
Separat-Abdruck
aus
Berichte der Naturforschenden Gesellschaft
zu
Freiburg i. B.
Band *XL* Heft *5*

Ueber Schalen- und Kalksteinbildung.

Von

G. Steinmann.

(Bericht über einen Vortrag, gehalten in der Sitzung der Naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. B. am 15. Mai 1889.)

Es ist eine, wie es scheint, bisher noch nicht beachtete Eigenschaft der Eiweisssubstanz, aus Lösungen von Kalksalzen, wie schwefelsaurem Kalk oder Chlorcalcium Kalkcarbonat zu fällen, ohne Zusatz von kohlen-saurem Alkali. Bringt man auf einen Objectträger einen Tropfen klaren, geruchlosen, aber schwach alkalisch reagirenden Eiweisses (aus einem Hühnerei entnommen) mit etwas concentrirter Chlorcalciumlösung oder mit Krystallen dieser Substanz zusammen, so scheiden sich sehr bald (nach 5—15 Minuten) zahlreiche kugelige Körper aus, welche eine Trübung der vorher klaren Lösung hervorrufen. Dieselben zeigen zwischen gekreuzten Nicols das schwarze Kreuz und häufig auch die Farbenringe einaxiger Sphärokrystalle mit negativem optischen Charakter, lösen sich in verdünnter Säure unter Brausen auf und hinterlassen einen organischen Rückstand von gleicher Gestalt. Der Niederschlag erfolgt je nach der Concentration der Chlorcalciumlösung mehr oder minder rasch und reichlich. Wird der Versuch in grösserem Massstabe und mit verdünnter Chlorcalciumlösung angestellt, so bilden sich ausser den regelmässig kugeligen „Calcosphäriten“ (HARTING) Zwilling- oder Viellingskörper, „Conostaten“ (HARTING), feste Krusten oder grössere Kugeln, die durch Zusammentreten der Calcosphärite entstehen. Das Innere der grösseren Kugeln wird nicht selten von einer Luftblase eingenommen. Die Eiweisssubstanz nimmt dabei den Charakter des Conchyolin an, sie wird weiss und fast ganz unlöslich in Alkalien wie in Säuren; nach längerem Stehen in mehrfach erneutem Wasser färbt sie sich bräunlich wie die Conchyolinmassen, welche die unbeschalteten Körpertheile vieler Mollusken überziehen. Kurz, es

entstehen auf diese Weise dieselben Produkte wie sie HARTING unter Zusatz von kohlen-sauren Alkalien erhielt.

Die Bedeutung der HARTING'schen Versuche liegt hauptsächlich in dem Nachweise, dass ein Niederschlag von Kalkkarbonat, der bei Gegenwart von Eiweiss oder anderen stickstoffhaltigen Substanzen (wie Gelatine) durch kohlen-saure Alkalien erhalten wird, das gleiche chemische und optische Verhalten zeigt wie die Coccolithen der Meeresabsätze, der Kreide etc. und viele organische Kalkgebilde, insbesondere die Porcellanschicht der Molluskenschalen. Denn auch diese bestehen aus sehr zahlreichen, äusserst kleinen Kalkspathkrystallen, welche in bestimmter Weise, d. h. in strahliger oder paralleler Anordnung in eine conchyolinartige Substanz eingebettet und durch dünne Häute derselben von einander geschieden sind. Das Kalkkarbonat erhält durch diese Umhüllung eine bedeutende Widerstandsfähigkeit gegen lösende Agentien, wie BISCHOFF durch Versuche nachgewiesen hat.

Der Unterschied zwischen einem künstlich erzeugten Calcosphäriten und einer *Orbulina*- oder *Globigerina*-Schale besteht nur darin, dass letztere einen centralen Hohlraum und Wandporen besitzen. Die Anordnung und die Beschaffenheit der Kalkspathkrystalle ist die gleiche, daher liefern beide das optische Bild eines Sphärokrystalls. Zwischen einer Globigerinen- und einer Molluskenschale ohne Perlmutter-schicht existiren aber nur formelle Unterschiede. Ebenso baut sich das Kalkskelet der Korallen, wie v. KOCH gezeigt hat, aus einfachen oder gedoppelten Calcosphäriten auf.

Die Molluskenschale entsteht bekanntlich durch Verhärtung (Verkalkung) einer structurlosen, eiweisshaltigen Schleimmasse, welche vom Epithel des Mantels erzeugt wird; aus derselben geht sowohl die Porcellanschicht als auch die Perlmutterlage hervor. Die nachträgliche Volumzunahme der Schalenmasse, welche man bei Wassermollusken beobachtet, hat den Vertretern der aus mehrfachen Gründen durchaus unwahrscheinlichen Theorie vom intussusceptionellen Schalenwachsthum stets neue Vertheidigungsgründe für ihre Ansicht geliefert. Dass eine Volumzunahme in diesem Falle aber nicht nothwendiger Weise mit einem organischen Wachsthum gleichbedeutend zu sein braucht, geht aus folgendem Versuche hervor. Wird Chlorcalciumlösung zu Molluskenschleim zugesetzt, so scheiden sich, einerlei ob derselbe an und für sich unter natürlichen Verhältnissen Schale bildet (*Unio*) oder nicht (*Limax*), zahlreiche Calcosphäriten aus, während derselbe Schleim sich selbst überlassen weniger reichliche

oder gar keine Kalkausscheidungen liefert. Hieraus geht hervor, dass die Schalensubstanz auch aus dem umgebenden Medium Kalksalze niederschlägt und dadurch eine Volumvermehrung erfahren kann.

Bei den schalentragenden Landschnecken wird der zur Schalenbildung nöthige Kalk durch die Nahrung allein aufgenommen. Schleim von *Helix pomatias* erhärtet als frei gespannte Haut sehr rasch unter Ausscheidung zahlreicher Calcosphärite, die den künstlich erzeugten gleichen. Bei den Wassermollusken kann der Kalk sowohl durch die Nahrung und das Respirationswasser, als auch aus dem umgebenden Medium direct in die Schale eingeführt werden. Nach allem, was wir bis jetzt über die Schalenbildung wissen, brauchen wir uns den Vorgang nicht als einen unmittelbar vitalen vorzustellen, sondern wir können ihn uns als das Resultat der Einwirkung von Kalksalzen (Chloriden und Sulfaten) auf die vom Organismus (oft mit den Kalksalzen) ausgeschiedene Eiweisssubstanz erklären. Die Einwirkung des umgebenden Mediums scheint in der relativen Dickschaligkeit der marinen Mollusken im Vergleich mit der im allgemeinen dünnen Schale der Landmollusken zum Ausdruck zu gelangen.

Die Schale der Mollusken wird vom Epithel des Mantels erzeugt; aber es giebt Thatsachen, welche beweisen, dass auch andere Theile des Körpers Schalenmasse bilden können. Die Schale von *Argonauta* wird nur im embryonalen Stadium vom Mantel allein abgesondert, später lagern die verbreiteten Rückenarme eine „Arm-schicht“ auf der „Mantelschicht“ ab. Die seitlichen Ohren der Capuze von *Nautilus pompilius* tragen in ähnlicher Weise zur Schalenbildung bei, indem sie die Nabelverdickung absetzen. Der Kopf vieler fossiler Cephalopoden wurde bis auf wenige scharf umgrenzte Oeffnungen von Schalenmasse umwachsen. Der Siphon der Pholaden sondert eine röhrenförmige Schale ab und der Deckel der Gastropoden bekundet die Fähigkeit des Fusses, Schalenmasse zu erzeugen.

Untersucht man den bräunlichen Conchyolinbelag, welcher die unbeschalteten, stark muskulösen Theile des Weichkörpers vieler Mollusken überzieht, wie z. B. die braune Schicht der Kopfklappe, des Trichters oder der Tentakeln von *Nautilus*, den Ueberzug der Athemröhre oder des Fusses von Zweischalern etc., so findet man stets in Verbindung mit dem Conchyolin mikroskopisch kleine Kalkstücke, die sich aber nicht zu einer festen Schale zusammenschliessen, die vielmehr ebenso wie das Conchyolin selbst periodisch abgestossen und erneuert

werden. Der gleiche Vorgang scheint sich auf der Körperoberfläche vieler anderer mariner Thiere, z. B. der Coelenteraten, wenn auch in weniger intensivem Masse abzuspielen, und es dürfte die Schalenbildung unter den marinen Evertibraten in Wirklichkeit viel verbreiteter sein, als man gewöhnlich annimmt. Nach obigem Versuche zu schliessen, genügt dazu ja die Ausscheidung eiweisshaltiger Substanzen an der Oberfläche des Körpers. Wo die ausgeschiedene Schalenmasse sich an schon früher gebildete Schalentheile oder an einen äusseren Widerstand (*Teredo*) anlagern kann, oder wo ein Körpertheil längere Zeit ruhig verharret, kommt es zur Bildung zusammenhängender Hartgebilde; wo aber Schalenmasse an einem stark muskulösen und bewegten Körpertheile abgesondert wird, können die einzelnen Stücke, aus deren Zusammenfügung die compacten Schalen entstehen, sich in der Regel nicht zusammenschliessen; sie bleiben wohl eine Zeit lang auf der runzeligen Oberfläche des betreffenden Körpertheiles sammt dem Conchyolin haften, gelangen aber dann in das umgebende Medium.

Es ergibt sich hieraus, dass das Zurücktreten oder Fehlen äusserer Schalen bei gewissen lebenden Thiergruppen kein Hinderniss abgeben darf, dieselben mit beschalten, lebenden oder fossilen, zu vergleichen, falls andere Merkmale auf einen Zusammenhang deuten. Dieser Umstand verdient Beachtung, wenn es sich z. B. um die Entscheidung der Fragen handelt, ob die Actinien als Ausläufer der Rugosen, die Holothurien als nahe Verwandte gewisser Cystideen, die Octopoden als lebende Ammoniten aufzufassen sind oder nicht. Für manche Abtheilungen der Evertibraten scheint geradezu das Gesetz zu herrschen, dass die äusseren Schalenbildungen im Laufe der Stammesentwicklung reducirt werden oder ganz verloren gehen (*Coelenterata, Crinoidea, Mollusca*).

Die Entstehung der marinen Kalksteine und Dolomite ist bis heute noch nicht aufgeklärt. Das aus dem Lebensprocesse ausgeschaltete Eiweiss besitzt nun aber, wie wir wissen, die Eigenschaft, den kohlsauren Kalk aus Chlorcalcium oder schwefelsaurem Kalk niederzuschlagen und zwar in einer Form, welche die sofortige Wiederauflösung durch das Meerwasser verhindert. Dagegen erleidet bekanntlich das Kalkkarbonat, welches die Flüsse dem Meere zuführen, eine Umsetzung in Chlorid, bzw. Sulfat; die hierzu nöthige Säure liefern wahrscheinlich die Pflanzen, indem sie bei der Aufnahme von Alkalien die betr. Säuren abscheiden. So lange also die Zusammensetzung des Meerwassers wesentlich die gleiche war wie heutzutage, kann der Absatz

von kohlen-saurem Kalke im freien Meere nur mit Hülfe der organisirten Materie vor sich gegangen sein, sei es in der Form vollständiger Hartgebilde von bestimmter Gestalt, sei es als kleine, zusammenhangslose Schalenstückchen oder als Coccolithe. Geologische Thatsachen deuten darauf hin, dass die dolomitischen Kalksteine und Dolomite nicht principiell anderer Entstehung sind als die Kalksteine. Nach den bisherigen — noch nicht abgeschlossenen — Versuchen, wirkt das Eiweiss auf Magnesiasalze ebenfalls, aber weitaus schwächer als auf Kalksalze ein. Aus diesem Verhalten dürfte sich das Ueberwiegen des Kalkes in den Absätzen, sein Zurücktreten im Meerwasser im Vergleiche zur Magnesia erklären.

Auch manche Schwermetalle werden durch Eiweiss leicht gefällt. Versuche mit Eiweiss und Eisenchlorid, bezw. Eisenoxydulsulfat haben eine rasche und reichliche Ausscheidung von Eisenoxydhydrat ergeben. Ein ähnliches Verhalten dürfte vom Mangan zu erwarten sein.

Das geschilderte Verhalten des Eiweisses liefert uns den Schlüssel zur Erklärung zweier scheinbar verschiedener, in grossartigem Massstabe sich vollziehender Processe, der Bildung der Kalkschalen wirbelloser Thiere und der Entstehung der marinen Kalksteine (vielleicht auch der Dolomite und einiger anderer, in geringerer Menge in normalen marinen Sedimentgesteinen verbreiteter Stoffe). Das Meerwasser müsste, wenn diese Substanzen nicht continuirlich aus demselben gefällt würden, eine ganz andere Zusammensetzung haben, als es in Wirklichkeit besitzt.

Wie es kommt, dass dem Eiweiss die geschilderte Eigenschaft inne wohnt, dürfte aus folgenden Mittheilungen des Herrn Professor BAUMANN in Freiburg klar werden:

Bekanntlich produciren die stickstoffhaltigen Substanzen des Thierleibes, Eiweiss und verwandte Stoffe, durch fermentative Processe in grossen Mengen kohlen-saures Ammoniak; es bedarf auch keines besonderen Beweises, dass die schleimartige Masse, mit der die im Wasser lebenden Thiere sich umgeben, einen durchaus günstigen Nährboden für die Ansiedelung von Mikroorganismen darstellt. Man wird desshalb nicht fehl gehen, wenn man in diesen Processen die Ursache der Abscheidung von Calciumcarbonat aus den im Meerwasser gelösten Kalksalzen erblickt.

Das kohlen-saure, bezw. carbaminsaure Ammoniak, welches nach DRECHSEL in den thierischen Säften enthalten ist, bietet eine gewisse Erklärungen für die Abscheidung des kohlen-sauren Kalkes

innerhalb der Organe. Insoweit Kalksalze vom Organismus selbst zur Ausscheidung gelangen, werden diese unmittelbar einen grösseren oder kleineren Theil der Kalkverbindungen liefern, welche nachher uns in der Form von Kalkschalen entgentreten.

Es ist durch obige Versuche gezeigt worden, wie die Krystallisation des kohlensauren Kalkes fast augenblicklich erfolgt, wenn Kalksalze mit Eiweisssubstanzen, welche in Zersetzung begriffen sind, zusammengebracht werden. Dieses Verhalten ist vielleicht geeignet, um den Beginn der Zersetzung der Eiweisssubstanz selbst schärfer erkennen zu lassen, als das mit den bisherigen Erkennungsmitteln (Geruch, chemischer Nachweis von verschiedenen Fäulnisproducten der aromatischen Reihe) möglich ist. Dabei wird nur die Schwierigkeit zu überwinden sein, dass man frische Eiweisslösungen herstellt, die vor Beginn des Versuches frei von kohlensaurem Ammoniak sind.