

Notizen über die Bildung freier Schwefelsäure und einige andere chemische Verhältnisse der Gastropoden, besonders von *Dolium galea*.

Von **Richard Maly** in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. März 1880.)

In meinen Untersuchungen über die Säurebildung im Organismus¹ habe ich die Mittel kennen gelehrt, über die der Thierleib verfügt, um aus alkalischen Flüssigkeiten saure Secrete, vor Allem Chlorwasserstoff hältigen Magensaft zu erzeugen. Ein Fall von Säurebildung, der zwar ausserhalb der Wirbelthiere stehend, durch die Intensität der auftretenden Säure aber eine besondere Aufmerksamkeit beansprucht, ist die Bildung freier Schwefelsäure durch den grossen Prosobranchier *Dolium galea* und einige andere Gastropoden.

In dem Secret, das *Dolium galea* ausspritzt und das herkömmlich als Speichel² bezeichnet wird, ist durch die Untersuchungen von Bödecker und Troschel³ und durch die späteren von de Luca und Panceri die Gegenwart von freier Schwefelsäure nachgewiesen worden; über die Art, wie dieselbe aber hier entstehen könnte, hat man sich nie ausgesprochen und keine Versuche darüber angestellt.

Troschel beschreibt die Gewinnung des Secrets von *D. g.* in folgender Weise: Als man an einem Thiere die dünne Schale in der Gegend der Spira zerschlug, streckte es sich weit aus der Schale und schob auch

¹ Diese Sitzungsberichte 1877, II. Abth., Juniheft.

² Während von den Zoologen bisher dieses Secret durchaus als Speichel und die es liefernden Drüsen als Speicheldrüsen bezeichnet werden, vergleicht neuestens Krukenberg (Untersuchungen a. d. physiol. Institute in Heidelberg, Band I. 327 und II. 1) die sauren Secrete von *Dolium*, *Cassus*, *Aplysia* etc. nicht dem Magensaft höherer Thiere, noch weniger dem Speichel derselben, sondern nur dem Lebersecrete.

³ Chem. pharmazent. Centralbl. 1854, p. 771.

den Rüssel so weit aus dem Munde hervor, dass er eine Länge von 6—7 Zoll und eine Dicke von 1 Zoll erhielt. Mit diesem Rüssel fuhr das Thier nach allen Seiten umher, wie wenn es sich vertheidigen wollte. Als man den Rüssel nahe vor seinem etwas trompetenartig erweiterten Ende mit zwei Fingern anfasste, spritzte das Thier plötzlich einen dicken Strahl einer glashellen Flüssigkeit aus, der einige Fuss weit auf den Fussboden des Zimmers fiel, auf dessen Kalkplatten man sogleich ein starkes schäumendes Aufbrausen sah. Von einem in gleicher Weise behandelten Thiere wurde die Flüssigkeit aufgefangen. Sie war farblos, nicht schleimig, zeigte noch nach einem halben Jahre weder Fäulniss noch Schimmelbildung. Sie war geruchlos, von 1·039 sp. G. und sehr sauer. Bödecker fand in 100 Theilen. 0·4 HCl; 2·7 H₂SO₄ (frei); 1·4 an Basen gebundene Schwefelsäure; 1·6 Basen (Magnesia, Kali, Natron, etwas Ammon, sehr wenig Kalk) und 93·9 Wasser.

Da in den Eingeweiden der Thiere an den Tangstücken sich noch Theilchen von Kalkschalen befanden, die in den sauren Saft gebracht, sich sofort unter Aufbrausen lösten, so vermuthete Troschel, dass der saure Saft nicht als Verdauungssecret, vielmehr als Vertheidigungsmittel zu fungiren habe.

De Luca und P. Panceri,¹ welche das Vorkommen freier Schwefelsäure im Doliumspeichel nochmals als neu entdeckt angaben, obwohl der Befund von Troschel und Bödecker keineswegs seither vergessen oder unbeachtet geblieben ist, fügten zu der vorhandenen Secretanalyse einige neue, in denen noch etwas höhere Procent für die freie Schwefelsäure (3·3 bis 4·05 Procent) und sonst ähnliche Angaben wie bei Bödecker vorkommen.

Eine neue Angabe aber fügen de Luca und Panceri durch die Beobachtung hinzu, dass die grossen sackartigen Speicheldrüsen im lebenden Zustande lebhaft Kohlensäure entwickeln. „Lorsque, par des incisions, la partie intérieure des glandes est mise au contact de l'air, on voit se dégager dans les tuyaux à cul-de-sac, dont se compose la presque totalité de la glande, des bulles gazeuses d'acide carbonique pur. — Une glande du poids de 75 Grm. à dégagé sous l'eau 200 cent. cub. d'acide carbonique.“ Und später: „le dégagement gazeux devient abondant et produit une effervescence comparable à celle de la bière ou du vin de Champagne sous la pression ordinaire de l'atmosphère.“ Das Gas soll sich entwickeln, wenn die Drüsen aus dem frischen Thiere genommen und unter Wasser oder Quecksilber gebracht werden. Am auffallendsten ist aber die Angabe, dass das Drüsengewebe, mit dem sauren Secret des Thieres selbst zusammengebracht, sich wie ein Carbonat verhält. Über die Art des Vorhandenseins der Kohlensäure äussern sich L. und P. nicht und lassen es dahingestellt, ob sie anfänglich gebunden ist oder ob sie frei und nur durch den Druck, den die äussere Haut auf die inneren Partien ausübt, verflüssigt gehalten wird.

¹ Compt. rend. 65. 577 und 712. 1867.

Das ist der Stand der Kenntnisse über dieses merkwürdige Vorkommniss, gegen welche, bei der Art, wie de Luca und Panceri ihre zum Theil in Bücher übergegangene Darstellung geben, nur zu bemerken ist, dass das, was kurzweg Drüsen „glandes“ genannt wird, eigentlich gar keine Drüsen sind, dass dies vielmehr nur Sammelorte, Behälter für den secernirten Saft sind, wie schon Troschel angegeben hat. Ganz allgemein kommen bei den Prosobranchiern¹ ein paar Speicheldrüsen vor, die neben der Speiseröhre hinter dem Schlundring liegen; bei *Dolium*, *Cassis* und *Triton* zeigen aber die Drüsen einen besonderen Bau indem sie in zwei Abtheilungen getrennt sind, eine kleine vordere feste und eine grössere hintere schlammige Abtheilung. Diese letztere zeigt kaum einen drüsigen Bau, sondern hat viele Membranen und Balken im Innern und ist von einer festen glänzenden Haut bekleidet, in der sich netzartig einzelne Muskelfasern finden. Nur die vordere Abtheilung ist acinös.

Diese Verhältnisse muss ich hier andeuten, weil beim Öffnen von einem *Dolium galea*, die durch ihre Grösse zunächst in die Augen fallenden Organe, die von L. und P. als Drüse bezeichnet werden „supérieure à celle des œufs de poule ordinaire“ eben jene schwammigen Reservoirgebilde und nicht die eigentlichen, sehr viel kleineren und dagegen fast verschwindenden Drüsen sind und weil durch die Kleinheit der eigentlichen Drüsen der Vorgang der Bildung so grosser Mengen sauren Secretes noch räthselhafter wird.

Mir war es nicht möglich, hier lebende Exemplare zu erhalten, aber ich habe durch die zoologische Station in Neapel kürzlich in Weingeist gelegte Exemplare an mich gebracht, von denen das eine sehr lebenskräftige Thier vor der Präparation sein Secret in einem langen Strahle heftig ausgestossen hatte; dasselbe konnte zum Theil aufgefangen werden und war der Sendung beigelegt. An diesen Thieren war es mir leicht möglich, die anatomischen Verhältnisse, wie sie von den Zoologen beschrieben worden sind zu verfolgen, wobei mir Professor Eilh. Schulze gütigst behilflich war, so vor Allem den langen der Speiseröhre parallelen

¹ Bronn, Classen und Ordnungen des Thierreiches. Leipzig, Heidelberg, Malacozoa. Band III. 2. Abth.

Verlauf der Drüsenausführungsgänge und deren Mündung weit vorne an der Mundmasse, wodurch die Verwendung des Secretes zur Verdauung innerhalb des Darms so sehr unwahrscheinlich wird, weil es dann bei der Mundmasse angekommen, den langen Weg wieder umgekehrt zurücklegen müsste.

Mit dem erhaltenen Doliumspeichel, dessen Aufsammlung ich Herrn Müller in Neapel verdanke, und dessen Menge circa 50 CC. betrug, konnte ich die folgenden Versuche anstellen, die nebst der Bestätigung bisheriger Angaben auch andere Fragen erledigen, so namentlich die, welche über die Natur des Secretes als Verdauungssaft aufgeworfen worden sind.

Das Secret war farblos, schwach opalisirend, färbte Lakmus stark roth, Corallin gelb und gab zu 5—6 Tropfen mit einer Spur Rohrzucker im Wasserbade trocken gedampft, starke Schwärzung. Auch andere Proben auf freie Mineralsäuren gelangen schon mit kleinen Mengen der Flüssigkeit; so die Mohr'sche Probe: in zwei kleinen Gläschen wird Wasser mit einigen Tropfen einer Lösung von essigsauerm Eisenoxyd und etwas Rhodankalium versetzt. Beide sind erst nur hellgelb; werden nun in das eine wenige Tropfen des Secretes gebracht, so treten sofort die dunkelbraunen Wolken des Eisenrhodanids auf. — Ein wenig Ultramarin mit Wasser zur blauen Milch angertührt, wird vom Secret entfärbt, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. — Methylanilinviolett wird von Einem Tropfen Secret blau, vom zweiten schon grün gefärbt.

Trotz dieser deutlichen Reactionen habe ich bei einem Titirversuche weniger Säure gefunden als die älteren Analysen angeben. Von der angewandten Lauge, von der 1 CC. 24 Milligr. SO_3 entsprach, wurden zur Neutralisation von 6 CC. Secret 2 CC. verbraucht, unter Anwendung von Corallin als Indicator. Dies entspräche 0·8 Procent SO_3 oder 0·98 Procent H_2SO_4 .

Mit dem grösseren Theile des Secretes wurden Verdauungsversuche gemacht. Hoppe-Seyler¹ hat einmal speciell darauf hingewiesen, dass es wünschenswerth wäre zu untersuchen, ob ein pepsinähnliches Ferment im Doliumspeichel enthalten ist. Neuerdings sind zwar vielerlei Beobachtungen über den Enzym-

¹ Arch. f. d. ges. Physiol. 14. 395. 1876.

bestand bei niederen Thieren von C. F. W. Kruekenberg¹ in Kühne's Laboratorium gemacht worden, aber über den Doliumspeichel, das auffallendste aller Gastropodensecrete, kommt darin nichts vor.

Zur Prüfung auf Pepsin wurden vier Verdauungsproben angesetzt: 1. Fibrinfloke + HCl; 2. Fibrin + HCl + Secret; 3. Albumin + HCl; 4. Albumin + HCl + Secret, von denen 1 und 3 als Controle dienten. Alle vier kamen ins Wasserbad von 40° C. und blieben darin 7 Stunden. Nirgends war eine Verdauung zu beobachten; Versuch und Controle verhielten sich ganz gleich.

Behufs Nachweis eines tryptischen Enzyms wurden weitere Proben gemacht; 1. Fibrin mit etwas verdünntem neutralisirtem Secret und noch 10 Tropfen verdünnter Sodalösung; 2. Fibrin, Wasser und Sodalösung wie vorher. Nach sechsständiger Digestion bei 40° war keine Veränderung am Fibrin zu beobachten. Ebenso wenig war dies der Fall, als nicht in alkalisch gemachtem, sondern blos mit neutralisirtem Saftgemisch digerirt wurde. Es ist also auch kein dem Pankreasenzym der höheren Thiere entsprechendes Eiweisverdauungsferment im Doliumspeichel enthalten.

Endlich wurden auch Saftproben auf ihre eventuelle amylolytische Wirkung geprüft, indem man sie mit Wasser und verdünntem Kleister gemischt ins Verdauungsbad brachte und zwar 1. neutralisirt, 2. mit der ursprünglichen (nur durch den Wasserzusatz verringerten) sauren Reaction; 3. war Controle ohne Secret. Nach vier Stunden war nirgends weder der Kleister aufgehellt, noch eine Zuckerreaction zu erhalten.

Eine andere Portion Saft wurde durch Auspressen einer grossen Drüse (Reservoir) erhalten. Obwohl das Thier schon etwa zwei Wochen in Alkohol gelegen hatte, war der Inhalt des Sackes nach dem Aufschlitzen stark sauer. Der ausgepresste Saft enthielt mikroskopische runde Körnchen und Tröpfchen, die mit Jod gelb wurden, und andere nicht runde, gleichmässig geformte Körperchen, die mit Jod sich blau färbten.

¹ Jahresber. d. Tierchem. 8. 300 u. 301. 1878.

Das schlammige Maschengewebe eines zweiten Drüsen-sackes wurde in Substanz selbst auf Enzyme geprüft, denn es war wohl denkbar, dass das lockere und zellige Gewebe wie ein oberflächenreicher Körper wirkend, speciell unter dem Einflusse des Alkohols, die fein vertheilten Körper leicht adhären- den Enzyme fixirt hätte. Es wurden also Stückchen des Gewebes selbst mit Fibrin oder Eiweis und Säure digerirt, aber weder das maschige Gewebe selbst, noch die zugefügten Eiweisstoffe wurden gelöst oder verändert. Ebenso wenig war bei gleicher Anordnung eine Stärkeveränderung zu beobachten. Das Reservoirgewebe verhält sich gleich dem Secret völlig unwirksam; die gewöhn- lichen Verdauungsfermente fehlen also in beiden. Man kann nicht einwerfen, dass die vorgenannten Proben bei einer den warm- blütigen Thieren entsprechenden Temperatur gemacht worden sind, denn in jenen Fällen, in welchen peptische Fermente bei kaltblütigen Thieren untersucht worden sind, fand man sie zwar entgegen dem Säugerpepsin schon bei niedrigen Temperatur- graden wirksam, aber doch auch noch bei 40° C. Ja Krucken- berg beobachtete, dass der alkalische Verdauungssaft aus dem Digestionsstractus von Sepiola-, Sepia- und Eledonearten zwar noch bis 10° herab, am energischesten aber bei 40° auf Fibrin verdauend wirke.

Es scheinen daher nach Allem die Speicheldrüsen von Dolium und deren Secret mit der Verdauung nichts zu thun zu haben, was mit dem erwähnten anatomischen Bau in Einklang steht. Vielmehr naheliegend scheint der Zweck, ausgestossen zu werden; ob dann der Saft noch als Vertheidigungsmittel dienen soll oder nicht, dafür habe ich pro und contra nichts vorzubringen. Aber ich glaube nicht, dass man davon ausgehen muss, dem fertigen Secret überhaupt eine Verwendung zuzuschreiben, es hat vielleicht, wenn es einmal secernirt ist, seinen Dienst schon gethan. Kennen wir doch im vollkommneren Säugerorganismus Körper, die fortlaufend erzeugt und regelmässig, sogar mitten in den Darmtractus hinein entleert werden, obwohl ihnen Niemand eine Rolle zuschreibt, die vielmehr zu 'gar nichts nütze gehalten werden. In solchem Falle befinden sich z. B. die Gallenfarbstoffe, und in gleichem Sinne könnte die Schwefelsäure, respective der Speichel von Dolium ein Nebenproduct eines sonst für das Thier

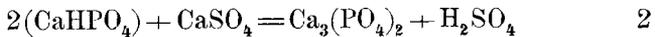
nothwendigen Processes sein. Die Annahme, dass die Schwefelsäure ein Nebenproduct jener noch unbekanntten Reihe von Processen ist, durch die das Calciumcarbonat für das Gehäuse geliefert wird, schiene nicht unplausibel, wird aber dadurch nicht bekräftigt, dass die Masse des Kalkgehäuses bei den verschiedenen Gattungen der Entwicklung der Speicheldrüsen nicht proportional ist.

Ich komme nun zu der Frage, durch welche Vorgänge die freie Schwefelsäure in diesen Thieren sich bilden könnte und betrachte die Untersuchung darüber als einen Appendix zu denen über die Säure des Magensaftes, muss aber gestehen, dass die daran verwandte Mühe nicht gelohnt wurde.

Bei gleichem Verhalten von Gypslösung, wie der von Chlorcalcium zu gewöhnlichem Natriumphosphat müsste neben der Hauptreaction:



indem ein Theil des gebildeten Calciumphosphates weiter auf Calciumsulfat einwirkt, nach der Gleichung:



auch freie Schwefelsäure entstehen. Selbstverständlich war nicht anders zu erwarten, als dass auch hier wie bei der analogen HCl-Bildung nur eine ganz kleine Anzahl Moleküle nach 2) reagiren würde.

Zum Nachweis kleiner Mengen freier Schwefelsäure war man hier im Vortheil durch die empfindliche Reaction auf Rohrzucker beim Abdampfen im Wasserbade.¹

Gypswasser wurde mit einer Lösung von Na_2HPO_4 im Verhältniss von 3CaSO_4 auf $2\text{Na}_2\text{HPO}_4$ gemischt und 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das Filtrat reagirte

¹ Von einer verdünnten Schwefelsäure, die 2·404 Milligr. SO_3 in 1 CC. enthielt, verkohlten 0·2 CC. ein Körnchen Zucker so, dass der ganze Grund des Porzellanschälchens mit einer schwarzen Lackschicht bedeckt war. Die Säure wurde noch auf das Zehnfache verdünnt, so dass 1 CC. 0·2404 Milligr. SO_3 enthielt; davon wurden in drei Schälchen mit Wasser und einer Spur Zucker a) 1 CC., b) 0·5 CC., c) 0·2 CC. genommen; a) gab noch starke, b) schwächere, c) keine Verkohlungen mehr. Man kann daher noch 1 Zehntel Milligr. SO_3 mit Zucker nachweisen, 1 Zwanzigstel nicht mehr.

kaum sauer, keinesfalls so stark wie bei Anwendung von Chlorcalcium. Ein Liter des Filtrats wurde nach dem Einengen auf $\frac{1}{6}$ im Pergamentdialysator zu Wasser diffundiren gelassen. Das Diffusat wieder engeengt, reagirte zwar schwach sauer, gab aber bei der Zuckerprobe nur Gelbfärbung, keine Verkohlung.

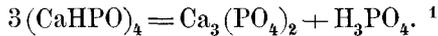
Bei einer Reihe neuer Mischungen variierte man das Verhältniss von Gyps und Phosphat, so dass auf 5 Moleküle CaSO_4 kamen 2·5; 2·8; 3; 3·3; 3·8; 4·4; und 5 Moleküle Na_2HPO_4 . Die Reaction der Filtrate war überall, aber nirgends nennenswerth sauer, beim Eindampfen mit Zucker wurden mitunter gelbbraunliche Ringe, aber nie auf freie Schwefelsäure deutende Verkohlung beobachtet. Das Digeriren der Gemische in der Wärme vor der Filtration des Calciumphosphats änderte nichts am Verhalten der Filtrate.

Auch der Vertausch von Gyps gegen Bittersalz änderte nichts, wenn auch gelegentlich lacmusröthende Filtrate erhalten wurden, so trat irgend eine Reaction auf freie Säuren nie ein.

Da die vermuthete Reaction 2 einen Überschuss von sec. Calciumphosphat verlangte, wurde zuerst reines krystallinisches CaHPO_4 dargestellt und dieses auf Lösungen von Gyps oder Bittersalz wirken gelassen. Ich kann, die vielen Details übergehend, hier nur anführen, dass auch dabei, so lange keine Kochhitze in Anwendung kam, sich stärker saure oder die Zuckerreaction gebende Flüssigkeiten nicht bilden. Wenn man aber das krystallinische CaHPO_4 oder auch das frisch gefällte und noch nicht nadelig gewordene Calciumphosphat mit Gypswasser einige Minuten kocht, sieht man dasselbe sich in das flockig gelatinöse Tricalciumphosphat umwandeln und eine Probe des Filtrats gibt am Wasserbade mit einem Körnchen Zucker engeengt, stets starke Verkohlung. Erhitzen ohne Kochen oder blos längeres Digeriren an einem warmen Orte genügt zum Erhalt eines zuckerverkohlenden Filtrates nicht. Damit schien sich in der That die vorstehende Gleichung 2) realisirt zu haben, aber freilich unter Bedingungen, die zur beabsichtigten Erklärung der Vorgänge im Thiere nicht herangezogen werden durften, da die Substanzen unter der Kochhitze ihre Einwirkung versagten.

Zuletzt erwies sich aber, dass auch dabei der Process nicht in der gesuchten Art verlief, und dass das, was dabei verkohlend

wirkte, nicht Schwefelsäure, sondern freie Phosphorsäure war; denn kocht man das mittlere Calciumphosphat CaHPO_4 für sich mit Wasser, so erhält man wieder gelatinöses Tricalciumphosphat und ein lebhaft zuckerverkohlendes Filtrat:



Damit ist genugsam nachgewiesen, dass die Einwirkung der Phosphate auf Gyps keine freie Schwefelsäure gibt, und dass die Quelle der Gastropodensäure in einem anderen Prozesse zu suchen ist, als die der Salzsäure im Magensecret höherer Thiere.

Die weiteren Möglichkeiten, die noch ins Auge gefasst wurden, mögen, da sie zum gewünschten Fund nicht führten, als Materialien zur Erledigung der, wie es scheint, nicht leicht beantwortbaren Frage gelten.

Oxalsäure sowie Kleesalz zersetzen den Gyps leicht, und das Filtrat enthält Schwefelsäure. Eine Production von Oxalsäure durch Dolium wäre also in Betracht zu ziehen, und falls sie intervenirt, müsste irgendwo im Körper Calciumoxalat zu finden sein. Im Secret selbst ist keine Spur davon. Es wurden also von einem Thiere Theile des Mantels, des fleischigen Fusses, der Leber etc. genommen und mit heisser Salzsäure ausgezogen. Der saure Auszug mit Ammoniak übersättigt, gab einen braunen flockigen Niederschlag, der an Essigsäure reichlich Erdphosphate abgab. Das was sich in Essigsäure nicht gelöst hatte, wurde neuerdings in Salzsäure aufgenommen und, mit essigsauerm Natron versetzt, stehen gelassen. Es schied sich nichts ab. Die Gewebe enthalten daher kein Calciumoxalat. Auch das schwammige Gewebe des Secretreservoirs und das Gehäuse sind frei davon.

Andere Anhaltspunkte wären das Vorkommen einer, unoxydirten Schwefel enthaltenden Verbindung, durch deren Oxydation Schwefelsäure sich bilden könnte, oder die Auffindung von Thon-

¹ Das Verhalten einer essigsauen Calciumphosphatlösung bietet ein auffälliges Analogon; löst man frisch gefälltes Tricalciumphosphat in Essigsäure und erhitzt die klare Lösung, so beginnt sie noch unter der Kochhitze durch weisse Wolken sich zu trüben und wird später zu einer gelatinös-flockigen Masse von Tricalciumphosphat. Die äussere Erscheinung hat dabei die frappanteste Ähnlichkeit mit einer Albumingerinnung.

erde in der Asche des Thieres. Es war aber weder eine solche Schwefelverbindung noch Thonerde aufzufinden.

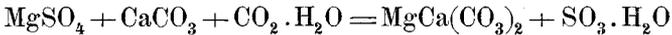
Es erübrigte dann noch die Annahme, dass unter gewissen günstigen Verhältnissen die Kohlensäure ein Sulfat, etwa Gyps, zu zerlegen vermöchte, und dass die gebildete Schwefelsäure, rasch abdiffundirend, sich im Diffusat bis zur gefundenen Menge anhäufen könnte. Es wurde Gypswasser mit CO_2 gesättigt in grosse Pergamentdialysatoren gebracht und in das Innere der Zelle fort CO_2 geleitet, so dass die ganze Diffusion in einer Atmosphäre dieses Gases stattfand und die Flüssigkeit stets bewegt war. Aber es ging in die Aussenflüssigkeit keine Spur freier Schwefelsäure über und ebenso wenig dann, als Gypswasser mit Na_2HPO_4 versetzt, das Ganze mit CO_2 bis zur Lösung des Niederschlages behandelt und nun dialysirt wurde.

Da in den Secretbehältern des lebenden Dolium eine so lebhaftige CO_2 -Entwicklung beobachtet war, wurde noch versucht, ob Schwefelsäure dann abdiffundire, wenn die Diffusion unter einem stärkeren Kohlensäuredruck stattfinde. Zu diesem Zwecke wurde folgender Apparat construirt:

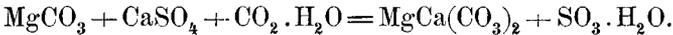
In einen kleinen messingenen Kessel mit ebenem Boden und luftdicht aufschraubbarem, mit zwei Tubulaturen versehenen Deckel kam die Glasschale mit Wasser und der Pergamentring mit der CO_2 -haltigen Gypslösung. Als CO_2 -Apparat diente die gewöhnliche Vorrichtung von zwei am Boden tubulirten und durch einen weiten Kautschukschlauch mit einander verbundenen Flaschen, von denen aber die säurehaltige mehr als zwei Meter höher stand. Aus der unteren Flasche, die noch mit einem Hg-Manometer in Verbindung war, strömte die CO_2 durch die eine Tubulatur in den Kessel und nachdem alle Luft aus demselben verdrängt war, wurde die zweite Tubulatur verschlossen, während die erste mit dem CO_2 -Apparate in Verbindung blieb. Man konnte so stundenlang einen gleichförmigen Überdruck von $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{4}$ Atmosphären erhalten. Aber auch bei diesen Versuchen war nie Zerlegung des Gypses eingetreten, während noch höheren Druck anzuwenden in Anbetracht der Ziele keine Veranlassung war.

Schliesslich wurde überlegt, ob die Kohlensäure nicht etwa dann Sulfate zerlege, wenn gleichzeitig Gelegenheit zur Dolomitbildung gegeben ist. Da nämlich nur Dolomit nicht aber Calcium-

carbonat für sich und auch nicht Magnesiumcarbonat für sich der Einwirkung verdünnter Säuren widerstehen, so konnte es für denkbar gehalten werden, dass die Kohlensäure, obwohl sie weder CaSO_4 noch MgSO_4 zerlegt, doch ein Gemisch beider zerlegen könnte, weil dann Gelegenheit gegeben wäre, den durch ganz verdünnter Schwefelsäure nicht angreifbaren Dolomit zu bilden:



oder:



Obschon die Realisirung dieser Gleichungen nach den vielen vergeblichen Versuchen zur Dolomitbildung von Hoppe-Seyler¹ und Anderen wenig Aussicht hatte, so habe ich doch mancherlei darüber versucht, aber ohne jemals weder Dolomitkryställchen noch freie Säure zu erhalten, so dass ich die Einzelheiten wieder zu geben, abstehe. Auch würde ein positives Resultat für meine Zwecke nur dann von Vortheil gewesen sein, wenn sich gleichzeitig im Thiere, zumal in dessen Gehäuse, Dolomit vorgefunden hätte. Aber das ist nicht der Fall; das Gehäuse löst sich in Essigsäure völlig auf, die letzten Antheile zwar recht langsam, aber schliesslich doch vollständig und ohne Anwendung von Wärme.

¹ Zeitschrift d. deutsch. geolog. Gesellsch. Band 27, p. 495. 1875.