

Die organische Grundsubstanz der Fischschuppen vom chemischen Gesichtspunkte aus betrachtet.

Von
Carl Th. Mörner in Upsala.

(Der Redaction zugegangen am 7. August 1897.)

Bei einem Blick auf die wenigen bis jetzt veröffentlichten Arbeiten, die zur Aufgabe gehabt haben, die chemische Zusammensetzung der Fischschuppen zu erforschen, fällt es gleich auf, dass die Frage von der Natur *der organischen Grundsubstanz* ziemlich stiefmütterlich behandelt worden ist, indem man die Aufmerksamkeit hauptsächlich auf die anorganischen Bestandtheile und auf das mehr accessorisch vorhandene Guanin gerichtet hat. Die, meiner Kenntniss nach, zuletzt erschienene Arbeit, welche die Natur der organischen Grundsubstanz der Fischschuppen behandelt, rührt von Weiske¹⁾ her, welcher in der Einleitung seiner Abhandlung eine kurze Uebersicht über die früher gefundenen Daten gibt. Wenn man theils diese früheren Untersuchungen (von Berzelius und Frémy), theils die eigenen Beobachtungen Weiske's zusammenfasst, wird man schwerlich zu einer anderen Auffassung als derjenigen gelangen können, dass kein erwähnenswerther Unterschied in chemischer Hinsicht zwischen den Schuppen der Fische und den dem Skelette zugehörigen Knochenbildungen existirt — während ein gewisser quantitativer Unterschied insofern vor-

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 7, S. 466.

handen ist, als die Schuppen an Mineralbestandtheilen verhältnissmässig arm (= reicher an organischer Masse als die Knochensubstanz) sind. Bezüglich der organischen Grundsubstanz hat Weiske die Behauptung Brummerstädt's von dem Vorkommen des Chondrigens aus guten Gründen zurückgewiesen. Aus seinen Untersuchungen scheint mit Sicherheit hervorzugehen, dass diese Grundsubstanz nur aus Collagen besteht, d. h. dass sie von derselben Art ist wie die organische Masse des Knochens. Weiske sagt nämlich:¹⁾ «Zunächst ergab die qualitative Prüfung derselben (Schuppen von Karpfen und Hecht), dass die organische Substanz nur aus Collagen und nicht aus Chondrigen bestand». Wenn man aber die Beweisführung Weiske's genauer prüft, findet man sie nur insoweit bindend, dass die Schuppen zweifellos Collagen enthalten, denn es wird Glutin gebildet, wenn man sie mit Wasser kocht. Für die Behauptung aber, dass die organische Gerüstsubstanz *ausschliesslich* aus Collagen besteht, hat er, wie auch die früheren Forscher Berzelius und Frémy, gar keine Beweise beigebracht. Es gibt in den sämtlichen früheren Untersuchungen eine durchgängige Unvollständigkeit: den bedeutenden Rest, der bei dem Kochen der Schuppen mit Wasser ungelöst zurückbleibt — diese Procedur mag längere oder kürzere Zeit fortfahren — hat man weder bemerkt noch näher untersucht.

Bei meinen eigenen Untersuchungen habe ich Weiske's wie auch Berzelius' und Frémy's miteinander übereinstimmende Angaben, dass wahrer Leim (Glutin) beim Auskochen der Schuppen mit Wasser erhalten wird, constatiren können; damit aber finde ich die Sache nicht hinreichend klargelegt. Ich habe nämlich gefunden, dass die bei derartiger Behandlung erhaltenen Schuppenreste aus einer vom Collagen weit verschiedenen Proteinsubstanz, die ich kurz mit dem Namen *Ichtylepidin*²⁾ bezeichnen will, bestand. Als Hauptresultat meiner Untersuchungen auf dem vorliegenden Gebiet geht hervor, dass die organische Grundsubstanz der Fische Schuppen eine mechanische

1) L. c. S. 467.

2) Von ἰχθύς = Fisch; ἄσπερ = Schuppe.

Mischung von wenigstens *zwei* verschiedenen Proteinstoffen ist: theils von Collagen, theils von einem anderen mit grösserer physikalischer und chemischer Widerstandsfähigkeit ausgestatteten Proteinstoff — Ichtylepidin. Der letztere hat, obgleich er einen für die Fischschuppen charakteristischen Bestandtheil ausmacht, bis jetzt keine Beachtung gefunden. Durch die Resultate der von früheren Forschern, zunächst von Weiske, angestellten Untersuchungen stark beeinflusst, nahm ich nur mit sehr schwacher Hoffnung, etwas Neues zu finden, die Untersuchung der organischen Grundsubstanz in den Fischschuppen vor, aber schon die ersten orientirenden Versuche hatten einen ermunternden Erfolg. Bei denselben bediente ich mich mit verdünnter Salzsäure entkalkter und nachher mit *sehr* verdünnter Kalilauge und weiter mit destillirtem Wasser sorgfältig ausgewaschener Hechtschuppen. Folgende Umstände kamen mir dabei beachtenswerth vor:

1. Bei tagelang fortgesetztem *Auskochen mit täglich erneuertem Wasser* entstand keine vollständige, ja sogar keine annähernd vollständige Lösung, sondern es blieb ein ansehnlicher Theil der Schuppen ungelöst zurück. Die Menge des Glutins war in den ersten Extracten sehr reichlich, nahm aber später schnell ab.
2. Erhitzen mit *alkalischer Bleilösung* gab losen gebundenen (bleischwärtzenden) Schwefel an.
3. Beim Kochen mit *Millon'schem Reagens* nahmen die Schuppen einen sehr tiefen, dunkelrothen Farbenton an.

Mit dem gleichen Erfolg wurden Proben mit einer grösseren Zahl Rund- (Cykloid-) und Kamm- (Ktenoid-) Schuppen, von verschiedenen Fischarten herrührend, angestellt. Die Thatsachen genügten, um den weiteren Gedanken, diese Schuppen würden keine *andere* organische Grundsubstanz als Collagen enthalten, auszuschliessen; es hiess jetzt, diesen zweiten Stoff etwas näher kennen zu lernen. Aus den vorbereitenden Versuchen ging auch hervor, dass die entkalkten Schuppen, wie oben gesagt, *Collagen* und zwar in reichlicher Menge enthalten. Um diese beiden Bestandtheile von einander

zu trennen, erschien es a priori als das Einfachste, durch anhaltendes *Kochen mit Wasser*¹⁾ das Collagen als Glutin auszulösen; nachdem ich aber die Erfahrung gemacht hatte, dass das Collagen der Fischschuppen schon bei gewöhnlicher Digestionstemperatur ($+ 40^{\circ} C.$) durch Einwirkung sehr *verdünnter Salzsäure* (0,1%) schnell und vollständig in Glutin übergeführt wird, habe ich diese einfache Methode ausschliesslich benutzt. Das Untersuchungsmaterial wurde von folgenden Fischarten entnommen:

1. Abramis brama L. Brachs.
2. Aspius rapax (Leske.) Rapfen.
3. Carassius vulgaris Kröy. . . . Karusche.
4. Clupea harengus L. Hering.
5. Coregonus lavaretus (L.) . . . Felchen.
6. Esox lucius L. Hecht.
7. Leuciscus idus (L.) Kühling.
8. „ rutilus (L.) Rotfeder.
9. Lucioperca sandra Cuv. . . . Sander.
10. Perca fluviatilis L. Barsch.
11. Salmo salar L. Lachs.
12. Sebastes marinus (L.) Königsfisch.

Nachdem die mit Messer oder Reibeisen losgemachten Schuppen von gröberen Verunreinigungen durch wiederholtes Schütteln und Schlämmen mit grossen Wasserquantitäten gereinigt und durch Auslesen mit einer feinen Pincette von jeder makroskopisch sichtbaren Beimengung befreit worden waren, wurden sie bei niederer Temperatur mit successive 0,5 % Salzsäure, 0,05 % Kalilauge, 0,01 % Essigsäure und destillirtem Wasser ausgelaugt — alles in grossen Quantitäten und jede der genannten Flüssigkeiten mehrere Tage hindurch unter häufigem Wechseln angewandt. Derart wurden u. A. die nur spurenweise vorhandenen löslichen Proteinstoffe, der grösste Theil des Guanins und die in reichlicher Menge vorhandenen

¹⁾ Durch dieses Verfahren wurde das Ichtylepudinpräparat Nr. VI wie das Glutinpräparat mit derselben Nummer (siehe unten) dargestellt.

Mineralbestandtheile entfernt,¹⁾ diese letztgenannten so vollständig, dass der Aschengehalt bis auf kaum 0,10 %²⁾ (für Trockensubstanz berechnet) reducirt wurde.

Die auf diese Weise entkalkte Schuppenmasse wurde während einiger Tage mit 0,1⁰/_{iger}, täglich gewechselter Salzsäure und schliesslich mit Chloroformwasser digerirt, bis die Digestionsflüssigkeit bei der Prüfung mit Lakmus keine saure Reaction anzeigte. Der unlösliche Rückstand, welcher bei makro- oder mikroskopischer Besichtigung die ursprüngliche Gestalt und fibrilläre Struktur der Schuppen noch zeigte, bestand nach Behandlung mit Alkohol-Aether und Trocknen im Exsiccator aus Ichtylepidin.

Aus der während der ersten 24 Stunden erhaltenen Digestionsflüssigkeit, welche die Hauptmasse des durch die Umwandlung des Schuppencollagens entstandenen Glutins enthält, wurde das Glutin auf folgende Weise isolirt. Nach Neutralisation mit berechneter Quantität Kaliumbicarbonat und darauf folgender Filtration wurde die Digestionsflüssigkeit auf ein geringes Volumen³⁾ concentrirt und mit Weingeist

1) Auch die sehr geringe Quantität von Chondroitinschwefelsäure, die nach Röstung der Schuppen in geschlossener Schale in der Form von SO₃ nachgewiesen werden kann (vgl. diese Zeitschr., Bd. 23, S. 311, über das entsprechende Verhältniss in der *Knochensubstanz*) muss hierdurch entfernt werden.

2) Durchschnittszahl für Bestimmungen in 4 Präparaten von verschiedenen Fischarten.

3) Hier tritt in keinem Falle, auch wenn die Mischung besonders abgekühlt wurde, wahre Gelatinirung ein; die Flüssigkeit wurde nur mehr oder weniger dickflüssig. Als ich beim ersten Versuche dies Verhältniss bemerkte, vermuthete ich, es käme darauf an, dass das Glutin seine Fähigkeit zu gelatiniren verloren hatte, mit anderen Worten sich in s. g. β -Glutin umgewandelt hatte, entweder durch die Einwirkung der gebrauchten Salzsäure oder dadurch, dass «Salzverdauung» im Sinne Dastre und Floresco's (siehe Archiv. de physiol. Bd. 27, S. 701) während der Concentrirung der kaliumchloridhaltigen Flüssigkeit eingetreten sei. Um typisches Glutin zu erhalten, war ich daher bedacht, den eingeschlagenen Weg zu verlassen, fand aber bald, dass das Aus-

gefällt. Der dabei entstandene zähe, seideglänzende Klumpen wurde nach weiterem Kneten mit Weingeist in etwas warmem Wasser gelöst, worauf die Lösung beim Abkühlen gelatinirte. Die feste Gallerte wurde in schmale Streifen geschnitten, welche während mehrerer Tage mit grossen Quantitäten destillirten, häufig gewechselten Wassers ausgewässert wurden, wobei sie stark anschwellen und nach und nach mit der Scheere weiter zerschnitten wurden. Nachdem sie durch Erhitzen auf dem Wasserbad in Lösung gebracht worden waren und die concentrirte Lösung abgekühlt war, wurde die dabei entstandene Gallerte in Streifen geschnitten, die nach Härten in Alkohol im Exsiccator getrocknet wurden (Glutin).

1. Ichtylepidin.

Diese Proteinsubstanz, die nach dem oben beschriebenen Verfahren in der Form von ausserordentlich dünnen Scheiben erhalten wird, welche die äusseren Umrisse der ursprünglichen Schuppen beibehalten hatten und bei mikroskopischer Besichtigung ein Netz von feinen Fibrillen zeigten, ist in den Schuppen von sämmtlichen oben aufgezählten Fischarten angetroffen worden und zwar allem Anschein nach als ein und derselbe Körper.

Löslichkeitsverhältnisse.

In *Wasser* löst sich das Ichtylepidin nicht, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei anhaltendem Kochen in offener Schale. Bei Ueberhitzung löst sich allerdings nach und nach eine gewisse Menge, aber nach dem Erhitzen in geschlos-

bleiben der Gelatinirung in keiner Veränderung des Glutins selbst, sondern in der blossen Gegenwart des bei der Neutralisation der Flüssigkeit entstandenen Kaliumchlorids seinen Grund hatte. Dass dies der Fall war, zeigte sich theils dadurch, dass die durch Ausfällung mit Weingeist von dem grössten Theil des Kaliumchlorids befreite Glutininmasse nach Auflösung in warmem Wasser und Abkühlung der Lösung eine gute Gallerte gab, theils durch Kontrollversuche mit einer Lösung von gewöhnlichem, gut gelatinirendem Gelatin, die nach Zusatz von etwas Kaliumchlorid bei Abkühlung nicht mehr zum Gelatiniren gebracht werden konnte.

senem Gefässe während 10 Stunden bei $+120$ bis 125° C. wurde die Hauptmenge noch ungelöst vorgefunden.

In *verdünnten Alkalien und Säuren* ist es bei Zimmertemperatur¹⁾ unlöslich, bei Siedehitze²⁾ löslich.

In *concentrirten Alkalien und Säuren* ist es allmählich schon bei Zimmertemperatur³⁾ löslich, noch leichter löslich beim Sieden.⁴⁾

Künstliche Verdauungsflüssigkeiten. Wird bei $+40^{\circ}$ C. von Pepsinsalzsäure, wie auch von alkalischem Pankreasinfus vollständig gelöst.

Qualitative Reactionen.

Die *Millon'sche Reaction* und die *Xanthoproteinsäure-reaction* ergaben besonders kräftige, tiefe Färbung,⁵⁾ die im ersten Falle ausschliesslich auf das Ichtylepidin selbst beschränkt war.

Einen positiven Ausschlag erhielt ich auch bei Anstellung der *Biuretreaction* und bei Prüfung auf lose gebundenen Schwefel durch Kochen mit *alkalischer Bleilösung*.

Negativ wurde der Erfolg bei der *Adamciewicz'schen Reaction* beim Kochen mit *concentrirter Salzsäure* und bei Prüfung auf reducirende Substanz mittelst *Trommer's Probe* nach voriger Behandlung mit verdünnter Salzsäure in der Siedehitze.

Elementare Zusammensetzung.

Stickstoff- und *Schwefelbestimmungen* sind an einigen von verschiedenen Fischarten erhaltenen Ichtylepidinpräparaten ausgeführt worden, wobei gewöhnlich auch der Aschengehalt bestimmt wurde.⁶⁾

1) Behandlung mit resp. 5-, 2,5- und 1%iger Kalilauge verursachte während der ersten 5 Tage keine sichtbare Veränderung.

2) In 5- und 1%iger Kalilauge nach 5 resp. 25 Minuten.

3) In 40- und 20%iger Kalilauge nach 6 Stunden resp. 2 Tagen.

4) In 40- und 20%iger Kalilauge nach $\frac{1}{4}$ resp. 1 Minute.

5) Diese übertrafen hinsichtlich der Intensität die Reaction der Proteinstoffe im Allgemeinen. Darin stimmt das Ichtylepidin mit der organischen Gerüstsubstanz der Glasmembranen des Auges, dem Membranin (siehe diese Zeitschr. Bd. 18, S. 236) überein.

6) Für quantitative Bestimmung der Asche, des Stickstoffs und des Schwefels wurden hier, wie im Folgenden, durchschnittlich 0,80, 0,25 resp. 1,5 gr. des bei $+110^{\circ}$ C. getrockneten Materials gebraucht.

	Ursprung	Asche %	Stickstoff %	Schwefel %
Präparat I	Brachs	0,06	15,92	1,06
„ II	Rapfen	0 1)	16,10	1,00
„ III	Hering	0,14	16,11	1,09
„ IV	Felchen	0,05	15,71	1,16
„ V	Hecht	0,06	15,86	1,06
„ VI	„	0,10	16,05	1,12
„ VII	Kühling	0,08	16,07	1,05
„ VIII	„	0,07	16,02	1,01
„ IX	Sander	—	15,73	1,12
„ X	Barsch	—	15,94	1,22
„ XI	Königsfisch	0 2)	16,38	—
Durchschnittszahl		—	15,98	1,09

Aus den ausgeführten Aschenbestimmungen geht hervor, dass die Ichtylepidinpräparate in ungewöhnlich hohem Grade von Mineralstoffen frei gewesen sind. Bei Beantwortung der Frage, zu welcher Gruppe von Proteinstoffen das Ichtylepidin gerechnet werden soll, stösst man auf Schwierigkeiten. Es ist allerdings offenbar, dass das Ichtylepidin zu der weitumfassenden Abtheilung der Albumoide gehört, aber es ist auch unmöglich dieser Substanz ohne Weiteres in den allgemein anerkannten Gruppen der Albumoidsubstanzen, den Keratin-, Elastin- oder Collagengruppen, einen Platz anzuweisen. Das Ichtylepidin steht mehr isolirt. Indess kann man behaupten, dass das Ichtylepidin durch seine Unlöslichkeit in siedendem Wasser, seinen stark positiven Ausschlag bei der Millon'schen Reaction und der Xanthoproteinsäurereaction, seinen Gehalt von lose gebundenem Schwefel (Unterschied von *Collagen*), seine Löslichkeit in künstlichen Verdauungsflüssigkeiten, seinen verhältnissmässig kleinen Schwefelgehalt (Unterschied von *Keratin*)

1) Unter dem Ausdrucke «Aschengehalt = 0» verstehe ich, dass die gefundene absolute Aschenquantität kleiner ist als 0,0005 gr. Materialmenge hier: 0,589 gr:

2) Materialquantität: 0,457 gr.

dem *Elastin* am nächsten steht, obgleich es sich von gewöhnlichem Elastin u. A. durch geringere Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien und durch höheren Schwefelgehalt¹⁾ unterscheidet.

2. Collagen.

Erwähnenswerth ist die Leichtigkeit, womit das Fischschuppencollagen, im Vergleich mit Collagen von z. B. den bindegewebigen Organen (Sehnen, Knorpel, Knochen u. s. w.) der Säugethiere, beim Kochen mit Wasser oder bei Digestion ($+ 40^{\circ}$ C.) mit verdünnter Salzsäure in Glutin übergeführt werden kann. Wenn man entkalkte Schuppen mit Wasser kocht, findet man, dass die Flüssigkeit schon nach $\frac{1}{4}$ Stunde glutinhaltig geworden ist, und nach einer Stunde ist die Hauptmenge des Collagens in Lösung gebracht; auch ist Digestion (bei $+ 40^{\circ}$ C.) während 24 Stunden mit nur 0,1 %iger Salzsäure hinreichend, um denselben Erfolg zu erreichen. Ja sogar nach 24stündiger Digestion mit Wasser allein bei $+ 40^{\circ}$ C., wobei die Fäulniss durch Zusatz von etwas Aether oder Chloroform verhindert wird, kann eine kleine Quantität Glutin in der Lösung constatirt werden.

Die nach oben beschriebener Methode aus dem Collagen der Fischschuppen erhaltenen Glutinpräparate sind ganz typisch und vorzüglich rein befunden worden. Die letzte Eigenschaft findet ihren Ausdruck besonders in dem geringen Gehalt an Mineralbestandtheilen. Diese Präparate enthielten durchschnittlich weniger als 0,14 %²⁾ Asche und werden in dieser Hinsicht von keinem bis jetzt dargestellten und analysirten

1) Im Aortawand-elastin fand Schwarz (diese Zeitschr. Bd. 18, S. 487) einen Schwefelgehalt von 0,38 %.

2) 0,14 % erhält man als Durchschnittswerth für die 7 Präparate, in welchen der Aschengehalt gross genug gewesen ist, um procentisch ausgedrückt werden zu können; dazu kommen 3 Präparate mit noch geringerem Aschengehalt, weshalb der richtige Durchschnittswerth für sämtliche 10 untersuchte Präparate kleiner als 0,14 % ist.

Material übertroffen. In sorgfältig gereinigtem Glutin fand Fr. Hofmeister¹⁾ wie auch Weiske²⁾ etwa 0,60 % Asche, welcher Aschengehalt durch besondere Massregeln zur Entfernung der Mineralstoffe von dem letztgenannten Forscher auf 0,30 % reducirt werden konnte. Der hauptsächlichste Grund für den niederen Aschengehalt meiner Glutinpräparate liegt wahrscheinlich in der physikalischen Natur des gebrauchten Rohmaterials; es ist leicht zu verstehen, dass die ganz geringe Dicke und grosse Fläche der Fischschuppen in hohem Grade das Hineindringen und die Circulation der Auswässerungsflüssigkeiten erleichtern, wodurch die Schuppen auch ein dankbares Material für die mühelose Darstellung von aschenarmem Glutin bieten.

Des geringen Gehalts von Mineralstoffen ungeachtet, weicht das Fischschuppenglutin, was die Gelatinirungsfähigkeit betrifft, nicht von gewöhnlichem Glutin mit grösserem Aschengehalt ab; alle Präparate gaben eine beinahe farblose, klar durchsichtige, feste Gallerte. Nasse's Behauptungen³⁾ über den Zusammenhang zwischen dem Gehalt des Glutins an Mineralbestandtheilen und seinem Gelatinirungsvermögen, welche auf die Versuche von Krüger gegründet sind, haben somit für das aus Fischschuppen gewonnene Glutin keine Geltung.

Was die qualitativen Fällungs- und Färbungsreactionen betrifft, stimmt dieses Glutin in jeder Hinsicht mit gewöhnlichem Glutin überein, d. h. wenn man auf den geringen Mineralstoffgehalt Rücksicht nimmt, der z. B. bewirkt, dass der Niederschlag mit Gerbsäure oder mit Alkohol erst nach Zusatz von etwas Salz eintritt.

Aus den quantitativen *Stickstoff*- und *Schwefel*bestimmungen gehen Zahlen hervor, die mit den allgemein bekannten Durchschnittswerthen für gewöhnliches Glutin nahe übereinstimmen.

¹⁾ Diese Zeitschr. Bd. 2, S. 299.

²⁾ L. c.

³⁾ Rostocker Zeitung 1889 Nr. 106; Referat im Jahresber. d. Thierchemie, Bd. 19, S. 29.

	Ursprung	Asche %	Stickstoff %	Schwefel %
Präp. I	Brachs	0,13	17,42	0,55
„ II	Rapfen	0 1)	17,31	0,52
„ III	Hering	0,18	17,18	0,55
„ IV	„	0,18	17,69	0,53
„ V	Hecht	0,11	17,53	0,48
„ VI	„	0,09	17,63	0,54
„ VII	Kühling	0,16	17,46	0,60
„ VIII	„	0,15	17,52	0,55
„ IX	Sander	0 2)	17,55	0,47
„ X	Barsch	0 3)	17,62	0,43
„ XI	Königsfisch	—	17,70	0,48
Durchschnittswerth . . .		—	17,51	0,52

Um eine ungefähre Vorstellung von dem quantitativen Verhältniss zwischen Collagen und Ichtylepidin in den natürlichen Fischschuppen zu gewinnen, sind einige nur entkalkte und nachher getrocknete Schuppenportionen von vier verschiedenen Fischarten hinsichtlich des Aschen-, Stickstoff- und Schwefelgehalts untersucht worden. Die dabei erhaltenen *Schwefelwerthe*⁴⁾ sind dann mit den im Glutin und Ichtylepidin

1) Materialquantität: 0,7985 gr.

2) „ : 0,868 gr.

3) „ : 1,197 gr.

4) Es konnte vortheilhafter erscheinen, bei einer solchen Berechnung von den *Stickstoffwerthen* auszugehen, weil ja der Unterschied zwischen diesen Werthen für das Glutin (= das Collagen) und das Ichtylepidin ziemlich beträchtlich ist. Meiner Erfahrung nach sind die Stickstoffbestimmungen für die nur entkalkten Schuppen in toto weniger zuverlässig, wie besonders bei der extrem hohen Zahl für den Hecht (17,92%) auffällt, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass das in den Schuppen befindliche, stark stickstoffhaltige Guanin sich durch das bei Zimmertemperatur stattfindende Entkalkungsverfahren mehr oder weniger vollständig entfernen lässt; auf die *Schwefelwerthe* dagegen übt diese Ungleichförmigkeit keinen nennbaren Einfluss aus, weshalb die letzteren in diesem Falle vorzuziehen sind.

von Fischschuppen derselben Art gefundenen Werthen für Schwefel verglichen worden.

	Ursprung	Asche %	Stickstoff %	Schwefel %
Präp. I	Brachs	0,05	17,06	0,62
„ II	Rapfen	0 1)	16,84	0,66
„ III	Hecht	0,09	(17,92)	0,62
„ IV	Kühling	—	17,11	0,71
Durchschnittswerth . . .		—	—	0,65

Die Schwefelwerthe für diese 4 Fischarten stellen sich durchschnittlich, wie folgt:

für Glutin (= Collagen) 0,54%,

„ organische Grundsubstanz der

Schuppen 0,65%,

„ Ichtylepidin 1,06%,

woraus etwa 80% Collagen und 20% Ichtylepidin berechnet werden, d. h. das organische Gerüst dieser Schuppen würde durchschnittlich bestehen aus $\frac{4}{5}$ Collagen, $\frac{1}{5}$ Ichtylepidin.

Obleich das Ichtylepidin an Quantität dem Collagen sehr nachsteht, lässt es sich doch leicht nachweisen, wo es vorhanden ist, wie auch sein Nichtvorhandensein einfach constatirt werden kann. Wenn man untersuchen will, ob die Schuppen einer Fischart ichtylepidinhaltig sind oder nicht, genügt es, sie nach vorgängiger Entkalkung durch Kochen, theils mit Millon'schen Reagens, theils mit alkalischer Bleilösung zu prüfen; wenn dabei tief dunkelrothe Färbung resp. Schwarzfärbung ausbleibt, ist die Gegenwart des Ichtylepidins ausgeschlossen. Durch eine solche Vorprüfung habe ich gefunden, dass die Email- (Ganoid-) schuppen von dem amerikanischen Panzerhecht, (L.) *Lepidosteus osseus*, keine Ichtylepidinsubstanz enthalten, während ich bei den sämtlichen von mir untersuchten zufällig gewählten *Rund-* und *Kammschuppenfischen* das Vor-

1) Materialquantität: 0.541 gr.

handensein von Ichtylepidin nachgewiesen habe. Es ist daher wahrscheinlich, dass das Ichtylepidin eine weite Verbreitung unter den Rund- und Kammschuppen hat, während es bei den seltsamen Schuppenbildungen der *Ganoid*fische fehlen kann.¹⁾ Für diese seltener vorkommenden, meiner Kenntniss nach bis jetzt nicht untersuchten Schuppenarten (Email-) würde also die ältere Auffassung, nach welcher das *Collagen* die *einzig*e organische Grundsubstanz sein soll, vielleicht immer noch gelten können. Für die gewöhnlichen Schuppenbildungen (Rund- und Kammschuppen) der obengenannten, leichter zugänglichen Fischarten lässt sich aber diese Ansicht nicht aufrecht erhalten.

¹⁾ oder vielleicht immer fehlt? Fortgesetzte Untersuchungen sind zur definitiven Beantwortung dieser Frage erforderlich.