

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium von Dr. Hilger, Docent der Chemie an der Universität Würzburg.

---

I. Ueber Thiercellulose ;

von Dr. *Schäfer* aus Wiesbaden.

---

Das Vorkommen der Cellulose im Thierreiche war lange Zeit unbekannt; im Gegentheile glaubte man bei dem Vergleich der niedersten Pflanzen mit den niederen Thieren, die dem Aeußeren nach, wie bekannt, oft sehr schwer von einander zu unterscheiden sind, eben darin ein allgemeines, wesentliches und unantastbares Unterscheidungsmerkmal zwischen beiden Reichen gefunden zu haben, daß die Cellularmembran aller Pflanzen aus dieser stickstofffreien Substanz bestünde, während dieselbe im Thierreich absolut fehle und die Zellenmembran bei den Thieren durchweg aus einem stickstoffhaltigen Material gebildet sei.

Um so überraschender war für die Naturforscher die Entdeckung Schmidt's \*), wonach in dem häutigen Sack der *Ascidia mammillaris*, welcher die Kiemen und Darm-schlauch, Leber und Eierstock oder Hode umschließt, eine stickstofffreie Substanz vorwiegend sein sollte, die nach Behandlung mit kochender Kalilauge und verdünnten Säuren, worin sich Inhalt und Wände der Gefäße lösten, unverändert als farbloses, aus kugelförmigen Zellen bestehendes Gewebe, dem Parenchym der Cacteen vergleichbar, zurückbleibe. Selbst durch längeres Kochen mit Salpetersäure, giebt Schmidt

---

\*) Zur vergleichenden Physiologie der Wirbellosen, Braunschweig 1845.

weiter an, wird der Ascidien-Mantel nicht zerstört, im Gegentheil eignet sich diefs Agens am Besten, denselben klar und durchsichtig zu erhalten. In concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure löst er sich zu farblosen Flüssigkeiten, die aber aus Mangel an Material nicht näher untersucht werden konnten. Der Wassergehalt des frischen Mantels war so bedeutend, dafs der feste Rückstand desselben nur 1,07 pC. betrug.

Die Trockensubstanz des auf erwähnte Weise chemisch wie anatomisch rein dargestellten Gewebes war stickstofffrei, wie zwei Versuche durch Glühen mit Natronkalk erwiesen. — Im Sauerstoffstrom auf dem Platinschiffchen verbrannt lieferten 0,2168 Substanz 0,357  $\text{CO}_2$  und 0,125  $\text{H}_2\text{O}$ , während 0,002 Asche ( $\text{CaSO}_4$ ) zurückblieben. Nach Abzug der letzteren kommen demnach auf 100 Theile des Gewebes 45,38 pC. Kohlenstoff und 6,47 pC. Wasserstoff, was der Zusammensetzung der Pflanzenzellmembran entspräche.

Wenn nun auch Schmidt's Mittheilung Anfangs allgemein Zweifel erregte, so konnte sie doch als Resultat einer so sorgsam ausgeführten chemischen Untersuchung nicht lange unberücksichtigt bleiben. So erschien denn im Jahre darauf eine längere Abhandlung „über die Zusammensetzung und Structur des Mantels der Tunicaten“ von Löwig und Kölliker \*), deren Resultate, was den chemischen Theil betrifft, ich in Folgendem kurz wiedergeben will.

Zur Untersuchung wurden verwandt: Phallusia, in fünf verschiedenen Species; Clavellina lepadiformis; Cynthia, drei Species; Diazona violacea; Botryllus polycyclus und violaceus; Didemnum candidum; Aplidium gibbulosum; Pyrosoma giganteum; Salpa maxima und bicaudata.

---

\*) Annales des sciences naturelles, III. série, tome cinquième, p. 193, anno 1846.

Bei diesen sämmtlichen Thieren erwies sich ein sehr beträchtlicher Theil, bis zu  $\frac{3}{4}$ , des Körpers als in Alkalien und Säuren unlöslich. Diese unlösliche Substanz bildet bei den einfachen Ascidien den äusseren knorpeligen oder zähen Mantel, in den zusammengesetzten Ascidien die mehr oder weniger gelatinöse Grundlage, welche die Gruppe der Individuen zusammenhält, in den Salpen die ganze äussere Hülle, welche die Muskeln, Eingeweide, Gefässe u. s. w. umschliesst. Wenn sich auch lösliche Particen in den genannten Theilen fanden, so waren doch die unlöslichen in dem Masse vorwiegend, dass der Mantel jener Thiere nach gänzlicher Entfernung der löslichen Substanzen seine Form vollständig bewahrte. Nach der Behandlung der Salpen, Pyrosomen und sämmtlicher Ascidien vier bis sechs Tage mit concentrirter Natronlauge in der Siedehitze beobachtete man bei ihnen keine Formveränderung, so dass die scharfen Ränder, Knollen u. s. w. noch ganz erhalten waren, als seien sie unberührt geblieben. Nur die Farbe, Consistenz und Durchsichtigkeit der häutigen Hüllen erlitten hier und da mehr oder weniger eine Veränderung, welche aber nur bei den Cynthien sehr merklich ist, deren steifer und fester Mantel dünn und beweglich wird. — Der unlösliche Theil aller Mäntel der oben genannten Tunicaten ist, d. h. wenn die Agentien genügend lange darauf eingewirkt haben, gänzlich frei von Stickstoff und ergab die Verbrennung der Trockensubstanz des Mantels einer *Phallusia mammillaris* folgende Zusammensetzung :

C	43,40
H	5,68
O	50,92
	<hr/>
	100,00 ;

ein Mantel von *Cynthia papillata* :

C	43,20
H	6,16
O	50,64
	<hr/>
	100,00.

Diese Zahlen stimmen mit den von Schmidt gefundenen ( $C = 43,3$ ;  $H = 6,47$ ) nicht nur, sondern noch mehr mit der procentischen Zusammensetzung der Pflanzencellulose überein.

Die Versuche bei anderen Thierklassen \*), wie Polypen und Acalephen, diese stickstofffreie Substanz zu entdecken, blieben ohne Erfolg. Nur das *Doliolum mediterraneum*, ein den Naturforschern räthselhaftes Thier, das Manche zu den Beroïden, Andere zu den Salpen zählen, enthielt eine in Kalilauge unlösliche Substanz, deren Menge aber zu einer näheren Untersuchung zu gering war.

Ich habe mich vergeblich bemüht, dieses Thier zu erhalten, um es einer Untersuchung zu unterwerfen, welche, wenn man die chemische Zusammensetzung als classificatorischen Anhaltspunkt gelten lassen will, darüber hätte Aufschluss geben können, ob es den Salpen beizuzählen ist oder nicht. Im Uebrigen darf man nicht zu voreilig aus der Resistenz gegen Kalihydrat auf die Anwesenheit einer stickstofffreien Substanz schliessen, da die Thierchemie auch stickstoffhaltige Stoffe aufzuweisen hat, die (wie z. B. Conchiolin) dieselbe Eigenschaft besitzen.

Die Thatsache nun, dafs im Thierreich Cellulose oder wenigstens ein stickstofffreier, nach seiner procentischen Zusammensetzung der Cellulose identischer Körper, in Form von Zellen, Fasern u. s. w. vorkommt, ist jedenfalls bezüglich der Frage: „gibt es ein *allgemeines* Unterscheidungsmerkmal zwischen Thier- und Pflanzenreich?“ von grofser Wichtigkeit. Die Unhaltbarkeit der Behauptung Mulder's und Nägeli's,

---

\*) Auch das Vorkommen der Cellulose bei den Infusorien ist noch nicht nachgewiesen, da gerade die Infusorienart (*Frustulia salina*), bei welcher Schmidt dieselbe gefunden haben wollte, jetzt zu den Pflanzen gezählt wird.

wonach die Zellenmembran ohne Ausnahme bei den Thieren, zum Unterschied von den Pflanzen, stickstoffhaltig sei, ist ohne Zweifel durch die Entdeckung Schmidt's klar dargethan und somit wird auch die Aussicht überhaupt auf Auf- findung eines so lange gesuchten allgemeinen Unterscheidungs- merkmals zwischen beiden Naturreichen ziemlich zweifelhaft.

Durch die Mittheilung von Löwig und Kölliker ver- anlaßt, hat Payen \*) im Verein mit Dumas, Milne Ed- wards und Boussingault ebenfalls über das Vorkommen der Cellulose im Mantel der Tunicaten Untersuchungen an- gestellt und hierzu Phallusia intestinalis verwandt. Mit Kali- lauge, verdünnten Säuren und zuletzt reinem Wasser wurden die Mäntel längere Zeit behandelt; aber offenbar wirkten die Agentien nicht lange genug darauf ein, da, wie folgende tabel- larische Uebersicht zeigt, ein Stickstoffgehalt von durchschnitt- lich mehr als 3 pC. zurückblieb.

*Stickstoffbestimmung.*

Angabe der Substanz	Gewicht der analysirten Substanz	Gewicht des Stickstoffs auf 100	Asche auf 100
1) Die Mäntel mit Wasser be- handelt . . . . .	Mgram. 277	4,49	12,66
2) Die Mäntel mit KHO (von 0,02 spec. Gewicht) und HCl (von 0,61) . . . . .	127	3,19	"
3) Derselbe Versuch wieder- holt . . . . .	335	3,80	"
4) Die Mäntel zweimal mit KHO von 0,02 und 0,25 und HCl von 0,61 behan- delt . . . . .	305	3,80	"

Die Verbrennung eines von stickstoffhaltigen Substanzen vollständig befreiten Mantels mit Kupferoxyd ergab (nach Abzug der Asche) folgende Zahlen :

\*) Annales des sciences naturelles, III. série, tome cinquième.

C	44,5
H	6,4
O	49,1
	<hr/>
	100,0,

welche Verhältnisse mit der Zusammensetzung der Pflanzenzellmembran noch mehr übereinstimmen, als diejenigen, welche Löwig und Kölliker bei der Verbrennung der Tunicatenmäntel gefunden haben.

Die Versuche, welche Payen mit der fraglichen Cellulose angestellt, beschränken sich, wie bei den anderen erwähnten Naturforschern, nur auf die wenigen folgenden. Ein getrockneter Mantel wurde in concentrirte Salpetersäure gebracht, in welcher er unversehrt blieb, wie die Pflanzen-cellulose. In alkoholische Jodlösung getaucht wurde der Mantel schwach gelb gefärbt und zeigte mit Schwefelsäure betupft an den betreffenden Stellen violette Farbe. Derselbe mit concentrirter Schwefelsäure behandelt löst sich zu einer schleimigen Flüssigkeit, dem Dextrin ähnlich. Aus Mangel an Material wurde das durch Schwefelsäure erhaltene Umwandlungsproduct nicht näher untersucht.

Während man bis dahin ohne Weiteres diese stickstofffreie Thiersubstanz, sowohl was die Art ihres Vorkommens, als auch das chemische Verhalten derselben betrifft, für vollständig identisch mit der Cellulose erklärte, finden wir bei späteren Untersuchungen über denselben Gegenstand im Gegentheil das Bestreben, die Verschiedenheit dieser Thiercellulose, wenn man sie so nennen darf, von der Pflanzencellulose darzulegen.

Was die Art des Vorkommens der Thiercellulose betrifft, so will Schacht \*), der den Mantel der *Phallusia mammillaris*, *Cynthia microcosmus* und einer noch nicht bestimmten *Ascidie*

---

\*) Müller's Archiv 1851, S. 185.

(aus Chili stammend) einer mikroskopisch-chemischen Untersuchung unterwarf, gefunden haben : 1) dafs die Membran der Zellen im Mantel der Phallusia nicht, wie Löwig und Kölliker annehmen, aus Cellulose besteht, sondern dieselbe sich vielmehr gegen Jod und Schwefelsäure, sowie gegen Kalilauge genau wie thierische (stickstoffhaltige) Substanz verhält; 2) dafs die homogene, nur in der zweiten Schicht etwas faserige Masse *zwischen* den Zellen aus ziemlich reinem Zellstoff (Cellulose) besteht, und 3) dafs bei Cynthia und der neuen Ascidie kaum noch Spuren von Zellen vorhanden, dagegen aber Kerne und Zellstofffasern. Wenn wir also einen Vergleich zwischen dem Vorkommen der Cellulose im Mantel der Ascidien und dem Auftreten derselben Substanz im Pflanzenreich anstellen, so sind nach Schacht als wesentliche Unterschiede hervorzuheben : 1) Bei Phallusia bildet der Zellstoff die Masse *zwischen* den Zellen, aber nicht, wie bei den Pflanzen, einen integrirenden Theil der Zellwand selbst; 2) bei Cynthia und der neuen Ascidie bildet der Zellstoff freie Fasern, was im Pflanzenreich noch nie beobachtet worden ist. — Auf diese Mittheilung hin stellte dann Schlofsberger \*) in gleicher Richtung Versuche an und zwar bei Phallusia mammillaris und Ascidia parallelogramma, deren Mäntel durch Jod und Schwefelsäure prächtig blau gefärbt wurden. Ob aber die Intercellularsubstanz die Cellulose darstelle, blieb ihm unentschieden oder vielmehr zweifelhaft; denn bei längerem Maceriren des gefärbten Mantels in der Säure lösten sich einige kugelige Zellen ab, die isolirt umherschwammen und eine schöne blaue Farbe besaßen. Dazu spricht Schlofsberger die Ansicht aus, dafs, da vielleicht den neueren Anschauungen gemäfs die Cellulose auch nicht bei den Pflanzen die eigentliche Zellhaut, sondern eine Ablagerung auf dem

---

\*) Schlofsberger, Thierchemie, S. 251.

Primordialschlauch bildet, welch' letzterer aus stickstoffhaltiger Materie, wie die Thierzellhaut besteht, auch die Cellulose bei den Tunicaten unter denselben Verhältnissen vorkomme und also die äußere Zellhaut vorstelle.

Jedenfalls läßt sich die Richtigkeit der Schacht'schen Lehre noch sehr bezweifeln. Aber eben so unentschieden wie die Frage in Bezug der Analogie zwischen dem Vorkommen der Cellulose in den verschiedenen Reichen, ist auch die Frage, was die Identität der Substanz in chemischer Beziehung in beiderlei Fällen des Auftretens betrifft.

Die Aehnlichkeit der procentischen Zusammensetzung beider Stoffe ist durch die Analysen von Schmidt, Löwig und Payen festgestellt, aber dadurch ist keineswegs eine Analogie in den chemischen Reactionen bedingt, es könnte sich eben so gut um einen der Cellulose isomeren Körper handeln; denn die wenigen chemischen Eigenschaften, welche nach den genannten Abhandlungen beiden Stoffen gemeinschaftlich zukommen, wie die Resistenz gegen Säuren und Alkalien, sowie die mikroskopische Jodreaction, können keineswegs genügen, die Identität beider Stoffe apodictisch anzunehmen, wie dies seither geschehen. Um zur Aufhellung eben dieses Punktes etwas beizutragen und mit der Voraussetzung, daß jeder, wenn auch geringe, Beitrag zur Kenntniss der Zusammensetzung und Charaktere der Körperteile niederer Thiere von Nutzen sein könnte, besonders was die Beziehungen und Aehnlichkeiten zwischen Thier und Pflanze betrifft, habe ich eine chemische Untersuchung über die Tunicatenmäntel unternommen. Bevor ich jedoch zu den Resultaten meiner eigenen Untersuchung komme, muß ich noch der letzten mir bekannten Abhandlung über die Thiercellulose Erwähnung thun, die mir erst zu Gesicht kam, als ich fast meine Versuche abgeschlossen. Dieselbe wurde von Ber-



thelot\*) im Jahre 1859 veröffentlicht. Es heißt darin, nachdem zuerst das Chitin, welches der Autor als Combination eines isomeren Stoffs der Cellulose und eines solchen der Muskelfaser ansieht, abgehandelt ist : „Was die Hauptsubstanz in dem Mantel der Tunicaten betrifft, so kann sie frei von Stickstoff erhalten werden. In diesem Zustand besitzt sie dieselbe Zusammensetzung, wie die Cellulose, wie es die Erfahrungen Schmidt's bewiesen, die durch Löwig, Kölliker und Payen ihre Bestätigung gefunden. Da der Stoff in Bezug auf seine physikalischen Eigenschaften, Structur und chemischen Charakter von der Pflanzenfaser ganz verschieden ist, habe ich für nöthig gefunden, um Irrthum zu vermeiden, ihn mit einem bezeichnenden Namen zu belegen und nannte ihn *Tunicin*.“ Ferner sagt aber Berthelot : Um die Existenz engerer Beziehungen zwischen beiden Stoffen zu beweisen, habe ich versucht, bei dem Tunicin die charakteristischste Umwandlung der Cellulose zu erzielen, nämlich die Umwandlung in gährungsfähigen Zucker, was mir auch gelungen ist. Zu der Untersuchung verwandte ich *Cynthia papillata*. Die Mäntel wurden einige Stunden in concentrirter Chlorwasserstoffsäure gekocht, alsdann mit kochender Kalilauge von 32° behandelt. Letztere wurde durch Decantiren entfernt und die unlösliche Substanz so lange mit destillirtem Wasser gewaschen, bis dasselbe keine alkalische Reaction mehr zeigte. Die Verbrennung der Trockensubstanz ergab :

C	44,6
H	6,1 ;

die Formel  $C_{12}H_{20}O_{10}$  verlangt :

C	44,4
H	6,2.

---

\*) Ann. chim. phys. 1859, LVI, 149.

Im trockenen Zustand ist das Tunicin eine weisse durchscheinende Masse von hornartiger Consistenz, ohne alle krystallinische Structur, unlöslich in allen Lösungsmitteln. In feuchtem Zustand ist es weich, kleberig und geschmeidig wie Handschuhleder. Diese Eigenschaften wechseln ohne Zweifel mit Art und Alter des Individuums, welches das Tunicin liefert. Unter dem Mikroskop zeigt es faserige Structur, analog dem Thiergewebe, ganz verschieden von der Structur der Pflanzenfaser. Es unterscheidet sich gleichfalls davon durch seine Reactionen. Allerdings nimmt es mit Schwefelsäure befeuchtet durch Jod eine blafsbläuliche Färbung an, aber mehr derjenigen ähnlich, die das Cholesterin bei derselben Behandlung zeigt. Es entfernt sich ganz von der Pflanzenfaser durch seine Widerstandsfähigkeit gegen Säuren. Das Fluorbor, welches die Cellulose fast augenblicklich verkohlt, wirkt nicht in der Kälte auf das in freier Luft getrocknete Tunicin. In feuchtem Zustand absorbirt letzteres das Gas, wird flüssig und giebt mit Wasser eine Lösung, die Kupfertartrat in alkalischer Solution reducirt, was die Bildung einer kleinen Menge Zucker anzuzeigen scheint. Der Widerstand des Tunicins gegen die Einwirkung der Reagentien ist so grofs, dafs man, um es zu verändern, im Allgemeinen Agentien anwenden mufs, die weniger geeignet sind, Zucker zu erzeugen, als solchen, wenn er schon existirt, zu zerstören. Indessen ist es mir nach vielen fruchtlosen Versuchen gelungen, diese Umwandlung auf einfache Weise zu erzielen und zwar mittelst eines der Industrie entlehnten Handgriffs. Man reibt das trockene Tunicin mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, bis es eine ölige Flüssigkeit darstellt. Dieselbe giefst man tropfenweise in das 100fache ihres Gewichts siedenden Wassers, das nach einiger Zeit mit Kreide zur Ausfällung der Schwefelsäure versetzt wird. Das bis zur Syrupconsistenz eingedampfte Filtrat enthält ein Gemisch von Zucker

und einer unbekanntem Substanz; es reducirt alkalische Kupfer-tartratlösung energisch und gährt mit Wasser und Hefe angerührt unter Bildung von Kohlensäure und Alkohol, welcher letzterer durch Destillation isolirt und mittelst krystallisiertem Kaliumcarbonat rectificirt wurde. Diese Reactionen stellen die Bildung eines der Glycose analogen Zuckers aus dem Grundstoff des Ascidiemantels fest.“

Ich muß gestehen, daß ich meine Untersuchung mehr mit der Voraussicht begann, die Verschiedenheit der Thier- und Pflanzencellulose, als deren Identität, was die chemischen Eigenschaften betrifft, beweisen zu können. Aber noch ehe mir das Verfahren Berthelot's bekannt war, gelang es mir schon auf leichte Weise, die Thiersubstanz in Zucker überzuführen, sowie mich auch andere Reactionen zu der Ueberzeugung brachten, daß eine vollständige Uebereinstimmung des Stoffs mit dem Pflanzenzellstoff vorliege. Mit um so größerem Interesse verfolgte ich nunmehr die Untersuchung, als ich hoffte, die Ansichten Berthelot's, der trotz des von ihm selbst constatirten analogen Verhaltens des „Tunicins“ mit der Cellulose in einem Hauptpunkte die Uebereinstimmung beider Substanzen nicht anerkennen will, sondern sich sogar veranlaßt sah den neuen Namen „Tunicin“ zu erfinden, widerlegen zu können, und glaube ich, daß mir dies gelungen und durch folgende Erfahrungen die Identität der Thier- und Pflanzencellulose bewiesen ist.

Ich benutzte zu meiner Untersuchung hauptsächlich Pyrosomen, meistens *Pyrosoma atlanticum*, einige Salpen und mehrere Exemplare von *Phallusia mammillaris*, welcher letztere ich der Güte des Herrn Professor Semper verdanke. Die Pyrosomen hatten nur kurze Zeit in einer conservirenden Flüssigkeit gelegen und waren sehr gut zu einer chemischen Untersuchung geeignet, während die Phallusien, schon längere

Zeit in Spiritus aufbewahrt, weniger zu allen Versuchen verwendbar waren.

Die genannten Tunicaten wurden zuerst einige Tage lang im Papin'schen Topfe gekocht, und zwar geschah dieß mit Wasser, weil ich zugleich eine Untersuchung des löslichen Theils der Mäntel beabsichtigte, aus welchem Grunde ich auf Gewinnung einer wässerigen Lösung Bedacht nehmen mußte. Zuerst kamen einige Exemplare des *Pyrosoma atlanticum* zur Verwendung. Nach der Behandlung mit Wasser, auf angegebene Weise, bei vermehrtem Atmosphärendruck, zeigten sich schon sämtliche Mäntel durchscheinender als zuvor. Sie wurden alsdann, um die anorganischen Bestandtheile zu lösen, einer längeren Behandlung mit verdünnter kochender Salzsäure unterworfen. Was den Aschengehalt der Mäntel betrifft, so wechselt die Menge bei den verschiedenen Individuen, wie folgende Versuche zeigen und was hier nebenbei Erwähnung finden mag :

- |    |   |           |
|----|---|-----------|
| 1) | Aschenbestimmung bei <i>Pyrosoma atlanticum</i> . . . | 11,58 pC. |
| 2) | " " " " " " . . .                                     | 16,18 "   |
| 3) | " " <i>Phallusia mammillaris</i> . . .                | 8,84 "    |

Die Asche enthielt Calciumsulfat, Natriumsulfat, Spuren von Eisen, Calciumcarbonat und Calciumphosphat.

Nach der Behandlung mit Säure wurden die Mäntel mehrere Tage hindurch mit concentrirter Kalilauge gekocht, zur Entfernung aller stickstoffhaltigen Substanzen, alsdann so lange mit destillirtem Wasser, bis dasselbe auf dem Platinblech verdampft keinen Rückstand hinterliefs, und zuletzt mit Alkohol gewaschen. Nach diesen sämtlichen Operationen besaßen die Mäntel noch ihre ursprüngliche Form, obgleich sie fast durchsichtig wie Glas geworden, d. h. ohne dafs ihre frühere Dicke merkbar abgenommen. Getrocknet bilden sie eine weifse durchscheinende, an dünnen Stellen mehr oder weniger durchsichtige farblose Masse, aber keineswegs von hornartiger

Consistenz, wie es Berthelot bei *Cynthia papillata* gefunden, sondern mehr an Zähigkeit und Aussehen dem stärkeren Papier ähnlich. Die Substanz verbrennt auch mit dem Geruch des letzteren oder vielmehr der Pflanzenfaser. Der Gehalt an stickstofffreier Substanz in einem bei 100° getrockneten Thier, das in dieser Gestalt ein Gewicht von 0,0865 Grm. besafs, betrug 0,02053 Grm., also 23,73 pC. Um ein ungefähres Bild von der Zusammensetzung eines lebenden Thieres zu geben, wurde ein Exemplar von der conservirenden Flüssigkeit durch wiederholtes Waschen mit Wasser befreit, so weit abgetrocknet, dafs es eben noch feucht anzufühlen war und gewogen, alsdann, zur annähernden Bestimmung des Wassergehalts im lebenden Zustand, bei 100° getrocknet und von Neuem gewogen. Bringt man dann noch den durchschnittlichen Aschengehalt von 13,88 pC. in Rechnung, so würde das Thier von 1,6755 Grm. Gewicht ungefähr folgende Zusammensetzung haben :

Wasser . . . . .	1,58900	94,8373 pC.
Thiercellulose . . . . .	0,02054	1,2200 pC.
Stickstoffhaltige Substanzen . . . . .	0,05396	3,2200 pC.
Asche . . . . .	0,01200	0,7171 pC.
	1,67550	100,0000 pC.

Zur Elementaranalyse wurden mehrere bei 100° getrocknete Mäntel so fein als möglich zertheilt, innig gemischt und zuvor eine Probe zur Aschenbestimmung verbrannt. Sie enthielten von letzterer noch 3,022 pC., obgleich sie lange Zeit mit Salzsäure behandelt worden waren. Bei anderen Partien gelang die vollständige Entfernung der anorganischen Bestandtheile hingegen sehr leicht, besonders durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure.

Die zur Verbrennung angewendete Substanz wog 0,249 Grm. (nach Abzug der Asche) und lieferte 0,4029 Kohlensäure und 0,1425 Wasser.

Daher berechnet sich auf 100 :

C	44,09
H	6,30
O	49,61
	<hr/>
	100,00,

woraus jedenfalls die Uebereinstimmung mit der Zusammensetzung der Kohlehydrate ersichtlich ist.

Noch zu erwähnen habe ich, was die Reindarstellung der Thiercellulose betrifft, dafs ich die Digestion mit Kalilauge erst dann unterbrach, nachdem herausgenommene Proben der Substanz keine Reaction auf Stickstoff mehr gaben, und zwar bei dem Glühen mit Natronkalk weder die Entwicklung von Ammoniak, noch durch Schmelzen mit Kalium die Bildung von Cyanid nachzuweisen war. Das Millon'sche Reagens ist zu diesen Versuchen nicht zuverlässig genug, da ich bei verschiedenen Proben, mit welchen dasselbe die charakteristische Färbung der Proteinkörper nicht hervorrief, die Existenz solcher auf die andere angeführte Weise noch nachwies.

Nach der eben angeführten Methode, durch Kochen mit Wasser, Säure, Kalihydrat u. s. w., stellte ich nun eine gröfsere Menge der Thiercellulose aus Pyrosomen (verschiedener Species) und Phallusien dar, um sie mit der Pflanzen-cellulose in jeder Richtung vergleichen zu können. Die Phallusia eignet sich wohl, wenn man sie im frischen Zustand erhalten kann, am Besten zur Darstellung der Thiercellulose, da der Mantel leichter als bei den anderen Tunicaten rein abgetrennt werden kann. Die Exemplare, welche mir zur Verfügung standen, erforderten aber eine viel längere Einwirkung der Agentien, bis die stickstoffhaltigen Bestandtheile gelöst waren, als diefs bei den Pyrosomen und Salpen der Fall, was wohl von dem Alter der Thiere abhängen mag.

Die mit Jodsolution befeuchtete und alsdann mit concentrirter Schwefelsäure besprengte Thiercellulose zeigte an

den betreffenden Stellen die violette Farbe, wie die Pflanzenzellmembran; allerdings ist die Reaction nicht an allen Stellen des Mantels mit gleicher Leichtigkeit zu erzielen, was in der verschiedenen Dichtigkeit der Oberfläche seinen Grund zu haben scheint, denn die etwas rauhen Ränder nahmen durchweg die violette Farbe sofort nach der Berührung mit der Säure an. Doch auf diese Reaction lege ich am wenigsten Gewicht, da sie ja auch nicht bei allen Pflanzengeweben, wie einigen Algen, eintritt.

Ein wichtigeres Verhalten der Thiercellulose ist die Löslichkeit in Kupferoxydammoniak, aus welcher Lösung sie wieder, ganz analog der Cellulose, durch Säure als flockiger Niederschlag, dem Thonerdehydrat ähnlich, gefällt wird. Dieser Niederschlag ausgewaschen und getrocknet löst sich beim Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure eben so wie die auf gleiche Weise behandelte Pflanzencellulose und zeigt mit Jod und Chlorzink noch die Reaction der letzteren, trotz seiner Unähnlichkeit mit der ursprünglichen Substanz bezüglich des physikalischen Verhaltens.

Zur Ueberführung in Zucker wurde die Thiercellulose ungefähr 48 Stunden lang mit ziemlich verdünnter Schwefelsäure gekocht, die letztere abgegossen und mit Chlorbaryum versetzt. Nachdem sich das Baryumsulfat vollständig zu Boden gesetzt, wurde die Flüssigkeit, um jede Berührung mit Papier zu vermeiden, durch Decantation vom Niederschlag getrennt. Die auf Zucker zu prüfende Flüssigkeit wurde durch Verdampfen concentrirt und ein Theil nach der Trommer'schen Methode tropfenweise in kochende alkalische Kupferoxydlösung gegossen, aber keine Reduction beobachtet, eben so wenig trat solche bei der Probe mit Wismuthoxydhydrat ein. Der Rest der Flüssigkeit verdampft hinterliefs keine organische Verbindung, woraus also ersichtlich, dafs die Ueberführung der Thiercellulose in Zucker nicht eben so leicht

gelingt, als bei der Pflanzencellulose. Nunmehr erhitzte ich eine andere Partie der Substanz mit Schwefelsäure von derselben Verdünnung und zwar in zugeschmolzener Röhre ungefähr 12 Stunden im Wasserbad. Es war nach dieser Zeit schon eine Abnahme der Menge der angewendeten Substanz bemerkbar.

Die saure Flüssigkeit, abgegossen wie sie war, reducirte die alkalische Kupferoxydlösung sehr energisch. Nach dem Ausfällen der Schwefelsäure als Baryumsulfat und Verdampfen hinterließ die Lösung eine bräunliche kleberige Masse von süßem Geschmack, die auf dem Platinblech erhitzt mit dem Geruch des verbrannten Zuckers verkohlte. — Um die Umwandlung der ganzen angewandten Menge Substanz in Zucker in kürzerer Zeit zu erreichen, versuchte ich das Erhitzen bei höherer Temperatur mit sehr verdünnter Schwefelsäure in zugeschmolzener Röhre im Paraffinbade. Da aber nach einigen Stunden die Temperatur des Bades ohne Absicht auf 170° gestiegen, so verkohlte der gebildete Zucker und färbte den flüssigen Inhalt der Röhre schwarz. Beim Oeffnen der letzteren machte sich ein intensiver Geruch nach verbranntem Zucker bemerkbar. Die Flüssigkeit wurde mit einer bedeutenden Menge Wasser verdünnt und von der fein zertheilten Kohle abfiltrirt. Auch in diesem sehr verdünnten Zustande gelangen die Zuckerproben noch deutlich. Ich wiederholte den Versuch nicht, weil ich einestheils das Material zu weiteren Versuchen aufsparen mußte, andernteils weil wohl ohne Zweifel diese Methode des Erhitzens in zugeschmolzener Röhre mit hinreichend verdünnter Schwefelsäure, wenn man vorsichtig die Temperatur steigert, bis sich die Substanz gelöst, zum gewünschten Ziel führt, ohne dafs dabei ein Theil des gebildeten Zuckers verkohlt, welches Verfahren aber keinen Vorzug vor dem oben geschilderten Verfahren Berthelot's verdienen würde, mittelst dessen er den Mantel



der *Cynthia papillata* vollständig in gährungsfähigen Zucker überführte.

Am Interessantesten ist aber jedenfalls die Uebereinstimmung der Thiercellulose mit der Pflanzencellulose bezüglich ihrer Umwandlung in Pyroxylin durch den Nitrirungsproceß, was bis jetzt bei allen derartigen Arbeiten experimentell noch nicht durchgeführt wurde.

Zu diesem Zweck brachte ich einige Mäntel der Tunicaten in kalte rauchende Salpetersäure. Nach 10 Minuten wurden sie herausgenommen, mit großen Mengen Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure vollständig getrocknet. Sie hatten sämmtlich ihre ursprüngliche Form und die meisten auch ihre anderen physikalischen Eigenschaften bewahrt, nur einige zeigten nicht mehr die frühere Zähigkeit, sondern ließen sich leicht zerbröckeln, und zwar machte ich diese Beobachtung bei solchen Exemplaren, die noch anorganische Beimengungen enthielten.

Die nitrirte Thiersubstanz verpuffte beim Erhitzen auf dem Platinblech oder durch Anzünden lebhaft, wie Schießbaumwolle, zum Theil mit, zum Theil ohne Hinterlassung von Kohle, was von der verschiedenen Dicke der Substanz abhängt, wonach die Dauer der Einwirkung der Salpetersäure zu berechnen ist, um eine völlige Nitrirung zu erzielen. Die Anwendung eines Gemisches von gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure bietet keinen weiteren Vortheil. Vor Allem kommt es, wie auch bei der Pflanzencellulose, darauf an, daß die zu nitrirende Substanz sowohl von anorganischen, wie stickstoffhaltigen Beimengungen aufs Vollständigste gereinigt ist. Alsdann erhält man ein Nitroproduct von denselben physikalischen Eigenschaften des verwendeten Materials und derselben Explosionsfähigkeit wie das Pyroxylin.

Die nitrirten Tunicatenmäntel lösen sich, und am vollständigsten diejenigen, bei denen der Proceß des Nitrirens in der Wärme vorgenommen, in Aetherweingeist klar auf, welche Lösung auf einem Uhrglas verdunstet eine dünne, durchsichtige, ablösbare Haut, dem Collodion analog, hinterläßt.

Vergleichen wir nun kurz die nach Vorhergehendem constatirten chemischen Eigenschaften und Reactionen der Thiercellulose mit denen der Pflanzencellulose, so haben wir als einzige Verschiedenheit die grössere Resistenz der Thiercellulose gegen die Agentien anzuführen, im Uebrigen stimmen folgende wesentliche Eigenschaften und Reactionen derselben mit denjenigen der Pflanzencellulose überein :

1) die procentische Zusammensetzung ;

2) die Annahme der violettblauen Farbe durch Jod, nach vorhergegangener Einwirkung von Schwefelsäure ;

3) die Löslichkeit in Kupferoxydammoniak und wiederum die Fällbarkeit aus dieser Lösung durch Säuren ;

4) die Veränderung dieser aus Kupferoxydammoniaklösung gefällten Thiercellulose nicht nur bezüglich des physikalischen, sondern auch theilweise chemischen Verhaltens (Löslichkeit in verdünnter Salzsäure), mit Beibehaltung des Verhaltens gegen Jod ;

5) die Umwandlung in gährungsfähigen Zucker durch längeres Einwirken der Schwefelsäure ;

6) die Verwandlung in einen Nitrokörper durch Einwirkung der rauchenden Salpetersäure, welches Product theils der Schiefsbaumwolle, theils der Collodionwolle identisch ist.

Die Summe dieser übereinstimmenden Punkte im chemischen Verhalten bei gleicher elementarer Zusammensetzung beweist unbestreitbar die Identität der Thiercellulose mit der Pflanzencellulose als chemischer Körper.

---