Beiträge zur mineralogischen Kenntnis der Kalkausscheidungen im Tierreich.

Von

Agnes Kelly.

Mit Taf. XV und 2 Figuren im Text.

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Absicht unternommen, zu prüfen, aus welchen Mineralsubstanzen und Mineralformen tierische Schalen bestehen, und daraus Schlüsse zu ziehen auf den Krystallisationsvorgang, somit auf die Physiologie der Schalenbildung. Es wurde angenommen, daß, ähnlich wie der Petrograph durch die Untersuchung von Gesteinsschliffen zu Folgerungen über die Verhältnisse bei der Gesteinsbildung gelangt, durch das Studium von Schalenschliffen einiges Licht auf die Schalenbildung geworfen werden könnte. Bei Schalen wird die Sache sehr vereinfacht durch die Thatsache, daß sie aus fast reinem Calciumkarbonat, allerdings mit einer Beimengung von ungefähr 3 Proz. organischer Substanz, aber nur mit Spuren anderer mineralischer Stoffe bestehen.

Natürlich war bei einer solchen Untersuchung durchaus notwendig, zunächst Kenntnis über die beim Calciumkarbonat möglichen krystallisierten Modifikationen und deren Verbreitung in den mannigfaltigen tierischen Ausscheidungen zu erlangen, und Nachforschungen hinsichtlich dieser beiden Fragen bilden den Gegenstand vorliegender Arbeit. Die Bedingungen bei der Entstehung der verschiedenen Modifikationen des Calciumkarbonats und die Gesetzmäßigkeiten ihrer Verbreitung sind zu wenig bekannt, um daraus zur Zeit befriedigende Schlüsse auf die Physiologie der Schalenbildung ziehen zu können.

Beim Calciumkarbonat kommen in Betracht:

1) Calcit. Kann krystallisieren bei gewöhnlichen Temperaturen sowohl, als bei Temperaturen bis jedenfalls 100° C; be-

deutend schwerer löslich als Aragonit, beim Erhitzen bis über 400° C beginnt CO_2 zu entweichen; sonst findet keine Veränderung statt. Specifisches Gewicht 2,715, Härte 3.

System rhomboëdrisch, Spaltbarkeit nach den Rhomboëderflächen R.; Zwillingslamellierung nach $-{}^1/_2$ R; optischer Charakter einachsig negativ; $\varepsilon_D = 1{,}4863$; $\omega_D = 1{,}6585$; $\omega - \varepsilon = 0{,}1722$.

2) Aragonit. Auskrystallisieren aus Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur ist bis jetzt nicht einwandfrei nachgewiesen. Leichter löslich als Calcit (Foote 1900). Wandelt sich bei ca. 405° in Calcit um. Specifisches Gewicht 2,945, Härte 4.

System orthorhombisch; Spaltbarkeit unvollkommen; optischer Charakter zweiachsig negativ; Achsenwinkel 31°; $\alpha_D = 1{,}5331$; $\beta_D = 1{,}6816$; $\gamma_D = 1{,}6859$; $\gamma - \alpha = 0{,}156$.

3) Ktypeit. Krystallisiert aus heißen Quellen, wird beim Erhitzen in Calcit umgewandelt. Specifisches Gewicht 2,58—2,70. Optischer Charakter einachsig positiv. Doppelbrechung niedrig, 0,020 (Lacroix 1898).

4) Conchit. Eine neue Form des $CaCO_3$, bildet meistens den mineralischen Bestandteil der Schalen, daher der Name (κόγχη = Schale) (Kelly 1900). Eine Beschreibung seiner Eigenschaften bildet einen der Abschnitte dieser Abhandlung. In Kürze sollen sie nachstehend aufgezählt werden: Krystallisiert aus Lösungen bei 30°—100° C, wahrscheinlich leichter löslich als Calcit, wandelt sich bei ca. 305° C in Calcit um. Specifisches Gewicht 2,87. Bedeutend härter als Calcit, Spaltbarkeit unsicher, optischer Charakter einachsig negativ; $\varepsilon_D = 1{,}523$, $\omega_D = 1{,}662$, $\omega - \varepsilon = 0{,}139$.

5) Amorphes Calciumkarbonat. Die Verhältnisse, unter welchen dasselbe im Tierreiche gelegentlich vorkommt, ermöglichten das Studium seiner Eigenschaften. Die Beschreibung der letzteren ist in einem der folgenden Abschnitte enthalten. Nachstehend eine Aufzählung derselben: Ausgefällt bei gewöhnlicher Temperatur aus Lösungen von Calciumsalzen durch Karbonate, wird nachträglich krystallinisch. In trockenem Zustande wird es bei 160°—170° C krystallinisch. Specifisches Gewicht niedrig, wahrscheinlich ca. 2,1. Brechungsindex für D 1,538 oder niedriger.

Geschichtliches.

Die mineralogische Zusammensetzung der Schalen wurde durch Zoologen und Mineralogen in der ersten und zu Anfang der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts wiederholt zum Gegenstand von Untersuchungen gewählt.

Bournon (1808) erörterte in seinem „Traité complet de la chaux carbonatée et de l'aragonite" ziemlich ausführlich die mineralogische Struktur der Schalen. Er beabsichtigte zu zeigen, daß Schalen einfach krystallinisches $CaCO_3$ wären, durchaus analog dem unorganischen $CaCO_3$. Sie enthalten allerdings etwas organische Substanz, bestehen aber der Hauptsache nach aus einer ziemlich reinen Varietät von $CaCO_3$. Beim Zerschlagen der Schale von Strombus gigas erhielt er Bruchstücke, an denen er die Winkel des Kalkspat-Rhomboëders zu finden glaubte. Er ermittelte das specifische Gewicht der Schalen von 9 Species und erhielt als mittleren Wert 2,7791, die Grenzwerte betrugen ungefähr 2,7 und 2,8. Die Härte fand er auch beträchtlich größer als beim Kalkspat, aber er nimmt an, daß die Struktur die höheren Werte von Härte und specifischem Gewicht erklärlich macht. In der Prismenschicht von Pinna beschreibt er Winkel von 120° in Querschliffen der Prismen.

Hessel (1826) fand, daß fossile Echinodermenstacheln aus Kalkspat beständen und daß die morphologische Achse der Stacheln parallel zur Hauptachse des Krystalls liege.

von Buch (1828) gab an, daß sowohl recente als fossile Austern die Spaltbarkeit des Kalkspates zeigten.

de la Bèche (1834) veröffentlichte in seinen „Researches on Theoretical Geology" 27 Bestimmungen des specifischen Gewichtes verschiedener Schalen; davon waren nur 6 unter 2,71, welchen Wert er für Kalkspat angiebt, während 16 ein specifisches Gewicht über 2,80 besaßen.

Necker (1839) stellte fest, daß Mollusken- und Rankenfüßlerschalen Kalkspat ritzen, woraus er folgerte, daß sie nicht aus Kalkspat, sondern aus Aragonit bestünden. Allein die Richtung, in welcher die Ritzung stattfindet, ist nicht angegeben, somit haben jene Angaben geringeren Wert.

Leydolt (1856) machte eine Reihe von Beobachtungen im konvergenten polarisierten Lichte und fand, daß die Stacheln von

Cidaris optisch einachsig sind, auch Ostrea und viele Muschelschalen, ebenso Ammoniten. Dagegen war Meleagrina margaritifera zweiachsig. Ferner stellte er Versuche mittelst Aetzfiguren an und erhielt an den Prismen von Pinna Dreiecke, welche deren Calcitcharakter beweisen; an Perlmutterschichten erhielt er Sechsecke, welche ihm auf Aragonit zu deuten schienen. Er kam zu dem Schlusse, daß alle Skelettstrukturen im Tierreiche krystallinisch wären, und zwar entweder Calcit oder Aragonit. Einige Ausscheidungen wären nur Calcit, z. B. Cidaris und einige Muscheln, einige nur Aragonit, z. B. Meleagrina, andere Calcit neben Aragonit, z. B. Pinna. Ferner giebt er an, daß die Oberfläche der Muschelschalen senkrecht zur Hauptachse sei.

G. Rose (1858) ging etwas über Leydolt's Untersuchungen hinaus, indem er sowohl Härte und specifisches Gewicht, als auch die Form der Nadeln in Betracht zog. Bei der Vergleichung der Härte einer Schale mit Kalkspat legt er dar, daß die Richtung, in der man am Kalkspatkrystall ritzt, angegeben werden muß. Die Ergebnisse aller seiner Beobachtungen führen ihn zu dem Schlusse, daß Pinna, Mytilus, Unio und Anodon aus Calcit und Aragonit bestehen, Ostrea, Pecten und Spondylus nur aus Calcit, Strombus, Paludina und wahrscheinlich alle Schnecken, ferner Pectunculus und Arca nur aus Aragonit bestehen.

Sorby (1879) ging von der Ueberlegung aus, daß das specifische Gewicht die besten Anhaltspunkte für die mineralogische Struktur der tierischen Schalen gäbe. Er bestimmte in sehr zahlreichen Fällen das specifische Gewicht, und darauf und auf die Härte gründete er seine Ansichten über die Verbreitung von Calcit und Aragonit. Er stellte keine größere Reihe optischer Beobachtungen an, weil er annahm, daß die Krystallstruktur der Schalen selten einheitlich genug sei, um eine Interferenzfigur zu geben. In der Perlmutterschicht beobachtete er ein zweiachsiges Achsenbild und schloß daraus, daß sie Aragonit sei.

Das Vorkommen von Calcit und Aragonit folgt nachstehend in aller Kürze nach seinen Angaben:

Foraminifera, Calcit, daneben kann etwas Aragonit sein.
Alcyonaria, Calcit, wahrscheinlich mit etwas Aragonit.
Madreporaria, Aragonit.
Echinodermata, Calcit.
Polyzoa, Calcit und Aragonit.
Annelida, wahrscheinlich Calcit.

Crustacea, wahrscheinlich Calcit, Cirripedia aber wahrscheinlich Calcit und Aragonit.
Brachiopoda, Calcit.
Cephalopoda, Aragonit.
Gastropoda, meist Aragonit, Patella ist Calcit.
Lamellibranchiata, meist Aragonit, Ostrea und Pecten Calcit, Pinna, Mytilus und Spondylus Calcit und Aragonit.

Sorby zeigt ferner, daß die Schalen, deren Substanz er für Calcit hält, viel stabiler sind als diejenigen, in denen er Aragonit annimmt. Die ersteren zeigen in den ältesten Formationen ihre ursprüngliche Struktur erhalten, während die letzteren, ausgenommen in den jüngsten Lagerstätten, entweder als Steinkern oder gänzlich verändert gefunden werden.

von Gümbel (1884) und Cornish und Kendall (1888) zeigten, daß es unmöglich sei, zweierlei Klassen von Schalen nach ihrer Lösungsgeschwindigkeit zu unterscheiden; bei Gelegenheit von Versuchen mit Calcit, Aragonit und tierischen Schalen fanden sie, daß die Beschaffenheit der Aggregate stets den größten Einfluß haben müßte. Cornish und Kendall (1883) wandten ihr Augenmerk auf die in den Coralline Crag enthaltenen Fossilien, teils Schalen, teils Steinkerne. Die als Schalen erhaltenen Vorkommnisse stimmen, der Hauptsache nach, mit den Schalen überein, welche Sorby für Calcit hält, die Steinkerne hingegen mit den für Aragonit angesehenen.

Der specielle Fall von Kalkschwammnädelchen ist sehr gründlich bearbeitet worden. Sollas (1885) leitete aus dem specifischen Gewicht 2,62 und den Brechungsindices, welche er folgendermaßen bestimmte: $\varepsilon = 1{,}485$ und $\omega = 1{,}650$, die Anschauung ab, daß die Nädelchen Kalkspat sein müßten. 1886 zeigte er ferner, daß in einer Lösung von doppelkohlensaurem Kalk parallele Fortwachsung stattfand. von Ebner (1887) erhielt exaktere Werte für die Brechungsindices der Schwammnädelchen, und mittelst Aetzfiguren zeigte er, daß jedes Nädelchen ein Calcitindividuum sei. Er beobachtete auch, daß das Achsenbild negativ und einachsig sei. Bidder (1898) machte eine Reihe von Beobachtungen über die Achsenbilder von Schwammnädelchen und fand dabei stets Uebereinstimmung mit Kalkspat.

Von Echinodermen erhielt v. Ebner (1887) in Skelettpräparaten aus allen Klassen Achsenbilder und an den Stacheln von Ophiothrix fragilis Aetzfiguren, welche dem Calcit entsprachen.

H. A. Meirs giebt in einer durch Woodward (1892) herausgegebenen Schrift einen Bericht über die Prüfung von Nadeln, welche den Callus von Velates conoideus, einer fossilen Neritide, bilden. Das specifische Gewicht war höher als bei Calcit. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß einige Teilchen unzweifelhaft Calcit waren, sowohl hinsichtlich der Zwillingslamellierung, als auch im optischen Charakter, aber ein Teil des Pulvers schien ihm mehr Aragonit zu sein, kleine zerknickte Fäserchen mit gerader Auslöschung, ohne Spaltbarkeit und mit der Doppelbrechung des Aragonits.

Gang der Untersuchung.

Um neues Licht in die Frage nach dem mineralogischen Charakter tierischer Schalen zu bringen, gab es nur einen Weg, die Anwendung neuer Methoden; davon kamen besonders die optischen in Betracht, die sich seit der Zeit der meisten früheren Untersuchungen sehr vervollkommnet haben. Zuerst wurde eine einfache Prüfung unter dem Polarisationsmikroskop vorgenommen, und diese bestätigte das schon von Leydolt und Sorby festgestellte allgemeine Resultat hinsichtlich der Anordnung der Krystalle in tierischen Schalen, nämlich daß die Hauptachsen der Krystalle fast immer mehr oder weniger parallel zu einander und senkrecht zu der Oberfläche der Ausscheidung stehen. In Globigerina- und anderen Foraminiferenschalen hatten Sorby und v. Ebner konstatiert, daß jede Kammer sich wie ein Sphärolith verhielt und im parallelen polarisierten Lichte das charakteristische schwarze Kreuz und Farbenringe gäbe. Daher müssen die Längsachsen aller Krystallindividuen einer jeden Kammer normal zur Oberfläche stehen, wie in einem Sphärolith. Ich konnte ähnliche schwarze Kreuze auch in folgenden kompletten Schalen sehen, nämlich in Foraminifera perforata, in Cypris, in den Glochidien von Anodonta, in Embryonen von Ianthina communis und in verschiedenen transparenten Lamellibranchiaten- und Gastropodenschalen. Isolierte Bruchstücke der oben genannten Schalen gaben im konvergenten polarisierten Lichte ein Achsenbild in der Mitte des Gesichtsfeldes, ein weiterer Beweis dafür, daß die Hauptachsen der Krystalle normal zur Oberfläche gerichtet sind. Dies führte zu der Idee, daß Tangentialschliffe von Schalen, insbesondere von Weichtierschalen, auch Interferenzbilder

im konvergenten, polarisierten Lichte geben würden, und daß durch das Studium derselben mit Sicherheit festgestellt werden könnte, ob die Schalen Calcit oder Aragonit oder vielleicht auch Ktypeit sind. So viele Tangentialschliffe von Schalen, die Vertretern aller Tierklassen entnommen waren, auch geprüft wurden, so ergaben sich nur in verhältnismäßig wenig Fällen Schwierigkeiten, wenn es galt, Interferenzfiguren zu erhalten; z. B. war bei einigen Weichtieren der Parallelismus der Nädelchen nur annähernd, bei einigen Krustentieren fand sich überhaupt sehr wenig Calciumkarbonat, und bei einigen Korallen waren die Nädelchen sehr klein, dabei die Sekretionsoberfläche sehr unregelmäßig; aber auch in diesen Fällen gelangte ich schließlich zum Ziele, und fast bei allen beobachteten Arten sah ich zuletzt an irgendwelchen Stellen Interferenzfiguren. Keine dieser Interferenzfiguren schien zu Aragonit zu passen und einen optischen Winkel von 31° zu haben. Alle waren negativ und die meisten einachsig; eine ziemliche Anzahl von Präparaten aus der Innenschicht von Muschelschalen war jedoch schwach zweiachsig mit einem Achsenwinkel selten über 10°; dieser hatte jedoch keinerlei konstanten Wert. Uebrigens ist das eine nicht ungewöhnliche Erscheinung bei einachsigen Mineralien. Wo eine Lamellarstruktur vorkommt, z. B. in der Perlmutterschicht von Pinna und Anodonta, konnte eine einachsige Interferenzfigur immerhin auf Aragonit hindeuten, wenn man annimmt, daß die Achsenebene in einer Hälfte der Lamellen senkrenkt zur Achsenebene der anderen Hälfte steht, wobei die erste Medianebene normal zur Oberfläche liegt. Bekanntlich kann einachsiger Glimmer künstlich hervorgebracht werden durch Aufeinanderlegen zweier Systeme gleich dicker Lamellen zweiachsigen Glimmers, wenn die Achsenebenen in den zwei Systemen rechtwinklig zu einander gestellt werden. Nun gab aber ein einziges Prisma aus der äußersten Schichte von Pandorina inaequivalvis, welche aus dünnen parallelen Prismen bestand, ein einachsiges Achsenbild, welches nicht auf Aragonit bezogen werden konnte.

Demgemäß schien zuerst die einzige Alternative übrig zu bleiben, daß alle Kalksekretionen im Tierreiche Calcit und zwar ausschließlich Calcit sein möchten. Dagegen sprach jedoch die Thatsache des hohen specifischen Gewichtes fast aller Weichtierschalen. Unter 27 Arten fand de la Bèche nur 6 leichter als Calcit, von den übrigen waren viele sehr erheblich schwerer. Bei meinen eigenen Bestimmungen an recenten Schalen waren von

38 Muschelschalen nur 6 so leicht oder leichter als Calcit, von 25 Schneckenschalen waren 2 leichter als Calcit, die meisten waren sehr erheblich schwerer. Daß das hohe specifische Gewicht nicht etwa auf eine Beimischung einer von Calciumkarbonat verschiedenen chemischen Verbindung zurückzuführen ist, ergiebt sich aus folgenden Betrachtungen:

1) Analysen: Cardium edule erwies sich als so gut wie reines Calciumkarbonat mit einer kleinen Beimengung organischer Substanz. Das Mittel aus 2 quantitativen Analysen ergab:

$$\begin{aligned} CO_2 &= 42{,}45 \text{ Proz.} \\ CaO &= 54{,}63 \quad \text{„} \\ \hline & \ 97{,}08 \text{ Proz.} \end{aligned}$$

Der Prozentgehalt an CaO wurde bestimmt durch Lösung der Schale in Säure, Fällung mittelst Ammoniumoxalat bei Gegenwart von Ammoniumchlorid und Ammoniak, Auswaschen des so erhaltenen Calciumoxalats und Glühen zu 54,64, während der Prozentgehalt an Asche, durch einfaches Glühen der Schale bestimmt, = 54,62 gefunden wurde. Demnach kann die Schale als einzigen nicht flüchtigen Bestandteil nur CaO haben. An flüchtigen Substanzen mit höherem specifischen Gewicht als 2,72 giebt es nur organische Halogenverbindungen, und durch kein Verfahren konnte etwas anderes erreicht werden als der sehr zweifelhafte Nachweis minimaler Spuren eines vorhandenen Chlorids.

2) Verhalten beim Erhitzen. Durch mehrstündiges Erhitzen auf 305° und darüber sinken die specifischen Gewichte von Cardium- und Strombus-Schalen von 2,803 bezw. 2,792 auf etwas weniger als 2,715 herab.

Die nächste Beobachtungsreihe bestand in Messungen der Brechungsindices. Da die optische Achse meistens genau senkrecht zur Wachstumsoberfläche steht, war es möglich, auf einer polierten Tangentialfläche die Brechung des ordentlichen und außerordentlichen Strahles durch die Methode der Totalreflexion von Wollaston zu messen. Bei Strombus wurde für den ordentlichen Strahl als Mittelwert 1,661, für den außerordentlichen Strahl 1,523 erhalten. Aehnliche Resultate wurden gewonnen für Cyrena, Mactra stultorum und die Perlmutterschichten von Anodonta, Pinna und Nautilus, während die Prismenschicht von Pinna und die Außenschicht von Straußeneierschalen Werte ergaben, die gut mit denen des Calcits übereinstimmten.

Dies führte bereits zu der Idee, daß dabei ein neues Mineral beteiligt sein könnte, aber es bestand das Gefühl, daß man mit

den an solchen Oberflächen bestimmten Werten der Brechungsindices keine einwandsfreien Resultate bekommen könnte, weil die Unebenheit der Oberfläche, die Gegenwart organischer Substanz und der Mangel an absolutem Parallelismus unter den Krystallindividuen störend gewirkt haben konnten.

Deshalb wurde eine große Anzahl von Bestimmungen des ordentlichen und außerordentlichen Strahles unter dem Mikroskop mit einem Nicol mittelst THOULET'scher Lösungen vorgenommen, deren Brechungsindices bestimmt werden konnten. Die besten Werte ($\omega = 1{,}661$ und $\varepsilon = 1{,}524$) wurden erhalten für die dünnen Prismen von Pandorina, welche genau parallel zur optischen Achse sind. Durch direkte Vergleichung mit Aragonitnadeln konnte bestimmt werden, daß die Abweichung zwischen ε für das vorliegende Mineral und α für Aragonit größer, sowie die Abweichung zwischen ω für die Substanz und β oder γ für Aragonit sehr beträchtlich größer war als die Fehlergrenze bei der Bestimmung. Außerdem hatten die Prismen ein specifisches Gewicht von 2,84, und beim Erhitzen auf 305°, nicht auf 405°, wie es bei Aragonit der Fall ist, wurden sie zu Calcit mit einem specifischen Gewicht von 2,715.

Daraus konnte kein anderer Schluß gezogen werden, als daß wir es mit einer neuen Mineralsubstanz zu thun haben, und aus der wesentlichen Uebereinstimmung der Indices und der specifischen Gewichte, sowohl als aller anderen Eigenschaften, wurde geschlossen, daß Strombus, Cyrena, Pandorina und fast alle übrigen Molluskenschalen aus diesem neuen Mineral bestehen. Außerdem wurde gefunden, daß die Nädelchen, welche verschiedene, früher für Aragonit gehaltene Aggregate zusammensetzen, einachsige Achsenbilder geben und in allen ihren Eigenschaften den Krystallen von Pandorina entsprechen.

Vorliegende Arbeit wurde begonnen im Zoological Department des University College London und vollendet im zoologischen und im mineralogischen Institut der Universität München. Ich bin sowohl den Herren Professoren der genannten Institute, Prof. WELDON, Prof. HERTWIG und Prof. GROTH, als den folgenden Herren, welche mir bei meiner Arbeit behilflich waren, nämlich Dr. FOWLER, Dr. TRAVERS, Dr. PORTER, Dr. WEINSCHENK, Dr. MURGOCI, Herrn W. J. POPE und schließlich für die Uebersetzung meines englisch geschriebenen Manuskriptes ins Deutsche Herrn Reallehrer DÜLL zu großem Danke verpflichtet und möchte dies hier zum Ausdruck gebracht haben.

Conchit.

Die Eigenschaften dieses Minerals wurden zum Teil an natürlichen Vorkommnissen, zum Teil an dem in Schalen gefundenen Conchit festgestellt, je nach dem jeweils vorliegenden brauchbaren Materiale. Der größte Uebelstand bei allen Bestimmungen war die Unmöglichkeit, Conchitkrystalle von wünschenswerter Größe zu erhalten; alle Beobachtungen mußten entweder an mehr oder weniger kompakten Krystallaggregaten vorgenommen werden, deren Orientierung mehr oder weniger deutlich war, oder an sehr kleinen Nädelchen. Deshalb konnten die meisten Eigenschaften nur mit annähernder Genauigkeit ermittelt werden.

Chemische Zusammensetzung des Conchits. Eine Anzahl von Schalen, die nachgewiesenermaßen aus Conchit bestanden, wurden qualitativ und quantitativ analysiert. Im allgemeinen bestanden sie, abgesehen von den stets vorhandenen 2—6 Proz. organischer Substanz, aus sehr reinem $CaCO_3$. Spuren von Phosphaten oder Magnesium bildeten die häufigste Verunreinigung; in Cardium edule konnte ich weder Phosphate, noch Magnesium nachweisen. Kaum nachweisbare Spuren von NaCl bildeten hier die einzige Verunreinigung. Die Analyse ergab:

$$\begin{array}{rl} CO_2 = & 42{,}45 \text{ Proz.} \\ CaO = & 54{,}63 \quad \text{„} \\ \hline & 97{,}08 \text{ Proz.} \end{array}$$

Der Rest von 2,92 Proz. war organische Substanz und vielleicht auch etwas Wasser.

Bei anderen Schalen, in denen auch nur $CaCO_3$ und organische Substanz gefunden worden waren, wurde CaO durch Glühen bestimmt und daraus das $CaCO_3$ berechnet. Cyrena z. B. gab 97,2 Proz. $CaCO_3$, bei Nautilus wurde im äußeren Teile der Schale 94,75 Proz., im Septum 95,96 Proz. $CaCO_3$ gefunden.

Von dem mineralisch vorkommenden Conchit wurde keine quantitative Analyse ausgeführt. Derselbe bestand nach qualitativer Prüfung fast ausschließlich aus $CaCO_3$. In Kesselsteinen fanden sich geringe Spuren von Eisen; Sprudelstein von Karlsbad war ganz frei von Eisen.

Entstehung des Conchits. Es waren noch die Bedingungen, unter denen Conchit aus Lösungen auskrystallisiert, festzustellen; wie einige gelegentliche Beobachtungen zeigten, spielt die Temperatur eine bedeutsame Rolle. Eine im Jahre 1900

gebildete Inkrustation aus Karlsbad, welche bei 70° ausgeschieden wurde, war zweifellos Conchit. Eine direkte Bestimmung der Brechungsindices ergab $\varepsilon = 1{,}522$ und $\omega = 1{,}661$. In dem Wasserdestillierapparat des mineralogischen Laboratoriums in München zeigte sich die von Leitungswasser von gewöhnlicher Temperatur umgebene Kühlschlange mit Krusten bedeckt, die aus $CaCO_3$ mit geringen Spuren von Eisen bestehen. Am oberen Ende, wo die Kühlschlange sich heiß anfühlte, fand sich ein reichlicher Krustenansatz, das untere kalte Ende war so gut wie frei von Krustenbildung. Es wurden Proben solcher Ansätze der Reihe nach von oben nach unten entnommen und untersucht. Proben vom oberen Ende erwiesen sich durch ihr hohes specifisches Gewicht (= 2,85), durch ihre Brechungsindices und durch ihr ganzes Aussehen als reiner Conchit. Proben von der Mitte der Kühlschlange, wo die Temperatur ziemlich niedrig gewesen sein muß, waren gleichfalls Conchit; die untersten Krustenbildungen bestehen jedoch aus einem Gemenge von Conchit und Calcit, welch letzterer durch die Spaltbarkeit und Zwillingslamellierung kenntlich war. Krusten in Münchener Wasserbädern bestanden ebenfalls aus Conchit mit etwas Calcit. Conchitnädelchen wurden nachgewiesen an der Oberfläche verdampfenden Leitungswassers bei 35°—100°. Aus einer konzentrierten Lösung von doppeltkohlensaurem Kalk bekam ich durch Verdunstung bei gewöhnlichen Temperaturen nur Calcit, aber schon bei 30° ein Gemisch von Calcit und Conchit, von 30°—100° ebenfalls Conchit und Calcit, obgleich bei 100° sehr viel Conchit und sehr wenig Calcit zu erhalten war. Daraus geht deutlich hervor, daß erhöhte Temperatur die Conchitbildung begünstigt, obgleich sie nicht immer von ausschlaggebender Bedeutung sein kann. Im Tierreiche z. B. ist der Einfluß der Temperatur nicht zu spüren, die Ausscheidungen bei gewöhnlicher Temperatur sind meistens Conchit (Korallen, Mollusken), während in den Vogeleierschalen, welche in den Eileitern bei ungefähr 37° ausgeschieden sein müssen, nur Calcit vorkommt. Obwohl ich wie Vater (1894 und 1895) bei meinen Versuchen nur Calcit bei gewöhnlicher Temperatur fand, so beweist doch das Vorkommnis von Molluskenschalen aus Conchit, daß seine Entstehung bei solchen Temperaturen möglich ist.

Da die Temperaturen bei der Ausscheidung des Conchits genau dieselben sind, welche G. Rose (1860) für Aragonit angegeben hat, scheint es mir wahrscheinlich, daß er Conchitnädelchen für Aragonit gehalten hat; er deutete nämlich ganz allgemein das Vorkommen von prismatischen oder nadelförmigen Calciumkarbonat-

Krystallen auf Aragonit, während doch Conchit gerade wie Aragonit in der Form von Prismen oder Nadeln vorkommt. Daß der Niederschlag von $CaCO_3$ aus heißen Lösungen von $CaCl_2$ und Na_2CO_3, oder $(NH_4)_2$ CO_3 Aragonit und nicht Conchit ist, ergiebt sich aus der Löslichkeit. Aragonit fand ich sowohl bei ungefähr 100° wie auch bei 168° C (im Kessel bei 7,5 Atm. Druck) aus Leitungswasser ausgeschieden.

Die Konzentration der natürlichen Wasser, aus welchen $CaCO_3$ ausgeschieden wurde, scheint möglicherweise Einfluß auf die entstehende Modifikation zu haben. Ich fand, daß Ablagerungen in gewöhnlichen Kesseln aus London, Rugby und Oxford, wo das Wasser verhältnismäßig wenig Calciumbikarbonat enthielt, Calcit waren, während ähnliche Ablagerungen aus dem sehr kalkhaltigen Wasser aus München wie auch die Ablagerungen aus Karlsbader Wasser Conchit waren.

Da Conchit aller Wahrscheinlichkeit nach darin dem Aragonit gleicht, daß er eine größere Löslichkeit hat und folglich weniger stabil ist als Calcit, werden wohl die Ausscheidungen aus Lösungen von Aragonit oder Conchit statt der stabileren Form Calcit weitere Beispiele für Ostwald's (1896) Regel sein, daß beim Verlassen irgend eines Zustandes und dem Uebergange in einem stabileren nicht der unter den vorhandenen Verhältnissen stabilste aufgesucht wird, sondern der nächstliegende.

Lösungsgeschwindigkeit. von Gümbel (1884) bestimmte den Gewichtsverlust mehrerer Varietäten des Calciumkarbonates in Wasser, durch welches 2 Monate lang ein kontinuierlicher Strom von CO_2 geleitet wurde. Die Abnahme in Gewichtsprozenten war:

Bei Schalen, die nachweisbar Conchit sind, 0,41—2,75, bei Calcit in verschiedenen Aggregatzuständen 0,033—1,90, bei Aragonit in grobfaseriger Form 0,111. Er schließt daraus, daß die Löslichkeit in erster Linie abhängt von der Beschaffenheit des Aggregats und nur nebenher von der Krystallform des Calciumkarbonats. Cornish und Kendall stellten 1888 ähnliche Versuche mit Schalen an und gelangten zu ähnlichen Ergebnissen, nämlich daß reiner krystallinischer Calcit und Aragonit sich als feines Pulver mit annähernd der gleichen Geschwindigkeit auflösen, desgleichen Calcitschalen und Schalen, welche ich jetzt als Conchit festgestellt habe, wenn sie gleichfalls fein gepulvert sind. Dagegen, wenn Pecten opercularis (Calcit) und Pectunculus glycemeris (Conchit) in Wasser suspendiert wurden,

durch welches man CO_2 leitete, verlor Pectunculus durch Lösung 2—3 mal so viel in Prozenten als Pecten, wahrscheinlich in erster Linie wegen struktureller Unterschiede.

Beim Behandeln mit schwacher Essigsäure und Beobachtungen über die Menge der abgegebenen Kohlensäure ist ein Unterschied in der Lösungsgeschwindigkeit des Calcits und Conchits auch nicht zu erkennen.

Dr. H. W. Foote hat freundlichst die Löslichkeit zu bestimmen versucht und teilte mir mit, daß er kein genügend reines Material habe finden können und daher keine gut übereinstimmende und zuverlässige Resultate bekommen hätte. Zwar gab der Niederschlag von reinen $CaCl_2$ und $(NH_4)_2CO_3$ oder Na_2CO_3 übereinstimmende Resultate, aber die so erhaltenen Werte stimmten bei drei verschiedenen Temperaturen genau mit denen von Aragonit. Folglich muß der Niederschlag Aragonit sein und nicht Conchit, wie ich in meinen früheren Mitteilungen über Conchit berichtet habe.

Folgende Betrachtungen machen es aber wahrscheinlich, daß Conchit weniger stabil ist und daher eine größere Löslichkeit hat als Calcit: 1) Versuche über die künstliche Bildung von Dolomit. Klement (1894) erhielt ein Gemenge von $MgCO_3$ und $CaCO_3$ aus $CaCO_3$ durch folgendes Verfahren. Fein gepulvertes $CaCO_3$ wurde mit Krystallen von $MgSO_4$ und einer gesättigten Lösung von NaCl in einem leicht verschlossenen Kölbchen eine bestimmte Zeit lang auf konstanter Temperatur erhalten. Dann wurde das $CaCO_3$ und $MgCO_3$ filtriert und gewaschen und sodann der Prozentgehalt an $MgCO_3$ bestimmt. Mit Aragonit bei einer Temperatur von 91° bei 48-stündiger Einwirkung wurde 34,6 Proz., von 90° in 68 Stunden 38 Proz. $MgCO_3$ erhalten. Mit Kalkspat nach dem Erhitzen in einer offenen Röhre bei 90° und 48-stündiger Einwirkung wurde nur 1,6 Proz. $MgCO_3$ gefunden, in einem verschlossenen Kölbchen bei 100° in 10 Stunden nur Spuren von $MgCO_3$. Aehnliche Versuche wurden mit Korallen angestellt. Madrepora prolifera, auf 90° 46 Stunden lang erhitzt, gab 38,5 Proz., Madrepora humilis 41,4 Proz. und Stylopora sp.? 41,9 Proz. $MgCO_3$. Madrepora besteht, wie ich später zeigen werde, aus Conchit; also beweisen jene Versuche nicht, daß Madrepora aus Aragonit besteht, wie Klements annahm, da Conchit ihm eben unbekannt war, sondern daß der Conchit dem Aragonit ähnelt und sich vom Calcit unterscheidet hinsichtlich seines Verhaltens bei der Entstehung eines Gemisches

von $MgCO_3$ und $CaCO_3$ unter den obigen Bedingungen. Er unterscheidet sich vom Aragonit, indem er $MgCO_3$ eben schneller bildet.

Da alle wichtigeren riffbildenden Korallen nachweisbar Conchit sind, so ist obiges von großer Wichtigkeit, indem es ein Licht auf den Prozeß der Dolomitbildung wirft.

2) Stabilität von Fossilien. Daß Conchit jedenfalls eine mittelmäßige Beständigkeit hat, kann aus der Thatsache ersehen werden, daß tertiäre Fossilien mit ganz unverändertem Conchit gefunden werden. Ein Exemplar von Unio flabellatus aus dem oberen Miocän von Dachau bei München zeigte die Innen- und Außenschicht ganz unverändert.

Daß aber Conchit-Fossilien im ganzen viel weniger stabil als solche von Calcit sind, geht aus den Beobachtungen von Sorby, Cornish und Kendall hervor. Sorby fand (1879) bei der Untersuchung einer großen Reihe von Kalken nur jene Schalen und Skelettgebilde in ihrer ursprünglichen Form erhalten, welche aus Calcit bestanden, die übrigen, welche nicht, wie er glaubte, aus Aragonit, sondern aus Conchit zusammengesetzt waren, fanden sich als Steinkern, Grus oder auf jede Weise zerstört und unkenntlich vor. Cornish und Kendall (1888) veröffentlichten eine Liste über Schalen und Steinkerne, welche in „Coralline Crag" gefunden wurden. Hier finden wir, daß die meisten Muschelschalen und alle Schneckenschalen, Scalaria ausgenommen, als Steinkern vorkommen. Diese Arten bestehen aus Conchit, wie später gezeigt werden wird. Polyzoa (80 Arten), Terebratula, Anomia, Ostrea, Pecten (5 Arten), Lima (7 Arten), Pinna, Echinus, Balanus und Krebsscheren kommen als gut erhaltene Schalen vor, und diese bestehen alle nachweislich aus Calcit. Nur Serpula, dessen recente Röhre Conchit ist, kommt auch als Schale vor.

Im Seewasser ist Conchit ebenfalls leichter löslich wie Calcit, so daß in größerer Tiefe nur Calcitschalen vorkommen. Kendall (1896) zeigt nämlich, daß Pteropodenschalen (Conchit) nur bis zu 2743 m (1500 Faden) vorkommen, während Globigerina (Calcit) bis zu 5349 m (2945 Faden) reicht.

Verhalten beim Erhitzen. Conchit gleicht Aragonit darin, daß er bei höheren Temperaturen in Calcit verwandelt wird, unterscheidet sich aber von diesem dadurch, daß der Uebergang bei viel niedrigerer Temperatur stattfindet. Der Unterschied zeigt sich 1) durch Parallelversuche, indem man Aragonit

und Conchit auf die gleiche Temperatur erhitzt. Es kann sehr leicht beobachtet werden, daß a) wenn man Conchit mit Aragonit zusammen auf einem Objektträger in die Flamme eines halb zugedrehten Bunsen-Brenners hält, der Conchit in Calcit verwandelt wird, wie man aus der Veränderung seiner optischen Eigenschaften erkennt, während der Aragonit unverändert bleibt und nicht einmal Risse bekommt; b) bei mehrstündigem Erhitzen in einem eisernen Rohr im Bleibad (Schmelzpunkt des Bleies 325° C) Conchit in Calcit übergeht, was sich aus der Veränderung des specifischen Gewichtes und der optischen Eigenschaften erkennen läßt, während Aragonit ganz unverändert bleibt; c) durch halbstündiges Erhitzen in Quecksilberdampf (Siedepunkt 360°) Conchit umgewandelt wird, Aragonit sich dabei aber nicht ändert.

2) Durch Bestimmungen der Umwandlungstemperaturen. Die wirksamen Temperaturen bei der Umwandlung von Aragonit und von Conchit wurden annähernd bestimmt mittelst eines Luftbades, wobei die Temperatur gemessen wurde mittelst eines Quecksilberthermometers mit 13 Atmosphären Kohlensäuredruck. Dasselbe gestattete eine Ablesung bis 540°.

Aragonit. Es war gefunden worden, daß Aragonitkrystalle zersprangen und zu Calcit wurden, wenn sie einige Zeit in mit Stopfen verschlossenen eisernen Röhren verblieben, welche in geschmolzenem Zink (Schmelzpunkt 412°) lagen. Auch wurden sie zersprungen vorgefunden, wenn sie 7 Stunden lang einer Temperatur von 373—380° C ausgesetzt gewesen waren; aber obgleich Versuche bei verschiedenen Zwischentemperaturen angestellt wurden, so wurde doch erst bei 405° ein Uebergang von Aragonit in Calcit beobachtet, was durch den Wechsel des zweiachsigen Achsenbildes in ein einachsiges konstatiert wurde.

Conchit. Wie oben angegeben, hatte sich gezeigt, daß Conchit bei 325° C (Schmelzpunkt des Bleies) in Calcit überzugehen beginnt. Mittelst des Luftbades wurden verschiedene Temperaturen unter 300° in Anwendung gebracht, ohne daß eine Veränderung hätte beobachtet werden können. Bei Temperaturen zwischen 300—310° wurde eine Umwandlung wahrgenommen, die sich a) in einer Veränderung des optischen Verhaltens, b) in der Erniedrigung des Index ε von 1,523 auf 1,4863 und c) in dem Auftreten einer Zwillingslamellierung äußerte. An diesen drei Kennzeichen sowohl, als an der Verminderung des specifischen Gewichtes von 2,87 auf 2,715 ist die Umwandlung beim Erhitzen in allen Fällen zu konstatieren.

Die Richtung der Hauptachse bleibt beim Erhitzen unverändert. Das kann auf verschiedene Weise erkannt werden, nämlich:

a) Beim Erhitzen von Conchitschliffen senkrecht zur optischen Achse erscheint nach wie vor ein Interferenzbild in der Mitte des Gesichtsfeldes. Dies zeigte sich deutlich, wenn Tangentialschliffe aus Perlmutterschichten von einer ganzen Reihe Schalen, nämlich von Nucula, Trigonia, Mytilus, Lithodomus, Anodonta, Donax, Venus, Pandorina, Turbo, Trochus, Nautilus und Spirula, erhitzt wurden; das Gesamtaussehen war verändert. Das Achsenbild aber war immer in der Mitte des Gesichtsfeldes.

b) Wenn man Prismen von Lithodomus oder Pandorina erhitzt, kann man erkennen, daß das Conchitprisma ein Kalkspatprisma wird, und daß die Auslöschung stets parallel zur Hauptachse ist. Der Wert für ε hat sich dabei von 1,523 auf 1,4863 erniedrigt, und während vor dem Erhitzen weder deutliche Spaltbarkeit noch Zwillingslamellierung vorhanden waren, sah man nach dem Erhitzen Gleitflächen und Spaltungslinien, welche Winkel von ca. 45° mit der Längsachse der Prismen bilden, gerade wie das in Kalkspatprismen vorkommt.

Bemerkenswert in dieser Beziehung ist die Beobachtung, daß die Innenschicht eines Ammoniten von Lafatsch bei Hall in Tirol (unterer Muschelkeuper der Alpen) dieselbe Orientierung zeigte wie eine Perlmutterschicht, obgleich jene aus Calcit bestand. Wenn wir aus der Analogie zu den Schalen von Nautilus und Spirula schließen wollen, daß jene Schicht ursprünglich Conchit war, dann haben wir auch in diesem Falle eine Umwandlung von Conchit in Kalkspat ohne Aenderung der Lage der optischen Achse.

Specifisches Gewicht. Dasselbe wurde bestimmt an kleinen Bruchstücken durch Suspension in specifisch schweren Flüssigkeiten. Die angewandten Flüssigkeiten waren Aethylendibromid und Bromoform oder Thoulet'sche Lösung, und die specifischen Gewichte dieser Flüssigkeiten wurden bestimmt mittelst der Spengel'schen Röhre oder der Westphal'schen Wage. Die Bruckstücke wurden in den Lösungen sorgfältig ausgekocht, um die Luft auszutreiben.

Natürlicher Conchit. Die meisten in der unorganischen Natur vorkommenden Arten des Conchits, z. B. Eisenblüte, enthielten gasförmige Einschlüsse, welche nur schwierig auszutreiben waren, oder waren porös; daher konnte bei solchen Substanzen

das specifische Gewicht nicht exakt bestimmt werden. Das am schwersten befundene Beispiel war ein Kesselstein mit kaum nennenswerten Spuren von Eisen; derselbe gab 2,865; Sprudelstein von Karlsbad und andere Krustenbildungen gaben Werte zwischen 2,830 und 2,845.

Conchit in Schalen. Das specifische Gewicht der von mir untersuchten Schalen war höchstens 2,845. Die in Betracht kommenden Schalen waren alle recent, und demnach enthielten sie noch organische Substanz und vielleicht etwas Wasser. Zur Berechnung des specifischen Gewichtes des mineralischen Anteils war die Bestimmung des specifischen Gewichtes der vorhandenen organischen Substanz nötig. Sie geschah in Gemischen von Aethylendibromid und Alkohol. Der höchste für reine organische Substanz d. h. für eine solche, welche ohne Zurücklassung von Asche verbrannte, gefundene Wert war jener für das Operculum von Livonia pica, einer Trochide, nämlich 1,477. In Fällen, wo die organische Substanz erst durch Entkalkung erhalten werden muß, können nur annähernd richtige Werte erhalten werden aus dem Grunde, weil das specifische Gewicht etwas verschieden ausfällt, je nachdem das Entkalkungsmittel in wässeriger oder alkoholischer Lösung angewendet wird und je nachdem man zuerst trocknet oder nur entwässert.

Folgende Werte wurden gefunden: organische Substanz von Straußeneierschale 1,395, von Nautilusschale 1,35, von Astacuspanzer 1,34, von Iuluspanzer 1,36. Wo wie in den meisten Molluskenschalen die organische Substanz nicht mehr als 2—6 Proz. beträgt, kann ein Wert von 1,35 als hinlänglich genau betrachtet werden.

Das specifische Gewicht von Cyrena wurde als Mittelwert mehrerer Bestimmungen = 2,831, von Cardium = 2,821 gefunden. Das specifische Gewicht von Conchit würde aus Cyrena berechnet = 2,874 sein, aus Cardium 2,866. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist selbst der Wert 2,874 eher unter als über dem wahren specifischen Gewicht des Conchits.

Härte. Wie schon durch Necker (1839) festgestellt worden ist, sind die meisten Weichtierschalen härter als Kalkspat. Ich fand, daß z. B. Strombus (Conchit) isländischen Doppelspat in der Richtung der kurzen Diagonale der Rhomboëderfläche sehr deutlich ritzte, während die Prismen von Pinna (Calcit) nicht ritzten. Man kann ferner beobachten, wie sehr viel leichter Kalkspat und aus Kalkspat bestehende Schalen mit einem Messer geritzt werden als Conchit.

Optische Eigenschaften. In den optischen Eigenschaften unterscheidet sich Conchit sehr deutlich von Calcit und Ktypeit und weniger von Aragonit. Er unterscheidet sich von Aragonit dadurch, daß er, an einem einzigen Prisma von Pandorina gemessen, einachsig (möglicherweise nur sehr nahezu einachsig) ist, von Ktypeit dadurch, daß er negativ einachsig ist, und vom Calcit durch seine viel geringere Doppelbrechung. Im Index ε weicht er sehr vom Calcit ab, im Index ω vom Aragonit.

Brechungsindices. Diese wurden sehr sorgfältig und mit allen verwendbaren Methoden gemessen, weil sie das Merkmal sind, wodurch Conchit sich am unzweideutigsten von Aragonit unterscheidet. Eine Reihe von Bestimmungen für Na-Licht wurde zuerst mittelst der Methode der Totalreflexion nach Wollaston ausgeführt, wobei ein gewöhnlicher Spektroskoptisch mit Collimator und Fernrohr, sowie ein Prisma aus Boraxglas vom Index 1,907 und dem Winkel 45°3′ zur Anwendung kamen. Die Flüssigkeit zwischen dem Prisma und der zu untersuchenden Platte war Methylenjodid. Die Formel, welche die Beziehungen zwischen dem Winkel i der totalen Reflexion und dem Brechungsindex ausdrückt, heißt $m = \sin A \sqrt{m_1^2 - \sin^2 i} \pm \sin i \cos A$, wobei A der Winkel des Prismas ist und $m_1 = 1{,}907$. Obgleich die Methode an sich bei Ablesungen an polierten Kalkspatflächen auf $\pm$ 1 bis $\pm$ 1,5 Einheiten in der 4. Decimale stimmende Resultate ergab, so ging ihre Genauigkeit sicherlich nicht weiter als auf $\pm$ 2 Einheiten in der 3. Decimale bei den polierten Schalenoberflächen, welche zur Untersuchung benutzt wurden, und welche aus Krystallaggregaten bestanden, demnach nicht geeignet waren, eine völlig scharfe Grenze zu liefern. Weiter sind die Werte sehr vom Planparallelismus der Platte abhängig, eine Abweichung von nur 12′ verursacht einen Fehler von $\pm$ 0,002 in ε und 0,001 in ω. Aus einer größeren Reihe von Beobachtungen an Strombus gigas wurden als Mittelwerte $\varepsilon_D = 1{,}527$, $\omega_D = 1{,}661$ erhalten. Die bei mehreren Bestimmungen an Cyrena gefundenen Indices waren $\varepsilon_D = 1{,}527$ und $\omega_D = 1{,}662$. Zur Bestimmung des Brechungsindex für den außerordentlichen Strahl wurden auch an anderen Schalen einige Beobachtungen angestellt, besonders an Perlmutterschichten, aber die Resultate waren noch weniger genau, da die Präparate minder sorgfältig geschliffen waren. Anodonta, Mactra und Nautilus z. B. ergaben für ε 1,522, Trigonia und Pinna 1,524 und Turbo 1,527. Herr

W. J. Pope hatte die Güte, Werte für ε mittelst eines Abbe-Pulfrich'schen Krystall-Refraktometers für mich zu messen. Er erhielt für Strombus $\varepsilon_D = 1{,}523$, für Cyrena $\varepsilon_D = 1{,}526$. Dr. Melczer führte an einem ähnlichen Instrument eine sorgfältige Bestimmung der Indices einer sehr gut geschliffenen und polierten Strombusplatte aus, und bekam die Werte $\alpha = 1{,}523$, $\beta = 1{,}659$, $\gamma = 1{,}662$, da sie sich zweiachsig zeigte. Mit einem ähnlichen Refraktometer erhielt ich für Strombus $\varepsilon = 1{,}522—1{,}526$, $\omega = 1{,}661$, für Cyrena $\varepsilon = 1{,}526$, für Anodonta $\omega = 1{,}659$, für Mactra $\omega = 1{,}663$, für Trigonia $\omega = 1{,}659$, für Turbo $\omega = 1{,}660$, für Haliotis $\varepsilon = 1{,}520$ und für Cardium $\varepsilon = 1{,}524$. Für eine Platte aus Karlsbad erhielt ich als Mittelwerte vieler Beobachtungen $\varepsilon = 1{,}522$ und $\omega = 1{,}663$; für eine Platte aus Siebenbürgen $\varepsilon = 1{,}520$ und für eine weniger gute aus Michelsberg $\varepsilon = 1{,}525$ und $\omega = 1{,}661$. Besonders durch jene Werte von ε, welche wir an Schalen bekommen, zeigt es sich, daß wir es hier nicht mit Aragonit zu thun haben. Die beiden Fehlerquellen, nämlich die Unregelmäßigkeit in der Anordnung der Kryställchen und das Vorhandensein von organischer Substanz mit dem Brechungsindex 1,55—1,6 bringen es mit sich, daß ein zu hoher Wert von ε gefunden wird, und doch erreichen wir niemals 1,530 (α für Aragonit).

Mikroskopische Methoden. Als das geeignetste Material für die mikroskopische Bestimmung der Brechungsindices erwiesen sich die Conchitprismen in der Außenschicht von Pandorina inaequivalvis, da sie leicht isoliert werden konnten und unter allem zur Verfügung stehenden Material die größten Conchitnadeln darboten. Die so erhaltenen Resultate bleiben innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen die gleichen bei der Untersuchung der Prismen aus Sepia, der Otolithen von Gadus und bei jenen von natürlich vorkommendem Karlsbader Conchit. Das eingeschlagene Verfahren bei der Untersuchung der Krystalle bestand darin, den unteren Nicol allein zu brauchen, die Krystalle so zu legen, daß ihr Hauptschnitt senkrecht zur Polarisationsebene des Polarisators für ω stand, oder parallel dazu für ε, und dann ein Konzentrationsverhältnis für Thoulet'sche Lösung zu finden, bei welchem die Krystalle ganz unsichtbar wurden. Die Brechungsindices der Krystalle und der Lösung waren dann die gleichen, und derjenige der Lösung konnte bestimmt werden. Letzteres konnte mittelst eines Abbe'schen

Refraktometers oder auch auf folgende Weise erreicht werden: das specifische Gewicht der Lösung konnte bestimmt werden durch die WESTPHAL'sche Wage, und daraus wurde mit Hilfe der GOLDSCHMIDT'schen Tabellen der Brechungsindex berechnet. Es zeigte sich, daß die bei der Methode mittelst des specifischen Gewichtes erhaltenen Resultate den durch direkte Bestimmung am Refraktometer gewonnenen bis zu einer Einheit in der 3. Decimalstelle gleich kamen. Deshalb wurden weitere Bestimmungen mittelst der Methode des specifischen Gewichtes ausgeführt, weil diese entschieden die einfachere ist. Der Versuchsfehler betrug schließlich $\pm$ 1 bis $\pm$ 1,5 Einheiten in der 3. Dezimale. Der Fehler war zum Teil auf die Kleinheit der Krystalle zurückzuführen, derenhalber eine ziemlich starke Vergrößerung angewendet werden mußte, zum Teil auf das einfarbige Licht, welches bei der großen Dispersion der THOULET'schen Lösung nötig war, und welches nicht intensiv genug war, um die Methode zu einer sehr empfindlichen zu machen. Als Mittelwert aus vielen Versuchen ergab sich für $\varepsilon_D = 1{,}524$, für $\omega_D = 1{,}661$.

Es zeigt sich aber, daß für ε ein Gemisch von Cedernöl und Monobromnaphthalin wegen der geringen Dispersion genauere Resultate gab. Dadurch ergab sich bei einem Karlsbader Vorkommen ein Wert zwischen 1,522 und 1,523. Für ω wurde Methyleniodid gebraucht und man erhielt den Wert 1,660. Schließlich wurde ω wieder durch die THOULET'sche Lösung bestimmt, aber um den Einfluß der Dispersion zu beseitigen, wurden immer parallele Versuche mit Calcit gemacht unter der gleichzeitigen Annahme, daß der Fehler im Zurichten der Flüssigkeit bei Calcit unter sonst gleichen Umständen auch als der Einstellungsfehler bei Conchit angesehen werden kann. Der so korrigierte Wert war 1,662.

Als Mittelwerte aus der ganzen Reihe der optischen Untersuchungen kann man $\varepsilon = 1{,}523$ und $\omega = 1{,}662$ annehmen.

Doppelbrechung. Aus den Brechungsindices $\varepsilon_D = 1{,}523$ und $\omega_D = 1{,}662$ berechnet, beträgt diese für Conchit 0,139, während sie für Calcit auf 0,172 kommt. Daß sie merklich geringer ist als beim Calcit, kann durch Vergleich von Calcit und Conchit im gleichen Schliff beobachtet werden. Mehrere Präparate wurden hergestellt, in welchen ein Conchitschliff von Calcitschliffen umgeben war. Durch dieses Verfahren konnte jeder Mangel im

Parallelismus des gesamten Präparates leicht entdeckt werden, und die Möglichkeit, daß die niedrigere Doppelbrechung des Conchits auf eine geringere Dicke seines Schliffes zurückzuführen gewesen wäre, war damit vermieden, denn beim Schleifen würden eher die äußeren Calcitstückchen als das innere Conchitstückchen zu dünn werden. Die einzige Fehlerquelle war die Unsicherheit, ob die Oberflächen der Schliffe direkt am Glas anlagen.

Der Unterschied im Verhalten der Calcit- oder Conchitprismen wurde beobachtet in einigen äußerst dünnen Schliffen von Pinna, welche senkrecht zur Oberfläche entnommen waren, wobei neben der äußeren Schicht von Calcitprismen und der Perlmutterschicht eine Innenschicht von Conchitprismen vorhanden war. Die Conchitprismen zeigten Farben niedrigerer Ordnungen als die Calcitprismen.

Es wurden auch einige Präparate senkrecht zur optischen Achse angefertigt mit der inneren Schicht von Chama (Conchit) in der Mitte, umgeben von Prismen aus Pinna oder Terebratula (Calcit). Die Achsenbilder wurden untersucht, und in allen Fällen zeigte Conchit weniger Ringe als Calcit, was bei gleicher Dicke der Schliffe niedrigere Doppelbrechung bedeutet. Bei der Herstellung einer großen Anzahl von Schliffen aus Conchitschalen zum Zwecke der Beobachtung von Achsenbildern war im Vergleich zu der Schwierigkeit, die gleiche Wahrnehmung bei Calcitpräparaten zu machen, die Leichtigkeit bemerkenswert, Schliffe zu erhalten, in welchen keine oder nur ein oder zwei farbige Ringe zu sehen waren.

Conchit-Krystalle können vorkommen als:

1) im Querschnitt unregelmäßig polygonale Prismen und Nädelchen mit gerade Auslöschung. Solche wurden gesehen in der Innenschicht von Lithodomus (Fig. 2), in der Außenschicht von Pandorina, in den Otolithen von Gadus u. s. w. und von Mineralsubstanzen in Inkrustationen von Karlsbad, von Schemnitz in Ungarn u. s. w. Die Nädelchen können Krystallsphäroide bilden, wie in Schildkrötenschalen oder in einem Vorkommen von Schemnitz. Die auf der Oberfläche des Wassers bei ungefähr 70° C entstandenen Nädelchen bilden ein rechtwinkliges Gitter und zeigen an Durchkreuzungsstellen ganz kleine, aber gut abgegrenzte Berührungsflächen.

2) Tafeln parallel zur Basis: alle Perlmutterschichten.

3) Nadeln mit einer Auslöschungsschiefe von ca. 60° kommen bei Strombus vor (Fig. 4) und sind möglicherweise nach einer Kante verlängerte Rhomboëder. Da man sich aber nicht überzeugen konnte,

daß die Nadeln in annähernd gleich orientierte Schliffen annähernd gleiche Auslöschungsschiefen gaben, ist es auch möglich, daß solche Bildungen sich nicht auf die Krystallstruktur beziehen. Aehnliche Nadeln kommen bei Cardium, bei einigen anderen Blattkiemern und den meisten Gastropoden vor.

Vorkommen des Conchits. Kesselstein, Krustenbildungen an Kühlschlangen und in Wasserbädern haben sich durch ihr specifisches Gewicht = 2,85—2,865, durch das einachsige negative Achsenbild und durch die Uebereinstimmung ihrer Indices mit Conchit, als solcher und nicht etwa als Calcit, Aragonit oder Ktypeit erwiesen. Es fand sich ferner, daß an verschiedenen Orten Ablagerungen von $CaCo_3$ vorkommen, welche im allgemeinen ein beträchtlich höheres specifisches Gewicht als 2,715 haben, welche ein einachsiges Achsenbild geben, wo ein solches möglicherweise beobachtet werden kann, und negativen Charakter der Doppelbrechung aufweisen und deren Indices auf Conchit stimmen, welche Ablagerungen demnach als Conchit anzusehen sind. In allen diesen Ablagerungen besaßen die einzelnen Nadeln in hinlänglicher Weise Prismenform, um eine Bestimmung von ε zu ermöglichen. Die Bestimmungen von ε und ω sind deshalb sehr wichtig, weil es sich zeigt, daß in dickeren Schliffen von sehr feinfaserigem Aragonit einachsige, negative Achsenbilder vorkommen können. Dünnere Schliffe zeigen gewöhnlich schon zweiachsige Achsenbilder, doch ist die Möglichkeit einer Verwechselung mit einem einachsigen Achsenbild oft nicht ganz ausgeschlossen.

In folgenden Ablagerungen ließen sich ε und ω so genau messen, daß sich das Mineral zweifellos als Conchit erweist:

Aus Karlsbad. Groß-pisolithischer Erbsenstein (viel größer ausgebildet als jener aus Ktypeit) und dessen Matrix, s = 2,835. Aggregat von langen parallelen Nadeln, s = 2,83. Krystallaggregat mit nicht so deutlich paralleler Aneinanderlagerung, s = 2,82. Alle untersuchten Proben zeigten einachsige negative Achsenbilder. Erbsenstein und dessen Matrices erlitten beim Erhitzen eine Umwandlung, die durch das veränderte Aussehen der einzelnen Schichten im Erbsenstein und durch das Herabgehen des specifischen Gewichtes der Matrix von 2,835 auf 2,66 erkannt wurde.

Aus Michelsberg in Böhmen. Wellenförmige bläuliche Inkrustationen, s = 2,73. Radiale Anordnung der Nadeln. Einachsiges negatives Achsenbild.

Aus Siebenbürgen. Gelbliche Krustenbildung, s = 2,81. Einachsig negativ.

Aus Manno bei Lugano. Weißliche, radial-faserige Masse, s = 2,86. Einachsig negativ.

Aus Florenz. Erbsenstein und Matrix, s = 2,82. Einachsig negativ.

In folgenden Ablagerungen waren die Nadeln meistens kleiner und oft nicht gut voneinander zu trennen. Nach vielen sorgfältigen Beobachtungen der Indices bin ich zu dem Schlusse gekommen, daß sie alle Conchit sind, doch in Fällen wie Oberzeyring, welcher vielleicht am wenigsten genau bestimmbar war, mußte man die Messungen an einer Reihe von zusammenhängenden, sehr kleinen Kryställchen machen und deshalb waren Fehler leicht möglich.

Aus dem Yellowstone-Park. Sinter, s = 2,784. Negativ. Erleidet Umwandlung beim Erhitzen.

Aus Schemnitz in Ungarn. Braune Masse, s = 2,757. Besteht aus Krystallsphäroiden. Blaue wellenförmige und blaue verästelte Krustenbildung. Das specifische Gewicht war in beiden Fällen infolge gasförmiger Einschlüsse niedrig; es trat aber beim Erhitzen eine Umwandlung ein. Einachsiges negatives Achsenbild.

Aus Altsohl in Ungarn, Schwarzbraune Krustenbildung, s = 2,757. Einachsiges negatives Achsenbild.

Aus Moldowa in Süd-Ungarn. Blaue Inkrustation, s = 2,82. Einachsig oder nahezu und negativ.

Aus dem Banat in Süd-Ungarn. Blaue Inkrustation überrindet von derbem Calcit, s = 2,80. Einachsig negativ.

Aus Ringenwechsel bei Schwatz in Tirol. Blaue Inkrustation, s = 2,829. Einachsiges negatives Achsenbild.

Aus Schloß Tauern in Tirol. Braune Inkrustation abwechselnd gelagert mit Calcit, s = 2,81. Einachsig negativ.

Aus Laas in Tirol. Weiße Inkrustation abwechselnd gelagert mit Calcit, s = 2,76. Einachsig negativ.

Aus Oberzeyring in Steiermark. Geschichtete Ablagerung, wobei die Nädelchen vertikal zur Oberfläche standen, s = 2,78. Einachsig negativ.

Aus Eisenerz und Erzberg in Steiermark. Die Verkittung einer Breccie von Eisenspat. Weiße Inkrustationen. Einachsig negativ.

Eisenblüte von verschiedenen Fundorten, z. B. Erzberg, wurde untersucht. Der Einschlüsse und Porosität halber war das specifische Gewicht niedrig, ε stimmte aber unverkennbar auf Conchit oder Aragonit, ω stimmte entweder auf Conchit oder auf Aragonit, daher bestehen einige Eisenblüte aus Conchit, andere aus Aragonit.

Aus Leogang in Salzburg. Blaue Inkrustation, s = 2,73.

Aus Miemo in Toskana. Weiße Lage eingeschaltet zwischen zwei Calcitschichten, s = 2,80. Einachsig oder nahezu und negativ.

Aus Viconago bei Marchivolo in Lombardei. Weiße, radial-faserige Ablagerung, s = 2,80. Einachsig negativ.

Bemerkenswert ist, daß viele der oben erwähnten Orte Erzlagerstätten sind, während Eisenblüte bekanntlich an Eisensteinlagerstätte abgeschieden wird.

Im Laufe dieser Untersuchungen fand ich Erbsensteine von $CaCO_3$, welche einachsige, positive Achsenbilder gaben, und daher Ktypeit sein mußten (Monte Albani bei Rom, Tivoli bei Rom, Florenz, Bayreuth, Siebenbürgen, ebenso Karlsbad).

Amorphes Calciumkarbonat.

Bekanntlich erscheint das Calciumkarbonat zunächst in der Gestalt runder Bällchen, welche nicht depolarisieren, wenn jenes aus kalten, wässerigen Lösungen frisch ausgefällt ist. Jene werden beim Stehen sehr schnell krystallinisch, wie man unter dem Polarisationsmikroskop beobachten kann. Wenn man Lösungen von Chlorcalcium und kohlensaurem Kalium innerhalb einer sehr dickflüssigen Gummilösung diffundieren läßt, wird die Reaktion dadurch sehr verzögert; im Verlaufe einiger Stunden bildeten sich überhaupt keine Kügelchen, und obgleich schließlich Calcitrhomboëder und Krystallsphäroide entstanden, verblieben einige Kügelchen auf die Dauer amorph, ohne daß Anzeichen eines Ueberganges in die krystallinische Beschaffenheit an ihnen wahrnehmbar waren. Sobald man sie mit Wasser befeuchtete, wurden sie gleich krystallinisch. Für Versuchszwecke konnten so Kügelchen erhalten werden; es fand sich jedoch, daß man viel leichter zum

Ziele gelangt, wenn man sich einen Vorrat von Calciumkarbonat organischen Ursprunges verschafft. Die Oesophagaldrüsen des Regenwurmes sind mit genau ebensolchen Kügelchen erfüllt, neben welchen in den vorderen und manchmal auch in den hinteren Drüsen auch Calcitkonkretionen vorkommen können. Die Kügelchen bleiben auf die Dauer amorph, wenn die herauspräparierten Drüsen bei 100° C getrocknet und die letzten Spuren von Wasser mit absolutem Alkohol entfernt sind. Auf diese Weise wurde ein Vorrat von amorphem Calciumkarbonat erhalten, an welchem einige seiner Eigenschaften ermittelt wurden.

Das $CaCO_3$ der getrockneten Drüsen wurde aus dem durch Glühen erhaltenen CaO durch Rechnung ermittelt und zu 50,59 Proz. gefunden. Andere anorganische Salze waren nicht nachzuweisen.

Frische Kügelchen werden beim Befeuchten mit Wasser sofort krystallinisch, länger aufbewahrte Proben zeigten sich etwas widerstandsfähiger gegenüber der Einwirkung des Wassers, wahrscheinlich wegen der Erhärtung der dünnen Haut aus organischer Substanz, welche nachweisbar jedes Kügelchen umgiebt. Die Kügelchen schießen beim Uebergang in den krystallinischen Zustand nicht zusammen und zeigen überhaupt in ihrem Verhalten keine Veränderung, außer daß sie nunmehr eine sehr kräftige Doppelbrechung annehmen.

Bei niederer Temperatur ist amorphes $CaCO_3$ stabil. Eine lange Röhre, welche Kügelchen vom Regenwurm enthielt, wurde einige Stunden lang in flüssige Luft gestellt, und das $CaCO_3$ blieb dabei amorph, ebenso wie bei gewöhnlicher Temperatur. Eine Erhöhung der Temperatur auf 160—170° über 0° genügt, um die Kügelchen in den krystallinischen Zustand überzuführen.

Da die amorphe Form von $CaCO_3$ die allerlabilste zu sein scheint, so hätte sie die größte Löslichkeit haben sollen. Es wird aber kaum möglich sein, dies durch Versuche nachzuweisen.

Da es nicht möglich war, die Kügelchen frei von organischer Substanz zu erhalten, so war nur ein annähernd richtiger Wert für das specifische Gewicht zu erlangen. Die angewandte Methode bestand darin, daß die Drüsen, und in gleicher Weise Stücke kalkfreien Gewebes herausgenommen und getrocknet wurden. Durch Aufschneiden der Drüsen überzeugte man sich, daß die-

selben keine Calcitkonkretionen enthielten. Das specifische Gewicht der getrockneten Drüsen war 1,707, das der Gewebe des Tieres 1,306. Das specifische Gewicht des $CaCO_3$ in den Drüsen ist folglich 2,09. Daß dieser Wert dem wahren specifischen Gewicht einigermaßen nahe kommt, wird durch die auf ähnliche Weise erhaltenen Werte für das specifische Gewicht der Calciumsalze in Astacus oder Iulus wahrscheinlich gemacht.

Astacus.	Specifisches Gewicht des Panzers	= 1,824	
	„ „ „ entkalkten Panzers	= 1,354	
	$CaCO_3 + Ca_3(PO_4)_2$	= 54,52	Proz.
	Specifisches Gewicht der Kalksalze	= 2,2	
Iulus.	„ „ des Panzers	= 1,824	
	„ „ „ entkalkten Panzers	= 1,363	
	$CaCO_3 + Ca_3(PO_4)_2$	= 56,26	„
	Specifisches Gewicht der Kalksalze	= 2,2.	

Astacus sowohl als Iulus enthalten ungefähr 6 Proz. $Ca_3(PO_4)_2$, so daß die Resultate nicht gerade als exakte Werte für das specifische Gewicht des amorphen $CaCO_3$ gelten können. Da das $Ca_3(PO_4)_2$ im Tierreich wahrscheinlich ein ziemlich niederes specifisches Gewicht hat, so beeinflußte es vielleicht nicht zu sehr die obigen Ergebnisse.

Der Brechungsindex wurde durch die mikroskopische Methode mit einer Flüssigkeit annähernd bestimmt. Irgend eine wässerige Lösung war für diesen Zweck nicht zu brauchen, da durch eine solche die Kügelchen krystallinisch geworden wären; deshalb wurde Cedernholzöl angewendet, welchem man Dimethylanilin tropfenweise beimischte. Als Mittelwert ergab sich 1,538, es frägt sich nur, ob das der Brechungsindex der Kugel oder der organischen Hülle ist. Jedenfalls kann der Brechungsindex der Kugel nicht über 1,538 betragen. Auch bei stärkster Vergrößerung und bei Anwendung der besten Mikroskope wurde keine Spur von Doppelbrechung beobachtet.

Da amorphes $CaCO_3$ die labilste Form von $CaCO_3$ ist, müßte es, wenn die Umstände es ermöglichen, immer zuerst aus Lösungen ausgeschieden werden, wenn Ostwald's Regel von allgemeiner Giltigkeit ist. Die Bedingungen seiner Entstehung in organischer und anorganischer Natur sind aber noch nicht untersucht. Man weiß auch nicht, ob es beim Uebergang in den krystallinischen

Zustand sich immer direkt in Calcit oder möglicherweise auch in Aragonit, Conchit oder Ktypeit umwandelt. Es kann sein, daß nur die Umwandlung in Calcit möglich ist. Wenn sein Ausbleiben ein Auskrystallisieren der wahrscheinlich nächst labilsten Form Conchit verursacht, dann würde seine Ab- oder Anwesenheit das entscheidende Moment für das Vorkommen des Conchits bezw. Calcits sein.

Die Vorkommnisse des amorphen $CaCO_3$ im Tierreich, sowohl da, wo es amorph bleibt, als auch da, wo es später krystallinisch wird, sind noch nicht untersucht. In der Gestalt von Kügelchen kann es aber bei Helix im Schleim, in den Zellen des Mantelrandes und in dem Mantel wahrgenommen werden. Hier wurde am Aufbrausen bei Säurezusatz die Gegenwart eines Karbonates erkannt, das Fehlen von Doppelbrechung bewies, daß die amorphe Form vorlag.

Amorphes $CaCO_3$ kann ferner nachgewiesen werden in den Hautskeletten verschiedener Gliederfüßler und in den Eierschalen einer Natter. Die Panzer von Astacus, Iulus und Squilla, sowie die Eierschalen einer Natter brausten stark bei Säurezusatz, jedoch zeigte sich entweder keine Spur von Doppelbrechung, oder es waren nur einzelne, hier und da im Bereiche eines Schliffes verstreute Krystallsphäroide sichtbar.

Eine Analyse von Astacus-Panzer ergab:

CaO	=	30,44 Proz.
CO_2	=	21,29 „
P_2O_5	=	2,79 „
		54,52 Proz.

oder $CaCO_3$ 48,5 Proz. und $Ca_3(PO_4)_3$ 6,1 Proz. Organische Substanz aus der Differenz = 45,48 Proz.

Auch Schmidt teilt eine Analyse mit, welche, in Prozenten von $CaCO_3$ und $Ca_3(PO_4)_2$ ausgerechnet, geben würde:

$CaCO_3$	=	46,25 Proz.
$Ca_3(PO_4)_2$	=	7,02 „
		53,27 Proz.

Die Resultate stimmen so genau wie möglich überein, da Panzer von verschiedenen Exemplaren von Astacus analysiert wurden.

Iulus gab bei der Analyse:

CaO	=	31,29 Proz.
CO_2	=	21,60 „
P_2O_5	=	3,37 „
		56,26 Proz.

oder $CaCO_3$ 49 Proz. und $Ca_3(PO_4)_3$ 7,3 Proz.

Squilla enthält nach Schmidt's Analyse:

$CaCO_3$	19,51 Proz.
$Ca_3(PO_4)_2$	17,66 „
	37,17 Proz.

Die Eierschalen der Natter wurden nicht quantitativ untersucht, zeigten aber sowohl $CaCO_3$ als $Ca_3(PO_4)_2$ in beträchtlichen Mengen. Augenscheinlich ist die Thatsache, daß diese Panzer keine Doppelbrechung zeigen, nicht darauf zurückzuführen, daß das $CaCO_3$ in zu geringer Menge vorhanden ist; denn ein Präparat, welches den, wenn auch nur 19,51 Proz. $CaCO_3$ enthaltenden Panzer in seiner ganzen Dicke umfaßt, muß doch viel mehr $CaCO_3$ repräsentieren als die dünne Schale von Cypris, welche z. B. Doppelbrechung zeigt und im konvergenten polarisierten Licht ein deutliches Kreuz giebt. Außerdem fand sich, wenn mehrere Tage lang in Wasser oder mit Eau de Javelle maceriert wurde, daß durch die ganzen Präparate hindurch krystallinisches $CaCO_3$ gewöhnlich in der Form von Krystallsphäroiden auftrat. Auch wenn man bis zur Verkohlung der organischen Substanz erhitzte, wurde Depolarisation erhalten.

Daraus ergiebt sich, daß diese Panzer sowohl, als die Nattereierschale amorphes $CaCO_3$ enthalten, welches beim Macerieren oder Erhitzen krystallisiert.

Die Thatsache, daß die Einwirkung des Wassers Krystallbildung veranlaßt, macht es erklärlich, warum amorphes $CaCO_3$ nicht als Mineral gefunden wird.

Die Möglichkeit des Vorkommens von $CaCO_3$ in amorpher Gestalt scheint mir auf eine zulässige Erklärung einiger tierischer Kalkausscheidungen mit den physikalischen Eigenschaften des Calcits hinzuweisen, wobei die äußere Form freilich durch organische Faktoren bedingt wird. Solche Ausscheidungen sind die Nädelchen in Kalkschwämmen und das Gerüst von Stachelhäutern. Bekanntlich kann die allgemeine Form der Nädelchen bei Kalk-, Kiesel- und Hornschwämmen ähnlich sein; außerdem hat v. Ebner (1887) gezeigt, daß „die Gestalt der Kalknädelchen

keine Beziehung zur Krystallform des Kalkspates aufweist", und MINCHIN (1898) giebt an, daß die Gestalt eines Nädelchens durch die Lage und Zahl der Zellen bedingt wird, welche jenes ausscheidet. Wenn wir annehmen, daß das frisch ausgeschiedene $CaCO_3$ gerade wie die Kieselsubstanz amorph ist, dann hängt offenbar die Gestalt der Ausscheidung nur von organischen Bedingungen ab. Bei der Krystallisation würde alsdann die bereits vorhandene Form beibehalten bleiben, es könnte dann noch allenfalls eine parallele Fortwachsung stattfinden. Thatsächlich hat MINCHIN (1898) gezeigt, daß bei Clathrina contorta und cerebrum jeder Arm der dreistrahligen Nadel zuerst als ein Kügelchen in einer Zelle erscheint, und daß die Nadel im Verlaufe ihrer Ausbildung erst dann doppelbrechend wird, wenn sich die 3 Arme vereinigt haben. Eine ähnliche Erklärung kann wohl auch für die Maschenstruktur des Echinodermengerüstes zutreffen.

Calciumphosphat im Tierreich.

Ueber die Mineralogie des Calciumphosphats im Tierreich ist bisher nur sehr wenig bekannt. BUCH (1828) nimmt an, daß es in Knochen als Apatit vorkommt, obgleich er zugiebt, daß „Apatit in der Form des Knochens nicht mehr erkannt werden kann". SORBY (1879) glaubt, daß vorhandenes Phosphat das specifische Gewicht von tierischen Schalen über 2,715 zu erhöhen imstande ist. Hauptsächlich um zu beweisen, daß dies nicht richtig ist, gebe ich die folgende Zusammenstellung dessen, was im mineralogischen Sinne über das im Tierreich vorkommende $Ca_3(PO_4)_2$ bekannt ist.

Ich habe bisher $Ca_3(PO_4)_2$ in folgenden zwei Arten des Vorkommens beobachtet: 1) Im krystallinischen Zustand in Knochen und Zähnen. Sehr viele frühere Analysen von Knochen und Zähnen finden sich in SCHLOSSBERGER's Thierchemie. In Knochen variiert die gesamte Mineralsubstanz, hauptsächlich $Ca_3(PO_4)_2$ und $CaCO_3$, von 50—80 Proz., das $CaCO_3$ von 1—25 Proz.; in Zähnen die Mineralsubstanz von 56—98 Proz., das $CaCO_3$ von 1—8 Proz. Da die Krystallmodifikation in Knochen und Zähnen die nämliche zu sein scheint, so ist es wegen des durchaus wechselnden Prozentgehaltes an $CaCO_3$ wahrscheinlich, daß die Krystalle nicht aus irgend einer Verbindung von Karbonat und Phosphat, sondern nur aus Phosphat bestehen. Das specifische

Gewicht der Calciumsalze in Knochen kann annähernd durch Rechnung ermittelt werden. Der höchste Prozentgehalt an Ca-Salzen, wie er sich für den Hüftknochen des Menschen in SCHLOSSBERGER's Tabellen angegeben findet, beträgt 69,82 Proz., wovon 4,4 Proz. $CaCO_3$ ist. Das höchste in den Tabellen gefundene specifische Gewicht für den Hüftknochen war 1,997. Nimmt man das specifische Gewicht der organischen Substanz als 1,3—1,4 und des $CaCO_3$ als 2,1—2,9, so beträgt dasjenige des Calciumphosphats rund 2,3.

VON EBNER 1877 bestimmte die optischen Charaktere der Krystallmodifikation in den Knochen und kam zu dem Schluß, daß dieselben positiv einachsig oder möglicherweise zweiachsig mit einem optischen Winkel von jedenfalls nicht über 20° wären. Außerdem ist leicht zu beobachten, daß die Brechungsindices ziemlich hoch sind, und die Doppelbrechung sehr niedrig ist. Ziemlich dicke Knochenschliffe verwandelten bei Subtraktion das Rot 1. Ord. in Gelb, bei Addition in Blau. Einige Messungen waren angestellt, um einen Kombinationswert beider Brechungsindices zu erhalten. Mit ABBE's Refraktometer bekam ich dafür 1,565, durch mikroskopische Messungen 1,56.

2) In der Form von Kügelchen in Eierschalen etc. Wegen ihrer sehr geringen Größe war eine direkte Bestimmung der chemischen Zusammensetzung dieser Kügelchen nicht möglich. In allen Fällen aber, in denen Kügelchen wahrnehmbar waren, konnte Phosphat durch die Prüfung mit Ammoniummolybdat nachgewiesen werden. Im Winterdeckel von Helix findet sich in der Asche nach WICKE (SCHLOSSBERGER's Thierchemie) 5,73 Proz. $Ca_3(PO_4)_2$. Für die Schildkröteneierschale giebt GMELIN (SCHLOSSBERGER's Thierchemie) 7,3 Proz. Calciumphosphat an. Im Otolithen von Gadus fand ich 2,85 Proz. $Ca_3(PO_4)_2$. In den Eierschalen aller Vögel, einer Natter, von Bulimus oblongus, in Lophohelia und schließlich in allen Fällen, in denen solche Kügelchen wahrzunehmen waren, wurde ein Phosphatgehalt nachgewiesen, und da nicht einmal Magnesium immer vorhanden ist, so bleibt nichts übrig, als anzunehmen, daß das Phosphat in der Form eines Calciumsalzes zugegen ist. Das specifische Gewicht aller Kügelchen enthaltenden Gebilde ist niedriger gefunden worden, als aus ihrer sonstigen mineralischen Zusammensetzung zu erwarten gewesen wäre. Das specifische Gewicht des Winterdeckels von Helix mit 95,18 Proz. Mineralsubstanz, Calcit und $Ca_3(PO_4)_2$, betrug nur 2,55, das macht für

die gesamte Mineralsubstanz 2,6 aus. Unter Berücksichtigung der organischen Substanz erreicht das specifische Gewicht aller Eierschalen kaum den Wert 2,6. Auch Gebilde aus Conchit, welche beträchtliche Mengen Phosphat enthalten, ergaben gleichfalls ein verhältnismäßig niedriges specifisches Gewicht, z. B. Lophohelia 2,802, Gadus-Otolith 2,74, Schildkröteneierschale 2,757.

Der Brechungsindex ist niedriger als 1,486, d. h. in Eierschalen, in welchen man Kügelchen zwischen Calcitkörnchen eingebettet findet, ist der Brechungsindex der ersteren stets niedriger als für den außerordentlichen Strahl des Calcits. Die Kügelchen scheinen überhaupt keine depolarisierende Wirkung auszuüben; sie müssen demnach entweder amorph sein oder dem tesseralen System angehören.

Das in Crustaceenpanzern beobachtete Phosphat ist wahrscheinlich gleichfalls amorph oder tesseral, denn bei Astacus und Squilla bemerkte ich überhaupt keine Depolarisation, und bei Cancer konnte ich nicht die Ueberzeugung gewinnen, daß irgend eine andere Krystallform als Calcit vorhanden war.

Uebersicht über die Kalkgebilde im Tierreiche.

Von den Formen des Calciumkarbonates sind nur Calcit, Conchit und die amorphe Varietät im Tierreich zu finden. In keinem Falle konnte Aragonit sicher nachgewiesen werden. Keine krystallinische Schale und kein Skelettgebilde schien seinen höchsten Brechungsindex zwischen 1,681—1,685 zu haben oder ein zweiachsiges Achsenbild mit einem optischen Winkel von 30° zu geben oder beim Erhitzen in der für Aragonit charakteristischen Weise zu zerspringen; alle aber besaßen die Natur von Krystallen, welche in ihren Eigenschaften entweder mit Calcit oder Conchit in Uebereinstimmung gebracht werden konnten.

Die Verbreitung des Calcits oder Conchits scheint in sehr geringem Grade von genetischen Beziehungen abzuhängen. Als allgemeine Regel finden wir, daß die Schneckenschalen aus Conchit bestehen, Patella und Ianthina aber aus Calcit. Die Röhre von Teredo ist Calcit, von Gastrochaena und Serpula Conchit. Unter den Korallen bestanden die Skelette aller untersuchten Madreporaria aus Conchit, ebenso das Skelett von Heliopora, während die Skelette der übrigen untersuchten Alcyonarien (Alcyonidae, Tubiporidae, Pennatuli-

dae, Corallidae und Isidae) Calcit waren. Dasselbe Tier enthält häufig zugleich Ausscheidungen von Calcit und von Conchit; die äußeren Schichten der Pinna- und Mytilus-Schalen sind Calcit, während die inneren aus Conchit bestehen; die Röhre von Teredo ist Calcit, die Schale Conchit. Das Gehäuse von Helix ist Conchit, der Winterdeckel ist Calcit, die Eierschale ist Calcit, der Liebespfeil ist Conchit.

Die Bedingungen, welche für das Auftreten der einen oder der anderen Form in der anorganischen Natur gelten, sind noch nicht exakt festgestellt, und die Art ihres Vorkommens im Tierreich wirft kein Licht auf diese Frage. Es ist schwer einzusehen, wie die Umstände, unter welchen die Calcitschale eines Pecten sich bildet, wesentlich sich unterscheiden können von denen, unter welchen die Conchitschale eines Pectunculus sich bildet, und noch schwerer, wenn man es mit zwei Schichten derselben Schale, z. B. der äußeren Calcit- und der inneren Conchitschicht einer Pinna oder eines Mytilus zu thun hat.

Demnach ist zur Zeit die physiologische Bedeutung des Vorkommens von Conchit oder Calcit gänzlich unbekannt.

Allgemeine Methoden zur Identifizierung von Calcit und Conchit.

Da Calcit und Conchit in ihren Eigenschaften einander ziemlich nahe kommen, so ist es nicht immer sehr leicht, zwischen beiden zu entscheiden, besonders in dem bei tierischen Ausscheidungen häufigen Falle, wo die Nädelchen sehr klein sind; und wenn in einem Falle Aragonit vorkommen sollte, so wäre die Unterscheidung von Conchit um so schwieriger, da die Eigenschaften dieser beiden Minerale einander noch viel näher kommen. Die Merkmale, an welche man sich gehalten hat, waren verschieden für verschiedene Tiergruppen und je nach den verschiedenen Umständen. Sie sollen in Kürze nachstehend zusammengefaßt werden:

1) Specifisches Gewicht. Wo dasselbe einwandfrei bestimmt werden kann, ist es ein sehr zuverlässiges Mittel, zu prüfen, daß eine Schale nicht Calcit ist. Calcit hat das specifische Gewicht 2,715; wenn also eine recente Schale, die vermuthlich 2—6 Proz. organische Substanz enthält, eine Ziffer = 2,715 oder höher ergiebt, so können wir schließen, daß dieselbe — wenn einachsig —

aus Conchit (specifisches Gewicht 2,87) besteht. Infolge der Porosität gewisser Einschlüsse, wie auch mit Rücksicht auf die organische Substanz ist es leicht zu erklären, wie ein Conchit- oder auch ein Calcitgebilde einen erheblich niedrigeren Wert ergeben kann als 2,87 bezw. 2,715, aber unmöglich ist es, daß es einen höheren Wert ergiebt.

2) Spaltbarkeit und Zwillingslamellierung. Spaltbarkeit nach dem Rhomboëder R und Zwillingslamellierung nach $-\frac{1}{2}$ R sind überaus charakteristisch für Calcit, während weder Spaltbarkeit noch Zwillingslamellen in Conchit wahrgenommen worden sind. Wenn wir daher eine Schale zu feinem Pulver zerreiben und zahlreiche Lamellenbildungen und vielleicht auch rhomboëdrische Spaltbarkeit beobachten, so dürfen wir sicher auf Calcit schließen. Die Abwesenheit der Lamellierung ist jedoch an und für sich kein Kennzeichen dafür, daß wir es mit Conchit zu thun haben; die Kleinheit der Krystalle oder vorhandene organische Structur können ihr Auftreten auch in Calcitgebilden verhindern.

3) Optische Merkmale. Calcit und Conchit stimmen untereinander darin überein, daß sie negativ und einachsig sind, aber sie unterscheiden sich in den Werten für ε und ω; Bestimmungen des ordentlichen Strahles liefern zwar kaum eine befriedigende Unterscheidung zwischen Calcit und Conchit, aber eine bessere zwischen Calcit und Conchit einerseits und Aragonit andererseits, während im Gegensatz dazu Bestimmungen des außerordentlichen Strahles zuweilen kaum zwischen Conchit und Aragonit, wohl aber zwischen Aragonit und Conchit einerseits und Calcit andererseits unterscheiden lassen.

Ordentlicher Strahl. Nädelchen aus Skelettbildungen von ungefähr 150 Arten aus allerlei Gruppen im Tierreiche wurden verglichen mit Thoulet'scher Lösung vom Brechungsindex 1,662, keines davon zeigte einen sicher erkennbaren höheren Wert; Aragonitnädelchen, welche in dieser Flüssigkeit geprüft wurden, ergaben ein sehr wesentlich höheres Resultat. Durch mikroskopische Bestimmung der Brechung des ordentlichen Strahles war es aber unmöglich, genügend sicher Calcit und Conchit zu unterscheiden; Messungen vermittelst der Methode der Totalreflexion zeigten, daß ω für Conchit etwas größer ist als bei Calcit, und unter günstigen Bedingungen zeigt eine Vergleichung von Calcit- und Conchitnädelchen in einer Lösung mit dem Brechungsindex 1,662, daß Conchit einen etwas höheren Wert für ω hat als Calcit. Gewöhnlich aber liegt die Differenz innerhalb der Versuchsfehlergrenzen.

Schwierigkeiten bei den Bestimmungen des außerordentlichen Strahles boten sich hinsichtlich der Orientierung. Da Calcit und Conchit einachsig und negativ sind, hat der Index des außerordentlichen Strahles sein Minimum in Schliffen parallel zur optischen Achse, variiert mit dem Winkel, den der Schliff mit der optischen Achse bildet, wobei er seinen Maximalwert gleich dem des ordentlichen Strahles in Schliffen senkrecht zur optischen Achse erreicht. In Fällen, wie z. B. bei den Prismen von Pandorina oder irgend einem prismatischen Gebilde, bestand diese Schwierigkeit nicht, da die Prismen derart auf ihre Seitenflächen gelegt werden konnten, daß sie parallel zur optischen Achse lagen. Die Beziehung zwischen dem Winkel Θ (mit der optischen Achse) und dem Index m wird durch die Formel

$$\frac{1}{m^2} = \frac{\sin^2 \Theta}{\omega^2} + \frac{\cos^2 \Theta}{\varepsilon^2}$$

ausgedrückt. Beim Kalkspat ergiebt das

$$\frac{1}{m^2} = \frac{\sin^2 \Theta}{(1{,}6585)^2} + \frac{\cos^2 \Theta}{(1{,}4863)^2}$$

Bei der Berechnung finden wir folgende Werte für m:

$0^0 = 1{,}4863$	$25^0 = 1{,}5131$
$5^0 = 1{,}4874$	$30^0 = 1{,}5243$
$10^0 = 1{,}4908$	$35^0 = 1{,}5369$
$15^0 = 1{,}4962$	$45^0 = 1{,}5653$
$20^0 = 1{,}5040$	

Erst bei Winkeln von 30^0 jederseits zur optischen Achse gelangen wir zu Zahlen, welche mit dem Minimalwert für Conchit übereinstimmen. Für den Conchit lautet die Gleichung

$$\frac{1}{m^2} = \frac{\sin^2 \Theta}{(1{,}662)^2} + \frac{\cos^2 \Theta}{(1{,}523)^2}$$

Bei der Ausrechnung finden wir für m:

$10^0 = 1{,}527$
$15^0 = 1{,}531$
$20^0 = 1{,}537$

Wie beim Kalkspat fallen Winkel bis zu 10^0 beiderseits von der optischen Achse fast in den Bereich der Fehlergrenzen bei der Beobachtung.

In Weichtierschalen, wenn die Nädelchen zur Basis parallele Tafeln oder Rhomboëder vorstellen, ist es unmöglich, einfache Krystalle zu erhalten, welche für die Bestimmung von ε passend

orientiert sind, und ich mußte mich zu diesem Zweck auf kleine Bruchstücke oder Schliffe beschränken, bei welchen die beigemengte organische Substanz auch einigen Einfluß auf das Resultat gehabt haben mag. Die folgenden Werte waren für die Brechungsindices verschiedener organischer Häutchen gefunden worden: Deckel von Livonia pica, doppelbrechend, 1,550 und 1,567, Haut auf der inneren Seite eines Straußeneies 1,6, Periostracum von Strombus 1,55. In Korallen und Polyzoen, bei welchen die Nädelchen nicht senkrecht zu irgend einem zusammenhängenden Stück Oberfläche gelagert sind, wurde der Index an einem fein gepulverten Präparat bestimmt, und wenn die Nädelchen im allgemeinen prismatisch ausgebildet sind, konnte man ziemlich zuverlässig einen Minimalwert finden durch Prüfung einer hinreichenden Zahl von Stückchen.

Da Calcit und Conchit sich in der Doppelbrechung (Calcit 0,1722, Conchit 0,139) unterscheiden, werden wir in Schliffen parallel zur optischen Achse bei Calcit Farben von höherer Ordnung erhalten als bei Conchit, und in Schliffen senkrecht zur optischen Achse bekommen wir bei Calcit mehr Ringe im Interferenzbild als bei Conchit. Das kann nur einige vorläufige Anhaltspunkte geben, kann aber nicht als entscheidend angesehen werden.

Der allgemeine Habitus der Krystalle liefert oft einen brauchbaren Anhaltspunkt für die Entscheidung, ob Calcit oder Conchit vorliegt. Calcitnädelchen sind im Tierreiche gewöhnlich viel größer als jene von Conchit und oft weniger genau parallel in ihrer Richtung, so daß man in einer senkrecht zur optischen Achse präparierten Calcitschale, z. B. in Eierschalen, Kreuze beobachtet, die gegenseitig etwas übereinander greifen, während ein ähnliches Präparat aus einer Conchitschale, z. B. von Cyrena, ein einfaches, oft nicht ganz scharfes Kreuz und zuweilen einen kleinen optischen Winkel, von Strombus, mitunter auch nur teilweise sich deckende Kreuze liefert, welche aber höchstens durch zwei Systeme von Kryställchen veranlaßt werden.

Die Hauptformen der im Tierreich beobachteten Conchitnädelchen sind weiter oben schon aufgezählt worden. Die Formen, in denen Calcit vorkommt: sind 1) Rhomboëder, z. B. Helix-Eierschale. 2) Prismen, gewöhnlich begrenzt durch die Basis und durch eine Pyramide. Dieselben können bei Pinna einen Durchmesser von 0,08 mm erreichen, während die Conchitprismen von Pandorina einen Durchmesser von nur 0,012 mm aufweisen.

3) Körneraggregate, deren Körner in der Richtung der Hauptachse verlängert sind, z. B. Eierschalen, oder ohne Verlängerung in irgend einer Richtung, z. B. Retepora, und Konkretionen, wie im Regenwurm oder im Ohr des Sturio. 4) Krystallsphäroide, z. B. bei Corallium rubrum. 5) Spicula, z. B. bei Schwämmen, deren Form keine Beziehung zur Krystallachse von Calcit hat. 6) Die lockeren Stacheln und Platten von Echinodermata, deren morphologische Achse mit der Krystallachse zusammenfällt.

Die Aetzfiguren waren ohne Bedeutung, natürlich waren keine an den Krystallaggregaten von Conchit zu sehen, und selbst unter verschiedenen Calcitschalen erhielt ich solche (wie auch Leydolt) nur bei Pinna.

Verhalten beim Erhitzen. Wenn Calcit erhitzt wird, verändert er sich nicht unterhalb jener Temperaturen, bei welchen er CO_2 abgiebt, während Conchit beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 305° in Calcit übergeht. Um eine Temperatur zu erzielen, welche über der Umwandlungstemperatur des Conchits liegt, aber unter der Temperatur, bei welcher CO_2 entwickelt wird, wurden die zu untersuchenden Präparate immer mit einigen Aragonitnädelchen erwärmt, bis letztere oben Risse bekamen, was bei ca. 400° C geschieht. Je nach den Umständen können wir die durch Erhitzung bewirkte Umwandlung konstatieren an

1) der Veränderung des specifischen Gewichtes. Das specifische Gewicht von Cyrena z. B. vermindert sich von 2,83 auf 2,71;

2) dem Auftreten von Spaltbarkeit und Zwillingslamellierung. Wenn Nädelchen vorliegen, welche vor dem Erhitzen weder deutliche Spaltbarkeit noch Zwillingslamellierung aufweisen, wie dies bei Conchit oder auch Aragonit der Fall ist, aber nach dem Erhitzen beide Erscheinungen zeigen, können wir daraus den Schluß ziehen, daß eine Umwandlung irgend einer anderen Form des $CaCO_3$ in Calcit stattgefunden hat, und aus anderen Erscheinungen können wir entnehmen, ob ursprünglich Conchit vorhanden war;

3) der Aenderung in den optischen Merkmalen. a) Aenderung im Gesamtaussehen. Diese ist am deutlichsten bei Perlmutterschichten. Ein unveränderter Schliff parallel zur Oberfläche ist fast genau senkrecht zur optischen Achse, die Krystalle sind sehr klein und ihre Achsen parallel, die Depolarisation ist klein (Fig. 2). Nach dem Erhitzen ist die allgemeine Orientierung nicht wesentlich verändert, aber die Krystalltafeln sind größer,

ihre Anordnung unregelmäßiger geworden; man hat nunmehr das Bild eines körnigen Aggregates vor sich (Fig. 3). b) Aenderung des Minimalwertes von ε. Wenn in einem pulverförmigen Präparat einer Schale die einzelnen Stückchen vor dem Erhitzen Indices von nicht unter 1,523 geben, und wenn nach dem Erhitzen zahlreiche Bruchstückchen mit einem Index von weniger als 1,523, einzelne sogar mit ungefähr 1,4863 gefunden werden, so ist der direkte Beweis für die Umwandlung von Conchit in Calcit geliefert.

Protozoa. Nur die Foraminifera perforata wurden in Betracht gezogen, mit den Imperforata war nichts anzufangen, da sie Aggregatpolarisation zeigten und aus äußerst feinen, nicht orientierten Körnchen bestanden. Sollas (1885) hat zwar für Milliola, Peneroplis, Spirulina und Orbiculina das specifische Gewicht bestimmt und Werte = 2,7—2,722 gefunden, welche sowohl für Conchit als auch für Calcit passen könnten.

Für Perforata hat Sollas (1885) ebenfalls Bestimmungen vom specifischen Gewicht gemacht. Bei Globigerina, Textularia, Rotalia, Discorbina, Nodosaria, Nomonina und Lagena bekam er Werte = 2,626—2,674, für Polytrema — 2,65, die Mehrzahl der von ihm gefundenen Werte lag zwischen 2,65 bis 2,674, woraus zu schließen ist, daß die Perforata aus Calcit bestehen.

Sorby (1879) und v. Ebner (1887) hatten beobachtet, daß die Kammern von Globigerina und Polystomella ein Krystallsphäroidkreuz von negativem Charakter zwischen gekreuzten Nicols zeigten; wie v. Ebner sagt, ist daraus zu folgern, daß optisch negative einachsige Krystallindividuen senkrecht zur Oberfläche der Schale orientiert sind.

Ich fand, daß alle untersuchten Foraminifera perforata im konvergenten polarisierten Lichte ein negatives Kreuz zeigten, demnach entweder Calcit oder Conchit waren. Da bei Erhitzung auf über 400° keine Veränderung wahrnehmbar war, und in den Fällen, welche eine Messung von ε erlaubten, dieser Index mit Calcit übereinstimmte, ebenso wie die von Sollas angegebenen specifischen Gewichte, so kann man mit Sicherheit schließen, daß nur Calcit vorkommt. Gewöhnlich war die Struktur zu fein, um die Zwillingslamellierung genügend deutlich hervortreten zu lassen, bei Nummulites wurde letztere sehr deutlich wahrgenommen, aber falls es sich um Fossilien handelt, ist man nie sicher, ob der Calcitcharakter ursprünglich oder sekundär ist.

In dieser Gruppe wurden die folgenden Beobachtungsergebnisse erhalten:

Name	Achsenbild		Brechungs-indices	Bemerkungen
Lagenidae				
Lagena	einachsig	negativ		
Vaginula	„	„		
Cristellaria	„	„		
Rotalidae				
Cymbalopora	„	„		
Rotalia	„	„		keine Veränderung beim Erhitzen auf 400°.
Planorbulina	„	„		
Globigerinidae				
Globigerina	„	„		keine Veränderung beim Erhitzen auf 400°.
Nummulinidae				
Nummulites	„	„	$\varepsilon = 1{,}486$	Zwillingslamellierung vorhanden.
Amphistegina	„	„	$\varepsilon = 1{,}486$	
Polystomella	„	„	$\varepsilon = 1{,}486$	keine Veränderung beim Erhitzen auf 400°.
Operculina	„	„	$\varepsilon = 1{,}486$	

Coelenterata. Wie oben erwähnt, glaubt Sorby (1879) des specifischen Gewichtes und der Härte wegen, daß Alcyonaria Calcit mit wahrscheinlich etwas Aragonit seien und Madreporaria Aragonit. von Ebner (1887) schließt aus Untersuchungen mit einem Nicol, daß die einzelnen Nadeln, aus denen die Skelette der Madreporaria bestehen, ähnlich wie Kalkspatprismen sich verhalten, nämlich negativ einachsig sind, und daß die optische Achse in der Längsrichtung verläuft. Bei Melithaea ochracea (Alcyonaria) kamen stabförmige Kalkkörper vor, welche wie einfache Krystalle sich verhalten. Die optische Achse ist in der Längsrichtung, und sie sollen wahrscheinlich aus Calcit bestehen.

In den Arbeiten von v. Koch (1882), Fowler und Miss Ogilvie habe ich wenig über die mineralogische Beschaffenheit der Skelette finden können, obgleich letztere das Aussehen im gewöhnlichen Lichte sehr eingehend beschrieben hat. Bemerkenswert ist, daß die Anlage des Skelettes des Asteroides calycularis nach Koch aus Krystallsphäroiden bestehen soll, die ein Kreuz zwischen gekreuzten Nicols geben.

In der schon früher erwähnten Abhandlung von Klement

(1894) über die künstliche Darstellung von Dolomit stellte er fest, daß Madrepora sicher nicht aus Kalkspat, sondern aus einer Modifikation von $CaCO_3$ besteht, welche nach seinen Angaben noch labiler sein müsse als Aragonit.

In einer Arbeit von G. C. Bourne (1899) teilt Sollas einige Bestimmungen von specifischen Gewichten verschiedener Coelenteraten mit. Spongodes spicula 2,63—2,7, Heliopora 2,82, Euphyllia 2,77, Madrepora 2,78. Man kann schon daraus entnehmen, daß Heliopora, Euphyllia und Madrepora nicht aus Calcit bestehen.

Beobachtungen. Das specifische Gewicht wurde innerhalb dieser Gruppe mit einiger Sorgfalt (Luft durch Kochen ausgetrieben etc.) bestimmt. Da ich 2,802 für das specifische Gewicht von Heliopora fand, während Sollas 2,82 mitteilte, wird es sich wohl eher auf die Unterschiede der gleichen Species entnommenen Proben zurückführen lassen als auf Fehler in irgend einer der Bestimmungen. Was die optischen Bestimmungen betrifft, war in dieser Gruppe die Deutlichkeit der erhaltenen Achsenbilder am schwächsten. Bei Tubipora und Mopsea ergaben sich ganz unzweifelhafte einachsige negative Achsenbilder; aber obgleich auch in einigen anderen Korallen einachsige negative Achsenbilder beobachtet wurden, so gelang das nur nach einigem Suchen, und auf ein wirklich deutliches und scharfes kamen sehr viele verzerrte, welche ebenso gut zweiachsig sein können. Durch sorgfältige Messungen von ω, welches nie höher als 1,662 gefunden wurde, kann man aber mit einiger Sicherheit entscheiden, daß nicht etwa Aragonit vorliegt.

Der Nachweis von Conchit vermittelst Messungen von ε gelingt bei dieser Gruppe auch nur mit geringer Sicherheit. Nach langem Suchen in gepulverten Präparaten fanden sich entweder Stückchen mit einem Index kleiner als 1,523 oder nicht. War der Index kleiner, so bewies das die Gegenwart von Calcit, im anderen Falle konnte mit nicht völliger Sicherheit auf Conchit geschlossen werden. Nur bei Heliopora, wo Prismen erhalten wurden, die für diese Gruppe verhältnismäßig groß waren, konnte ε gut bestimmt werden, und wurde = 1,523 gefunden. Durch das Auftreten von Zwillingslamellierung und von Werten für ε zwischen 1,486 und 1,523 erst nach Erhitzen kann das Vorhandensein von Conchit unzweifelhaft nachgewiesen werden.

Die Beobachtungen, welche ich in dieser Gruppe gemacht habe, waren folgende:

Name	Specifisches Gewicht	Achsenbild	Brechungsindices	Zwillingslamellierung	Erhitzung bei 400°
Hydrocorallinae					
Millepora sp.	2,758	einachsig neg.	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	keine	verändert, zeigt Zwill.
Distichopora rosacea	2,781	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	verändert, zeigt Zwill. u. $\varepsilon = 1{,}486$
Stylaster rosacea	2,756		$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	verändert, zeigt Zwill.
Alcyonaria					
Tubipora musica	2,709	„ „	$\varepsilon = 1{,}486$, $\omega = 1{,}658$	vorhanden	
Heliopora coerulea	2,802	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	keine	verändert, Zwill. u. $\varepsilon = 1{,}486$.
Pennatula phosphorea (spicula)	—		$\varepsilon = 1{,}486$, $\omega = 1{,}658$		keine Veränderung
Alcyonium digitatum (spicula)	—		$< 1{,}50$	vorhanden	„ „
Corallum rubrum	2,709	„ „	$\varepsilon = 1{,}486$, $\omega = 1{,}658$	„	
Mopsea sp.	—	„ „	$\varepsilon = 1{,}486$, $\omega = 1{,}658$		
Isis sp.	2,69	„ „	$\varepsilon = 1{,}486$, $\omega = 1{,}658$	„	
Madreporaria					
Flabellum	2,785	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	keine	ver., Zwill.
Lophohelia	2,802	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	„ „ $\varepsilon = 1{,}486$.
Astraea	—		$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	„ „ $\varepsilon = 1{,}486$.
Maeandrina	2,820	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	„ „
Galaxea	2,781		$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	„ „
Fungia	2,816	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	„ „
Eupsammia	2,76		$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	„ „
Dendrophyllia ramea	2,802	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	„ „
Madrepora	2,811	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	„ „
Porites			$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	„ „

Hydrocorallinae. An drei untersuchten Beispielen ergab sich aus dem specifischen Gewicht, aus den Indices und dem Verhalten beim Erhitzen, daß Conchit vorlag.

Anthozoa. Alcyonaria. Nädelchen von Alcyonium digitatum bestehen aus einem kleinen Krystallaggregat mit mehr oder weniger radialer Anordnung. Durch das Verhalten beim Erhitzen, ferner durch das Auffinden von Bruchstückchen mit ε kleiner als 1,50 und mit ganz deutlicher Zwillingslamellierung dürften wir uns überzeugt halten, daß wir es mit Calcit zu thun haben.

Pennatula phosphorea, Nädelchen. Dieselben stellen lange Stäbchen vor, mit der Längsachse des Stäbchens parallel zur optischen Achse. Daher war es möglich, ε genau zu bestimmen; der Wert dafür war 1,486, beim Erhitzen auf 400° trat auch keine Veränderung ein; folglich muß Calcit vorliegen. Bei gelindem Druck zersprangen die Nädelchen in Längsbruchstücke; es war aber unmöglich, Zwillingslamellierung hervorzurufen. Die kalkige Achse von Pennatula liefert ein einachsiges Achsenbild, wurde aber wegen der organischen Materie nicht weiter untersucht.

Tubipora musica, Corallium rubrum, Isis sp. und Mopsea erwiesen sich als Calcit durch das Vorhandensein von Zwillingslamellen, durch das specifische Gewicht und den Wert für ε, Heliopora dagegen als Conchit durch das specifische Gewicht, den Wert von ε und das Verhalten in der Hitze.

Alle untersuchten Madreporaria, sowohl Perforata als Imperforata waren Conchit, wie sich aus dem specifischen Gewicht, den Indices und aus dem Verhalten beim Erhitzen ergab.

Stachelhäuter. Die oben erwähnten Ergebnisse von Hessel, Leydolt und v. Ebner über Spaltbarkeit, Achsenbilder und Aetzfiguren bei Echinodermenskeletten schienen deren Calcitcharakter schon sehr sicher festzustellen; demnach war es kaum nötig, neue Beobachtungen zu machen. Ich teile nur folgendes mit:

Die von organischer Substanz durch Auskochen in Kalilauge befreiten Stacheln von Echinus ergaben ein specifisches Gewicht von etwas weniger als 2,6, die Stacheln von Cidaris (fossil) 2,7. Zwillingslamellierung wurde in gepulverten Präparaten von Echinus-, Ophiura-, Antedon- und Asterias-Skeletten wahrgenommen. In Laterna aristotelis von recentem Echinus, wo krystallinischer kompakter Calcit vorkommt, waren deutlich die drei Spaltungsrichtungen des Rhomboëders zu beobachten, und

gleicherweise waren sowohl in ganzen Echinus-Stacheln als auch in Schliffen parallel zu ihrer Erstreckung, besonders in der kompakteren Außenschicht diese Spaltungen deutlich nachweisbar. Dieselben Schliffe dienten ferner zu einer sehr zuverlässigen Bestimmung von ε, welches sich = 1,486 ergab. In den gepulverten Präparaten wurde der Minimalwert von ε immer zu ungefähr 1,486 gefunden, ω stimmte immer auf 1,658. Wie v. Ebner angab, sind einachsige Achsenbilder bei Skelettgebilden aus allen 5 Klassen wahrzunehmen.

Schalengewebe von Echinus, Ophiura, Antedon und Asterias wurde auf ungefähr 400° erhitzt, das Calciumcarbonat blieb dabei ganz unverändert.

Polyzoa ectoprocta. Außer den Angaben von Sorby, daß wegen des specifischen Gewichtes Polyzoenskelette aus Calcit und Aragonit bestehen müssen, habe ich keine mineralogischen Ergebnisse über diese Gruppe finden können.

Das specifische Gewicht von Retepora war 2,654. Die Zwillingslamellierung des Calcits wurde an Skeletten von folgenden Arten wahrgenommen: Scrupocellaria reptans, Cellaria sp., Membranipora pilosa, Retepora cellulosa, Palmicellaria lorea, Lepralia sp. und Flustra sp., sowie auch die Brechungsindices ε = 1,486 und ω = 1,658. Negative einachsige Achsenbilder wurden an Scrupocellaria, Membranipora, Retepora und Palmicellaria gesehen. Der allgemeine Habitus war derjenige des Calcits, die Körnchen waren dabei meist größer und in ihrer Gestalt unregelmäßiger, als das bei Conchit gewöhnlich der Fall ist. Aus allen diesen Gründen darf man die Gerüste dieser Gruppe als Calcit bezeichnen.

Brachiopoda. Mit Ausnahme von Sorby's Angabe, daß alle Brachiopodenschalen Calcit sind, habe ich auch hier noch keine Notiz über ihre mineralogische Beschaffenheit finden können. Zwar schreibt Van Bemmelen über die Schale, aber nicht in diesem Sinne.

Ich habe nur die Schale von Terebratula untersucht und fand, daß sie aus Prismen von 0,04—0,05 mm Durchmesser besteht. Das specifische Gewicht war 2,68; es war ferner die Spaltbarkeit unter 45° zur Längsachse der Prismen sehr deutlich; Zwillingslamellierung, desgleichen ein negativ einachsiges Achsenbild im Tangentialschliffe. Die Brechungsindices waren ε = 1,486 und

$\omega = 1{,}658$, daher ist ihr Calcitcharakter ganz zweifellos festgestellt.

Mollusca. Die Hauptfrage, die mineralogische Struktur tierischer Schalen betreffend, hat man vornehmlich mit Material aus diesem Tierstamm zu lösen gesucht, so daß die gesamte Litteratur über unser Thema sich hauptsächlich auf Mollusken bezieht.

Alle nach Sorby's Publikation (1879) erschienenen Arbeiten über Weichtierschalen tragen wenig oder nichts zur Kenntnis der mineralogischen Struktur bei. Ehrenbaum (1884) beobachtete ein einachsiges Kreuz in der Prismenschicht von Pinna, ferner die Spaltbarkeit in den Prismenschichten von Pinna und Mytilus. In den Arbeiten von Tullberg, Nathusius, Blumrich und Thiele wird die mineralogische Struktur nicht berücksichtigt. Bemerkenswert in der Abhandlung von Moynier de Villepoix ist die Beobachtung, daß die Anlage der äußeren Schicht von Anodonta aus Krystallsphäroiden besteht. Simroth in Bronn's Tierreich (1899) giebt an, daß in einigen Gastropodenembryonen die erste Anlage der Kalkschale aus Aragonit besteht, liefert aber keinen genügenden Beweis dafür.

Beobachtungen. Bei 13 sorgfältigen Bestimmungen des specifischen Gewichtes an verschiedenen Exemplaren der Species Cardium edule, alle vom gleichen Fundort, ergaben sich Resultate von 2,790—2,821. Da bei ein und derselben Species im günstigsten Falle das specifische Gewicht bis zu 0,03 differieren kann, begnügte ich mich bei der Ausführung einer großen Reihe von Bestimmungen mit Resultaten, die auf $\pm$ 0,01 stimmten, und zwar wurden diese ermittelt durch Vergleich mit einer Reihe von Lösungen, die jeweils um 0,02 differierten. Achsenbilder waren besonders leicht in Tangentialdünnschliffen in den inneren Schichten aller Muschelschalen zu finden. Viele waren genau einachsig, einige aber schwach zweiachsig mit einem Achsenwinkel von ca. 5^0-15^0, der aber nicht in jedem Präparat konstant war, wie dies überhaupt oft bei einachsigen Mineralien vorkommt. Die Prismenschicht innerhalb der Perlmutterschicht von Lithodomus zeigt zuweilen einen optischen Winkel von ungefähr 30^0. Bei einigen Schneckenschalen, wo zwei sich durchkreuzende Serien von Nädelchen mit nicht genau parallelen optischen Achsen vorhanden waren, z. B. bei Cypraea, erschien das Achsenbild oft verzerrt, und erst bei einem sehr dünnen Schliff wurde thatsächlich der einachsige Charakter unzweifelhaft festgestellt.

Beobachtungsreihe.

Name	Specifisches Gewicht	Achsenbild	Brechungsindices	Zwillingslamellierung	Erhitzen auf 400°
Lamellibranchiata					
Nucula radiata	2,78	einachsig negativ	—	—	—
„ nucleus	2,77	—	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	keine	verändert, Zwill-Lam.
Leda pernula	2,80	einachsig negativ	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	—
Pectunculus glycemeris	2,73	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	—
Arca lactea	—	„ „	—	—	—
„ Deshayesii	2,84	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	—
Trigonia Lamarckii	2,73	etwas zweiachsig	$\omega = 1{,}662$	„	verändert, Zwill.-Lam.
Anomia sp.	2,67	einachsig negativ	—	vorhanden	keine Veränderung
Ostrea edulis, 1) äußere Schicht	2,69	einachsig negativ	—	„	—
„ „ 2) innere „	2,68	—	$\omega = 1{,}658$	„	„ „
Pecten opercularis	2,65	„ „	—	„	„ „
Lima hians	2,67	„ „	$\varepsilon = 1{,}486$	„	„ „
Mytilus edulis, 1) äußere Schicht	2,70	„ „	$\varepsilon = 1{,}486$, $\omega = 1{,}658$	„	—
„ „ 2) innere „	2,73	„ „	$\omega = 1{,}662$		verändert
Pinna squam., 1) äußere „	2,70	„ „	$\varepsilon = 1{,}486$, $\omega = 1{,}658$	„	keine Veränderung
„ „ 2) innere „	2,74	„ „	$\omega = 1{,}662$		verändert
Prismen innerh. inn. Schicht	2,84	—	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	keine	—
Astarte elliptica	2,795	einachsig negativ	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	—
Cyprina islandica	2,73	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	—
Lucina borealis	2,845	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	—

Cyrena cor	2,831	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„		—
Cyclas cornea	—	zuweilen zweiachsig neg., auch einachsig neg.	—		verändert	
Anodonta cygnea, 1) äuß. Schicht	2,74	einachsig neg.	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	—	„	
„ „ 2) inn. „	2,73	etwas zweiachsig neg.	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	—	„	
Unio margaritiferus	—	einachsig neg.	—	—		—
Lithodomus lithophaga						
1) Perlmutterschicht	—	„ „	—	—	„	
2) Prismen innerh. Perlm.-Sch.	2,84	zuweilen zweiachsig neg.	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	keine	„	Zwill.-Lam.
Dreissena polymorpha	2,73	mehr oder weniger zweiachsig	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	„	„ „
Tellina pulchella	—	etwas zweiachsig	—	—		—
„ exigua	2,796	mehr oder weniger zweiachsig	—	—		—
Donax trunculus	2,77	einachsig neg.	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	„	
Scrobicularia sp.	2,80	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„		
Mactra stultorum	2,73	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	„	
Venus gallina	2,81	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	„	
Circe minima	—	„ „	—	—		—
Cytherea sp.	2,81	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„		
Cardium edule	2,845	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	verändert, $s = 2{,}71$	
„ oblongum	—	„ „				
Chama macrophylla	2,845	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„		—
Tridacna (Hippopus) maculatus	2,81	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„		—

Name	Specifisches Gewicht	Achsenbild	Brechungsindices	Zwillingslamellierung	Erhitzen auf 400°
Solen ensis	2,82	mehr oder weniger einachsig, neg.	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	keine	—
Mya arenaria	2,80	einachsig neg.	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	—
Thracia phaseolina	—	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	verändert, Zwill.-Lam.
Pandorina inaequivalvis					
1) äußere Schicht	2,79	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	„ „ „
2) innere „	2,75	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	„ „ „
Gastrochaena mumia	2,75	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	„ „ „
Saxicava rugosa	2,805	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	—
Pholas dactylus	2,80	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	—
Teredo navalis	2,81	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	„ „ „
Scaphopoda					
Dentalium elephantinum	2,805	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	—
Gastropoda					
Chiton fascicularis	2,79	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	—
Patella vulgata	2,65	„ „	$\varepsilon = 1{,}486$, $\omega = 1{,}658$	vorhanden	—
Haliotis tuberculata	2,75	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	keine	verändert

Trochus sp.	2,73	„	„	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	verändert, Zwill.-Lam.
Turbo sp.	2,735	„	„	$\omega = 1{,}662$	„	„ „ „
Nerita sp.	2,73	„	„	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	„ „ „
Ianthina communis	2,62			$\varepsilon = 1{,}486$, $\omega = 1{,}658$	vorhanden	keine Veränderung
Solarium perspectivum	2,845	„	„	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	—	—
Columbella mercatoria	2,80	„	„	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	—	—
Buccinum undatum	2,77	„	„	—	—	—
Fusus sp.	—	„	„	—	—	—
Oliva sp.	2,802	„	„	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	keine	—
Conus virgo	—	„	„		„	—
Natica sp.	—	„	„		„	—
Littorina littorea	2,845	„	„	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	—
Ampullaria sp.	—	„	„	—	„	—
Paludina vivipara	2,79	„	„	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	verändert, Zwill.-Lam.
Turritella sp.	—	„	„		—	
Scalaria sp.	2,68	„	„	—	vorhanden	keine Veränderung
Vermetus sp.	2,73	„	„	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	—	—
Strombus gigas	2,792	„	„	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	keine	—
Aporrhais pes pelicani	2,772	„	„	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	—
Cypraea europaea	2,845	„	„		„	—
„ sp.	2,845	„	„	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	—
Dolium galea	2,80	„	„	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	—
Carinaria cristatus	—	„	„	—	—	—
Haminea hydatis	2,756	„	„	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	—	—
Styliola subulata	—	„	„	—	—	—
Aplysia depilans	—	„	„	—	—	—
Limnaea stagnalis	—	„	„	—	keine	—
Helix hortensis	2,73	„	„	—	„	—

Name	Specifisches Gewicht	Achsenbild	Brechungsindices	Zwillingslamellierung	Erhitzen auf 400°
Helix pomatia	2,75	einachsig neg.	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	keine	verändert, Zwill.-Lam.
Bulimus sp.	2,845	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	—
Cephalopoda					
Nautilus pompilius	2,688	„ „	$\omega = 1{,}662$	„	„ „ „
Spirula laevis	2,69	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	verändert
Sepia officinalis	—	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	—
Opercula					
Turbo	2,735	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$	—	—
Nerita	2,73	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$	—	—
Helix, Winterdeckel	2,551	„ „		vorhanden	—
Muschelröhren					
Teredo navalis	2,68	„ „	$\varepsilon = 1{,}486$	„	—
Aspergillum vaginiferum	2,805	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	keine	verändert, Zwill.-Lam.
Gastrochaena mumia	2,74	„ „	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	„	„ „ „

Folgerungen. Die Endergebnisse von Rose und Sorby über die mineralogische Konstitution der Schale in diesem Tierkreise behalten im allgemeinen ihre Giltigkeit, sobald wir Conchit für Aragonit einsetzen.

Blattkiemer. Die äußeren Prismenschichten von Pinna, Mytilus und Ostrea bestehen ganz sicher aus Calcit, was sich aus dem specifischen Gewicht, ungefähr = 2,70, den Brechungsindices und dem Vorkommen von Zwillingslamellen beweisen läßt. Bei Pinna kommen als weitere Beweise hinzu das Auftreten der für Kalkspat charakteristischen Aetzfiguren beim Behandeln mit Ameisensäure, ferner die geringe Härte und die Unveränderlichkeit beim Erhitzen auf 400°. Die äußeren „Prismen"-Schichten von Pecten und Anomia waren nur bei jungen Schalen vorhanden und bestanden aus dünnen hexagonalen Tafeln parallel zur Basis. Die Tafeln waren viel zu klein, als daß sie hätten isoliert und bestimmt werden können; aber da die inneren Schichten Calcit sind, so ist es schließlich wahrscheinlicher, daß diese auch Calcit sind, als Conchit. Der Beweis dafür, daß die inneren Schichten von Pecten und Anomia sowohl als die ganze Schale von Lima (bei welcher Gattung in den untersuchten ausgewachsenen Exemplaren keine äußere Prismenschicht gefunden wurde) aus Calcit bestehen, ist geliefert durch das specifische Gewicht (2,65—2,68), die Zwillingslamellierung, sowie durch das Nichteintreten einer Umwandlung beim Erhitzen und speciell bei Lima durch den Wert für $\varepsilon = 1{,}486$. ε wurde bei Anomia, Pecten und Ostrea nicht bestimmt wegen des Mangels von Nadeln parallel zur optischen Achse.

Die innerste Schicht fast aller übrigen Muschelschalen besteht aus einer mehr oder weniger typisch entwickelten Perlmutterschicht — eine typische Perlmutterschicht besteht aus einer Reihe von Lamellen aus organischer Substanz, an welchen sich jeweils dünne Tafeln parallel zur Basis befinden —, doch sind in Bezug auf ihre mineralogische Zusammensetzung die äußeren und inneren Schichten gewöhnlich ziemlich ähnlich. Bei Cyrena zeigt sich nur ein schwacher Unterschied zwischen Innen- und Außenschicht; bei Mactra ist die äußerste Schicht weniger durchsichtig. Bei Anodonta und Unio aber treffen wir einen scharfen Gegensatz zwischen Innen- und Außenschicht. Die erstere hat typischen Perlmuttercharakter, die letztere ist anscheinend prismatisch; bei der Prüfung unter dem Polarisations-

mikroskop zeigt sich aber, daß wir es mit strahligen Krystallaggregaten zu thun haben, bei welchen die Aneinanderlagerung jedem einzelnen Aggregat eine polygonale Gestalt verleiht (Fig. 1). Dreissena hat einen ganz ähnlichen Schalenbau, nur mit dem Unterschied, daß keine so deutliche Abgrenzung zwischen äußerer und innerer Schicht oder zwischen den strahligen Aggregaten unter sich besteht.

Da sich also im allgemeinen kein scharfer mineralogischer Gegensatz zwischen den äußeren und inneren Gehäuseschichten zeigte, so wurde in der Regel nur der innere Teil der Schalen untersucht, weil er wegen seiner dichteren Beschaffenheit und regelmäßigeren Anordnung das günstigere Untersuchungsobjekt war. Nur bei Anodonta und Pandorina wurden beide Schichten einer Untersuchung unterworfen. Bei allen Perlmutterschichten, ebenso bei der äußeren Schicht von Anodonta ergaben Beobachtungen über das specifische Gewicht und über das Verhalten unter dem Mikroskop und beim Erhitzen den vollgiltigen Nachweis von Conchit. Bei Pandorina ist außerhalb der Perlmutterschicht eine Prismenschicht vorhanden, die derjenigen von Pinna zu gleichen scheint, aber das specifische Gewicht und das Verhalten unter dem Mikroskop und beim Erhitzen führen zu dem Resultat, daß die Prismen aus Conchit bestehen. Sie sind den innerhalb der Perlmutterschicht bei Lithodomus und mitunter auch bei Pinna, sowie bei Haliotis unter den Gastropoden gefundenen kleinen Prismen ganz ähnlich, und ebenso wie bei diesen liegen ihre Achsen parallel zu den Achsen der Tafeln in der Perlmutterschicht.

Scaphopoda. Die Dentalium-Schale wurde durch die Indices und das specifische Gewicht als Conchit erkannt.

Gastropoden. Bei der überwiegenden Mehrzahl der Schnecken erwiesen sich die Schalen hauptsächlich durch das specifische Gewicht und die Brechungsindices als Conchit, nur Patella, Ianthina und Scalaria haben Calcitschalen, wie sich aus dem Vorhandensein von Zwillingslamellen, sowie aus den mit Kalkspat übereinstimmenden Befunden der Indices und des specifischen Gewichtes ableitet. Meirs giebt an, daß einige Körnchen aus dem Callus von Velates, einer fossilen Neritide, Calcit sind. Dies kann auf eine Veränderung beim Versteinerungsprozeß zurückzuführen sein, aber bis zu einer erschöpfenden Untersuchung der Molluskenschalen ist es nicht ausgeschlossen, daß ein Teil einer

der Hauptmasse nach aus Conchit bestehenden Schale Calcit sein kann.

Perlmutterschichten, welche mit jenen in Muschelschalen vollkommen vergleichbar sind, liegen nur bei Haliotis, Trochus und Turbo vor. Die allgemeine Struktur der Schneckenschalen gleicht mehr derjenigen von Strombus, die Nadeln haben eine Auslöschungsschiefe von ca 60°, ihre Längsachse ist ca. 40° zu der Oberfläche geneigt, und es giebt deren zwei Serien, die sich unter ca. 100° kreuzen (Fig. 4).

Cephalopoda. Nautilus und Spirula zeigen typische Perlmutterschichten, die beim Erhitzen eine Umwandlung erlitten; der Wert für ε stimmt bei Spirula und Sepia auf Conchit, daher müssen sie aus Conchit bestehen, obgleich sie ein niedrigeres specifisches Gewicht aufweisen als Calcit. Aehnlich wie Ianthina, auch eine schwimmende Form, von den übrigen Gastropoden, unterscheidet sich auch Argonauta argo von den anderen Cephalopoden dadurch, daß ihre Schale aus Calcit besteht, wie es aus der Zwillingslamellierung ersichtlich ist.

Schalen von Weichtierembryonen und Larven. Bemerkenswerter Weise kann gerade in den Fällen, in denen die Schale des erwachsenen Tieres Conchit ist, diejenige des Embryos und der Larven aus Calcit bestehen. Die Schalen der Glochidia von Anodonta und jugendlicher Formen von Dreissena zeigen keine Umwandlung beim Erhitzen auf 400°, müssen demnach als Calcit angesehen werden. Die Jugendform vom Ianthina, deren erwachsene Exemplare Calcitschalen haben, ließen, in der angegebenen Weise geprüft, ebenfalls Calcit erkennen.

Schneckendeckel. Die Deckel von Turbo und Nerita sind kalkig, und nach ihrem specifischen Gewicht und nach ihren Indices bestanden sie aus Conchit. Der Winterdeckel von Helix pomatia besteht jedoch aus Calcit, was am deutlichsten aus der Zwillingslamellierung zu ersehen ist. Es ist ferner beachtenswert, daß er Phosphateinlagerungen enthält wie die Vogeleierschalen.

Das Spiculum amoris von Helix ist negativ einachsig, der Wert für ε ist vor dem Erhitzen = 1,523, nachher sinkt er auf 1,486, demnach ist es als Conchit anzusehen.

Muschel- und Chätopodenröhren. Es wurden untersucht die von Teredo aus der Gruppe der Pholadiden, sowie die von Gastrochaena und Aspergillum aus den von Gastrochae-

niden erzeugten Röhren, und zwar mit dem Ergebnis, daß Teredo aus Calcit besteht (specifisches Gewicht, Zwillingslamellierung, Indices), während Aspergillum und Gastrochaena sich als Conchit erwiesen (specifisches Gewicht, Indices und Verhalten bei höherer Temperatur). An der Röhre von Serpula fand ich, daß sie aus sehr kleinen prismatischen Nadeln besteht; deren Conchitnatur ergiebt sich aus dem specifischen Gewicht 2,793 und aus den Indices $\varepsilon = 1{,}523$ und $\omega = 1{,}662$. In allen untersuchten Röhren waren die Nadeln im allgemeinen senkrecht zur Oberfläche angeordnet, was bewiesen wurde durch die Achsenbilder (einachsig und negativ), welche im Tangentialschliff beobachtet wurden.

Crustacea. Die einzige mir bekannte frühere Angabe über die mineralogische Beschaffenheit der Crustaceenpanzer ist von Sorby, nämlich daß sie wahrscheinlich aus Calcit bestehen.

Beobachtungen. Große Schwierigkeiten verursachte die vorhandene organische Substanz, welche nicht einmal mittelst Eau de Javelle so vollständig beseitigt werden konnte, daß man gute Bestimmungen hätte ausführen können. Sowohl deshalb, als wegen des vorhandenen $Ca_3(PO_4)_2$ hat die Bestimmung des specifischen Gewichtes geringen Wert. Das Verhalten des $CaCO_3$ in der Hitze wurde in gleicher Weise oft verschleiert; soweit sich erkennen ließ, trat beim Erhitzen keine Umwandlung des $CaCO_3$ ein, aber wegen der Veränderung des gesamten Aussehens durch Verkohlung könnte möglicherweise eine Umwandlung übersehen worden sein.

Name	Specifisches Gewicht	Achsenbild	Brechungsindices	Zwillingslamellierung	Erhitzen auf 400
Cypris		einachsig neg.	—	—	unveränd
Lepas anatifera	2,64	„ „	$\varepsilon = 1{,}486$, $\omega = 1{,}658$	vorhanden	„
Balanus tintinnabulum	2,62	„ „	$\varepsilon = 1{,}486$, $\omega = 1{,}658$	„	„
Oniscus asellus	—	„ „	—	„	—
Homarus vulgaris		„ „	$\varepsilon = 1{,}486$, $\omega = 1{,}658$	—	—
Cancer pagurus	unter 2,4	„ „	$\varepsilon = 1{,}486$, $\omega = 1{,}658$	—	—

Einachsige Achsenbilder wurden auch bei folgenden Arten gesehen:

Gammarus locusta,	Remipes sp.,
Nerocila maculata,	Eupagurus bernhardus,
Idotea entomon,	Dromia vulgaris,
„ ungulata,	Porcellana sp.,
Palinurus sp.,	Portunus sp.
Galathea sp.,	

Folgerungen. Die kleinen Schalen von Cypris zeigten keine Umwandlung beim Erhitzen und bestehen daher aus Calcit.

Die Cirripedia haben einen sehr hohen Gehalt an $CaCO_3$; bei Lepas treffen wir nach Schmidt 96,01 Proz. Kalksalze, wovon 0,67 Proz. $Ca_3(PO_4)_2$ ist. In Balanus findet sich nach Schlossberger 41,3 Proz. CO_2, dies würde 93,86 Proz. $CaCO_3$ entsprechen.

Die specifischen Gewichte sind 2,64 resp. 2,62, passen somit gut zu Calcit, sowie auch die Indices. Folglich ist das Vorhandensein von Calcit bewiesen; dies ist ferner konstatiert durch die Beobachtung von Zwillingslamellierung und das Ausbleiben einer Umwandlung beim Erhitzen.

Oniscus unterscheidet sich von den anderen Isopoden durch den verhältnismäßig hohen Gehalt an $CaCO_3$. Zwillingslamellen waren sehr deutlich zu sehen, die zum Nachweis von Calcit ausreichten.

Unter den Decapoden dienten Cancer und Homarus und die sogen. „Krebsenaugen“ von Astacus als Untersuchungsmaterial, allein die Beobachtungen fielen wegen des hohen Gehaltes an organischer Substanz (nach älterer Angabe in Schlossberger's Thierchemie für Homarus 23—45 Proz.) nicht genau aus. Es konnten wegen der organischen Struktur Zwillingslamellen nur an den „Krebsenaugen“ wahrgenommen werden, welche daher als Calcit anzusehen sind. Die Bestimmung von ε bei Cancer und Homarus ergab jedoch einen mit Calcit übereinstimmenden Wert; wir schließen daraus, daß Cancer- und Homarus-Panzer auch aus Calcit bestehen.

In allen untersuchten Crustaceen-Panzern wurde also Calcit und zwar nur dieser gefunden.

Otolithen. Koken (1884) sagte, daß Otolithen von Teleostiern Calcit seien, lieferte aber dafür keinen direkten Beweis.

Der Otolith von Gadus wurde ziemlich eingehend untersucht. Er bestand aus 95,26 Proz. Mineralsubstanz [$CaCO_3$ und $Ca_3(PO_4)_2$], wovon 92,41 Proz. $CaCO_3$ war. Das specifische

Gewicht wurde zu 2,74 gefunden. Tangentialschliffe gaben einachsige negative Achsenbilder. Man konnte durch Druck einzelne Prismen bekommen, an denen die Werte für ε und ω sehr genau bestimmt werden konnten, und zwar wurde $\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$ gefunden. Bei höherer Temperatur fand eine Umwandlung statt, wobei der ganze Otolith zerfiel. Zwillingslamellen wurden erst nach dem Erhitzen sichtbar, und der Wert von ε ist nunmehr 1,486, gleich demjenigen von Calcit.

Daraus schließen wir, daß er aus Conchit besteht.

Die den Otolith zusammensetzenden Conchitnadeln waren in Kolumnen angeordnet; sowohl die Kolumnen als die Nadeln standen im allgemeinen senkrecht zur Oberfläche; jede Kolumne zeigte aber eine strahlige Anordnung der Nadeln, so daß im Tangentialschliff der einzelnen Kolumne zwischen gekreuzten Nicols ein Kreuz gesehen wurde, welches demjenigen in der „Prismenschicht" von Anodonta gleicht, nur daß in Otolithen die Kolumnen ungefähr 0,85 mm Durchmesser besitzen, während bei Anodonta der Kolumnendurchmesser nur 0,03—0,075 mm beträgt.

Die in den Otocysten von Sturio gefundenen Konkretionen glichen dem Otolithen von Gadus nicht, eher den Konkretionen, welche man in der vorderen Oesophagealdrüse des Regenwurmes antrifft, indem beide ein specifisches Gewicht von ungefähr 2,715 und Zwillingslamellierung zeigten, daher waren sie als Calcit anzusehen.

In den Otocysten des Frosches und in den Swammerdamschen Drüsen fanden sich kleine, linsenförmige Stäbchen, die gerade Auslöschung zeigten. Die in den Otocysten sind etwas größer, sonst gleichen sie sich in allen Eigenschaften. Die in den Swammerdam'schen Drüsen gefundenen Nadeln sind durch Rose (1858) beschrieben worden, welcher sie für Aragonit hielt. Wegen ihrer Umwandlung beim Erhitzen, durch welches ε auf 1,486 sinkt und die Zwillungslamellierung des Calcits hervorgerufen wird, sind sie entweder Conchit oder Aragonit, wobei die Brechungsindices eher auf Conchit schließen lassen. Aehnliche Nadeln, welche Rose in den Otocysten von Protopterus und in dem Halssack des Geckos fand, sind aller Wahrscheinlichkeit nach gleichfalls Conchit, speciell bei Gecko beobachtete Rose eine beträchtliche Erniedrigung des specifischen Gewichtes beim Erhitzen.

Eierschalen. Ueber den mineralogischen Charakter der Eierschalen konnte ich in der Litteratur nur bezüglich der Gattung Helix Angaben finden.

Turpin (1832) beschrieb die Eierschalen von Helix aspera und hortensis, wobei er angiebt, daß durch Druck Rhomboëder erhalten werden. Rose (1858) fand, daß Turpin's Resultate auch für Helix pomatia gelten: es soll sich bei dieser Species eine Gruppierung von Hauptrhomboëdern des Kalkspats finden, die alle mit ihrer Hauptachse senkrecht zur Oberfläche stehen. Man kann die drei Endkanten in den Rhomboëdern meistens deutlich erkennen und sieht dabei, daß sie alle in den verschiedenen Rhomboëdern eine verschiedene Lage haben. Innerhalb der diese Rhomboëder enthaltenden Schicht befindet sich „eine dünne, weiße Haut, welche einzelne Krystalle von Kalkspat enthält, die aber in der Regel undeutlich und unvollkommen sind". Die organische Struktur und der gesamte Habitus der Vogel- und Reptilieneierschalen sind sehr ausführlich durch Nathusius beschrieben worden, der es jedoch nicht für möglich zu halten vermochte, daß dieselben Krystallkörner enthalten sollten, welche irgendwelchen unorganischen Ablagerungen analog wären.

Beobachtungen. Obgleich die Eierschalen des Straußes, des Alligators und des Haushuhnes in Aethylendibromid und Bromoform ausgekocht, Schalen und Mischung alsdann einige Stunden lang unter den Recipienten der Luftpumpe gestellt und ebenso lange auf 80° erhitzt wurden, erreichte aus irgend einem Grunde der Wert für das specifische Gewicht nach Abrechnung der organischen Substanz nur 2,6. Zwillingslamellierung wurde in allen Eierschalen außer bei Schildkröteneiern wahrgenommen. An zerbrochenen Eierschalen wurden meistens glänzende Rhomboëderspaltungsflächen wahrgenommen. Alle Eierschalen, diejenigen von Schildkröten ausgenommen, geben im Tangentialschliff ein negatives einachsiges Achsenbild. Die Hauptachsen der Körner waren nahezu senkrecht zur Oberfläche, wenigstens insoweit, als zu einer guten mikroskopischen Bestimmung von ε in radialen Schliffen nötig ist. Beim Straußenei, wo im äußeren Teile der Schale die Körnchen mit ihren optischen Achsen fast genau parallel zu einander und senkrecht zur Oberfläche stehen, war es möglich, an einem polierten Tangentialschliff durch die Methode der Totalreflexion nach Wollaston Werte für ε und ω zu erhalten. Dieselben waren $\varepsilon = 1{,}485$ und $\omega = 1{,}656$, stimmten also mit denen des Calcits innerhalb der Versuchsfehlergrenzen überein. Mit Ausnahme der Schildkröteneier erleiden Eierschalen keinerlei Umwandlung bei 400° C, nur daß die organische Substanz verkohlt. Bei Schildkröteneiern tritt eine

nachweisbare Umwandlung ein, die hinsichtlich der Prismen durch die Aenderung des Wertes ε von 1,523 auf 1,486 charakterisiert ist.

Beobachtungsreihe.

Name	Specifisches Gewicht	Achsenbild	Brechungsindices	Zwillingslamellierung
Mollusca				
Ampullaria sp.	—	einachsig neg.	—	vorhanden
Helix pomatia	—	„ „	$\omega = 1{,}658$	„
Bulimus oblongus	2,599	„ „	$\varepsilon = 1{,}486$, $\omega = 1{,}658$	„
Reptilia				
Emys sp.	2,757	—	$\varepsilon = 1{,}523$, $\omega = 1{,}662$	keine
Alligator sp.	2,572	„ „	$\varepsilon = 1{,}486$, $\omega = 1{,}658$	vorhanden
Aves				
Struthio	2,553	„ „	$\varepsilon = 1{,}486$, $\omega = 1{,}658$	„
Emu	2,5	„ „	$\varepsilon = 1{,}486$, $\omega = 1{,}658$	„
Gallina domestica	2,465	„ „	$\varepsilon = 1{,}486$, $\omega = 1{,}658$	„
Anser sp.	2,54	„ „	$\varepsilon = 1{,}486$, $\omega = 1{,}658$	„
Alca sp.	2,4	„ „	$\varepsilon = 1{,}486$, $\omega = 1{,}658$	„
Larus sp.	2,4	„ „	$\varepsilon = 1{,}486$, $\omega = 1{,}658$	„
Pica sp.	2,3	„ „	$\varepsilon = 1{,}486$, $\omega = 1{,}658$	„

Die Schildkröteneierschale steht einzig unter allen untersuchten Eierschalen da, insofern sie aus Conchit besteht (durch das specifische Gewicht, die Brechungsindices und das Verhalten beim Erhitzen nachgewiesen). Die Nadeln sind zu Krystallsphäroiden von ungefähr 0,17 mm Durchmesser angeordnet. Phosphatkörnchen bilden konzentrische Ringe um den Mittelpunkt eines jeden Krystallsphäroids (Fig. 5).

Alle übrigen untersuchten kalkigen Eierschalen gleichen einander in der allgemeinen Struktur und in ihrem Aufbau aus Calcit. Die innerste Schicht aller Eierschalen, die „Mammillarschicht“ (von Nathusius), ist mehr oder weniger genau sphärolithisch und gleicht darin den Schildkröteneierschalen. Dies führte zu der Idee, daß die Innenschicht auch darin den Schildkröteneierschalen gleichen und sich von der Außenschicht dadurch unterscheiden möchte, daß sie aus Conchit besteht. Daß dies bei Bulimus-

oder Straußeneierschalen, wo die Struktur am leichtesten zu ermitteln war, nicht der Fall ist, zeigen sowohl das Vorkommen von Zwillingslamellen und Werte für ε, die viel kleiner sind als 1,523, als der ganze Habitus der Krystallkörnchen. Betrachtet man die Innenfläche von Bulimus oblongus- oder Alligator-Eierschalen, so erscheint diese Schicht nicht durchweg gleichartig, sondern zusammengesetzt aus mehr oder weniger deutlich abgegrenzten weißen Flecken. Bei Vogeleierschalen kann dies wegen der größeren Menge organischer Substanz und der Kügelchen von $Ca_3(PO_4)_2$ weniger leicht wahrgenommen werden. Ein Tangentialschliff von Bulimus zeigt, daß jeder weiße Fleck aus strahlig gruppierten Krystallkörnchen besteht, die nicht nadelförmig, sondern von einiger Dicke, sogar Rhomboëder sind. Demzufolge ist das zwischen gekreuzten Nicols beobachtete Kreuz von viel unregelmäßigerem Charakter als das bei Schildkröten aufzufindende. Bei Alligator und den meisten Vögeln kann man wegen der Phosphatkörnchen weiter nichts herausbekommen, als daß die Aggregate strahlig gruppiert sind, aber beim Straußenei sind die Sphärolithen etwas kleiner als bei Bulimus, sonst sind sie ganz ähnlich. Eine solche Mammillarschicht, wie bei Bulimus, bildet fast die gesamte Eierschale von Ampullaria, und die ganze Eierschale von Helix, wobei die Aggregate eine ziemlich zusammenhängende Hülle um das Ei bilden, und die Körnchen verhältnismäßig groß, manchmal rhomboëdrisch und öfters Zwillingsbildungen sind. Wie Rose angiebt, sollen die Hauptachsen senkrecht zur Oberfläche stehen; dies ist aber nur einigermaßen zutreffend, weil in einem Tangentialschliff der Austritt der Achse nicht immer senkrecht ist, sondern oft ziemlich schief.

Die Außenschichten aller Eierschalen sind alle sehr gleichartig und bestehen aus unregelmäßig gestalteten Kalkspatkörnchen, deren Hauptachsen ungefähr senkrecht zur Oberfläche stehen. Die Gruppierung derselben ist durchaus vergleichbar mit derjenigen, wie man sie in Krustenbildungen von $CaCO_3$ an Schilfrohr etc. in Flüssen von Derbyshire gefunden hat.

Die Radialschliffe verschiedener Eierschalen zeigen untereinander verhältnismäßig geringe Verschiedenheit. Ampullaria hat außer der inneren Mammillarschicht eine dünne, aus unregelmäßigen, locker aneinander gelagerten Prismen bestehende Schicht. Die Eierschalen von Bulimus, Alligator, Strauß, Huhn und Gans haben unregelmäßige, dicht aneinander gelagerte Prismen, nur daß beim Strauß die Prismen verhältnismäßig viel

länger sind (Fig. 9). Eierschalen von Emu besaßen in den untersuchten Exemplaren außerhalb der Mammillarschicht 4 Schichten; in der Reihenfolge von innen nach außen kam zuerst eine Schicht, vergleichbar der Außenschicht der Hühnereierschale, sodann folgte eine Schicht aus viel größeren Körnchen; alsdann reihte sich eine lose, unregelmäßige Schicht kleiner Körnchen an, und schließlich ganz außen eine sehr regelmäßige Prismenschicht (Fig. 10). Man kann sogar mit dem bloßen Auge diese 5 Schichten unterscheiden, denn die beiden inneren sind weiß, die Schicht aus großen Körnchen blau, die unregelmäßige Schicht weiß, und die äußerste Prismenschicht dunkel grünlich-braun.

Diejenigen Punkte, in welchen Radialschliffe sich voneinander unterscheiden, sind die Größe und Verbreitung der Einlagerungen von $Ca_3(PO_4)_2$ und der Gehalt an organischer Substanz (bei Bulimus 4,5 Proz., bei Alligator und Huhn 4,2 Proz. und bei dem Strauß 3,37 Proz.). Bei Bulimus und Alligator sind die Phosphatkügelchen anscheinend von ziemlicher Größe, oft wegen Anhäufung mehrerer Kügelchen. In Vogeleierschalen sind die Kügelchen klein, am größten bei Alken. Sie sind thatsächlich in die Calcitkörnchen eingebettet, denn man kann am Rande von Bruchstücken die Höhlungen sehen, aus denen die Kügelchen herausgefallen sind, wie es auch am Operculum von Helix wahrgenommen werden kann. Im allgemeinen kann man als Regel feststellen, daß die Kügelchen häufiger in der inneren Schicht der Eierschalen sind als in der äußeren (Fig. 8); weitaus am seltsamsten treten sie uns in der mittleren Schicht von Straußeneierschalen entgegen. Hier haben wir unregelmäßig mehrkantige Prismen, und in jedem findet sich bei der Betrachtung eines Querschliffes ein gewöhnlich dreieckiger Kern mit vielen Kügelchen und eine äußere Zone aus klar durchsichtigem $CaCO_3$. Das Aussehen, wie es sich im allgemeinen darbietet, ist schon durch Nathusius sorgfältig beschrieben und abgebildet worden. Eine zulässige Erklärung genannter Erscheinungen ist die, daß in den ersten Stadien der Schalenbildung viel Phosphat ausgeschieden wird, daher enthalten die anfänglich entstandenen Krystalle viel Phosphat, aber sie sind entweder schon von vornherein untereinander nicht zusammenhängend oder sie wurden erst während des Wachstumsprozesses auseinandergerückt. Später wird weniger Phosphat ausgeschieden, und es erfolgt eine parallele Fortwachsung, um eine dichte Schale zu bilden, durch Anlagerung reinen Kalkspats an den mit Einsprenglingen erfüllten.

Die organische Substanz durchzieht wie ein feines Netzwerk die gesamte Substanz der Krystallkörnchen in den Eierschalen von Bulimus, Alligator und der Vögel. Durch vorsichtige Entkalkung mittels einer schwachen Lösung von Pikrinsäure und Nigrosin in verdünntem Alkohol können Dauerpräparate der organischen Substanz erhalten werden. Sie findet sich immer besonders reichlich in der Umgebung der Phosphatkügelchen, bei Alkeneierschalen z. B. sieht man deren Umrisse in der nach der Entkalkung zurückbleibenden organischen Substanz. In der mittleren Schicht der Straußeneierschale erscheinen die im tangentialen Schalenschliff gesehenen undurchsichtigen Dreiecke nach der Entkaltung als opake Stellen, an denen ganz vorzugsweise organische Substanz angehäuft ist. Es zeigt sich ferner, daß in derselben Schale die Phosphatkügelchen einigermaßen in Reihen parallel zur Oberfläche angeordnet sind (Fig. 9); man sieht nämlich nach

Fig. 1. Straußeneierschale. Entkalkter Radialschliff × 18. Zeigt das Netzwerk von organischer Substanz, das überall in den Körnchen vorhanden ist. Besonders reichlich findet sich dasselbe in der Mammillarschicht, in den phosphathaltigen Kernen der Körnchen und in Linien parallel zur Oberfläche.

der Entkalkung und Färbung in der organischen Substanz entsprechende dunkle Linien, welche ebenfalls parallel zur Oberfläche verlaufen (Textfig. 1). Die Eierschale von Helix unterscheidet sich von jenen der Gattung Bulimus, der Reptilien und Vögel darin, daß es unmöglich ist, in der Substanz der Krystallkörner selbst irgendwelche organische Substanz nachzuweisen. Ein entkalkter Schliff zeigt innen und außen eine strukturlose Membran und dazwischen ein Netzwerk von weniger dichtem Gewebe mit leeren Räumen, in denen die Körnchen ge-

wesen waren (Textfig. 2.). Vielleicht ist dieses Verhalten charakteristisch für Mammillarschichten überhaupt, so daß die Helix-Eierschale sich nur wie eine solche verhält.

Tangentialschliffe von Eierschalen machen im parallelen polarisierten Licht den Eindruck eines körnigen Aggregates ohne irgend welche einheitliche Orientierung, denn obgleich die Körnchen alle annähernd parallel zur Basis getroffen werden, sind die Winkel, welche die Achsen der einzelnen Krystalle untereinander bilden, groß genug, um zu verursachen, daß jedes Körnchen eine andere Farbe zeigt. Sie unterscheiden sich voneinander in ihrem Aussehen ein wenig mehr als die Radialschliffe, hauptsächlich was den

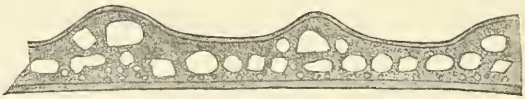


Fig. 2. Eierschale von Helix pomatia. Entkalkter Radialschliff × 135. Zeigt das innere und äußere Häutchen und die Hohlräume, in denen die Krystallkörnchen waren.

Grad der Regelmäßigkeit ihrer Körnchenumrisse anbelangt. Bei Bulimus sind einige Körnchen dreieckig; die Umrisse sind gewöhnlich polygonal und die Begrenzung geradlinig. Beim Alligator und in der Schicht der Emu-Eierschale mit den größten Körnchen sind die Umrisse nicht viel komplizierter; in den Vogeleierschalen ist im allgemeinen die Körnchenbegrenzung höchst kompliziert und außerordentlich zackig, z. B. Hühnereierschale (Fig. 6). Ferner unterscheiden sich die Körner bezüglich ihres Durchmessers; derselbe beträgt beim Strauß, Alligator und Emu 0,2 bis 0,3 mm, beim Huhn, bei Bulimus und bei der Gans nur 0,1 bis 0,2 mm.

Anscheinend wird die Größe der Körnchen durch kleine Unterschiede in den obwaltenden Bedingungen beeinflußt. So waren z. B. die Körnchen in den Hühnereierschalen aus der Londoner Gegend viel größer und von viel komplizierterem Umriß als in den Schalen der Eier, welche man in München zu kaufen bekommt. Thatsächlich bestand hinsichtlich des Aussehens im Tangentialschliff zwischen diesen beiden Sorten von Hühnereierschalen ein ungefähr ebenso großer Unterschied, wie man ihn beim Vergleich von Schalen aus systematisch möglichst verschiedenen Vogelarten wahrnehmen kann.

Zusammenfassung. Als Resumé über die bereits erörterte Verbreitung des Calcits und Conchits im Tierreich diene folgendes. Mit Rücksicht darauf, daß der mineralogische Charakter tierischer Schalen keine strenge Abhängigkeit von der systematischen Stellung zeigte, ist es wahrscheinlich, daß ein erschöpfendes Studium von Schalen aus allen einzelnen Tierstämmen noch Ergänzungen der Resultate liefern wird, welche sich auf die Untersuchung von etwas über 150 Arten gründet, aber sie in ihren Grundzügen kaum ändern kann.

Foraminifera perforata Calcit.
Kalkschwämme Calcit.
Hydrocorallinae Conchit.
Alcyonaria Calcit, nur Heliopora Conchit.
Madreporaria Conchit.
Echinodermata Calcit.
Polyzoa ectroprocta Calcit.
Brachiopoda Calcit.
Mollusca, Lamellibranchia Conchit, nur Anomia, Ostrea, Pecten und Lima und Außenschichten von Pinna und Mytilus Calcit.
Scaphopoda Conchit.
Gastropoda Conchit, nur Patella, Ianthina und Scalaria Calcit.
Cephalopoda Conchit, nur Argonauta Calcit.
Deckel von Turbo und Nerita Conchit, von Helix Calcit.
Röhre von Teredo Calcit, von Gastrochaena, Aspergillum und Serpula Conchit.
Crustacea Calcit.
Otolithen von Teleostei und Amphibia Conchit, von Sturio Calcit.
Eierschalen von Mollusken, Reptilien und Vögeln Calcit, nur Emys Conchit.

Litteraturverzeichnis.

de la Bèche, 1834, Researches on theoretical geology, London.

Van Bemmelen, 1883, Untersuchungen über den anatomischen und histologischen Bau der Brachiopoda testicardinia. Jenaische Zeitschr., Bd. XVI.

Bidder, 1898, The skeleton and classification of Calcareous Sponges. Proc. Royal Soc. London, Vol. LXIV.

Blumrich, 1890, Das Integument der Chitonen. Zeitschr. wiss. Zool., Bd. LII.

Bourne, G. C., 1899, Studies on the structure and formation of the Calcareous Skeleton of the Anthozoa. Quart. Journ. Micr. Sci., Vol. XLI.

de Bournon, 1808, Traité complet de la chaux carbonatée et de l'aragonite, Vol. I, London.

v. Buch, 1828, Ueber Silifikation organischer Körper. Abh. der Berliner Akad.

Cornish and Kendall, 1883, Aragonite shells in the coralline crag. Geol. Mag.

— — 1888, Mineralogical constitution of calcareous organisms. Geol. Mag.

v. Ebner, 1875, Untersuchungen über das Verhalten des Knochengewebes im polarisierten Lichte. Sitz.-Ber. der Wiener Akad., Bd. LXX, Abt. 3.

— 1877, Ueber Ranvier's Darstellung der Knochenstruktur nebst Bemerkungen über die Anwendung eines Nicols bei mikroskopischen Untersuchungen. Sitz.-Ber. der Wiener Akad., Bd. LXXV.

— 1887, Ueber den feineren Bau der Skelettteile der Kalkschwämme nebst Bemerkungen über Kalkskelette überhaupt. Sitz.-Ber. der Wiener Aad., Bd. XCV.

Ehrenbaum, 1885, Untersuchungen über die Struktur und Bildung der Schale der in der Kieler Bucht häufig vorkommenden Muscheln. Zeitschr. wiss. Zool., Bd. XLI.

Foote, H. W., 1900, Ueber die physikalisch-chemischen Beziehungen zwischen Aragonit und Calcit. Zeitschr. phys. Chemie, Bd. XXXIII.

Fowler, G. H., 1885, The anatomy of the Madreporaria, I. Quart. Journ. Micr. Sci., Vol. XXV.
— 1886, idem, II. Ibidem, Vol. XXVII.
— 1887, idem, III. Ibidem, Vol. XXVIII.
— 1888, idem, IV. Ibidem, Vol. XXVIII.
— 1890, idem, V. Ibidem, Vol. XXX.
v. Gümbel, 1884, Ueber die Beschaffenheit der Molluskenschale. Zeitschr. geol. Ges., Bd. XXXVI.
Hessel, 1826, Einfluß des organischen Körpers auf den anorganischen, Marburg.
Kelly, Agnes, 1900, Ueber Conchit. Sitz.-Ber. der bayer. Akad. Bd. XXX.
— 1900, Conchite. Mineralogical Magazine, Vol. XII.
Kendall, 1896, On the cause of the Bathymetric Limit of Pteropod Ooze. Rep. Brit. Ass.
Klement, 1894, Ueber die Bildung des Dolomits. Tschm. miner.-petr. Mitt., Bd. XIV.
v. Koch, 1882, Ueber die Entwickelung des Kalkskelettes von Asteroides calycularis etc. Mitt. aus Zool. Stat. Neapel, Bd. III.
Koken, 1884, Ueber Fischotolithen. Zeitschr. geol. Ges., Bd. XXXVI.
Lacroix, 1898, Sur la Ktypeite, nouvelle forme de carbonate de calcium, différente de la calcite et de l'aragonite. Comptes rendus.
Leydolt, 1856, Ueber die Struktur und Zusammensetzung der Krystalle des prismatischen Kalkhaloids nebst Anhang über die Struktur der kalkigen Teile einiger wirbellosen Tiere. Sitz.-Ber. der Wiener Akad., Bd. XIX.
Minchin, 1898, On the origin and growth of the triradiate and quadriradiate spicules in the family Clathrinidae. Quart. Journ. Micr. Sci., Vol. LX.
v. Nathusius, 1868, Ueber die Hüllen, welche den Dotter des Vogeleies umgeben. Zeitschr. wiss. Zool., Bd. XVIII.
— 1869, Nachträge zu Obigem. Zeitschr. wiss. Zool., Bd. XIX.
— 1870, Ueber die Struktur der Moa-Eierschalen. Zeitschr. wiss. Zool., Bd. XX.
— 1877, Untersuchungen über nicht celluläre Organismen, Berlin.
Necker, 1839, Note sur la nature minéralogique des Coquilles terrestres, fluviatiles et marines. Ann. Sci. nat., sér. 2, Zoologie, T. XI.
Ogilvie, Maria M., 1896, Microscopic and systematic study of Madreporarian types of Corals. Phil. Trans. Royal Society London, Vol. CLXXXVII B.
Ostwald, 1896, Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper, I. Zeitschr. phys. Chemie, Bd. XXII, S. 309.
Rose, Gustav, 1837, Ueber die Bildung des Kalkspats und des Aragonits. Pogg. Ann., Bd. XLII.
— 1856, Ueber die heteromorphen Zustände der kohlensauren Kalkerde. Erste Abhandlung. Abh. der Berliner Akad.

Rose, Gustav, 1858, Ueber die heteromorphen Zustände der kohlensauren Kalkerde. Zweite Abhandlung. Vorkommen des Aragonits und Kalkspaths in der organischen Natur. Abh. der Berliner Akad.

— 1860, Dritte Abhandlung. Monatsber. der Berliner Akad.

Schlossberger, 1856, Thierchemie. Erste Monographie: Die Knorpel und Knochen. Zweite Monographie: Die Bindegewebe. Die kohlensauren Erden im Thierreich.

Schmidt, C., 1845, Zur vergleichenden Physiologie der wirbellosen Thiere, Braunschweig.

Simroth, 1899, Bronn's Tierreich, Bd. III, S. 246.

Sollas, 1885, Physical characters of calcareous and siliceous sponge-spicules. Sci. Proc. Royal Dublin Soc., Vol. IV.

— 1886, Note on the artificial deposition of crystals of calcite on spicules of a Calcisponge. Sci. Proc. Royal Dublin Soc., Vol. V.

Sorby, 1879, Presidential Address. Quart. Journ. Geol. Sol.

Thiele, 1893, Ueber die Molluskenschale. Beiträge zur Kenntnis der Mollusken, II. Zeitschr. wiss. Zool., Bd. LV.

Tullberg, 1882, Studien über den Bau und das Wachstum des Hummerpanzers und der Molluskenschalen. Kgl. Svensk. Vetensk. Akad. Handling., Bd. XIX.

Turpin, 1832, Analyse microscopique de l'œuf du Limaçon des jardins. Ann. Sci. nat., Vol. XXV.

Vater, 1894, Ueber den Einfluß der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumcarbonats, II. Zeitschr. Kryst., Bd. XXII.

— 1895, IV. Zeitschr. Kryst., Bd. XXIV.

de Villepoix, 1893, Recherches sur la formation et l'accroissement de la coquille des Mollusques. Journ. Anat. et Phys. Paris, T. XXVIII.

Woodward, 1892, On the mode of growth and the structure of the shell in Velates conoideus and other Neritidae. Proc. Zool. Soc. London.

Figurenerklärung.

Tafel XV.

Die Photographien waren alle im parallelen polarisierten Lichte gemacht.

Fig. 1. Anodonta cygnea. Tangentialschliff der äußeren Schicht, × 80. Die Kolumnen zeigen alle sphärolithische Kreuze mit Ringen.

Fig. 2. Lithodomus dactylus. Tangentialschliff der Perlmutterschicht und der innerhalb der Perlmutterschicht kleinen Prismen, × 80. Die Perlmutterschicht (links unten) zeigt eine äußerst feinkörnige Struktur, die Prismen (rechts oben) eine gröbere körnige Struktur mit geradlinigen Umrissen.

Fig. 3. Lithodomus dactylus. Ein ähnlicher Schliff durch die Perlmutterschicht allein nach dem Erhitzen, × 80. Statt der äußerst feinkörnigen Struktur kann man jetzt eine viel gröbere körnige Struktur mit sehr unregelmäßigen Umrissen wahrnehmen.

Fig. 4. Strombus gigas. Radialschliff, × 30. Die deutlichsten, einander immer parallelen Linien sind die Anwachslinien (fast vertikal), man sieht auch die zwei Serien von Nadeln, welche sich zu ca. 100° kreuzen und jede einen Winkel von ca. 40° mit den Anwachslinien bilden.

Fig. 5. Schildkröteneierschale. Tangentialschliff, × 80. Zeigt die radiale Anordnung der Nadeln und konzentrische Anordnung der Phosphatkügelchen in dem Sphärolith.

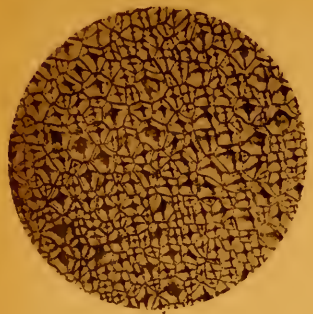
Fig. 6. Hühnereierschale. Tangentialschliff, × 30. Aussehen wie ein körniges Aggregat. Umrisse der Körnchen sehr kompliziert.

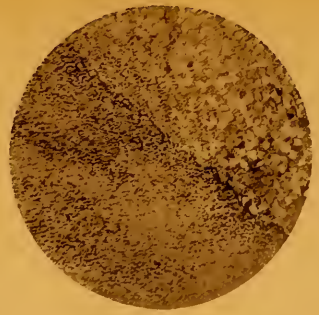
Fig. 7. Straußeneierschale. Tangentialschliff der mittleren Schicht, × 30. Zeigt die dreieckigen Kerne der Krystallkörnchen, in denen das Calciumphosphat abgelagert ist.

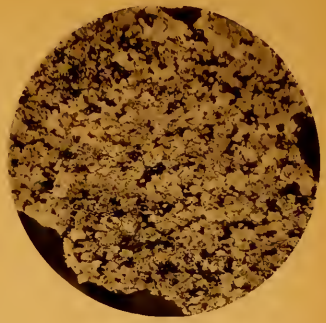
Fig. 8. Hühnereierschale. Radialschliff, × 13. Zeigt Mammillarschicht und Außenschicht. Der innerste Teil der Außenschicht ist wegen der organischen Substanz undurchsichtig.

Fig. 9. Straußeneierschale. Radialschliff, × 13. Zeigt die Mammillarschicht, die Mittelschicht mit den undurchsichtigen Phosphatkernen (hie und da zu sehen), die Außenschicht mit Prismen parallel zu einander und zur optischen Achse, und schließlich die Ablagerung von Phosphat in der Außenschicht in Linien parallel zur Oberfläche.

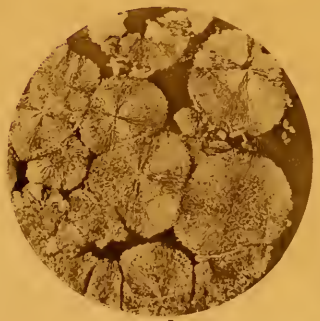
Fig. 10. Emu-Eierschale. Radialschliff, × 13. Zeigt die fünf Schichten: Mammillarschicht, erste weiße Schicht, blaue Schicht, unregelmäßige weiße Schicht und grünlich-braune Prismenschicht.

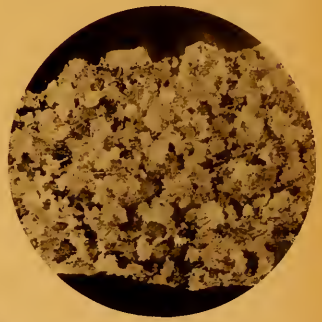

1


2


3

4

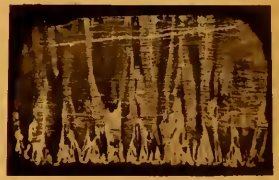

5


6

7

10

8


9

Verlag von Gustav Fischer in Jena.

Kelly.

Reprod. von J. B. Obernetter, München.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaft

Jahr/Year: 1901

Band/Volume: NF_28

Autor(en)/Author(s): Kelly Agnes

Artikel/Article: Beiträge zur mineralogischen Kenntnis der Kalkausscheidungen im Tierreich. 429-494