

# Zur Kenntnis der organischen Gerüstsubstanz des Anthozoenskeletts.

## III. Mitteilung.

Von

Carl Th. Mörner, Upsala.

(Der Redaktion zugegangen am 24. Februar 1908.)

### Über die chemische Natur des Cornikrystallins.

#### Literatur.

Als Cornikrystallin bezeichnet Krukenberg<sup>1)</sup> Krystalle von eigenartiger Beschaffenheit, wie sie bei Hydrolyse der organischen Gerüstsubstanz von ein paar von ihm untersuchten Anthozoën (*Gorgonia verrucosa* und eine *Antipathes*art) erhalten wurden. Das Material wurde mehrere Stunden hindurch mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, wobei vollständige Auflösung eintrat, danach wurde die Reaktionsflüssigkeit möglichst stark auf dem Wasserbade konzentriert. Seine erste Entdeckung der fraglichen Krystalle beschreibt Krukenberg mit folgenden Worten: «Als ich tags darauf die so entwässerte Lösung umgoß, bemerkte ich darin einen bedeutenden Bodensatz, welcher sich aus perlmutterglänzenden Flitterchen zusammensetzte und schon vom unbewaffneten Auge als krystallisiert erkannt wurde.» Eine eingehende (durch farbige Tafel illustrierte) Beschreibung wird darüber gegeben, wie die Krystalle, in der konzentrierten, sauren Flüssigkeit aufbewahrt, sich unter dem Mikroskop ausnehmen. Sie bilden alle äußerst dünne Platten (von der Kante gesehen, erscheinen sie als feine Linien). Die Größe ist verschieden, wie auch die Konfiguration. Wie die Tafel zeigt, ist der Rhombus jedoch vorherrschend; oft zeigt sich eine dach-

<sup>1)</sup> Vergleich.-physiol. Studien, Abteil. 5, Heidelberg 1881, S. 10 ff.

ziegelartige Schichtung, und der Rand ist mehr oder weniger angefressen oder gesägt. Die Farbe ist im ganzen schwach rotbraun. Die Krystalle sind stark doppelbrechend. Alle angestellten Versuche, die Krystalle von der konzentrierten, sauren Flüssigkeit zu trennen, waren vergeblich: «Beim Verdünnen der Säure mit Wasser oder Alkohol, beim Neutralisieren mit Natronlauge oder Ammoniak zersetzten sich die Krystalle augenblicklich, ja sogar in der konzentrierten Schwefelsäure, welche nur einen Tag im Becherglase an der Luft gestanden hatte, war von ihnen nichts mehr zu entdecken, und beim abermaligen Entwässern der Säure auf dem Wasserbade erschienen sie nicht wieder.» Dagegen konnten die Krystalle, nachdem sie nebst etwas von der ursprünglichen Reaktionsflüssigkeit in ein zugeschmolzenes Glasröhrchen gebracht worden waren, lange und gut aufbewahrt werden, ohne Zeichen der Veränderung aufzuweisen. In mikroskopischen Präparaten, die infolge des schützenden Deckglases keinem allzu reichlichen Luftzutritt ausgesetzt waren, wurde beobachtet, daß die Krystalle allmählich — mit zunehmender Wasserbeimischung — sich veränderten. Hierbei bildeten sich dunkle Tropfen und Schlieren, auch trat partielle oder totale Entfärbung einiger Krystalle ein, während die ursprünglichen Konturen derselben erhalten blieben.<sup>1)</sup> Die entfärbten Krystalle wurden, im Gegensatz zu den ursprünglichen, rotbraunen, als isotrop befunden. Auf die Frage, woraus die Cornikrystallintäfelchen chemisch bestehen, hat Krukenberg sich nicht eingelassen. «Niemand wird jedoch», sagt er, «ihre organische Natur bezweifeln».

Später stand Drechsel<sup>2)</sup> im Begriff, das Krukenbergsche Cornikrystallin näher zu untersuchen, wurde aber von diesem seinem Plane durch die interesseerweckende Entdeckung eines anderen Zersetzungsprodukts des Gorgonins, der Jodgorgosäure, abgelenkt. Nur im Vorbeigehen gibt er an, er habe die Entstehung der genannten Art von Krystallen (bei Bearbeitung von Gorgonin aus *Gorgonia Cavolini*) konstatiert, und weist auch darauf hin, daß sie auf Wasserzusatz verschwinden, und daß,

<sup>1)</sup> S. Krukenbergs Tafel, Fig. d.

<sup>2)</sup> Zeitschrift f. Biologie, Bd. XXXIII (1896), S. 90.

wenn die die Krystalle einschließende konzentrierte Flüssigkeit auf Tonplatten gebracht wird, «anscheinend nichts zurückbleibt.»

In jedem größeren Lehrbuch aus letzter Zeit findet sich das Cornikrystallin erwähnt. Einige bieten eine Angabe, die sich weder auf Krukenbergs noch Drechsels Publikation stützt, sondern auf rein spekulativem Wege zustande gekommen sein dürfte, die nämlich, daß das Cornikrystallin «*wahrscheinlich der aromatischen Reihe angehört.*» Z. B. von Neumeister<sup>1)</sup> und von Fränkel<sup>2)</sup> wird diese Annahme ohne Motivierung angeführt; bei Bottazzi<sup>3)</sup> heißt es als Motivierung: «Denn das Cornein (Gorgonin) gibt die Millonsche Reaktion und entwickelt beim Schmelzen mit Kali reichlich Indol.» Die einzige Andeutung zu einer Kritik, die bisher dem Krukenbergschen Cornikrystallin zuteil geworden, besteht aus einem von Strauss<sup>4)</sup> neulich ausgesprochenen Verdacht: «Es liegt die Vermutung nahe, daß das Cornikrystallin trotz der vorgegangenen Reinigung (des Gorgonins) doch nur eine anorganische<sup>5)</sup> Substanz ist.» Hierbei ist es offenbar der Gedanke an *Salz der Alkali- oder alkalischen Erdmetalle* (Gips oder dergleichen) gewesen, der dem Kritiker zunächst vorgeschwebt hat.

### Eigene Untersuchungen.

Da ich — nach Abschluß der systematischen Untersuchungsreihe, über die in den vorhergehenden zwei Mitteilungen berichtet worden ist — immer noch ein ziemlich reichliches Gorgoninmaterial in Besitz hatte, entschloß ich mich, eine genauere Untersuchung bezüglich der bisher nicht klargestellten chemischen Natur des Cornikrystallins anzustellen.

In engem Anschluß an Krukenbergs Arbeitsweise wurde das gereinigte Untersuchungsmaterial von jeder einzelnen Art behandelt. Also 5 (bis 10) g wurden im Glaskolben mit 50

<sup>1)</sup> Lehrb. d. physiol. Chemie, Teil I, Jena 1896, S. 50.

<sup>2)</sup> Deskriptive Biochemie, Wiesbaden 1907, S. 375.

<sup>3)</sup> Physiol. Chemie, Teil I, Leipzig und Wien 1902, S. 235.

<sup>4)</sup> Studien über die Albuminoide, Heidelberg 1904, S. 12.

<sup>5)</sup> An der genannten Stelle steht zwar im Text «organische»; daß hierbei aber ein Druckfehler vorliegt und «anorganische» gemeint ist, geht unzweideutig aus dem Zusammenhange hervor.

(bis 100) ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. konzentrierter Säure + 4 Vol. Wasser) übergossen; Erhitzung des Kolbens mit Inhalt während 3 Stunden über Wasserbad, während 3 Stunden durch Eintauchen in kochendes Wasser. Die dabei entstandene Lösung wurde in offener Porzellanschale über Wasserbad während 6 Stunden konzentriert. Die Schale mit Inhalt wurde in Schwefelsäureexsikkator gestellt, und blieb nun in Zimmerwärme ruhig stehen. Am folgenden Tage wurde nachgesehen, ob sich eventuell Cornikrystallin gebildet hatte. Zu diesem Zweck wurde die braunschwarze, dickflüssige (bisweilen teerähnliche) Flüssigkeit, so gut sich das tun ließ, abgegossen, und die zurückbleibende, dem Boden der Schale adhärierende Schicht wurde mit Platinspatel umgerührt. Schon dabei machte sich in gewissen Fällen (Nr. 1—4) die Gegenwart schön glitzernder Krystalle makroskopisch geltend. In jedem Fall wurde danach eine mikroskopische Untersuchung angestellt.<sup>1)</sup> Die Proben, in denen die gesuchten Krystalle (= Cornikrystallin) angetroffen wurden, sind in der nachstehenden Tabelle mit «positiv» bezeichnet.

	Jodgehalt %	Bromgehalt %	Prüfungsergebnis
1. <i>Gorgonia verrucosa</i> . .	6,9	1,6	Positiv
2.       " <i>graminea</i> . .	5,6	1,3	»
3.       " <i>Cavolini</i> . .	5,5	2,0	»
4. <i>Girripathes spiralis</i> . .	5,4	0	»
5. <i>Plexaura intermedia</i> . .	1,3	3,0	»
6. <i>Gorgonia acerosa</i> . . .	0,9	0,7	»
7. <i>Plexaura antipathes</i> . .	0,9	3,5	»
8.       " <i>homomalla</i> . .	0,8	3,6	»
9. <i>Gorgonia setosa</i> . . .	0,7	0,6	»
10. <i>Rhipidigorgia flabellum</i>	0,4	0,4	Negativ
11. <i>Plexaurella dichotoma</i>	0,1	1,0	»
12. <i>Primnoa lepadifera</i> . .	0,1	3,8	»

<sup>1)</sup> Zur vorläufigen Konservierung der Krystalle wurden die betreffenden Schalen möglichst schnell wieder in den Exsikkator gebracht.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, wurde Cornikrystallin in sämtlichen Fällen angetroffen, außer in den 3, welche das jodärmste Gorgonin repräsentieren. Schon dies macht es wahrscheinlich, daß das Auftreten von Cornikrystallin in irgend einem Zusammenhang mit der größeren oder geringeren Reichlichkeit des Jodgehalts steht, was eine weitere Bestätigung durch den Umstand erhält, daß die Menge abgeschiedener Krystalle in den 4 unvergleichlich jodreichsten Proben (Nr. 1—4) augenfällig reichlicher war als in den übrigen (während ein Zusammenhang mit der Größe des Bromgehalts als ganz ausgeschlossen betrachtet werden konnte).<sup>1)</sup>

Während die von Krukenberg angewandten Verfahren bei seinen Versuchen, die fraglichen Krystalle von der Masse der übrigen Zersetzungsprodukte des Gorgonins abzusondern, nicht zum Ziele geführt hatten, zeigte es sich, daß ein anderer einfacher Ausweg hierbei zu einem guten Resultat führte: wiederholte Sedimentierung aus eiskalter, reiner konzentrierter Schwefelsäure. Die Krystalle sind nämlich, im Gegensatz zu den übrigen Zersetzungsprodukten, in dieser Flüssigkeit praktisch unlöslich und besitzen ein so hohes spezifisches Gewicht, daß sie im Laufe eines Tages ziemlich vollständig in einer kompakten Schicht sich zu Boden setzen. Die Sedimentierung, die in in eine Eismischung gesenkten Probierröhrchen geschah, wurde wiederholt, bis die rückständige Flüssigkeit (die zunächst braunschwarz war) nur schwache Rosafärbung zeigte und, nach Verdünnung mit Wasser, von Jod-Jodkaliumlösung nicht mehr zur Fällung gebracht wurde oder damit die geringste Trübung ergab. (was die ursprüngliche Reaktionsflüssigkeit reichlich tut).

Die Krystalle von den verschiedenen Anthozoöarten wurden — ob sie nun direkt in der ursprünglichen Reaktionsflüssigkeit oder nach Vornahme der erwähnten Reinigungsprozedur unter-

---

<sup>1)</sup> Zu demselben Schluß führten auch kontrollierende Versuche mit halogenfreien Proteinstoffen (Casein, Glutin, Ovomuroid), welche, für sich allein, auf analoge Weise behandelt, keine Krystalle der fraglichen Art ergaben, die aber, wenn Jodwasserstoff (0,5 ccm 40%iger Säure auf 5 g Proteinstoff) nach der ersten 3stündigen Erwärmungsperiode zugesetzt wurde, typisches Cornikrystallin ergaben.

sucht wurden — als ihren Eigenschaften nach einerseits untereinander, anderseits wesentlich mit der von Krukenberg gelieferten Beschreibung übereinstimmend befunden.

Krukenberg beschreibt das Cornikrystallin als, makroskopisch betrachtet, «*perlmutterglänzende*<sup>1)</sup> Flitterchen» bildend. Gegen diesen Ausdruck ist nichts einzuwenden, sofern es sich um die Beobachtung der Krystalle direkt in der ursprünglichen, teerschwärzen Reaktionsflüssigkeit handelt. Nach Entfernung (durch obenerwähnte Reinigungsmaßnahme) dieses für die Beobachtung ungünstigen Milieus zeigt sich indessen «*metallglänzend*» als eine treffendere Bezeichnung für die reinen Krystalle, die übrigens, in reflektiertem Licht, der Farbe nach graphitgrau sind.

Bezüglich der Konfiguration der Krystalle ist wenig hinzuzufügen. Bemerket sei nur, daß die Krystalle aus den jodärmeren Proben im allgemeinen kleiner und von mehr idealer Rhombusform sind, während die aus den jodreicheren Proben von größerem Format sein und teilweise bizarrere Konturen aufweisen können (farrenkraut-, tannenbaum-<sup>2)</sup> oder sägeähnliche<sup>2)</sup> Gebilde).

Die Farbe ist bei verschiedenen Krystallindividuen gelb-, rot- bis schwarzbraun — je nach der verschiedenen Dicke des Krystalls. Ohne Ausnahme sind sie doppelbrechend befunden worden.<sup>3)</sup>

Wenn Krukenberg<sup>4)</sup> sagt, daß die Krystalle bei Behandlung mit gewissen angegebenen Flüssigkeiten «*augenblicklich*» sich zersetzen, so bedarf dieser Satz, was den Zusatz von *Wasser* betrifft, einer Modifikation. Es hängt genauer von der Art ab, wie der Wasserzusatz geschieht, ob der erwähnte Satz als gültig betrachtet werden kann oder nicht. Wahr ist er,

<sup>1)</sup> Kursiv. vom Verfasser.

<sup>2)</sup> Derartige sind bereits von Drechsel, loc. cit. S. 91, beobachtet worden.

<sup>3)</sup> Die Untersuchung wurde mit einem ausgezeichneten, größeren Polarisationsmikroskop von R. Fuess, Berlin-Steglitz, ausgeführt, das mir von Herrn Dozenten Dr. C. Benedicks in Upsala freundlichst zur Verfügung gestellt wurde.

<sup>4)</sup> Siehe das Zitat oben auf S. 222.

wenn man so vorgeht, daß eine beträchtliche Erwärmung der Mischung stattfindet, wenn nämlich eine relativ größere Portion (einige Kubikzentimeter oder mehr) von der konzentrierten, sauren Flüssigkeit, in der die Krystalle vorhanden sind, auf einmal z. B. mit einem oder ein paar Volumen Wasser versetzt wird. Breitet man dagegen eine ganz geringe Menge (einen oder ein paar Tropfen) der Krystallsuspension auf einem Objektglas aus, wozu das Wasser tropfenweise von der Seite her zugesetzt und vorsichtig eingerührt wird — durch welches Verfahren für Ableitung der bei der Verdünnung freigemachten Wärme wohl gesorgt ist — so kann von einer «augenblicklichen» Zerstörung der Krystalle nicht mehr die Rede sein; diese tritt dann erst allmählich ein. Die Angabe, daß die Krystalle — auch allmählich — destruiert werden und schließlich verschwinden, wenn die saure Flüssigkeit (in dünnerer Schicht ausgebreitet) offen an der Luft stehen gelassen wird, und daß, nach erneuter Konzentrierung der Flüssigkeit, sich keine Krystalle aufs neue zeigen, hat sich als völlig richtig erwiesen. Ebenso ist das Vorhandensein des ziemlich eigentümlichen Phänomens, das von Krukenberg als eine Entfärbung der Krystalle selbst gedeutet worden ist, konstatiert worden, obwohl die Deutung der Erscheinung eine andere werden muß, als wie sie Krukenberg sich gedacht hat (siehe unten S. 232).

Zur Charakteristik des Cornikrystallins sei ferner angeführt, daß die Krystalle äußerst empfindlich für die Einwirkung von Jodwasserstoff sind. Bei Zusatz davon, schon in geringer Menge, werden sie augenblicklich gelöst, wobei die Lösung gelbbraune Färbung annimmt (die Lösung gibt mit Stärkekleister Blaufärbung), und ferner verschwinden die Krystalle, gleichfalls augenblicklich, wenn die Flüssigkeit, in der sie suspendiert sind, mit den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln geschüttelt wird, auch wenn diese (wie z. B.  $\text{CCl}_3\text{H}$ ,  $\text{CS}_2$ ) nicht selbst in der schwefelsauren Flüssigkeit löslich sind. Letztgenannte Lösungsmittel nehmen dabei intensive, rein violette Färbung an und liefern bei Verdunsten graphitglänzende, unter dem Mikroskop bizarr geformte (oft farrenkrautähnliche), je nach der Dicke gelb-, rot-, schwarzbraune, doppelbrechende Krystalle, die bei Liegen in

offener Luft allmählich spurlos verschwinden, und die sich wenig in Wasser lösen, leicht aber (zu einer gelbbraunen Flüssigkeit) in mit HJ oder KJ versetztem Wasser. Wenn man durch geeignete Verdünnung der Krystalsuspension mit konzentrierter Schwefelsäure ein mikroskopisches Präparat hergestellt hat, in dem die Krystalle einzeln, in größerem Abstände von einander, liegen, und unter dem Deckgläschen etwas  $\text{CS}_2$  zusetzt und durch geeignetes auf- und niedergehendes Verschieben des Deckgläschens das  $\text{CS}_2$  zu feiner Emulsion bringt, so beobachtet man danach einzelne, intensiv violett gefärbte  $\text{CS}_2$ -Kügelchen (= solche, die in intime Berührung mit irgend einem Krystall gekommen sind und diesen in Lösung gebracht haben), während die große Mehrzahl der  $\text{CS}_2$ -Kügelchen wenig oder gar nicht gefärbt sind.

Schon das eben Angeführte spricht stark dafür, daß das Krukenbergsche Cornikrystallin nicht nur in intimen Zusammenhang mit dem Jodgehalt des Materials steht, sondern schlecht und recht aus elementarem Jod besteht. Umfassende Kontrollversuche haben zu voller Evidenz erwiesen, daß dies auch wirklich der Fall ist.

Vergleichsmaterial wurde dadurch erhalten, daß auf dem Wasserbade verdünnte Schwefelsäure unter dann und wann geschehendem Zusatz von kleineren Mengen HJ konzentriert wurde: schließlich scharfes Eintrocknen und langsam vor sich gehendes Abkühlen im Exsikkator. Oder auch dadurch, daß erwärmte, mäßig konzentrierte Schwefelsäure abwechselnd mit HJ und  $\text{HJO}_3$  in kleinen Portionen versetzt wurde, worauf die Mischung wieder eine Weile erwärmt und dann in verschlossenem Kolben zu langsamer Abkühlung auf Zimmertemperatur stehen gelassen wurde.

Von den auf dem einen oder anderen Wege hergestellten, *notorischen* Jodkrystallen wurden durch Sedimentierung mit eiskalter konzentrierter Schwefelsäure die dünnsten (unter dem Mikroskop durchsichtigen) abgesondert und einer vergleichenden Prüfung in allen den Hinsichten unterworfen, die hier in Frage kommen konnten. Die Übereinstimmung mit dem Cornikrystallin wurde als durchgängig befunden: in jeder einzelnen Hinsicht erklären sich die bei dem Cornikrystallin be-

obachteten Verhältnisse durch die Eigenschaften, welche elementarem Jod in der Form äußerst dünner Krystalle zukommen.

Besonders tritt die, durch meine Versuche erwiesene, überraschend große Flüchtigkeit des Jods in diesem feinverteilten Zustande bereits in Zimmerwärme, wenn es sich in Wasser oder *verdünnter* Schwefelsäure suspendiert befindet, in den Vordergrund. Die Verflüchtigung wird durch die relative Löslichkeit des Jods in den genannten Flüssigkeiten vermittelt, und diese wird ihrerseits in hohem Grade durch die relativ große Oberfläche begünstigt, welche die äußerst dünnen Krystalle darbieten. Auf diesen Verhältnissen beruhen die von Krukenberg, Drechsel und Verf. beobachtete, bald eintretende Zersetzung und das definitive Verschwinden des Cornikrystallins bei Wasserbeimischung, sei es daß diese absichtlich geschehen oder spontan durch das Vermögen der Schwefelsäure, Wasser aus der Luft aufzunehmen, eingetreten ist, und ebenso Drechsels Beobachtung über das Verhältnis bei Absaugung auf Tonplatte (siehe S. 225), wobei für die Schwefelsäure ja reichlich Gelegenheit zur Aufnahme von Wasser aus der Luft und damit zur Verflüchtigung des Jods bestand. Aus Krukenbergs Darstellung dagegen erhält man zunächst den Eindruck, daß er die Zersetzung und das Verschwinden des Cornikrystallins als eine Folge der eigenen Hygroskopizität der krystallisierenden Substanz betrachtet, ein Mißverständnis, dem in Hoppe-Seylers Handbuch<sup>1)</sup> in bestimmter Weise Ausdruck gegeben worden ist: «Cornikrystallin . . . (ein Körper), der sehr hygroskopisch ist».

In Gegensatz hierzu steht die nahezu bestehende Unlöslichkeit des Jods in *konzentrierter* Schwefelsäure (in Zimmerwärme) und damit zusammenhängend der geringe Grad der Verflüchtigung bei Suspension in (oder Überlagerung mit) dieser Flüssigkeit. In Wärme kann konzentrierte Schwefelsäure etwas mehr Jod aufnehmen; dieser Unterschied in der Löslichkeit bei Wasserbadwärme und bei Zimmertemperatur ist es, der eine

<sup>1)</sup> Handbuch d. physiol. u. pathol.-chemischen Analyse, 6. Aufl., Berlin 1893, S. 273.

wichtige Bedingung für das Auftreten der Jod- (Cornikrystallin-) Krystalle in der konzentrierten, schwefelsauren Gorgonin-Hydrolysenflüssigkeit ausmacht.

Daß Jodkrystalle, wenigstens unter gewissen Verhältnissen (in der Form der farrenkrautähnlichen Krystalle, die durch Verdunstung von Jodätherlösung entstehen), doppelbrechend sein können, ist bereits zuvor bekannt.<sup>1)</sup> Der Sicherheit wegen habe ich mich davon überzeugt, daß die von mir als Vergleichsmaterial angewandten Jodkrystalle alle (unabhängig von Darstellungsweise, Größe und Einzelheiten in der Konfiguration) als doppelbrechend befunden wurden, sofern sie nur von einer solchen Düntheit (Durchsichtigkeit) waren, daß eine Untersuchung überhaupt möglich war.

Ein einziges Verhältnis, von Krukenberg angegeben und vom Verf. bestätigt — das obenerwähnte «Entfärbungsphänomen» — bedarf noch der Kommentierung, da es scheinbar in Widerspruch zu der Behauptung steht, daß Cornikrystallin als lediglich elementares Jod zu kennzeichnen ist. Diese Erscheinung macht, an und für sich, unleugbar einen eigentümlichen Eindruck. Man glaubt<sup>2)</sup> mit eigenen Augen aufs deutlichste wahrzunehmen, daß der ursprüngliche Krystall Schritt für Schritt<sup>3)</sup> (vom Rande aus, nach dem Zentrum hin) seine dunkle Farbe verliert, gleichwohl aber der Kontur und Form nach vollkommen unverändert bleibt. Mit fast zwingender Notwendigkeit drängt sich dem Beschauer die Vorstellung auf, daß die eigene Masse des Krystalls in zwei verschiedene Konstituenten zerteilt wird: eine dunkelgefärbte Substanz, die in Lösung geht und demnach entfernt wird, und eine ungefärbte, die zurückbleibt. Wäre das wirklich der Fall, so wäre natürlich auch die Auffassung von dem Cornikrystallin als nur aus

<sup>1)</sup> Dammer, Handbuch d. anorg. Chemie, Bd. I, Stuttgart 1892, S. 543.

<sup>2)</sup> In einem gewissen Zwischenstadium der Einwirkung des Wasserzusatzes auf die in der ursprünglichen, konzentrierten, schwefelsäurereichen Hydrolysenflüssigkeit befindlichen Krystalle.

<sup>3)</sup> Der erste Schritt besteht darin, daß die anfangs ganz dunklen Krystalle eine schmale, entfärbte Randzone bekommen; die Krystalle sehen dann doppelkonturiert aus.

elementarem Jod bestehend aufzugeben. Durch besondere Versuche ist indessen Klarheit über die Bedeutung dieser Erscheinung gewonnen worden.

Sie tritt, wie gesagt, auf, wenn man mit den in der ursprünglichen, konzentrierten *Gorgonin*-Hydrolysenflüssigkeit suspendierten Krystallen arbeitet, dagegen nicht bei Prüfung des auf oben beschriebene Weise gereinigten Cornikrystallins, auch nicht der als Vergleichsmaterial hergestellten, notorischen Jodkrystalle. Diese beiden letztgenannten Arten von Krystallen werden zwar, nach geeignetem *Wasserzusatz*, allmählich am Rande angefressen, teilweise deformiert, nehmen mehr und mehr an Umfang ab und verschwinden schließlich ganz, in keinem Stadium aber tritt das «Entfärbungsphänomen» oder auch nur dessen Vorläufer, die Doppelkonturierung, ein. Anders verhält es sich, wenn man bei der Arbeit mit einer der letztgenannten Arten von Krystallen außer Wasser einen Tropfen von (durch Sedimentierung von Cornikrystallin vollständig befreiter) *Gorgonin*-Hydrolysenflüssigkeit zusetzt oder statt derselben einen Tropfen z. B. einer von gewöhnlichem *Keratin* herrührenden Hydrolysenflüssigkeit<sup>1)</sup> hinzufügt — in jedem solchen Fall kann man das «Entfärbungsphänomen» sich vor seinen Augen abspielen sehen.

Stellen wir diese Erfahrungen mit der Tatsache zusammen, daß die genannten Hydrolysenflüssigkeiten, nach Verdünnung mit Wasser, einen reichlichen amorphen Niederschlag mit Jod in Lösung (z. B. J + KJ-Lösung) geben, so liegt eine befriedigende Erklärung des «Entfärbungsphänomens» nicht weit. Nachdem der Jodkrystall unter dem Einfluß der umgebenden wasserreichen Flüssigkeit sich löst, wird das gelöste Jod — an Ort und Stelle in verhältnismäßig hoher Konzentration vorhanden — unmittelbar mit der für Jod fällbaren Substanz<sup>2)</sup> der Flüssigkeit reagieren, wobei eine feste, farblose Verbindung

<sup>1)</sup> Die vom Verfasser angewandte Flüssigkeit war durch Kochen von 5 g gereinigten Hornspänen und 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. + 4 Vol.) auf Wasserbad während 3 Stunden erhalten.

<sup>2)</sup> Vermutlich (noch nicht hydrolytisch zerlegtes) Pepton oder Polypeptid (die Basen Arginin und Histidin sind bei Kontrollversuchen als nicht für Jod in schwefelsaurer Flüssigkeit fällbar befunden worden).

entsteht, die, eine Zeitlang in loco verharrend, die Konturen des ursprünglichen Jodkrystalls getreu wiedergibt. Es liegt hier mit anderen Worten eine sogenannte Pseudomorphosenerscheinung vor. Unter der fortgesetzten Einwirkung des Wassers tritt später Dissoziierung ein, wobei die pseudomorphotischen Krystallbildungen aufgelöst werden, die Jodkonzentration in der Flüssigkeit abnimmt und das freigemachte Jod sich allmählich verflüchtigt.

Der chemische Verlauf, der das Auftreten der aus elementarem Jod gebildeten und von Krukenberg, in Unkenntnis ihrer wahren Natur, als Cornikrystallin bezeichneten Krystalle ermöglicht, kann in Kürze folgendermaßen zusammengefaßt werden.

1. Durch einfache Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure in Wärme bildet sich das Spaltungsprodukt Jodgorgosäure (= Dijodtyrosin).

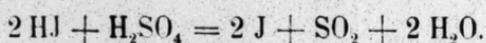
2. Bei fortgesetzter Einwirkung der Säure wird, besonders gegen das Ende hin, bei zunehmender Konzentration der Säure, die Jodgorgosäure unter Abspaltung elementaren Jods (und zwar, wie besondere Versuche ergeben haben, mit HJ als Zwischenprodukt)<sup>1)</sup> zerlegt.

3. Ein Teil — bei den jodreicheren Gorgoninsubstanzen ein höchst beträchtlicher Teil — des so abgespaltenen Jods geht in Gasform weg, jedoch mit zunehmender Schwefelsäurekonzentration und dickflüssigerer Beschaffenheit der Reaktionsflüssigkeit in immer geringerer Menge.

4. Ist der Jodgehalt bei dem ursprünglichen Gorgoninmaterial nicht allzu gering, so bildet doch die Flüssigkeit schließlich, wenn die Erhitzung abgebrochen wird, eine bei Wasserbadwärme gesättigte Lösung von elementarem Jod.

5. Unter der Einwirkung langsam fortschreitender Abkühlung scheidet sich das Jod (infolge der geringeren Löslichkeit bei Zimmerwärme) in fester Form, als Krystalle, ab, die wegen ihres hohen spezifischen Gewichts zu Boden sinken.

<sup>1)</sup> Die schließliche Reaktion würde demnach nach folgendem Schema verlaufen:



Auf Grund der hier angeführten, neuen Erfahrungen ist es klar, daß von den früheren, durchaus vagen Suppositionen betreffs der Natur des Cornikrystallins (Krukenberg: eine Substanz von organischer Natur, Neumeister u. a.: eine organische Substanz, der aromatischen Serie angehörig, Strauss: anorganisches Salz) keine das Richtige getroffen hat, und daß dem Begriff Cornikrystallin nunmehr nur historisches Interesse zukommen kann.

Unabhängig von der Frage nach dem Cornikrystallin erwähnt Drechsel,<sup>1)</sup> gelegentlich der Erörterung der allgemeinen Eigenschaften des (von *Gorgonia Cavolini* herrührenden) Gorgonins, folgende Beobachtung: «Konzentrierte Schwefelsäure färbt sich allmählich dunkel, während die Stücke (des Gorgonins) sich mit glitzernden, mikroskopischen Kryställchen überziehen». Eine Untersuchung über die Natur dieser Krystalle oder eine Reflexion betreffs derselben bietet Drechsel nicht.

Nachdem ich mich von der Richtigkeit der erwähnten Beobachtung, was Gorgonin von *Gorgonia Cavolini* betrifft, überzeugt hatte, wurden auch alle die übrigen Arten von Gorgonin, welche in bezug auf Cornikrystallin untersucht worden waren (siehe die Tabelle S. 226), hieraufhin geprüft. Auch in der Mehrzahl dieser Fälle traten bei Aufbewahrung des Materials in konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmerwärme im Laufe einiger Tage metallisch glitzernde Krystalle auf. In den Fällen, wo dies nicht geschah, wurden die Proben in einem Digestor (+ 40° C.) während eines Tages gestellt, wonach sie wieder in Zimmerwärme stehen gelassen wurden. Bei Untersuchung am folgenden Tage wurden Krystalle von gleichartigem Aussehen, nur in der Regel noch größer und schöner glänzend, in allen Proben angetroffen, außer in zweien (von den jodärmsten Arten: *Plexaura dichotoma* und *Primnoa lepadifera*). In denselben Hinsichten wie das Cornikrystallin untersucht, erwiesen sich die Krystalle von sämtlichen Proben als chemisch damit identisch, d. h. als lediglich aus elementarem Jod bestehend, das meistens in der Form idealer, relativ großer Rhomben auftrat (die Krystalle zeigten stets Doppelbrechung).

<sup>1)</sup> loc. cit., S. 91.