Vioa* bewohnter Stein vorsichtig abpräpariert wurde, bis der Körper des Schwammes an einer Stelle freilag. Hier wurde eine glatte Spaltfläche von Doppelspat befestigt. Nach einem Tag waren auf ihrer Oberfläche schon deutliche Ätzfiguren zu sehen, die gut mit solchen übereinstimmten, die durch Ätzung mit Kohlendioxyd entstehen. Kontrollstücke, die nur dem Meerwasser ausgesetzt waren, zeigten keine Ätzung. Ein Ringelwurm (*Polydora ciliata*) legt in Uferfelsen tiefe, U-förmige Gänge an, deren Mittelwand er anscheinend aus wieder ausgefälltem Kalk selbst aufbaut. Unter den Krebsen sind es die Weibchen des Cirripediers *Alcippe lampas*, die sich auf chemischem Weg in die Schalen des Wellhorns (*Buccinum undatum*) einbohren. Ob diese Tiere den gelösten Kalk aufnehmen, ist nicht bekannt. Unter den Mollusken finden sich zahlreiche Formen, die Kalk in der bei *Vioa* geschilderten Weise auflösen. Bei der Steindattel (*Lithodomus lithophagus*) konnte nachgewiesen werden, daß der gelöste Kalk von der Haut aufgenommen wird. Am übersichtlichsten sind die Verhältnisse bei gewissen Landschnecken (z. B. *Helix aspersa* und *Cepaea hortensis*). Diese Tiere verbringen in Gebieten ohne Frost den Winter in selbst hergestellten Löchern in Kalksteinwänden. Sie halten die Sohle des Fußes ständig mit dem Gestein in Berührung und dringen

im Lauf eines Winters ungefähr 10 mm tief in das Gestein ein. Bei diesen Tieren konnte ich nachweisen, daß das Ätzmittel Kohlendioxyd ist, das im Schleim der Körperoberfläche gelöst ist. Es entsteht bei der Hautatmung, die ja bei den Landschnecken eine große Rolle spielt. Der gelöste Kalk wird von der Haut aufgenommen. Es sei noch erwähnt, daß auch einzelne Meeresschnecken ihre Unterlage in ähnlicher Weise bearbeiten. Besonders erwähnt seien die Napfschnecken (*Patella*), die an der Steilküste wärmerer Meere in großer Zahl anzutreffen sind. Sie haben die Gewohnheit, einen einmal gewählten Standplatz immer wieder aufzusuchen. Diese Standplätze sind etwas in den Felsen versenkt und haben genau die Form der Patellaschale; am tiefsten ist die Stelle eingesenkt, die vom Mantelrand erreicht werden kann.

Kommt bei weiterem Wachstum ein aus Kalk bestehender Körper in den Bereich des Mantelrandes von *Patella*, so wird er weggeätzt, wie z. B. eine von mir aufgefundene Meereichel (*Balanus*), die von einer *Patella* seitlich angeschnitten war. Ähnlich verhalten sich Napfschnecken gegenüber künstlichen Hindernissen, wie an der Schale oder am Standplatz angekitteten Kalkspatstücken. Auf diesen sind wieder deutliche Ätzfiguren nachweisbar. Oft ätzen sich die Napfschnecken auch gegenseitig an, wenn sich ein junges Tier auf der Schale eines alten festsetzt. Besonders häufig findet man solche Stücke bei *Patella*

cochlear. Ähnlich verhalten sich auch die festsitzenden Röhrenschncken der Gattung *Spiroglyphus*, die meist zur Hälfte in die Molluskenschale eingesenkt sind, auf der sie leben.

Den bisher behandelten Tieren stehen im allgemeinen größere Kalkmengen zur Verfügung, als sie zum Aufbau ihrer Skelette benötigen. Anders liegen die Verhältnisse bei Arten, die in kalkarmer Umgebung leben. Diese haben entweder eine ganz besondere Speicherfähigkeit für Kalziumsalze oder es stellen sich die Erscheinungen des Kalkmangels ein. Große Speicherfähigkeit muß man der Flußperlmuschel (*Margaritana margaritifera*) zuschreiben, die ausschließlich in Urgebirgsbächen lebt, deren Wasser so kalkarm ist, daß es leere Muschelschalen in kürzester Zeit vollständig auflöst, während *Margaritana* selbst eine außerordentlich dicke und feste Schale zu bauen imstande ist.

Kalkmangel äußert sich in der Bildung dünner, gebrechlicher Skelette. Besonders deutlich wirkt in kalkarmen Gebieten der Einfluß der Temperatur auf den Kalkumsatz. Das Adamellogebiet bildet in dieser Hinsicht eine geeignete Beobachtungsstelle, da dort an vielen Stellen dasselbe sehr kalkarme Gestein (Tonalit) von der warmen Talsohle bis zur Schneegrenze reicht. Im Tal können Gehäuse-schncken (z. B. *Cepaea nemoralis* und *Delima stenzii*) gerade noch die nötigen Kalkmengen zum Aufbau ihres Gehäuses erlangen, während sie schon in einer

Höhe von 800 m sehr selten werden und nur mehr papierdünne Schalen zu bauen vermögen. Daß die Außentemperatur auch für homöotherme Tiere in Betracht kommt, zeigen die Hühner, die im Tal noch ziemlich normale Eier legen, während die Eierschalen von in 2000 m Höhe gehaltenen Tieren (Rif. Prudenzi) nahezu pergamentartig werden. Absoluter Kalkmangel wird von keinem Tier auf die Dauer ertragen, da sich schwere Schädigungen des gesamten Stoffwechsels einstellen. So können z. B. Seeigellarven nur wenige Tage in kalkfreiem Seewasser aushalten; es unterbleibt nicht nur die Skelettbildung, sondern es wird auch der Zusammenhang zwischen den einzelnen Zellen gelockert, und das ganze Tier zerfällt.

Wenn von der Aufnahme des Kalkes durch den tierischen Organismus ein ziemlich vollständiges Bild entworfen werden konnte, so müssen unsere Kenntnisse über den intermediären Kalkstoffwechsel als vollständig unzureichend bezeichnet werden. Die einschlägige Literatur enthält zahlreiche Widersprüche, die vielfach auf verschiedenes Verhalten der einzelnen Tiere zurückführbar sein dürften, doch scheinen hier die Grundlagen noch kaum geklärt zu sein. Es kann daher die nachfolgende Darstellung keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben. Die aufgenommenen Kalziumverbindungen gelangen aus dem Verdauungsapparat entweder direkt (bei Cölenteraten) oder durch Vermittlung des Blutgefäßsystems zum Verbrauchs-ort. Bei Säugetieren erfolgt die Resorption gelöster

Kalksalze im Duodenum. Die Form, in der der Kalk im Blut transportiert wird, ist noch vollkommen strittig, wahrscheinlich im Tierreich auch nicht einheitlich. Es werden daher Kalziumhydrokarbonat, -sulfat, -phosphat, Komplexsalze (z. B. Gaylussit $[\text{CaCO}_3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}]$) und Kalkeiweißverbindungen in Anspruch genommen. Bei einzelnen Tieren gelangt der Kalk nicht gleich an den Verbrauchsort, sondern wird an anderer Stelle gespeichert und im Bedarfsfalle mit großer Geschwindigkeit mobilisiert und umgelagert. Solche Kalkspeicher finden sich z. B. bei den makruren Krebsen im vorderen Abschnitt des Magens in Form der bekannten „Krebsaugen“. Sie enthalten 63% Kalziumkarbonat und 18% Kalziumphosphat. Durch die Häutung, die ja auch die Auskleidung des Magens betrifft, gelangen sie in das Lumen des Magens, werden dort schnell gelöst, und aus ihrem Bestand wird dem neuen Panzer Kalk zugeführt. Bemerkenswert ist, daß sich die Verkalkung des Panzers nach der Häutung bei den Krabben annähernd mit derselben Geschwindigkeit vollzieht, obwohl diese meines Wissens über keinen Kalkspeicher verfügen. Bei Landschnecken finden sich große Mengen von Kalziumphosphat in der Leber und werden bei der Weinbergschnecke nach den Versuchen von Barfurth sowohl zur Ausbesserung von Schalendefekten als auch zur Bildung des Winterdeckels herangezogen. Dabei werden in wenigen Tagen große Kalkmengen gelöst, transportiert und wieder abgelat-

gert. So enthält die Leber vor der Abscheidung des Winterdeckels 25% Kalziumphosphat, nachher nur 10%. Da gleichzeitig die Menge des Fettes in der Leber stark abnimmt, wird angenommen, daß der Kalk als fettsaures Salz (Kalkseife) transportiert wird. Besonders auffällig ist das Fehlen größerer Kalkspeicher bei den Hirschen, die in wenigen Monaten ungefähr 3% ihres Körpergewichtes an Kalk im Geweih ablagern. Allerdings darf nicht vergessen werden, daß der Kalkstoffwechsel der Wirbeltiere in besonders hohem Maße der hormonalen Steuerung unterliegt und infolgedessen noch schwerer überblickbar wird. (Besonders bedeutungsvoll für den Kalkstoffwechsel sind die Hormone der Epithelkörperchen und der Schilddrüse.) Bei Säugetieren sind die Bedingungen für den Verlauf des Kalkstoffwechsels einigermaßen bekannt, wobei sich zeigt, daß es durchaus nicht gleichgültig ist, in welcher Form und mit welchen anderen Substanzen die Kalksalze dem Organismus zugeführt werden. So bewirkt Kalkzusatz zur Nahrung nur dann Kalkspeicherung, wenn gleichzeitig auch Phosphate zugeführt werden. Milchzucker steigert die Kalziumaufnahme, während Fettzufuhr die Kalkabgabe in Form von Kalkseifen begünstigt, deren Löslichkeit durch Komplexsalzbildung mit Gallensäuren noch erhöht und die Abgabe durch den Darm gefördert wird. Zufuhr von Kalziumchlorid verursacht Acidose, da 1 g CaCl_2 75 cm^3 n/10-Salzsäure bildet $(3 \text{ CaCl}_2 + 2 \text{ Na}_2\text{HPO}_4 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4 \text{ NaCl} +$

+ 2 HCl). Langdauernde Kalziumchloridzufuhr verursacht sogar Osteoporose. Bemerkenswert ist der Einfluß verschiedener Salze auf den Kalkstoffwechsel bei Zusatz zu einer eiweiß-, kalzium- und phosphatreichen Nahrung. So bewirkt nach Oehme Natriumchlorid oder Kaliumhydrokarbonat Ansatz von Kalk, während Kaliumchlorid oder Natriumhydrokarbonat Kalkverluste verursachen.

Der Chemismus der Kalkabscheidung ist noch vollkommen strittig. Während z. B. Fürth die Kalkabscheidung durch einfaches Abdunsten von Kohlendioxyd aus einer Kalziumhydrokarbonatlösung zu erklären versucht, nimmt Kleinmann an, daß das Blut mit Kalziumphosphat übersättigt ist und daß am Verbrauchsort durch pH-Änderung oder andere Umstände Kristallkeime auftreten, die eine weitere Abscheidung des Phosphats verursachen. Hiezu sei bemerkt, daß Robison im wachsenden Knochen Phosphorsäureester spaltende Fermente (Phosphatasen) auffand, die eine Erhöhung der Phosphatkonzentration und somit Ausfällung von Kalziumphosphat ermöglichen würden. Kleinmann nimmt weiter eine Austauschadsorption zwischen PO_4''' und CO_3'' an, wodurch der hohe Karbonatgehalt der Abscheidungen erklärt werden könnte. Mit dieser Auffassung würde die Feststellung harmonieren, daß in vielen Fällen primär Kalziumphosphat abgeschieden wird, das später erst durch Karbonat verdrängt wird. Klinke dagegen lehnt die Existenz ionisierter Kalziumverbindungen im Blut ab und

denkt sich die Kalkabscheidung als Adsorption der komplex gelösten Kalziumverbindungen an einen „Kalkfänger“, womit das Hauptgewicht auf kolloidchemische Verhältnisse gelegt wird. Hiezu sei bemerkt, daß sich die vorstehenden Ausführungen hauptsächlich auf Säugetiere beziehen und daß verschiedene Arten von Kalkfällung in den einzelnen Tiergruppen vorkommen könnten.

Nicht aller Kalk, der vom Organismus aufgenommen und transportiert wird, wird auch abgelagert und zur Skelettbildung verwendet, sondern ein Teil wird wieder ausgeschieden. Die Kalkexkretion ist nur bei Säugetieren genauer bekannt, und verläuft hier abhängig von der Ernährung. Bei Fleischfressern und Allesfressern wird überschüssiger Kalk zum größten Teil im sauren Harn ausgeschieden, während bei Pflanzenfressern, deren alkalischer Harn die Kalksalze nicht gelöst erhalten kann, die Ausscheidung durch den Dickdarm erfolgt. Der Kalk häuft sich hier als Phosphat in den Becherzellen an, kristallisiert aus und wird in das Darmlumen ausgestoßen. Die Ausscheidung überschüssiger Kalkmengen kann durch Zufuhr von bestrahltem Ergosterin verhindert werden, und es tritt in kurzer Zeit hochgradige Arteriosklerose auf.

Daß Kalkablagerungen auch eine Verwendung zur Aufrechterhaltung der Wasserstoffionenkonzentration im Körper finden können, hat Dotterweich (Pflügers Archiv, Bd. 232, p. 264) für die Kalkdrüsen des Re-

genwurmes wahrscheinlich gemacht, während Voigt (Zool. Jahrb., Physiol. Abt., Bd. 52, p. 677) nach Untersuchung desselben Objekts diese Deutung ablehnt.

Die Skelette der Tiere bestehen in der Hauptsache aus Kalziumkarbonat, das in vier verschiedenen Modifikationen auftreten kann. (Das Kalziumphosphat tritt nur in den Knochen der Wirbeltiere in größeren Mengen auf, weshalb man auch annimmt, daß hier Komplexsalze von Karbonat und Phosphat vorkommen, denen eine Formel zugeschrieben wird, die der des Apatits nahekommt.)

Welche Modifikation des Kalziumkarbonats abgeschlossen wird, hängt von den speziellen Bedingungen am Abscheidungsort ab, jedenfalls erfolgt aber die Abscheidung zuerst in kolloider Form. Das wird dadurch ermöglicht, daß gleichzeitig mit dem Kalk immer Eiweißstoffe und Schleim abgegeben werden, die als Schutzkolloide wirken können. Bei einzelnen Tieren bleibt das Kalziumkarbonat amorph und ist als solches in ein organisches Gerüst eingelagert. In diesem Zustand befindet sich der Kalk im Panzer der dekapoden Krebse. Ein Panzer (beispielsweise vom Flußkrebse) läßt im polarisierten Licht keine Aufhellung erkennen; bringt man aber eine Bruchfläche mit Wasser in Berührung, so bilden sich in kurzer Zeit stark doppelbrechende Kristalle, die aus Kalziumkarbonat, -phosphat und Eiweiß bestehen und den aus Krebsblut bei längerem Stehen ausfallenden

Kristallen außerordentlich ähnlich sind. Auch die Panzer der diplopoden Tausendfüße (z. B. *Julus*) enthalten Kalziumkarbonat in amorpher Form. In den meisten Fällen bildet sich das amorphe Karbonat in eine kristallinische Modifikation um, von denen die unbeständigste und daher zuerst auftretende der hexagonale Vaterit ist. Vaterit wurde in den Kalkdrüsen des Regenwurmes und in Sphäriten gefunden, die im Fettkörper von Fliegenlarven (Phytomyzinen und Anthomyzinen) vorkommen. Bei der zu den Hinterkiemern gehörigen Nacktschnecke *Doris* bildet er die im Integument des Rückens liegenden Nadeln. Dafür, daß der Vaterit zuerst auftritt, auch wenn später nur andere Modifikationen vorliegen, spricht sein Vorkommen in Regeneraten von Schneckenschalen (*Helix*). Der Nachweis des Vaterits kann auf röntgenspektrographischem Weg (Debye-Scherrer-Diagramm) oder durch Messung der Doppelbrechung (viel geringer als beim Aragonit) erfolgen. Vaterit ist ziemlich unbeständig und wandelt sich im Lauf der Zeit in Aragonit um. Durch Temperaturerhöhung wird die Umwandlung sehr beschleunigt. Der rhombische Aragonit spielt eine bedeutende Rolle als Bestandteil tierischer Skelette. Er findet sich besonders in den Skeletten der Hydrokorallen und Hexakorallen, in den Röhren der Serpuliden, den Schalen der Cephalopoden und Schnecken. Außer auf optischem und röntgenspektrographischem Wege läßt er sich vom Kalzit leicht mit Hilfe der Meigschen Reaktion

unterscheiden. (Ein grobes Pulver von Aragonit färbt sich beim Kochen mit Kobaltchloridlösung deutlich rotviolett, während Kalzit keine Färbung annimmt.) Der trigonal kristallisierende Kalzit findet sich hauptsächlich in den Skeletten der Foraminiferen, Oktokorallen, Kalkschwämme, Cirripedier, in der sekundären Schale des Weibchens von *Argonauta*, in Bryozoen, Brachiopoden und Echinodermen. Sehr eigentümlich ist die Verbreitung von Kalzit und Aragonit bei den Mollusken; es produzieren nicht nur nahe verwandte Tiere verschiedene Modifikationen, sondern es können verschiedene Schichten einer Schale aus Kalzit und Aragonit bestehen. So besteht z. B. bei der Seepferlmuschel *Meleagrina margaritifera* die Prismenschicht aus Kalzit, die Perlmutter-schicht aus Aragonit. Da aber, wie durch Regenerationsversuche festgestellt werden konnte, derselbe Abschnitt des Mantels nacheinander Periostrakum, Prismenschicht und Perlmutter-schicht abscheiden kann, muß eine Zelle imstande sein, nacheinander Kalzit und Aragonit zu produzieren. Die einzige plausible Erklärung dafür bildet die Annahme bestimmter, die Entstehung der einen oder anderen Modifikation begünstigender Lösungsgenossen, wie Kalziumsulfat, Sr-, Ba- und Pb-Salze, die im Experiment die Abscheidung von Aragonit fördern. Es wäre denkbar, daß solche Lösungsgenossen in Spuren in das gebildete Produkt übergehen und sich dort durch sorgfältige Analysen nachweisen ließen. Hier lassen uns aber die bisher vorliegenden

Angaben im Stich, da von den Untersuchern nie eine Trennung der einzelnen Schalenschichten vorgenommen wurde. In diesem Zusammenhang sei an ein anorganisches Produkt, das Mineral Erzbergit, erinnert, das aus abwechselnden Lagen von Kalzit und Aragonit besteht und eine Untersuchung der erwähnten Verhältnisse ermöglichen würde.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die Modifikationen des Kalziumkarbonates nicht gegensätzliche Ausbildungen, sondern Glieder einer Reihe darstellen, die in gesetzmäßiger Weise auseinander entstehen. Für die schließliche Zusammensetzung der Abscheidung ist nur von Bedeutung, an welcher Stelle die Umwandlung aufgehalten wird. Welche Stoffe oder Kräfte die Umwandlung an einer bestimmten Stelle aufhalten, ist noch nicht bekannt. Die erwähnte Reihenfolge der Modifikationen lautet: Kolloidales Kalziumkarbonat → amorphes Kalziumkarbonat → Vaterit (hexagonal) → Aragonit (rhombisch) → Kalzit (trigonal). Von den in geringer Menge in den Kalziumkarbonatskeletten vorkommenden Substanzen sei hier nur das Magnesium erwähnt, das vermutlich ähnlich wie im Modellversuch mit ausfallendem Kalziumkarbonat in Mg-haltiger Lösung infolge der großen Oberfläche des frisch gebildeten Kalziumkarbonates einfach adsorbiert wird, und zwar gewöhnlich im Verhältnis 10 Ca : 1 Mg. So schwankt der Magnesiumgehalt der Röhre des Anneliden *Onuphis tubicola* parallel mit dem des umgebenden Wassers. Böggild

weist darauf hin, daß sich unter den Mollusken mit Kalzitschale solche mit ausgesprochen magnesiumkarbonatreicher (5 bis 10% und mehr) und solche mit $MgCO_3$ -armer (0 bis 3%) Schale unterscheiden lassen, während dazwischen liegende Werte sehr selten sind. Aragonitschalen sind sehr Mg-arm, vielleicht deswegen, weil Magnesiumkarbonat mit Kalzit und nicht mit Aragonit isomorph ist.

Morphologisch kann die Kalkabscheidung in zweifacher Weise erfolgen, einerseits intrazellulär, andererseits an einer Grenzfläche, also extrazellulär.

Die intrazelluläre Kalkabscheidung erfolgt unabhängig von einem festen organischen Substrat. Es tritt zuerst ein winziges Körnchen auf, das bald die Form eines regelmäßigen Kristalles annimmt, dessen Form aber bei weiterem Wachstum modifiziert wird. Der so entstandene „Biokristall“ nimmt entweder kristallskelettähnliche Form an oder er wird in seinem Wachstum durch einen organischen Zentralfaden geleitet. (Beide Fälle finden sich bei den Kalkkörpern der Holothurien). Bei einzelnen Tieren verwachsen regelmäßig zwei verschieden orientierte Biokristalle miteinander (Skleriten von *Briareum*). An Stelle eines Einzelkristalles können auch zahlreiche konzentrisch angeordnete nadelförmige Kristalle gebildet werden, wodurch Sphäriten entstehen. Manche Biokristalle werden nicht von einer einzigen Zelle abgeschieden, sondern es beteiligt sich eine größere Anzahl von Zellen, z. B. bei den Dreistrahlern der Kalkschwämme. Bio-

kristalle können auch zur Bildung größerer Skelettstücke miteinander verschmelzen, wie bei den Skeletten der Seeigel, Seesterne und Crinoiden. Interessant ist, daß hier entweder alle Skelettstücke oder doch größere Bezirke einheitliche optische Orientierung aufweisen. Ein Seeigelpanzer wirkt infolgedessen nach Durchtränkung mit einem Öl von bestimmtem Brechungsindex wie ein Nicolsches Prisma.

Die extrazelluläre Kalkabscheidung erfolgt in der Weise, daß sich zuerst auf einer organischen Membran Sphäriten bilden, die bei weiterem Wachstum miteinander verschmelzen und so das organische Gerüst vollständig ausfüllen. Die Strukturen derartiger Kalkskelette können sehr verschiedenartig sein, doch kommen als feinstes Bauelement nur Nadeln oder Plättchen in Betracht, die sich zu größeren Einheiten zusammenschließen. Erfolgt keine Beeinflussung durch die umgebenden organischen Substanzen, so entstehen meist Sphäriten (z. B. bei Ringelkrebse), während unter dem Einfluß nicht genau bekannter Kräfte (vielleicht spielen Druck und Zug mit) balken- und plattenförmige Anordnungen zustande kommen, die sich selbst wieder zu größeren Elementen (Schalenschichten) zusammenschließen.

Von postmortalen Veränderungen tierischer Kalkskelette sei nur das Umkristallisieren aus Aragonit bestehender Schalen zu Kalzit und die Ausfüllung der Poren der Echinodermenskelette durch gleichgelagerten Kalzit erwähnt, wodurch einheitliche

Spaltflächen entstehen. Umsetzungen in ursprünglich nur ungefähr 9% Magnesiumkarbonat enthaltenden Korallenkalken führen zur Bildung von Dolomit, wobei der Gehalt an Magnesiumkarbonat 40% erreichen kann.

Somit sind wir am Ausgangspunkt unserer Betrachtung angelangt; der Kreislauf ist geschlossen.

Die gegebene Übersicht konnte in keiner Weise Vollständigkeit erreichen, wenn sie aber zu weiteren Untersuchungen anregen kann, hat sie ihren Zweck erfüllt.

Literaturverzeichnis:

Wegen der außerordentlichen Zahl der einschlägigen Arbeiten wurden nur einige zusammenfassende Darstellungen genannt, in denen die Spezialliteratur nachgesehen werden kann.

- W. Biedermann, 1914: Physiologie der Stütz- und Skelettsubstanzen in: Winterstein, Handbuch der vergleichenden Physiologie, Bd. 3, 1. Hälfte, 1. Teil.
- O. B. Bøggild, 1930: The shell structure of the mollusks. Mem. Acad. Sci. et. Lett. Danemark, Sect. Sci., (9) 2, num. 2.
- F. W. Clarke und W. C. Wheeler, 1922: The inorganic constituents of marine Invertebrates. Prof. papers. U. S. geol. Surv., 124.
- O. Fürth, 1903: Vergleichende chemische Physiologie der niederen Tiere. (Jena.)
- W. Heubner, 1931: Der Mineralbestand des Körpers in: Bethe, Bergmann, Embden und Ellinger: Handb. d. normalen und pathologischen Physiologie, Bd. 16, 2. Hälfte. Korrelationen II/2.

- H. Kleinmann, 1928: Über die Bedingungen der Kalkablagerung in tierischen Geweben, I—III, *Biochem. Z.*, Bd. 196, 98.
- K. Klinke, 1928: Neuere Ergebnisse der Kalziumforschung in: *Ergebnisse der Physiologie*, Bd. 26, 235.
- W. Kühnelt, 1930—1933: Bohrmuschelstudien, I—II, *Palaeobiologica*, Bd. 3 und 5.
- 1932: Über Kalklösung durch Landschnecken. *Zoologische Jahrbücher, Abt. f. System. und Ökologie*, Bd. 63, 131.
- J. Pia, 1933: Die Kalkbildung durch Tiere. *Palaeontologische Z.*, Bd. 15, 154.
- 1933: Die rezenten Kalksteine. *Mineralog. u. petrographische Mitteilungen, Ergänzungsband I*.
- W. J. Schmidt, 1924: Die Bausteine des Tierkörpers im polarisierten Licht. (Bonn.)
-