
Separat-Abdruck

aus

Berichte der Naturforschenden Gesellschaft

zu

Freiburg i. Br.

Band XI, Heft 1, S. 40—45. Mai 1899.

Ueber die Bildungsweise des dunklen Pigments bei den Mollusken nebst Bemerkungen über die Entstehung von Kalkkarbonat.

Von

G. Steinmann.

Zu den folgenden Mittheilungen, welche die Entstehung des braunen, bezw. schwarzen Pigments bei den Mollusken zum Gegenstande haben, bin ich durch die Versuche von V. FAUSSEK angeregt worden¹. Diese haben ergeben, dass die Entstehung und Verbreitung des Pigments bei Ostrea, Mytilus und anderen Zweischalern nicht, wie man angenommen hatte, vom Einfluss der Belichtung, sondern von der Zufuhr sauerstoffhaltigen Wassers abhängig ist. Einige Versuche, die ich vor mehreren Jahren gelegentlich meiner Untersuchungen über die Bildung von Kalkschalen und Kalksteinen anstellte², bestätigen die Ansicht FAUSSEK's über die Ursache der Pigmentbildung und zeigen zugleich, dass dieser Vorgang sich auch ausserhalb des Thierkörpers abspielt, und nur auf der Oxydation der aus der Lebenstätigkeit ausgeschalteten Eiweissstoffe beruht.

Ich hatte durch jene Versuche festgestellt, dass Hühnereiweiss, welches in einer Lösung von schwefelsaurem Kalk oder Chlorcalcium der Fäulniss überlassen wird, durch Bildung von Kohlensäure und Ammoniak Kalkkarbonat niederschlägt, dass die Auskristallisation des letzteren in der mehr oder weniger zersetzen Eiweissmasse

¹ VICTOR FAUSSEK, Ueber die Ablagerung des Pigments bei Mytilus (Z. f. wiss. Zool. 1898, 65. 122).

² Ueber Schalen- und Kalksteinbildung (Ber. nat. Ges. Freiburg, 15. Mai 1889, 4. 288).

selbst stattfindet und zwar in der für viele Molluskenschalen bezeichnenden fibrokristallinen Form. Die Restsubstanz des Eiweiss besitzt, wie sich leicht feststellen liess, die Eigenschaften des Conchyolin, mit dem Unterschiede jedoch, dass sie anfänglich nicht bräunlich oder schwarz gefärbt, sondern milchweiss war. Derart hergestellte Conchyolinmassen mit dem darin auskristallisierten Kalkkarbonat habe ich nun unter verschiedenen Bedingungen aufbewahrt, theils um sie bei weiteren Versuchen vergleichen zu können, theils um zu erfahren, ob und welche Veränderungen im Laufe der Zeit daran festzustellen seien. Die Proben, welche ich in Alkohol oder in der ursprünglichen Salzlösung, ohne das Kon servirungsmittel zu wechseln, aufbewahrte, behielten Jahre lang ihre ursprüngliche Beschaffenheit, im Besonderen auch ihre milchweisse Farbe bei. Eine Probe aber, welche ich wiederholt mit frischem Wasser auswusch und im Dunkeln aufbewahrte, zeigte eine immerfort zunehmende Bräunung, bis sie schliesslich fast schwarz erschien. Dabei ging denn auch die weiche, elastische Beschaffenheit verloren, welche das frische Conchyolin auszeichnet, sie wurde hart und glich durchaus derjenigen Modifikation des Concholins, wie sie als Ueberzug der Unionenschalen und als äusseres Ligament bei den Muscheln im Allgemeinen vorkommt. Besonders auffallend ist aber die Aehnlichkeit des gebräunten Concholins mit den braunen Pigmentüberzügen, wie sie an exponirten Theilen des Weichkörpers der Mollusken auftreten, z. B. an den Siphonen der Zweischaler, am Trichter von *Nautilus* u. s. w. Denn, wie ich schon in der oben zitierten Mittheilung kurz bemerkte, es enthalten diese Pigmentmassen auch Kalkkarbonat in Form kleiner fibrokristallin strukturter Stückchen eingeschlossen, und repräsentieren so gewissermassen eine unvollkommene Kalkschale, deren einzelne Stücke (in Folge der kontraktilen Beschaffenheit des absondernden Organes) keinen Zusammenschluss erlangt haben. Sobald aber ein derartiges Organ in seiner freien Bewegung gehindert ist oder seine Kontraktionsfähigkeit verliert, wie die Siphonen bei den Pholadiden, Clavagelliden und Gastrochaeniden, entsteht eine geschlossene Kalkröhre und zwar von weisser Farbe, weil die abgesonderten Eiweissmassen, welche das Kalkkarbonat erzeugen, offenbar nicht mehr längere Zeit der oxydirenden Wirkung des Seewassers ausgesetzt sind, wie an den Siphonen, sondern sehr bald zu einer geschlossenen Schale erhärten, innerhalb welcher eine Oxydation nicht mehr stattfinden kann. Aus diesem Verhalten des Concholins

bei den Zweischalern und anderen Molluskengruppen, ebenso wie aus meinen und FAUSSEK's Versuchen scheint mir folgendes Resultat hervorzugehen.

Die aus der Lebenstätigkeit des thierischen Organismus ausgeschalteten Eiweissstoffe zerfallen in Folge bakterieller Zerlegung einerseits in Kohlensäure und Ammoniak, andererseits in eine in frischem Zustande elastische und weiche, sehr widerstandsfähige Substanz, das Conchyolin. Kohlensäure und Ammoniak schlagen bei Gegenwart gelöster Kalksalze (Calciumsulfat und -chlorid etc.) Kalkkarbonat nieder, welches, wenn in einem zähen, elastischen Medium wie Conchyolin auskristallisiert, in fibrokristalliner (sphärokristalliner) Form erscheint oder aber in grosskristalliner Modifikation auftritt, wenn nämlich die stickstoffhaltige Muttersubstanz sich leicht verflüssigt, wie das bei den leimgebenden Substanzen der Fall ist¹. Das frische Conchyolin erleidet durch die Einwirkung des Sauerstoffs eine Oxydation, die von einer Braunfärbung begleitet ist². Dabei wird wahrscheinlich Kohlensäure gebildet³. Die Entstehung des bei den Mollusken weitverbreiteten bräunlichen Pigments kann

¹ Wenn man Gelatine in einer Lösung von Kalksalzen der Fäulniss überlässt, scheidet sich das Kalkkarbonat nicht in fibrokristalliner Form, sondern als grössere Krystalle aus, weil die Gelatine sich während der Fäulniss verflüssigt und sich so die Karbonatmoleküle unbehindert zu grösseren Krystallen zusammenschliessen können. Hiernach ist zu vermuten, dass diejenigen Thiergruppen, welche Skelette aus grobkristallinem Kalk bilden, wie die Echinodermen und Calcispongien, leicht sich verflüssigende stickstoffhaltige Stoffe aussondern, die wie das Eiweiss bei der Fäulniss Kohlensäure und Ammoniak erzeugen.

² Auch TH. EKMAN (Beitr. u. K. d. Stiels d. Brachiopoden — Z. f. wiss. Zool. 1896, 62. 169) meint, dass die bräunliche, nicht merklich elastische Aussenschicht des Stielcuticula der Brachiopoden aus der inneren, elastischen Chitinschicht wohl nur durch Berührung des ursprünglichen Chitins mit dem Meerwasser entstanden sei.

³ Ich schliesse das aus folgendem Versuche. Bei der Einwirkung von frischem, d. h. sauerstoffhaltigem Wasser auf Conchyolin, welches mit Kalkkarbonat angereichert ist, tritt ausser der Braunfärbung des Conchyolins auch im Laufe der Zeit eine Umkristallisation des Kalkkarbonats ein, die schliesslich zur Bildung fester Kalkkrusten von grobkristalliner Struktur führt. Es findet also zuerst eine Auflösung des Kalkkarbonats und dann eine Wiederauskristallisation desselben statt, und erstere kann nur unter der Mithilfe reichlich vorhandener Kohlensäure vor sich gehen. Da es nicht wahrscheinlich ist, dass die Kohlensäure in grösserer Menge durch das Wasser zugeführt wurde, so liegt es nahe, ihren Ursprung in der fortschreitenden Oxydation des Conchyolins zu suchen.

hiernach als ein Prozess aufgefasst werden, der sich geradeso wie die Kalkabscheidung ausserhalb der eigentlichen Lebenstätigkeit des Thiers an den ausgeschalteten stickstoffhaltigen, leicht zersetzbaren Stoffen vollzieht.

Wenn aber nur die Zufuhr von Sauerstoff die Braunfärbung hervorruft, die Belichtung dabei aber gar keine Rolle spielt, so begreift es sich, dass das braune Conchyolin auch an nicht belichteten Stellen des Thierkörpers sich findet, wenn diese nur dem sauerstoffhaltigen Wasser zugänglich sind. So erscheint uns das braune Conchyolinpigment bei den Mollusken nur als Nebenprodukt in dem wichtigen Prozesse der gleichzeitigen Bildung von Conchyolin und Kalkkarbonat, dessen Wirksamkeit und Bedeutung erst im Laufe des letzten Dezenniums erkannt worden ist.

Zur historischen Seite dieser Erkenntniss möge Folgendes bemerkt werden.

Es ist in neuerer Zeit mehrfach¹ HARTING das Verdienst zugeschrieben worden, die Ausscheidung des Kalkkarbonats durch faulendes Eiweiss nachgewiesen zu haben. Das ist aber durchaus irrig. Nirgends findet sich in der HARTING'schen Arbeit ein Hinweis darauf, dass die Umsetzung von Kalksulfat und -chlorid zu -karbonat durch die Eiweisssubstanz selbst vor sich gehe, vielmehr wird wiederholt betont, dass der Niederschlag des Karbonats durch Zusatz eines Alkalikarbonats erfolgt sei. HARTING hat nur zu zeigen versucht, dass die radialstrahlige Struktur des Kalkkarbonats, wie sie den Schalen der Mollusken und anderer Thiere eigen ist, an das Vorhandensein organisirter Materie spez. des Eiweisses gebunden sei. Er hat uns mit der Thatsache bekannt gemacht, dass diese Struktur bei den verschiedensten durch chemischen Niederschlag in Eiweiss erzeugten Körpern, bei Kugeln, Halbkugeln etc. sich ausbildet. Allein seine zahlreichen Versuche haben thatsächlich nur bewiesen, dass Kalkkarbonat die radialstrahlige Struktur annimmt, wenn es in einem zähen, schleimigen Medium auskristallisiert, wobei der Niederschlag auf rein anorganischem Wege erfolgt; ferner, dass das Eiweiss, welches nach Auflösung der Sphärokristalle in Säuren zurückbleibt, die Eigenschaften des Conchyolins (bezw. eines Gemisches desselben mit Eiweiss = Calcoglobulin HARTING) besitzt. Es kann ja schon desshalb kein anderer Zusammenhang zwischen dieser Struktur und der

¹ So in v. ZITTEL's Grundzügen der Paläontologie (S. 18) und in RAUFF's Referat über versteinertes Muskelfleisch (Sitzb. niederrh. Ges. 1894, 110, 111).

organisirten Materie bestehen, weil erstere auch bei Silikaten, die aus zähflüssigem Schmelzflusse auskristallisiren, sich findet, wie die mannigfaltigen Sphärolithbildungen der Massengesteine und künstlichen Schmelzflüsse beweisen.

Die Frage, durch welchen Vorgang in der Natur aus Kalksulfat oder -chlorid die grossen Mengen von Kalkkarbonat in der Form von organischen Hartgebilden oder Meeresschlamm niedergeschlagen werden, hat HARTING nicht einmal gestreift. Sie ist früher mehrfach aufgeworfen und gewöhnlich in dem allgemeinen Sinn beantwortet worden, dass die Organismen die Umsetzung vermitteln. Der chemische Prozess aber, welcher die Umsetzung am und im lebenden Organismus sowie ausserhalb desselben vollzieht, ist erst durch die Versuche klar gelegt worden, welche ich und MURRAY und IRVINE nahezu gleichzeitig, aber in verschiedenen, sich glücklich ergänzenden Formen angestellt haben.

Ich habe Hühnereiweiss unter verschiedenen Bedingungen mit verdünnten Lösungen von Kalksulfat oder -chlorid sich selbst, d. h. der Fäulniss überlassen und auf diese Weise die gleichen Produkte erhalten, welche HARTING unter Hinzufügung von Alkalikarbonat erzielt hatte. Damit war der Beweis erbracht, dass in der stickstoffhaltigen Substanz allein die zureichende Ursache für die Ausscheidung des Kalkkarbonats liegen müsse, und als solche wurde das kohlensaure Ammoniak erkannt, welches bei der Zersetzung entsteht. Ich fand, wie HARTING bei seinen Versuchen, dass die nach der Auflösung der Sphärokristalle in Säuren zurückbleibende Masse die Eigenschaften des Conchylins besitzt, mit anderen Worten, dass sich das ausserhalb des Organismus mit Hülfe von Eiweiss erzeugte Kalkkarbonat in Bezug auf seine Struktur und Zusammensetzung nicht von demjenigen der Molluskenschale unterscheidet. Aus diesen Thatsachen ergab sich für mich der Schluss, dass der Bildung von Kalkkarbonat in der Form von Muschelschalen und dergl. kein spezifisch vitaler Prozess zu Grunde zu liegen brauche, dass vielmehr die Ausfällung des Karbonats aus dem Meerwasser, einerlei ob sie am lebenden Organismus oder ausserhalb desselben vor sich gehe, als eine einfache chemische Reaktion begriffen werden könne, die nothwendig an die Zersetzung aller stickstoffhaltigen organischen Stoffe — soweit sie kohlensaures Ammoniak dabei erzeugen — geknüpft sei. Unentschieden musste dagegen bleiben, in welchem Maasse bei der Bildung von Muschelschalen und dergl. die Kalksalze mit den ausgeschalteten Eiweiss-

stoffen zusammen vom Organismus abgeschieden werden oder in welchem Betrage sie etwa aus dem umgebenden Wasser ausgefällt werden. Schalen- und Kalksteinbildung im Meere¹ war auf denselben einfachen chemischen Prozess zurückgeführt.

Bald darauf haben MURRAY und IRVINE vor der Royal Society in Edinburgh² über das Ergebniss der Versuche berichtet, welche sie mit lebenden Thieren angestellt haben, um die Art und Weise der Aufnahme der Kalksalze durch den Organismus zu bestimmen. Als die wichtigsten Resultate hatten sich ergeben, dass die Zufuhr von Kalk weder bei Meeresthieren noch bei Landthieren in der Form des Karbonats nothwendig ist, sondern dass andere Salze, wie Sulfate, Phosphate, Silikate u. s. w. vollständig ausreichen, damit die Thiere ihre Kalkschalen in normaler Weise bilden können. Ferner, dass anfänglich neutral reagirendes Seewasser durch thierische Lebenstätigkeit bald alkalisch und reich an Ammonkarbonat wird, während die gelösten Kalksalze nach einiger Zeit vollständig als Karbonat ausgefällt werden und die Thiere absterben, wenn die Kalksalze nicht erneuert werden.

Auf die weiteren Ausführungen über die chemischen Vorgänge im Meerwasser, deren Bedeutung für die Geologie in unseren referirenden Zeitschriften nur unvollständig gewürdigt ist³, will ich hier nicht eingehen, sondern nur betonen, dass meine sowie MURRAY's und IRVINE's Versuche den Kreislauf des Kalkkarbonats im Zusammenhang mit demjenigen der organischen Stickstoffverbindungen in ihren Grundzügen aufgeklärt haben, dass HARTING's Verdienste aber nach einer anderen Richtung hin liegen.

¹ Es kann kaum bezweifelt werden, dass die Kalkschalen der Süßwasserthiere und Landthiere auf dieselbe Weise zu Stande kommen wie die der Meeresthiere. Denn das Kalkkarbonat, welches sie, sei es in gelöster sei es in fester Form, mit der Nahrung aufnehmen, wird jedenfalls nicht als solches in den Kreislauf eingeführt, sondern bei der Verdauung in Sulfat, Chlorid, Phosphat oder in das Salz irgend einer organischen Säure verwandelt, aus welcher es dann bei der Schalenbildung ausgefällt wird.

² On Coral Reefs and other Carbonate of Lime Formations in modern seas (Proc. R. Soc. Edinburgh, 2. Dez. 1889, 17. 78. Abgedruckt in Nature, 12. Juni 1890).

³ So im N. J. f. M. 1892, II 248, und in Naturwiss. Rundschau 1890, 542.

C. A. Wagner's Universitäts-Buchdruckerei in Freiburg i. Br.
