

## Ueber die in den Schuppen und der Schwimmblase von Fischen vorkommenden irisirenden Krystalle.

Von

Carl Voit in München.

---

Ich habe vor mehreren Jahren auf Veranlassung von Herrn *v. Siebold* eine chemische Untersuchung der in der sogenannten Perlenessenz befindlichen irisirenden Krystalle ausgeführt, deren Resultate in dem Werke *v. Siebold's* über die Süßwasserfische von Mitteleuropa (1863. p. 158) enthalten sind. Ich hatte damals, ehe mir die noch zu erwähnende Note *Barreswil's* bekannt war, gefunden, dass diese aus den Schuppen von Weissfischen (*Alburnus lucidus*) dargestellten und in Paris zur Verfertigung künstlicher Perlen benutzten Krystalle zum grössten Theile aus einer organischen Materie bestehen, die in allen ihren Eigenschaften dem Guanin gleicht. Da ich neuerdings, ebenfalls durch Herrn *v. Siebold's* gütige Vermittlung, die Eigenschaften der glitzernden Krystalle aus der Schwimmblase von *Argentina Sphyræna*, welche zur Herstellung der römischen Perlen verwendet werden, prüfen konnte, so erlaube ich mir bei der folgenden Beschreibung der letztern auf den Inhalt meiner früheren Arbeit zurückzukommen, zunächst weil in einem zoologischen Werke Chemisches und Physiologisches wenig beachtet bleibt, und dann weil auf diese Weise das Verhalten der beiden krystallinischen Ablagerungen besser verglichen werden kann.

Es sind über die Natur der in den Schuppen und anderen Organen der Fische z. B. im Peritoneum, der Iris und der Chorioidea in Zellen enthaltenen und den Metallglanz dieser Theile bedingenden Krystalle sehr verschieden lautende Ansichten ausgesprochen worden.

*Ehrenberg*<sup>1)</sup> hatte zuert eine chemische Prüfung der von *Réaumur* entdeckten Stäbchen der Fische (aus der Bauchhaut, der Chorioidea und

1) *Ehrenberg*, Ueber normale Krystallbildung im lebenden Thierkörper. *Poggendorff's Annal.* 1833. Bd. 28. p. 465.

der Vorderfläche der Iris) durch *Heinr. Rose* veranlasst; nach des Letztern Bericht verflüchtigen sich die Krystalle beim Erhitzen ohne zu verkohlen oder eine Asche zu hinterlassen; sie lösen sich in siedendem Alkohol, ferner ohne Ammoniakentwicklung in kochender Kalilauge und in verdünnter Salpetersäure auf; in der salpetersauren Lösung erzeugt Silbersalpeter eine durch Ammoniak nicht verschwindende Trübung, Ammoniak aber keine Fällung; in der ammoniakalischen Lösung bewirkt Zusatz von Oxalsäure nur einen ganz unbedeutenden Niederschlag. Aus diesen Reactionen schloss *Heinr. Rose*, dass die Krystalle aus einer eigenthümlichen flüchtigen organischen Substanz bestehen und keine Kalkerde enthalten.

Die drei nächstfolgenden Beobachter weichen sehr wesentlich von der vorigen Angabe ab, da sie die den Glanz erzeugende Substanz für unorganisch, d. h. unverbrennlich erklären. Nach *Schnitzlein*<sup>1)</sup> besteht der Fischschuppenglanz aus phosphorsaurem Kalk, nach *Mathias*<sup>2)</sup> aus phosphorsaurer Magnesia. *Brücke*<sup>3)</sup> schloss sich den beiden Letzteren insofern an, als er die in den Zellen des Tapetums der Fische abgelagerten Krystalle für Verbindungen einer anorganischen Basis hält, ohne sich aber bestimmt zu entscheiden, ob mit dieser Basis vielleicht ein organischer Stoff vereinigt ist; die Zellen hinterliessen beim Glühen einen starken, in Wasser unlöslichen, in Salzsäure aber löslichen Rückstand; die Krystalle wurden durch Wasser, Alkohol, Aether nicht verändert, durch Kalilauge nur schwer angegriffen, jedoch leicht und ohne Gasentwicklung durch verdünnte Salzsäure gelöst; aus der etwas eingedampften salzsauren Lösung fielen bei Zusatz von Ammoniak mikroskopische Krystalle heraus.

Die von *v. Wittich*<sup>4)</sup> über den Metallglanz der Fische gemachten Mittheilungen halten zwischen diesen beiden Ansichten die Mitte; die Krystalle rochen beim Erhitzen nach angebranntem Horn, es spielt also offenbar ein organischer Stoff eine nicht unbedeutende Rolle; sie können aber nicht ausschliesslich aus organischer Substanz bestehen, weil sie sich in Säuren unter Kohlensäureentwicklung lösten und eine aus kohlen-saurem und phosphorsaurem Kalk, Kochsalz und Eisen bestehende Asche lieferten. *Wittich* isolirte zuerst die Krystalle in grösserer Menge, indem er die Schuppen mit Alkohol zusammenrieb und die bleigraue Flüssigkeit durch Leinwand filtrirte; die suspendirten Krystalle gingen durchs Colatorium durch, setzten sich zu Boden und konnten durch Alkohol gewaschen werden. In Wasser zersetzten sie sich rasch unter Entwicklung eines Thrangeruches, wahrscheinlich unter den Einfluss noch vorhandener faulender Gewebtheile. Die so dargestellten Krystalle

1) *Schnitzlein*, Pharmazeut. Centralblatt. 1837. p. 398.

2) *Mathias*, *Tromsdorf's Journ.* 1843. Bd. 10. Stück 2. p. 3.

3) *Brücke*, *Müller's Archiv.* 1845. p. 403.

4) *v. Wittich*, *Müller's Archiv.* 1854. p. 265.

waren in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, sie verloren aber beim Kochen ihre Krystallform. Mineralsäuren und Alkalien lösten sie auf; bei Neutralisation der Lösungen entstand ein flockiger unkrystallinischer Niederschlag. Es ist daher nach ihm in den Krystallen eine organische stickstoffhaltige Substanz mit anorganischen Salzen verbunden.

Darauf folgt nun endlich die Notiz von *M. Barreswil*<sup>1)</sup>, nach der die Perlensubstanz nur aus organischer Materie zusammengesetzt ist, deren Reactionen genau mit denen des Guanin's übereinstimmen. Sie ist unlöslich in Wasser, Ammoniak und Essigsäure, jedoch löslich in Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure, mit denen sie sich zu krystallisirbaren Salzen vereinigt. Mit Salpetersäure abgeraucht, blieb ein gelber, mit Kali rothwerdender Rückstand; die salpetersaure Lösung wurde durch salpetersaures Silber gefällt, die schwefelsaure durch Wasser zersetzt.

Meine Untersuchungen haben mir Folgendes ergeben.

1) Krystalle der Perlenessenz aus Fischschuppen dargestellt.

Unter dem Mikroskop erkennt man darin kleine matte Krystalltäfelchen, die als dünne Blättchen durch Interferenz das Farbenspiel hervorbringen. Dieselben entwickeln, auf dem Platinblech erhitzt, den Geruch nach verbranntem Horn und lassen schliesslich eine weisse, nicht schmelzende Asche zurück, sie enthalten also organische und anorganische Stoffe. Sie sind in Aether, Alkohol und Wasser nicht löslich; mit concentrirter Salzsäure befeuchtet schiessen schöne spiessige Krystalle an, in verdünnten Mineralsäuren lösen sie sich ohne Brausen leicht auf und bilden beim Abdampfen krystallinische Verbindungen; mit Ammoniak fallen aus den Lösungen weisse, unter dem Mikroskop aus kleinen Körnchen zusammengesetzte Flocken heraus. Das Verhalten gegen Säuren und die Eigenschaft, krystallisirbare Salze damit zu bilden, wiesen alsbald auf Guanin hin; dies wurde durch andere Reactionen, die mit denen reinen Guanin's sorgfältig verglichen wurden, sicher gestellt und somit *Barreswil's* Angabe bestätigt. Kalte Salpetersäure färbt den Krystallbrei nicht, nach dem Abdampfen bleibt jedoch ein citronengelber Rückstand, der durch Ammoniak oder Kalilauge intensiv rothgelb wird; in der alkalischen Lösung des gelben Rückstandes bringt Salmiak einen gelben amorphon Niederschlag hervor. Fixe Alkalien lösen die irisirenden Krystalle bis auf einige Flocken auf, durch Ammoniak verschwinden sie nicht.

Beim Erhitzen mit Natronkalk entwickelt sich reichlich Ammoniak, das *Millon'sche* Reagens ergiebt die Abwesenheit eiweissartiger Substanzen.

Nach dem Allem kann wohl kein Zweifel mehr darüber sein, dass Guanin ein Bestandtheil der Krystalle ist, es fragt sich aber, ob sie aus-

1) *Barreswil*, *Compt. rend.* 1864. T. 53. p. 246.

schliesslich daraus bestehen Die beim Glühen zurückbleibende Asche schien mir im Verhältniss zur organischen Substanz so bedeutend, dass sie schwerlich von zufälligen Beimischungen abgeleitet werden konnte, denn die Perlenessenz besteht beinahe nur aus Krystallen, und die die letzteren enthaltende Flüssigkeit liess nur Spuren unverbrennlicher Substanz zurück. Die Asche musste demnach in Verbindung mit der organischen Substanz der Krystalle gebracht werden. Die nicht schmelzende Asche löst sich nicht völlig in Wasser auf; die Lösung reagirt stark alkalisch, die nicht verbrannten, in Wasser aufgenommenen trocknen Krystalle dagegen neutral, es wird daher das Alkali erst in Folge der Verbrennung der organischen Substanz frei; die Asche löst sich in Säuren unter Kohlensäureentwicklung, was die ursprüngliche Substanz nicht that. Die salzsaure Lösung der Asche trübt sich mit Ammoniak nicht; aber auf Zusatz von Essigsäure und oxalsaurem Ammoniak entsteht ein starker Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Da durch Ammoniak aus der essigsäuren Lösung bei Gegenwart von Kalk keine Fällung eintrat, so war keine Phosphorsäure vorhanden, deren Abwesenheit auch in der salpetersäuren Lösung mittelst molybdänsaurem Ammoniak dargethan wurde. Der Kalk gehört offenbar zu den Krystallen und ist darin mit dem Guanin in Verbindung, weshalb sich dieselben auch nicht völlig in Kali lösen.

Ich suchte mir zur Vergleichung Guaninkalk darzustellen. *Strecker*<sup>1)</sup> hat eine Verbindung von Guanin mit Baryt beschrieben, die sich nach dem Kochen von Guanin mit Barytwasser beim Erkalten abscheidet. In heissem Kalkwasser löst sich nur wenig Guanin auf und beim Erkalten fällt nichts heraus; dampft man aber das Filtrat etwas ein, so scheidet sich ein weisser Krystallbrei ab, der neben kohlsaurem Kalk, welchen man durch verdünnte Essigsäure entfernen kann, Guaninkalk enthält. Der krystallinische Guaninkalk verhält sich in seinen chemischen Eigenschaften genau so, wie die irisirenden Krystalle der Perlessenz; er verbrennt unter Verkohlung zu einer weissen Asche, die alkalisch reagirt und mit Säuren braust: bei Zusatz von concentrirter Salzsäure bilden sich ohne Gasentwicklung die schönen Nadeln des salzsauren Guanin's; mit Salpetersäure abgeraucht und mit Ammoniak befeuchtet, tritt die charakteristische Färbung ein. Ich war leider trotz längerer Bemühungen nicht im Stande, die Verbindung in den schönen irisirenden Krystallen zu erhalten, was für eine wohlfeilere Herstellung der Perlessenz nicht unwichtig wäre; im Organismus des Thieres finden sich offenbar Bedingungen zur Krystallisation, die ich bis jetzt nicht nachahmen konnte.

Die Krystalle der Perlenessenz werden in einer Flüssigkeit aufbewahrt, die allen Reactionen nach kaustisches Ammoniak ist. Sie riecht

<sup>1)</sup> *Strecker*, *Annal. der Chemie u. Pharmaz.* 1861. Bd. 108. p. 454.

nach Ammoniak, reagirt alkalisch, braust mit Säuren nicht, giebt mit salpetersaurem Silber einen in Salpetersäure auflöselichen Niederschlag und bringt im *Nessler'schen* Reagens eine starke braune Fällung hervor. Dampft man die Flüssigkeit ab, so bräunen die Dämpfe Curcumapapier, und die Krystalle bleiben unverändert zurück. Das Ammoniak, in dem Guanin und Guaninkalk unlöslich sind, wird offenbar zugesetzt, um die Substanz vor der Zersetzung zu bewahren.

## 2) Krystalle aus der Schwimmblase von *Argentina Sphraena*.

Die Wandungen der Schwimmblase dieses Fisches enthalten einen Brei silberglänzender Krystalle, die sich in Wasser aufschwemmen lassen und dann ziemlich rasch zu Boden senken; man kann auf diese Weise eine zu allen Proben genügende Menge eines ziemlich reinen Materials erhalten. Der krystallinische Bodensatz klebt beim Trocknen zu glitzernden, fettig sich anführenden Platten zusammen. Das Mikroskop lässt unzählige durchsichtige, zarte Krystalle erkennen, die in ihrem Aussehen Aehnlichkeit mit Cholestearin haben; man sieht Täfelchen mit zwei entgegengesetzten spitzen Endflächenwinkeln und vier mittleren, durch ein abstumpfes Flächenpaar entstandenen Winkeln; diese kleinen Tafeln legen sich zu grossen irisirenden Platten zusammen.

Die Masse verbrennt beim Erhitzen auf dem Platinblech mit Flamme und unter Geruch nach verbranntem Horn zu einer schwer verbrennlichen Kohle, die zuletzt, ohne irgend einen Rückstand zu hinterlassen, sich oxydirt; es sind also keine unorganischen Stoffe, wie in den vorher beschriebenen Krystallen vorhanden. Der wesentlichste Bestandtheil ist aber auch hier Guanin. Kocht man die abgeschlammten Krystalle mit Salzsäure aus, so löst sich Alles bis auf einen geringen Rückstand mit bräunlicher Farbe auf, und beim Erkalten setzen sich die schönsten Krystalle von salzsaurem Guanin ab. In der salzsauren Lösung entsteht durch Ammoniak ein weisser körniger Niederschlag, in der schwefelsauren durch Verdünnung mit Wasser eine milchige Trübung. Mit concentrirter Salpetersäure werden die Krystallplatten zuerst gelb, dann bräunlich und grünlich, zuletzt lösen sie sich auf und beim Abdampfen bildet sich die citronengelbe, durch Ammoniak rothgelb werdende Färbung aus. Die Lösungen der Krystalle in fixen Alkalien haben einen eigenthümlichen Fischgeruch; in Ammoniak, Aether, Alkohol und Wasser bleiben sie unverändert.

Wir können wohl aus diesem Verhalten der Krystalle zu Reagentien mit genügender Sicherheit auf die Gegenwart von Guanin schliessen; ich habe aber, um allen Einwänden vorzubeugen, das Guanin durch mehrmaliges Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak rein darzustellen gesucht und in dem so erhaltenen unkrystallinischen Pulver eine Stickstoffbestimmung gemacht:

0,1449 Grm. der bei 100° getrockneter Substanz neutralisirten 4,09<sup>cc</sup> einer

Schwefelsäure, die in 20<sup>cc</sup> 0,924 Grm. Säure enthielt, es waren daher 0,0664 Grm. = 45,64% Stickstoff vorhanden.

In reinem Guanin befinden sich aber 46,36% Stickstoff; es ist somit jeder Zweifel über das Vorhandensein von Guanin gehoben, da wir ausser dem Harnstoff keinen so stickstoffreichen Stoff im Thierkörper kennen.

Es fragt sich noch, ob die Krystalle aus reinem Guanin bestehen, das man meines Wissens bis jetzt noch nicht krystallinisch erhalten hat, oder ob sie auch hier mit einem andern und zwar organischen Stoffe verbunden sind.

Der abgeschlammte Krystallbrei besteht nicht aus reinem Guanin, denn bei der Stickstoffbestimmung bekommt man ansehnlich weniger Stickstoff, als dem Guanin entspricht.

0,3214 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz neutralisirten 7,24<sup>cc</sup> einer Schwefelsäure, die in 20<sup>cc</sup> 0,924 Grm. Säure enthielt, es waren daher 0,1174 Grm. = 36,42% Stickstoff vorhanden.

Wir haben es also nicht mit reinem Guanin zu thun, worauf schon die braune Färbung der Salzsäurelösung, der Thrangeruch beim Behandeln mit Kalilauge, die Farbenveränderung durch kalte Salpetersäure und das Verbrennen mit Flamme hinwiesen, sondern entweder mit einer Verbindung von Guanin und einer organischen Substanz, oder mit Guanin, das durch eine unwesentliche Beimengung verunreinigt ist. Ich konnte keine Anhaltspunkte dafür gewinnen, dass mit dem Guanin eine organische Substanz verbunden ist, vielmehr deutet Alles auf eine Beimengung hin.

Nach der Behandlung mit verdünnter Salzsäure bleiben gelbliche, flockige Massen zurück, die sich in heissem Alkohol bis auf einige membranöse Fetzen auflösen. Die alkoholische Lösung lässt nach dem Abdampfen ziemlich viel fettige Materie zurück. Kocht man den Krystallbrei, ohne ihn vorher mit Salzsäure behandelt zu haben, mit Alkohol aus, bleiben die Krystalle unverändert zurück, und die schwach sauer reagierende Lösung enthält ebenfalls viel Fett.

Ausser Fett und Fettsäuren, die den Thrangeruch der ungereinigten Krystalle und das Verbrennen mit Flamme bedingen, habe ich keine weitere Substanz auffinden können; es war kein Eiweiss mit *Millon's* Reagens, keine Oxalsäure, keine Gallenbestandtheile nachzuweisen.

Die Krystalle aus der Schwimmblase bestehen demnach aus Guanin, welches durch etwas Fett verunreinigt ist.

Es ist wahrscheinlich, dass auch die übrigen in Zellen eingeschlossenen irisirenden Krystalle z. B. in den Interferenzzellen der Haut und der Iris des Frosches, die *Wittich*<sup>1)</sup> beschreibt, Guanin enthalten. Um dies zu entscheiden, habe ich mir eine Anzahl Froschaugen gesammelt; über das Resultat der Untersuchung soll später berichtet werden.

1) *Wittich*, *Müller's* Archiv. 1854. p. 46.

Das Guanin ist ein Zersetzungsproduct eiweissartiger Stoffe in den Geweben. In letzteren entstehen je nach den Bedingungen, unter denen sie sich befinden, verschiedene stickstoffhaltige Zersetzungsproducte, z. B. der in Wasser leicht lösliche und daher nie Niederschläge bildende Harnstoff, oder Körper der Harnsäurereihe, die sich grösstentheils in Wasser schwer lösen und deshalb Ablagerungen bilden können. In den Fischschuppen sind viel Kalksalze angehäuft, daher ist auch daselbst Gelegenheit zu einer Verbindung der Guanins mit Kalk gegeben, die in Wasser leichter löslich ist als reines Guanin.

Das mit dem Guanin in der Schwimmblase gefundene Fett wird wahrscheinlich zu gleicher Zeit mit ersterem aus Eiweiss erzeugt. Es ist fraglich, ob das Guanin stets im Gewebe liegen bleibt oder ob es wechselt, d. h. als solches oder weiter verwandelt ausgeschieden wird. Es könnte als Guaninkalk, als Guaninnatron oder in Verbindung mit Säuren aufgelöst werden und in Sarkin, Xanthin, Harnsäure oder Harnstoff, der im Fleisch mancher Fische in grosser Menge gefunden worden ist, übergehen. Man kennt leider die von den Fischen nach aussen entleerten Zersetzungsstoffe sehr wenig; ich habe aus Fischen einen zur Xanthinreihe gehörigen krystallinischen Stoff isolirt, der alle Eigenschaften des sogenannten Xanthoglobulins hat, 8,7% Stickstoff enthält und vielleicht ein weiteres Umwandlungsproduct des Guanins ist.

---

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Zeitschrift für wissenschaftliche Zoologie](#)

Jahr/Year: 1865

Band/Volume: [15](#)

Autor(en)/Author(s): Voit Carl von

Artikel/Article: [Ueber die in den Schuppen und der Schwimmblase von Fischen vorkommenden irisirenden Krystalle. 515-521](#)