

## Ueber die Zusammensetzung von Fischschuppen und Fischknochen.

Von

**H. Weiske.**

(Aus dem thierchemischen Institut der Universität Breslau.)

(Der Redaktion zugegangen am 16. April 1883.)

Die Schuppen der Fische besitzen bekanntlich eine ähnliche Zusammensetzung wie die Knochen, von denen sie sich hauptsächlich durch einen grösseren Gehalt an organischer Substanz unterscheiden. Chevreul, von dem wohl die ersten Fischschuppenanalysen herrühren, fand bei drei Analysen verschiedener Schuppenarten 41,16—55,00% organische Substanz, 37,80—46,20% Calciumphosphat, geringe Mengen von Calciumcarbonat, Magnesiumphosphat, Natriumcarbonat und ausserdem Spuren von Chlornatrium, Natriumsulfat und Eisen. Fremy, welcher gleichfalls Fischschuppenanalysen ausgeführt hat, fand, dass die organische Substanz derselben mit derjenigen der Knochen übereinstimmt und dass sie, wie auch bereits von Berzelius angegeben ist, beim Kochen in Leim verwandelt wird. Nach Fremy's Untersuchungen sind in den Hechtschuppen 43,4% Asche, 42,5% Calciumphosphat und 1,3% Calciumcarbonat, in den Karpfenschuppen 34,2% Asche, 33,7% Calciumphosphat und 1,1% Calciumcarbonat enthalten; ausserdem wies Fremy in beiden Schuppen Spuren von Magnesiumphosphat nach. Schliesslich hat Brummerstädt unter Wicke's Leitung gleichfalls Hechtschuppen analysirt und darin 34,074% Calciumphosphat, 3,777% Calciumcarbonat, 1,060% Magnesiumcarbonat und

0,557% Magnesiumphosphat, in Summa also 39,468% Asche und 60,532% organische Substanz gefunden; letztere wird von ihm als Knorpelsubstanz (Chondrin) bezeichnet.

Da neuere Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Fischschuppen nicht vorliegen, die Resultate der vorhandenen älteren aber sehr erheblich differiren und ausserdem die organische Substanz der Fischschuppen theils als aus Collagen, theils als aus Chondrinen bestehend angegeben wird, so schien es nicht ohne Interesse die Schuppen einiger Fische nochmals einer Analyse zu unterwerfen.

Zu diesem Zweck wurde eine grössere Menge Karpfen- und Hechtschuppen gereinigt, hierauf getrocknet und zur Analyse verwendet. Zunächst ergab die qualitative Prüfung derselben, dass die organische Substanz nur aus Collagen und nicht aus Chondrinen bestand. Wurden die Schuppen mit Wasser gekocht, so gab Gerbsäure in der Flüssigkeit einen starken Niederschlag; bei öfterem Wiederholen dieses Kochens mit neuen Wasserquantitäten blieb dieselbe Reaction, nur wurde sie in dem Maasse, als bereits Glutin entfernt worden war, immer schwächer. Chondrin konnte hierbei im Filtrate vom Glutinniederschlag niemals nachgewiesen werden. Auch als die bereits wiederholt mit Wasser gekochten Fischschuppen zwei Stunden lang im Papin'schen Topf bei 130° C. gekocht worden waren, gab die Flüssigkeit nur Glutin-, aber keine Chondrinreaction.

Die Asche der Fischschuppen entwickelte beim Auflösen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure deutlichen Geruch nach Schwefelwasserstoff und in der Lösung waren schwefelsaure Salze vorhanden. Wurden dagegen die ursprünglichen Fischschuppen erschöpfend mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure extrahirt, so konnte in der Lösung keine Spur von schwefelsauren Salzen nachgewiesen werden. Die in der Asche enthaltenen Schwefelmetalle und schwefelsauren Salze verdanken daher zweifellos ihren Ursprung dem z. Th. beim Einäschern der Substanz oxydirten Schwefel des Collagens. Beim Auflösen der Asche machte sich ferner schwache Kohlensäureentwicklung bemerkbar; das Gleiche war der Fall,

wenn die ursprünglichen Fischschuppen mit verdünnter Säure behandelt wurden. Die kohlensauen Salze sind also den Fischschuppen eigenthümlich und wurden nicht erst beim Einäschern gebildet.

Zur quantitativen Analyse wurden je 1 gr. trockene Fischschuppen vorsichtig verascht, die Asche in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Ammoniak übersättigt, hierauf Essigsäure bis zur sauren Reaction zugesetzt und der Kalk mit oxalsaurem Ammonium ausgefällt; das Filtrat vom Kalkniederschlag wurde mit Ammoniak stark übersättigt und zur eventuellen Abscheidung von phosphorsaurem Magnesium-Ammonium stehen gelassen; schliesslich fällte man mittelst Magnesiainixtur die vorhandene Phosphorsäure. In einer zweiten Quantität trockener Fischschuppen wurde durch Uebergiessen derselben mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure die vorhandene Kohlensäure durch directe Wägung derselben im Liebig'schen Kaliapparat und in einer dritten Quantität das Fett durch Extrahiren der Fischschuppen mit Aether bestimmt.

Als Resultate von zwei gut übereinstimmenden Analysen ergaben sich im Mittel folgende Zahlen:

	Karpfenschuppen	Hechtschuppen
Collagen . . . . .	68,50%	57,83%
Fett . . . . .	0,88 «	0,02 «
Summe der organischen Substanz . . . . .	69,38%	57,85%
Summe der unorganischen Substanz . . . . .	30,62 «	42,15 «
	Karpfenschuppen	Hechtschuppen
CaO	15,98%	21,93%
MgO	0,48 «	0,51 «
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	13,12 «	18,00 «
CO <sub>2</sub>	1,43 «	2,30 «

Bindet man jetzt zunächst alle Phosphorsäure an Magnesia und Kalk als neutrale Salze: Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, so verlangen 0,48 MgO = 0,568 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> resp. 0,51 MgO = 0,60 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und die restirenden 12,552, resp. 17,40 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> brauchen zur Bildung des normalen Kalksalzes: Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> noch 14,83, resp. 20,59 CaO. Es verbleiben mithin noch 1,15, resp. 1,34 CaO, welche zur Bildung von CaCO<sub>3</sub> =

0,90, resp. 1,05 CO<sub>2</sub> nöthig haben; da aber 1,43, resp. 2,30 CO<sub>2</sub> vorhanden waren, so würden 0,53, resp. 1,25 CO<sub>2</sub> als Rest ungebunden übrig bleiben. Da nun selbstverständlich in den getrockneten Fischschuppen freie Kohlensäure nicht existirt, so muss angenommen werden, dass analog der Zusammensetzung der Knochensubstanz in beiden Fällen neben dem normalen Salze: Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> auch geringe Mengen von Bicalciumphosphat: CaHPO<sub>4</sub> vorhanden waren.

Bezüglich des Gehaltes an organischer und unorganischer Substanz, sowie an einzelnen Mineralbestandtheilen ergeben vorliegende Resultate, dass in beiden Fischschuppenarten, die organische Substanz in weit grösserer Menge vorhanden ist als die unorganische, dass indess die Hechtschuppen wesentlich mineralstoffreicher sind als die Karpfenschuppen. Aehnliche Differenzen finden sich wahrscheinlich auch bei der Zusammensetzung der Schuppen anderer Fischarten; in wie weit hierbei ausserdem das Alter der Thiere einen Einfluss mit ausübt, muss vorläufig dahin gestellt bleiben. Der Gehalt an Magnesiumphosphat und Calciumcarbonat ist in den Fischschuppen zwar gering, immerhin aber in beiden Fällen doch bedeutender als ihn Fremy bei seinen Analysen der Hecht- und Karpfenschuppen angibt.

In Anschluss an vorstehende Untersuchungen unterwarf ich jetzt weiter die knöchernen Bildungen in der Lederhaut (Hautknochen) des Steinbuttes einer Analyse. Die mir zur Verfügung stehenden Hautknochen (sogen. Steine) des Steinbuttes stammten von einem grösseren Exemplar, besaßen einen Durchmesser von 6--8 mm. und wogen im gereinigten und getrockneten Zustande durchschnittlich 0,0191 gr. pro Stück. Mit Wasser gekocht lieferte die organische Substanz derselben Glutin; nach dem Glühen blieben die Mineralbestandtheile in der ursprünglichen sternförmigen Gestalt der Hautknochen zurück. Sowohl die ursprüngliche Substanz als auch deren Asche enthielt äusserst geringe Spuren von kohlensauren Salzen.

Bei der Analyse dieser Hautknochen wurde wie bei der Untersuchung der Fischschuppen verfahren. Als Resultat zweier gut übereinstimmender Bestimmungen ergaben sich 34,00% organische und 66,00% unorganische Substanz. Die Asche enthielt im Durchschnitt 54,08% CaO und 45,92% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; von Magnesia waren nur Spuren vorhanden. Die für Kalk- und Phosphorsäuregehalt gefundenen Zahlen entsprechen fast genau der Formel Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Um nun weiter feststellen zu können, ob die Zusammensetzung dieser Hautknochen, ähnlich wie dies bei den Knochen der warmblütigen Thiere der Fall ist, in verschiedenen Altersstadien eine verschiedene ist, verschaffte ich mir einen jungen Steinbutt, dessen Länge vom Kopf bis zum Schwanz gemessen ca. 20 cm. betrug. Die Zahl der von diesem Thier abgelösten Hautknochen betrug 216 Stück. Dieselben waren noch sehr klein und der grösste derselben kaum halb so gross, wie die bereits früher untersuchten; ihr Gesamtgewicht betrug im vollständig gereinigten und getrockneten Zustand 0,5452 gr., also im Durchschnitt pro Stück 0,0025 gr.

Qualitativ erwiesen sich diese jüngeren Hautknochen den älteren analog zusammengesetzt. Die quantitative Analyse ergab im Mittel 36,40% organische und 63,60% unorganische Substanz. Die Asche enthielt diesmal mehr Magnesia, so dass dieselbe quantitativ bestimmt werden konnte. Im Durchschnitt bestand die Asche aus 53,58% CaO, 1,24% MgO und 44,15% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Der Hauptsache nach unterscheidet sich also die Zusammensetzung der jüngeren Hautknochen gegenüber derjenigen der älteren durch einen etwas grösseren Gehalt an organischer Substanz und einen etwas geringeren an Mineralstoffen, sowie dadurch, dass letztere etwas weniger Calciumphosphat, dagegen etwas mehr Magnesia enthielten. Letzterer Umstand gewinnt dadurch an Interesse, dass auch in den Knochen junger Säugethiere Magnesia in etwas grösserer Menge vorhanden ist, als im späteren Alter. Wildt fand z. B. bei seinen ausführlichen Untersuchungen über die Zusammensetzung der Kaninchenknochen in den verschiedenen Altersstufen, dass die Knochenasche eben geborener Thiere

1,38% MgO enthielt und dass diese Zahl sich mit grosser Regelmässigkeit mit zunehmendem Alter der Thiere von Monat zu Monat verringert, so dass sie schliesslich bei den vollständig ausgewachsenen, 3–4 Jahre alten Individuen nur noch 0,83% betrug.

Es war schliesslich nun noch von Interesse, darüber Untersuchungen anzustellen, ob die Zusammensetzung dieser Hautknochen sich in Uebereinstimmung mit derjenigen der übrigen Knochen desselben Thieres befand. Zu diesem Zweck wurden die sämmtlichen Knochen des bereits erwähnten jungen Steinbutt gesammelt, sorgfältig gereinigt und hierauf getrocknet. Das Gewicht derselben betrug im trockenen Zustande 5,1275 gr. Das qualitative Verhalten dieser Knochen zeigte mit dem bereits beschriebenen der Hautknochen vollständige Uebereinstimmung bis auf den Umstand, dass beim Auflösen der Knochenasche bei ersteren eine deutliche Schwefelwasserstoffentwicklung bemerkbar war, bei letzteren dagegen nicht. Die quantitative Analyse ergab 37,80% organische und 62,20% unorganische Substanz; letztere bestand aus 53,13% Ca O, 0,91% Mg O und 42,72% P<sub>2</sub> O<sub>5</sub>. Diese Zahlen weisen zunächst darauf hin, dass der procentische Mineralstoffgehalt in dem Gesamt-Skelett ein etwas geringerer war als in den Hautknochen, und dass weiter auch die relative Menge des Kalkes, der Magnesia und besonders diejenige der Phosphorsäure etwas zurücktritt. Es dürfte dies z. Th. wohl darin seinen Grund haben, dass der Kohlensäuregehalt der Skelettknochen ein etwas grösserer war, z. Th. aber auch darin, dass diese Knochen, wie alle anderen, Fluor enthielten, welches in den Hautknochen nicht nachgewiesen werden konnte.

Bezüglich der Fischknochen findet sich sehr allgemein die Angabe, dass dieselben nach Untersuchungen von v. Bibra von den Knochen der Säugethiere und Vögel dadurch verschieden sind, dass in ihnen der procentische Gehalt an Mineralstoffen geringer ist als in jenen, und dass sie ausserdem schwefelsaures Natrium enthalten. Vorliegende Resultate ergeben allerdings für das Steinbuttskelett einen etwas

geringeren Mineralstoffgehalt, als er durchschnittlich in den Knochen der ausgewachsenen Säugethiere und Vögel gefunden wird; hierbei darf indess nicht unbeachtet bleiben, dass das betreffende Thier, dessen Skelett zur Untersuchung verwandt wurde, noch jung und im Wachsthum begriffen war, somit nicht ausgeschlossen bleibt, dass der Mineralstoffgehalt mit zunehmendem Alter und bis zum vollendeten Wachsthum des Thieres noch gestiegen wäre. Letzteres ist um so wahrscheinlicher, als die Hautknochen des älteren Steinbutt um 2,5% mehr Mineralstoffe enthielten als die des jüngeren.

Was schliesslich das Vorkommen von schwefelsaurem Natrium anbelangt, so sei erwähnt, dass es mir nicht möglich war, in der vollständig gereinigten Knochensubstanz des Steinbutt Natron nachzuweisen. Schwefelsäure fand sich zwar in der Asche vor; doch hatte sich dieselbe, welche vermuthlich als  $\text{CaSO}_4$  vorhanden war, zweifellos erst durch Oxydation aus dem Schwefel des Collagens gebildet. Es gelang mir wenigstens niemals, in der gut gereinigten Knochensubstanz durch Extrahiren derselben mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Zusatz von Chlorbarium auch nur eine Spur von Schwefelsäure nachzuweisen. Dasselbe negative Resultat ergab sich, bei gleicher Prüfung anderer gut gereinigter Fischknochen, sowie bei der Untersuchung verschiedener Säugethier- und Vögelknochen, wiewohl alle diese Knochenproben nach dem Einäschern deutliche Schwefelsäurereaction zeigten.

Wildt gibt zwar bei seinen bereits erwähnten Knochenuntersuchungen an, dass er im Wasserextract der Knochensubstanz sehr geringe Mengen von Alkalien und Schwefelsäure gefunden habe; jedoch ist es bei der Schwierigkeit, gerade die Knochensubstanz kleiner Thiere vollständig rein zu erhalten sehr wahrscheinlich, dass diese geringen Mengen von Schwefelsäure und Alkalien, ebenso wie dies bezüglich des Eisens der Fall ist, noch von den die Knochen durchdringenden Säften herrührten und nicht der eigentlichen Knochensubstanz angehörten.

Es dürfte daher wohl der Schluss gerechtfertigt sein, dass Schwefelsäure ebensowenig ein Bestandtheil der Knochen- substanz bei den Fischen wie bei den Säugethieren und Vögeln ist, sondern dass dieselbe überall dort, wo sie sich in der Knochenasche vorfindet, theils von den accessorischen Bestandtheilen der Knochen herrührt, theils erst durch Oxydation entstanden und dann unter Zersetzung von  $\text{CaCO}_3$  und unter Austritt von  $\text{CO}_2$  als  $\text{CaSO}_4$  vorhanden ist.