© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Schmetterlingen beobachteten Versuchen erhaltenen, zu vergleichen. Nach Landois „Physiologie des Menschen", Aufl. VIII, p. 461, trat bei kleineren Säugern und Vögeln der Tod nach 9 Tagen ein, nachdem sie in dieser Zeit ein Fünftel bis ein Halb ihres Körpergewichtes eingeschmolzen hatten. Kräftige wohlgenährte Hunde erlagen erst nach 4 Wochen dem Hungertod, Menschen nach 21—22 Tagen, Angaben über die Höhe des Substanzverbrauchs sind hier nicht gemacht. Es scheint demnach die Einbuße der Hälfte des Körpergewichtes bei höheren Tieren die äußerste Grenze zu sein, während sich der Substanzverbrauch beim Falter — bei *Hylophila prasinana* II — bis auf zwei Drittel des Anfangsgewichtes erhebt.

Über die Natur der von Biedermann aus Krebsblut und Krebspanzer erhaltenen Kristalle.

Von O. Bütschli.

Vor einigen Jahren (1901) hat W. Biedermann in dieser Zeitschrift[1]) die eigentümliche Beobachtung mitgeteilt, dass sich beim Einlegen von Fragmenten frischen Krebs- und Hummerpanzers in reines Wasser allmählich ansehnliche Mengen eigentümlicher Kristalle bilden, welche „neben $CaCO_3$ auch reichlich Phosphat" (d. h. von Calcium) „und außerdem eine wahrscheinlich eiweißartige organische Substanz enthalten" (p. 352). Weiterhin fand er, dass auch beim Eintrocknen des Krebs- oder Hummerblutes zahlreiche Kristalle entstehen, welche mit denen des Panzers völlig übereinstimmen. Später (1902, p. 181)[2]) stellte er fest, dass „jene Kristalle sich vom Frühling ab während des ganzen Sommers bei Behandlung des Panzers mit Wasser nicht bilden." Dasselbe fand er auch während dieser Jahreszeit für die Blutkristalle. Aus diesen Erfahrungen will Biedermann schließen, „dass die Bildungsweise des Kalkes innerhalb der tierischen Flüssigkeiten und des Chitinpanzers selbst je nach der Jahreszeit einem erheblichen Wechsel unterworfen ist, was wieder mit der Häutung, resp. dem Schalenwachstum zusammenhängen dürfe."

1902 konnte er ferner nachweisen, dass sich auch aus dem Blut von *Helix pomatia* ganz ähnliche Kristalle erhalten lassen, nämlich während der oben erwähnten Jahreszeit. Er wies bei dieser Gelegenheit darauf hin, dass schon C. Schmidt (1845)[3]) aus dem Blut einer Muschel (*Anodonta* sp.) ähnliche Kristalle beim Verdunsten

---

1) Über den Zustand des Kalkes im Krustazeenpanzer. Biol. Centralbl. Bd. 21, 1901, p. 343—352.

2) Über die Bedeutung von Kristallisationsprozessen bei der Bildung der Skelette wirbelloser Tiere, namentlich der Molluskenschalen. Zeitschr. f. allgem. Phys. Bd. I, 1902, p. 154ff.

3) Zur vergl. Physiologie der wirbellosen Tiere, p. 59.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

erhalten habe, die Wöhler, in dessen Laboratorium Schmidt arbeitete, sehr ähnlich denen des Gaylussits ($Na_2CO_3 + CaCO_3 + 5H_2O$) fand. Biedermann bedauerte daher, die Krebskristalle nicht auf einen Gehalt an Na_2O geprüft zu haben; er hielt also ihre Doppelsalznatur für möglich; auch bezeichnet er sie gelegentlich als „Mischkristalle". Die Kristalle aus dem Krebspanzer (und wohl auch die des Blutes) sind nun außer durch ihre Kristallform hauptsächlich durch leichte Zersetzlichkeit charakterisiert. Sowohl in Wasser, wie Alkohol, Canadabalsam und Glyzerin verändern sie sich nach Biedermann allmählich, indem Höhlungen in ihnen auftreten, die mit Kriställchen von häufig charakteristischer rhomboëderähnlicher Form erfüllt sind. Beim Erhitzen in Wasser zerfallen die Kristalle sofort in lauter solche „rhomboëderähnliche, sehr stark doppeltbrechende Bruchstücke".

Biedermann meint jedoch (p. 381), dass „es sich in allen diesen Fällen nicht um echte Rhomboëder und daher auch nicht etwa um reinen kohlensauren Kalk handelt."

Endlich erkannte Biedermann in den Kristallen bei vorsichtigem Auflösen in verdünnter Säure ein zartes „Stroma" von organischer, wahrscheinlich eiweißartiger Substanz.

Längere Zeit in Alkohol gelegene oder getrocknete Panzer geben nach Biedermann in Wasser keine Kristalle mehr, dagegen große Mengen von stark doppeltbrechenden Sphäriten, die sich in der Umgebung bilden (p. 347).

In letzterer Weise verhält sich auch der Panzer in den Sommermonaten, in denen sich keine Kristalle bei Behandlung mit Wasser bilden. An Stelle der Kristalle treten „massenhaft sehr kleine, doppeltbrechende sphäritische Gebilde von länglicher, hantel- oder biskuitförmiger Gestalt auf" (1902, p. 181).

Diese Ergebnisse Biedermann's stehen in gewissem Widerspruch mit früheren von Agnes Kelly (1901)[1]. Kelly schließt aus dem spezifischen Gewicht und dem Fehlen der Doppelbrechung, dass der $CaCO_3$ im Panzer von *Astacus*, *Squilla* und *Julus*, sowie in der Eischale einer „Natter" im amorphen Zustand vorhanden sei, beim Hummer dagegen als Calcit.

Da ich mich in den letztvergangenen Jahren mit den tierischen Kalkgebilden in verschiedener Hinsicht beschäftigt habe, so interessierte mich die Entdeckung Biedermann's lebhaft. Bei verschiedenen Gelegenheiten hatte ich versucht, die eigentümlichen Kristalle aus dem Krebspanzer zu erhalten, jedoch mit negativem Erfolg. Stets bildeten sich in der Umgebung der Panzerstücke massenhaft die kleinen sphäritischen Gebilde aus $CaCO_3$ sowohl in den Sommer- als Wintermonaten. Auch die Panzer von

1) Jenaische Zeitschr. f. Naturw. Bd. 35, 1901, p. 429 ff.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Julus und Gammarus zeigten im allgemeinen dieselbe Erscheinung, nur mit dem Unterschied, dass die sphäritischen Kalkgebilde hier vorzugsweise in der Panzersubstanz auskristallisierten und häufig ansehnlichere bis recht große Sphärengebilde (spez. *Julus*) darstellten.

Da mich ebenso das Problem der Abscheidung des kohlensauren Kalks im tierischen Organismus interessierte, welches eng zusammenhängt mit der Form, in welcher der Kalk im Blut enthalten ist, so suchte ich auch bei *Anodonta cygnea* und *Astacus fluviatilis* die Blutkristalle durch Eintrocknen des Blutes zu erhalten, hatte jedoch dabei (November bis Dezember 1906) ebensowenig Erfolg. Nur im eingetrockneten Blut von *Astacus* fand ich zuweilen einige wenig deutliche, offenbar jedoch schon zersetzte kristallinische Gebilde, welche an die Biedermann'schen Kristalle erinnerten. Aus dem Muschelblut schied sich dagegen der $CaCO_3$ beim Eintrocknen stets in Form zahlreicher kleiner, schöner Sphäriten ab; in dem Blut von *Astacus* geschah dies nur zuweilen und offenbar nur teilweise[1]).

Ein Zufall ließ mich dann während der vergangenen kalten Weihnachtszeit die Bedingungen jener Kristallbildungen erkennen. Ein Uhrschälchen mit Muschelblut, welches ich zwischen den Doppelfenstern in der Kälte aufbewahrt hatte, war gefroren und zeigte nun beim Auftauen auf dem Boden eine ziemliche Zahl der fraglichen Kristalle.

Hiermit schien meine schon vorhergefasste Vermutung erwiesen, dass die Kristalle sich nur bei niederer Temperatur bilden, dagegen bei Zimmertemperatur schon zersetzt werden, weshalb sie auch hierbei nicht entstehen, und dass nur hierauf die Biedermann'sche Erfahrung über die Bildung der Kristalle in den Wintermonaten beruht. Nach dieser Feststellung gelang es denn auch sofort, bei bei 0—2° sowohl aus Krebsblut als aus Fragmenten des Krebspanzers, die in Wasser gehalten wurden, die Biedermann'schen Kristalle zu erhalten[2]). Aus den sorgfältig gereinigten Panzern einiger Krebse habe ich auf diese Weise einige Gramm der Kristalle dargestellt. Wenn man keine zu stark verkleinerten Fragmente

1) Ich füge hier bei, dass der Kalkgehalt des Blutes von *Astacus fluviatilis* (Novemb.) doch viel geringer ist, als es nach der Abscheidung der Kristalle, resp. der Sphäriten erscheint. Das von mir untersuchte Blut (2,882 g) enthielt an Trockensubstanz 4,42 % (105°), deren Asche 0,89 % des Blutes betrug. In der Asche betrug der Gehalt an CaO einschließlich einer Spur Phosphat 6,20 %, was auf das Gesamtblut berechnet 0,055 % ergibt oder als $CaCO_3$ berechnet 0,099 %.

2) Außer *Astacus fluviatilis* habe ich noch das Blut und den Panzer von *Carcinus maenas* untersucht und aus beiden ebenfalls die Kristalle erhalten. Die Panzerkristalle von *Carcinus* ergaben nach Waschen mit Alkohol und kurzem Trocknen an der Luft, bei 450° einen Verlust von 50,72 %, erweisen sich also, abgesehen von der übereinstimmenden Form, auch in dieser Beziehung als identisch mit denen des Krebspanzers.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

des Panzers verwendet, kann man die Kristalle durch Abseihen mit feiner Müllergaze leicht von den Panzerfragmenten trennen. Da die Kristalle den Panzerstückchen häufig aufwachsen, so empfiehlt es sich, die Panzerfragmente in Wasser mit den Fingern etwas gegeneinander zu reiben, wobei sich die aufgewachsenen Kristalle zum Teil ablösen. Durch Abseihen und wiederholtes Dekantieren erhält man die Kristalle so rein, dass sie nur ganz schwach rötlich von Spuren beigemischter Panzersubstanz erscheinen. Dass diese Verunreinigung sehr minimal ist, ergab auch die Analyse.

Da ich in einer späteren ausführlicheren Darstellung meiner Untersuchung die Form der Kristalle genau beschreiben und abbilden werde, so gehe ich hier nicht näher darauf ein, sondern betone nur, dass sie in der Tat den Gaylussitkristallen häufig sehr ähnlich sind. Sie sind auch offenbar monoklin wie diese. Jedoch finden sich ziemlich mannigfaltige Formen, teils von säuligem, teils von pyramidalem und manchmal auch tafelförmig rhombischem Habitus mit Winkeln von ca. 93 und 87°.

Die mikrochemische Untersuchung der Blut- und Panzerkristalle des Krebses ergab Calcium, Kohlensäure und Phosphorsäure, wie schon Biedermann gefunden hatte. Da ich wie Biedermann ursprünglich vermutete, dass die Kristalle ein Doppelsalz seien (Biedermann bezeichnet sie gelegentlich auch als Mischkristalle), so suchte ich natürlich nach einer zweiten Basis neben dem Kalk. Nun hatte ich bei der Untersuchung des Bluts von *Anodonta* und *Astacus* die nicht uninteressante Beobachtung gemacht, dass in beiden etwas Ammon enthalten ist, und zwar in einer Form, welche es schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam aus dem Blut entweichen lässt. Aller Vermutung nach muss es sich daher um einen Gehalt des Blutes an kohlensaurem Ammon oder einer karbaminsauren Verbindung handeln. Ebenso konnte ich im Laufe meiner Untersuchungen feststellen, dass auch der Krebspanzer etwas Ammon enthält, welches beim Kochen des pulverisierten Panzers mit Wasser in Lösung geht. Der Ammongehalt ist jedoch, wie meine quantitative Bestimmung in dem pulverisierten und 24 h über Schwefelsäure getrockneten Panzer ergab, sehr gering, auf $(NH_4)_2CO_3$ berechnet nicht mehr wie 0,27 %.

Aus diesen Erfahrungen schloss ich, dass die zweite Basis in den Kristallen vermutlich Ammon sei, oder dass möglicherweise auch Karbaminsäure in ihre Zusammensetzung eingehe. Diese Vermutung schien sich völlig zu bestätigen, da die qualitative Prüfung sowohl in dem Blut- als den Panzerkristallen des Krebses stets die Gegenwart von Ammon ergab.

Nachdem ich jedoch genügend Panzerkristalle gesammelt hatte, um einige quantitative Untersuchungen ausführen zu können, gestaltete sich die Sachlage sofort anders. Die qualitative Prüfung

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

ergab nämlich, dass der Gehalt an Phosphorsäure und Ammon so geringfügig ist, dass es sich hierbei nur um Verunreinigungen handeln kann.

Dreibasisch phosphorsaurer Kalk ($Ca_3[PO_4]_2$) wurde in vier Bestimmungen gefunden: 0,31%, 0,35%, 0,75% und 1,09%; Ammon als $(NH_4)_2CO_3$ berechnet dagegen in drei Bestimmungen: 0,20%, 0,24% und 0,90%, wobei die letzte Bestimmung, die mit einer relativ kleinen Kristallmenge ausgeführt wurde, auch verhältnismäßig unsicherer erscheint. Wie gesagt, geht jedenfalls aus diesen Feststellungen hervor, dass diese beiden Bestandteile nur als Verunreinigungen auftreten.

Als wesentliche Bestandteile der Kristalle verblieben daher nach den Ergebnissen der Analyse nur kohlensaurer Kalk und Wasser. Ich bemerke dabei, dass die CO_2 nicht direkt bestimmt, sondern der gefundene Kalk (nach Abzug des an Phosphorsäure gebundenen) auf $CaCO_3$ berechnet wurde[1]). Von den Ergebnissen meiner Analysen teile ich hier die beiden folgenden mit:

I. Panzerkristalle, die 24 h bei 0° über $CaCl_2$ getrocknet		II. Panzerkristalle, die in absol. Alkohol gewaschen und hierauf an der Luft kurz getrocknet	
CaCO	47,08		48,22
$Ca_3(PO_4)_2$	1,09		0,35
$(NH_4)_2CO_3$	0,24		nicht bestimmt
Org. Subst. (Reste von Chitin)	1,00[2])	Verlust bei 450° = H_2O mit Spuren von $(NH_4)_2CO_3$ und org. Subst.	52,16
H_2O aus Differ.	51,07		
	100,00		100,73

Mehrere Analysen, welche mit Kristallmaterial, das sehr sorgfältig mit Filtrierpapier getrocknet war (wegen der leichten Zersetzlichkeit der Kristalle), ausgeführt wurden, ergaben, wie der Vergleich mit obigen beiden Analysen zeigt, zu viel Wasser, so bei zwei Bestimmungen 55,62% und 55,24% und einmal aus der Differenz 56,02%.

Hieraus folgt also, dass die Kristalle ein wasserhaltiger kohlensaurer Kalk sind. Sie sind sehr leicht veränderlich, indem sie schon an der Luft rasch verwittern, wobei sie trüb und undurchsichtig werden. Ihre starke Doppelbrechung geht dabei völlig verloren.

---

1) Dass keine andere Säure als CO_2 mit dem CaO verbunden ist, folgt aus dem Verlust der bei 450° getrockneten Substanz bei starkem Glühen. Dieser Verlust ist die CO_2 und gibt bei der Berechnung auf $CaCO_3$ die gleichen Resultate, wie bei Berechnung des $CaCO_3$ aus dem durch Fällung erhaltenen CaO.

2) Hier relativ hoch, betrug in anderen Fällen nur wenige ‰, häufig so wenig, dass sie nicht gewogen wurde.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Über Schwefelsäure bis zur Konstanz getrocknet, verlieren sie dennoch nicht sämtliches Wasser; bei zwei Bestimmungen verloren die mit Filtrierpapier sorgfältig getrockneten Kristalle über Schwefelsäure 47,54%, resp. 47,53% Wasser, so dass, wenn wir ihren Wassergehalt auf ca. 52% veranschlagen und berücksichtigen, dass bei diesen beiden Versuchen ca. 3,5% kapillar festgehaltenes Wasser vorhanden war (wie aus den vorhin mitgeteilten Ergebnissen folgt), die jedenfalls abgedunstet waren, noch ca. 8% Wasser von den Kristallen festgehalten wurden, die erst bei Erhitzen auf 450° entweichen. Dieser Wassergehalt von 8% entspräche etwa einer Zusammensetzung von $2(CaCO_3) + H_2O$, die 8,26% Wasser erfordert.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist also, dass sowohl die Panzerkristalle, als sicherlich auch die Blutkristalle, welche sich kristallographisch wie chemisch ganz übereinstimmend mit den ersteren verhalten, nur wasserhaltiger kohlensaurer Kalk sind und zwar die Verbindung $CaCO_3 + 6H_2O$, welche 51,92% Wasser erfordert.

Ein solcher wasserhaltiger (gewässerter) kristallinischer kohlensaurer Kalk ist schon lange bekannt und wurde zuerst künstlich dargestellt von Daniell (1819)[1]), später von Becquerel (1831)[2]) und namentlich Pelouze (1831 und 1865)[3]), sowie auch von J. Roth (1855)[4]), G. Rose (1861)[5]) und Hunt (1866)[6]). Er wurde dann auch als natürliche Bildung in kalten Bächen, Teichen und Wasserleitungsröhren gefunden, von Salm-Horstmar (1835)[7]), Scheerer (1846)[8]), Rammelsberg (1871)[9]) und E. Pfeiffer (1877)[10]). Dabei ist jedoch bemerkenswert, dass fast sämtliche Beobachter angeben, dass sowohl der natürlich vorkommende als der künstlich dargestellte „gewässerte kohlensaure Kalk" 5 Moleküle Kristallwasser enthalte. Nur Pelouze erhielt bei seinen späteren Untersuchungen (1865) sowohl durch Einleiten von Kohlensäure in Kalkwasser als in Zuckerkalklösung bei 1—2°, aber auch durch Zersetzung von Chlorcalciumlösung mit einer Lösung von Natriumkarbonat bei 0° Kristalle der Kombination mit $6H_2O$.

Es scheidet sich bei diesem Verfahren zunächst immer amorpher wasserhaltiger kohlensaurer Kalk ab, der erst allmählich, rascher

1) Ann. chim. phys. 10, p. 219.
2) Ann. chim. phys. 47, p. 5.
3) Ann. chim. phys. 48, p. 301. — Compt. rend. 60, p. 429.
4) Ann. d. Phys. u. Chem. 171, p. 172.
5) Ann. d. Phys. u. Chem. 188, p. 53.
6) Silliman's Americ. journ. (2) 42, p. 58.
7) Ann. d. Phys. u. Chem. 35, p. 515.
8) Ibid. 144, p. 381.
9) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 4, p. 569.
10) Arch. f. Pharmac. (3) 15, p. 212.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at
oder langsamer in die kristallinische Form übergeht. Über die Form der Kristalle mit 6 Molekülen H_2O gab Pelouze leider nichts an, wogegen er, sowie einige der früheren Beobachter (Scheerer, Daniell) die Kristalle der Verbindung mit $5H_2O$ als spitze Rhomboëder beschreiben; während Becquerel die Kristalle, die er durch Zerlegung einer Zuckerkalklösung durch den elektrischen Strom am positiven Pol erhielt, als zum System des Aragonits gehörig schildert mit Prismenflächenwinkeln von 96—97 und 83—84° (nach Dufresnoy). Die Verbindung $CaCO_3 + 5H_2O$ erhielt Pelouze aus Zuckerkalklösungen, die lange Zeit in einem Keller bei 7—8° C. der Einwirkung der Kohlensäure der Luft ausgesetzt wurden.

Nachdem ich die wahre Natur der Blut- und Panzerkristalle erkannt hatte, habe ich auch versucht, diese Verbindung nach den bekannten Methoden auf künstliche Weise herzustellen. Dies gelang sowohl durch Fällung stark verdünnter Lösungen von Chlorcalcium mit kohlensaurem Ammon, bis schwache Trübung entsteht, als auch durch Einleiten von CO_2 in Zuckerkalklösungen, beides bei ca. 0°.

Die gebildeten Kristalle zeigten in beiden Fällen ganz die gleichen monoklinen Formen wie die Panzerkristalle und enthielten viel mehr H_2O als die Verbindung $CaCO_3 + 5H_2O$.

Die aus den Lösungen von $CaCl_2$ erhaltenen relativ kleinen Kristalle ergaben nach sorgfältigem Trocknen mit Filtrierpapier bei Erhitzen auf 450° einen Wasserverlust von 62,44 und 60%; die Kristalle aus Zuckerkalk ergaben bei gleicher Behandlung 58,33, 56,86 und 59,26% Wasser. Mit absolutem Alkohol gewaschen und hierauf an der Luft kurz getrocknet, erwies sich jedoch der Wassergehalt der Zuckerkalkkristalle zu 52,32 und 51,27%. Hieraus darf ich wohl mit Recht schließen, dass der relativ ansehnliche Mehrgehalt an H_2O bei der Trocknung mit Filtrierpapier nur von dem bei den kleinen Kristallen schwer zu entfernenden kapillar festgehaltenen Wasser herrührt und dass auch die Zusammensetzung dieser Kristalle $CaCO_3 + 6H_2O$ ist, wofür ja ihre kristallographische Übereinstimmung mit den Krebskristallen spricht.

Das spezifische Gewicht der Krebspanzerkristalle bestimmte ich mit dem Pyknometer bei 1,8° zu 1,7520. Es stimmt dies ziemlich gut mit den früheren Angaben, die sich jedoch auf das Salz $CaCO_3 + 5H_2O$ beziehen. Pelouze (1831) gab für die aus Zuckerkalk gewonnenen Kristalle 1,783 bei 10° an; Salm-Horstmar (1835) dagegen für die von ihm gefundenen natürlichen Kristalle 1,75.

Wie schon Biedermann beobachtete, zersetzen sich die Krebskristalle in Wasser von Zimmertemperatur allmählich, indem sich wasserfreier $CaCO_3$ abscheidet. Es geschieht dies gewöhnlich so, dass die Kristalle angefressen, äußerlich rauh werden, und dass sich in ihrem Innern Höhlungen bilden, in denen Rhomboëder von Calcit liegen. Biedermann scheint der Meinung zu sein, dass diese

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at
Höhlen im Innern der Kristalle außer Zusammenhang mit der umgebenden Flüssigkeit auftreten. Nach meinen Erfahrungen ist dies nicht der Fall, vielmehr sind sie stets Einfressungen, die mit der Umgebung kommunizieren. Ebenso meint Biedermann, dass die bei der Zersetzung gebildeten Rhomboëder, nach ihrem „optischen Verhalten" keine „echten" seien und „daher auch nicht etwa reiner kohlensaurer Kalk". Ich kann an diesen, häufig sehr schön ausgebildeten Rhomboëdern nichts finden, was ihre Natur als Calcit bezweifeln hieße, zumal sie ja auch nach der Natur der Kristalle, aus denen sie hervorgehen, nichts anderes sein können. Die Zersetzung der Krebskristalle im Wasser verläuft, wie gesagt, bei gewöhnlicher Temperatur (ca. 18—20°), recht langsam, sie war in manchen Fällen nach 14 Tagen noch nicht vollendet. Dabei bleibt ein sehr geringer organischer Rest als eine zarte geschrumpfte Hülle zurück. Auch die Auflösung der Kristalle in verdünnten Säuren ergab nur eine ähnliche geringfügige Beimischung organischer Substanz, wofür ja auch die mitgeteilten Analysen sprechen. Biedermann scheint nach seinen Erfahrungen dem organischen Stroma in den Kristallen eine bedeutende Rolle zuzuschreiben. Dass die organische Substanz sehr geringfügig ist, folgt übrigens auch daraus, dass die auf 450° erhitzten Kristalle nur schwach gelblich-grau erscheinen. Bei der Zersetzung durch Wasser geht jedoch offenbar auch ein Teil des Kalks in Lösung, um entfernter abgeschieden zu werden; ja man sieht kleine Kristalle völlig schwinden, ohne dass wasserfreier $CaCO_3$ an ihrer Stelle zurückbliebe.

Im Gegensatz zu der langsamen Zersetzung der Krebskristalle bei Temperaturen von etwa 18° C., werden die künstlichen Kristalle unter diesen Bedingungen weit rascher zerstört. Im Deckglaspräparat sind sie schon in 24 h oder kürzerer Zeit alle zersetzt. Ja selbst bei 0° halten sie sich in Wassser nicht lange, sondern sind in einigen Tagen alle in Calcitrhomboëder oder -sphären übergegangen. Diese Erfahrungen stehen in einem gewissen Widerspruch zu denen früherer Forscher, die wie z. B. Pelouze (für $CaCO_3 + 5H_2O$, 1831) angaben, dass die Kristalle sich unter 20° C. an der Luft und in Wasser unverändert erhalten, wogegen das Salz $CaCO_3 + 6H_2O$ sich bei 20° C. langsam zersetzen und auch bei noch niederer Temperatur an der Luft verwittern soll.

Da jedenfalls Spuren organischer Substanz in die Kristalle des Krebspanzers eingehen, was auch schon darum sehr nahe liegt, weil nach meinen Erfahrungen aus dem bei 105° getrockneten Krebspanzer ca. 6 % organische Substanz durch kochendes Wasser herausgelöst werden, so versuchte ich auch die Kristalle bei Gegenwart organischer Substanz aus der Zuckerkalklösung darzustellen. Kristalle, welche aus Lösungen, die mit einer mässigen Quantität Hühnereiweiß versetzt waren, erhalten wurden, zeigten denn

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at
auch in der Tat eine auffallend viel längere Haltbarkeit in Wasser von Zimmertemperatur. Nach 4—5 Tagen waren viele der Kristalle noch ganz unverändert, die übrigen wenig zersetzt. Bei der Zersetzung hinterließen sie eine ähnliche zarte organische Hülle wie die Krebskristalle.

Demnach scheint es mir sicher, dass die geringfügige Beimischung organischer Substanz die größere Widerstandsfähigkeit der Krebskristalle bedingt.

Der amorphe wasserhaltige Kalk, welcher durch Einleiten von CO_2 aus der Zuckerkalklösung gefällt wird, ergab nach rascher Filtration, mehrfachem Waschen mit Alkohol und 24stündigem Stehen an der Luft (bei 2—3°) einen Verlust von 55,79% bei 450°. Wird dieser Kalk in Wasser von 0° gebracht, so bilden sich schon in wenigen Stunden auf seiner Oberfläche und in seiner Umgebung zahlreiche Kristalle von $CaCO_3 + 6H_2O$, ganz ebenso wie aus dem Krebspanzer. — Hiernach dürfte es kaum mehr zweifelhaft sein, dass der kohlensaure Kalk in dem Krebspanzer in Form von wasserhaltigem amorphem Kalk enthalten ist und dass sich die Bildung der Kristalle von $CaCO_3 + 6H_2O$ bei niederen Temperaturen unter dem Einfluss des Wassers ganz in derselben Weise vollzieht wie aus dem aus Zuckerkalklösung gefällten amorphen wasserhaltigen $CaCO_3$[1]). Ich vermute, dass auch der durch kohlensaure Alkalien aus Kalksalzlösungen gefällte amorphe $CaCO_3$ sich entsprechend verhalten wird. Er setzt sich nämlich nach meinen Erfahrungen im trockenen Zustand bei Behandlung mit Wasser von Zimmertemperatur rasch in Sphärite von wasserfreiem $CaCO_3$ um, ganz ebenso wie dies der Kalk des Krebspanzers bei solchen Temperaturen tut. Immerhin bleibt diese Angelegenheit noch genauer zu prüfen.

Da ich, wie gesagt, ursprünglich die Vermutung hegte, dass die Krebskristalle ein Doppelsalz seien, in welchem Phosphorsäure und Kohlensäure oder Karbaminsäure neben Kalk oder Kalk und Ammon enthalten seien, so versuchte ich es, ob vielleicht bei niederer Temperatur eine solche Verbindung zu erhalten sei. In der Tat gelang es bei einem gewissen Verfahren, Kristalle zu erhalten, die Ähn-

1) Zusatz bei der Korrektur. Seit ich das Obige niederschrieb, habe ich mich mit der durch Kohlensäure in der Lösung von Zuckerkalk erzeugten amorphen Fällung, von der ich nach dem seither Mitgeteilten voraussetzte, dass sie amorpher kohlensaurer Kalk sei, etwas eingehender beschäftigt, da es mir sehr wichtig war, das spezifische Gewicht des amorphen $CaCO_3$ zu ermitteln. Dabei ergab sich, dass diese Fällung sehr viel Zucker enthält; dass sie bei 40° getrocknet nahezu die Zusammensetzung hat 60% $CaCO_3$, 34% Zucker, 6% H_2O. Da sich ferner nach dieser Zusammensetzung das spezifische Gewicht des amorphen $CaCO_3$ auf über 3 berechnen würde, so kann ich vorerst nur annehmen, dass der amorphe Niederschlag nicht $CaCO_3$, sondern eine Verbindung von $CaCO_3$ mit Zucker ist.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

lichkeit mit den Krebskristallen hatten und sich bei höherer Temperatur sehr rasch zersetzten. Am besten wurden sie erhalten, wenn eine stark verdünnte Lösung von saurem phosphorsaurem Kalk vorsichtig mit Ammon, in welches zuvor etwas CO_2 in der Kälte eingeleitet war, bis zu bleibender Trübung versetzt und hierauf kurze Zeit CO_2 eingeleitet wurde.

Wurde die Flüssigkeit mit dem flockigen amorphen Niederschlag hierauf im Eisschrank bei 0° stehen gelassen, so bildete sich der Niederschlag wenigstens in einigen Fällen vollständig in schöne Kriställchen um, die, wie bemerkt, eine gewisse Ähnlichkeit mit den Krebskristallen zeigen, jedoch als verschieden von ihnen zu erkennen sind. Die Kristalle sind bei höherer Temperatur so leicht zersetzlich, dass sie bei der Untersuchung auf dem Objektträger schon in wenigen Minuten anfangen, zugrunde zu gehen. — Ebenso wurden die Kristalle zuweilen auch reichlich erhalten, wenn eine sehr verdünnte Lösung von $CaCl_2$ mit einer Lösung von karbaminsaurem Ammon bis zu bleibender Trübung versetzt und hierauf etwas Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron zugegeben wurde. Der amorphe Niederschlag bildete sich auch in diesem Fall bei ein- bis mehrtägigem Verweilen im Eisschrank manchmal völlig in die fraglichen Kristalle um.

Mit dem in letzterer Weise dargestellten Material wurden die gleich anzugebenden Bestimmungen ausgeführt.

Obgleich ich mich bald überzeugen musste, dass diese Verbindung mit den Krebskristallen nichts zu tun hat, habe ich sie doch soweit untersucht, dass ich mit ziemlicher Sicherheit glaube angeben zu dürfen, dass sie die der phosphorsauren Ammon-Magnesia entsprechende Calciumverbindung ist, jedoch mit dem Unterschied, dass sie 12 Moleküle Kristallwasser statt der 6 der ersteren Verbindung enthält. Meine Untersuchung ergab in der gut und rasch mit Filtrierpapier getrockneten Substanz

$$PO_4 = 26{,}57,\ Ca = 11{,}65,\ NH_4 = 4{,}29,\ H_2O$$
$$\text{aus der Differenz} = 57{,}49,$$

während die Verbindung $NH_4CaPO_4 + 12H_2O$ verlangt

$$PO_4 = 25{,}75,\ Ca = 10{,}84,\ NH_4 = 4{,}89;\ H_2O = 58{,}52.$$

Hieraus dürfte gleichzeitig hervorgehen, dass die von mir untersuchte Substanz schon spurenweise zersetzt war. — Was bei der Zersetzung dieses Salzes bei höherer Temperatur zurückbleibt, ist $Ca_3(PO_4)_2$, während $(NH_4)_3PO_4$ in Lösung geht.

Heidelberg, 11. März 1907.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Biologisches Zentralblatt

Jahr/Year: 1907

Band/Volume: 27

Autor(en)/Author(s): Bütschli Otto [Johann Adam]

Artikel/Article: Über die Natur der von Biedermann aus Krebsblut und Krebspanzer erhaltenen Kristalle. 457-466