

31. Franz Schütt: Ueber das Phycophaein.

(Mit Tafel XII.)

Eingegangen am 22. Juli 1887.

Zu den wichtigsten Problemen der gesammten Pflanzenphysiologie gehört unstreitig der Assimilationsprocess. Demgemäss beanspruchen auch alle diejenigen Phänomene, welche uns einen Aufschluss über dieses Problem zu geben, oder auch nur zur Lösung dieses Problems beizutragen versprechen, unsere Aufmerksamkeit in besonderem Grade.

Da nun die Assimilation eine Funktion der Chromatophoren ist, so müssen wir diese in erster Linie beim Studium der Assimilation ins Auge fassen. Dasjenige, was nun die Chromatophoren vor allen anderen Organen der Pflanzenzelle auszeichnet, ist ihr Farbstoffgehalt. Mag man sich auch den Process der Assimilation vorstellen, wie man will, (eine definitive Einigung über die Frage ist ja noch nicht erzielt) so steht doch so viel fest, dass der Farbstoff der Chromatophoren eine ausserordentlich wichtige Rolle dabei spielt, ja dass er zu den nothwendigen Bedingungen für das Zustandekommen dieses Processes gehört.

Das Studium der Farbstoffe der Chromatophoren beansprucht darum ein hervorragendes Interesse für die Wissenschaft, und zwar gilt dies in erster Linie in Bezug auf das Absorptionsvermögen derselben für Lichtstrahlen, weil gerade hierin das wesentlich Auszeichnende dieser Stoffe gegenüber allen anderen Stoffen des Pflanzenkörpers liegt.

Typisch für alle assimilationsfähigen Chromatophoren ist der Chlorophyllfarbstoff (Chlorophyllin), ein Farbstoff, der sich durch starke Absorption der rothen, zwischen den FRAUNHOFER'schen Linien *B* und *C* liegenden Lichtstrahlen auszeichnet. Daneben kommen stets noch Begleitfarbstoffe vor, die bei verschiedenen Pflanzengruppen verschieden, für dieselbe Gruppe aber ganz typisch sind.

Diese Begleitfarbstoffe, die bei chlorophyllgrünen Gewächsen, gelb, bei Florideen roth, bei Phaeophyceen gelbbraun sind, kehren bei der bestimmten Gruppe so typisch wieder in allen Gliedern derselben, dass wir ihnen jedenfalls eine bestimmte, für diese Gruppe spezifische Rolle im Assimilationsprocess zuschreiben müssen.

Der Farbstoff der Chromatophoren erleidet nach REINKE¹⁾ schon

1) Photometrische Untersuchung über die Absorption des Lichtes in den Assimilationsorganen. Von J. REINKE. Bot. Zeit. 1886, pag. 168.

durch das Absterben seines Trägers Veränderungen. Man wird deshalb auch keinen unveränderten Farbstoff durch Extrahiren der Chromatophoren gewinnen können. Da sich mit dem vom lebenden Chromatophor eingeschlossener Farbstoff nicht viel anfangen lässt, indem er sich auch hier keinen Reaktionen unterwerfen lässt, ohne vorher verändert worden zu sein, so muss man, wenn man nicht überhaupt auf das weitere Studium desselben verzichten will, sich damit begnügen, Derivate, die durch möglichst wenig verändernde Reagentien aus ihm gewonnen wurden, zu untersuchen, und die hierbei gewonnenen Resultate dann zu Rückschlüssen auf den unveränderten Farbstoff zu verwerthen.

Dies möge genügen um zu motiviren, dass ich, obwohl ich nach den Untersuchungen von REINKE wissen musste, dass ich keine unveränderten Farbstoffe mehr unter den Händen haben konnte, dennoch diese veränderten Körper einer weiteren Untersuchung unterzogen habe.

Phaeophyceenfarbstoff.

Der Farbstoff der Phaeophyceen ist von COHN¹⁾ Phaeophyll genannt worden. ROSANOFF²⁾ vermuthet schon, dass dasselbe kein einfacher Körper sei, sondern 2 Farbstoffe enthalte. KRAUS u. MILLARDET³⁾ trennten dann den Farbstoff der alkoholischen grünen Lösung in zwei Stoffe, das Chlorophyllin und Phycoxanthin. In einer späteren Abhandlung lässt dann MILLARDET⁴⁾ das Phaeophyll gebildet sein aus 3 Farbstoffen, Chlorophyllin, Phycoxanthin und Phycophaein. Das Phycophaein soll in den Chromatophoren aufgelöst, oder vielmehr mit ihrer Substanz (gleichzeitig mit dem Chlorophyll und Phycoxanthin) vereinigt sein und nach dem Ausziehen der beiden andern Farbstoffe mittelst Alkohol zurückbleiben. Durch Extrahiren mit Wasser soll man es aus dem Rückstand gewinnen können.

Die vorliegende Abhandlung wird sich ausschliesslich mit diesem von MILLARDET als Phycophaein bezeichneten Farbstoffe beschäftigen. Ich mache gleich hier darauf aufmerksam, dass ich dadurch, dass ich die Arbeit über das Phycophaein an die Spitze einer Reihe von Unter-

1) RABENHORST, Beiträge zur näheren Kenntniss der Algen II. 2, pag. 19. und SCHULTZE, Archiv f. mikr. Anat. III, pag. 44.

2) Observations sur les fonctions et les propriétés des Pigments de diverses Algues par M. S. ROSANOFF. (Mémoires de la Soc. imp. des scienc. nat. de Cherbourg T. XIII 1867, pag. 214).

3) Étude sur la matière colorante des Phycocromacées et des Diatomées. par KRAUS et MILLARDET (Mémoires de la Société des Scienc. nat. de Strassbourg T. VI., pag. 23). Comptes rendus T. L. XVI., pag. 505.

4) MILLARDET. Sur la nature du pigment des Fucoidées. (Comptes rendus T. LXVIII., pag. 464).

suchungen über Algenfarbstoffe stelle, durchaus nichts präjudiziren möchte über die Beziehungen dieses Farbstoffes zum Chlorophyll. Dies sind Fragen, die ich mir für eine spätere Erörterung vorbehalten möchte. Einstweilen genügt der Umstand, dass der Entdecker dieses Körpers ihn als einen Chromatophorenfarbstoff betrachtet, und ihn in eine Reihe mit dem Phycoxanthin und Chlorophyllin stellt, um uns zu nöthigen, das Phycophaein bei einer Arbeit über Algenfarbstoffe mit zu berücksichtigen, ganz abgesehen davon, dass es beim Studium der beiden anderen wichtigeren Phaeophyceenfarbstoffe nöthig ist, auch die Eigenschaften des dritten aus denselben Pflanzen zu gewinnenden Farbstoffes kennen zu lernen, um vor Täuschungen bezüglich der ersteren sicher zu sein.

Der Grund, warum ich diesen Körper *vor* den anderen Algenfarbstoffen, von denen viele ein grösseres Interesse beanspruchen können, bespreche, liegt in der Einfachheit des Absorptionsspektrums seiner Lösung, welche ihn besonders geeignet macht zur Demonstration einiger Erläuterungen, die zum Verständniss der bei den folgenden Arbeiten angewandten Methode nöthig sind.

Phycophaein.

MILLARDET bedient sich zur Darstellung des Phycophaeins getrockneter Phaeophyceen. (*Fucus serraius*, *F. nodosus*, *F. vesiculosus*, *Halydrys siliquosa*, *Laminaria saccharina*, *L. digitata*. *Elachista* spec.) Die getrockneten und gepressten Algen raspelt er zu feinem Pulver, digerirt dieses mit der zweifachen Menge Wasser, presst aus und filtrirt. Die dickflüssige, leicht opalisirende, rothbraune Flüssigkeit dampft er ab und nimmt den mit Alkohol gewaschenen Rückstand wieder mit Wasser auf.

Der feste Körper hat nach MILLARDET¹⁾ die Farbe der terre de Sienne, ist vollständig unlöslich in concentrirtem Alkohol, Benzin, Aether, wenig löslich in verdünntem Alkohol, löslich in Wasser.

Die wässrige gesättigte Lösung ist intensiv rothbraun. Sie wird weder durch Aufkochen noch durch Licht verändert, dagegen durch Schimmel entfärbt. Concentrirte Natronlauge und Ammoniak sollen nur eine leichte Entfärbung der Lösung verursachen; Schwefelsäure und Salpetersäure dagegen einen flockigen braunen Niederschlag.

Später hat dann REINKE²⁾ auch das Spektrum des Phycophaeins beschrieben. Er sagt: „Der bräunliche wässrige Extrakt (von *Halidrys*, *Fucus*, *Laminaria* und *Desmarestia*) erzeugt im Spektrum nur eine Endabsorption, in dicken Schichten etwa von 530—400, die bei ab-

1) MILLARDET. Comptes rendus t. 68, pag. 465.

2) J. REINKE, Beitrag zur Kenntniss des Phycoxanthins. (Jahrbücher f. wissenschaftliche Botanik. Herausgegeben von PRINGSHEIM. Bd. X. 1876. pag. 409).

nehmender Concentration stetig bis an das violette Ende des Spektrums zurückweicht, ohne durch hellere Streifen unterbrochen zu werden.“

Da die Fucaceen beim Eintrocknen gewöhnlich eine dunklere Farbe annehmen¹⁾, so habe ich, um zu vermeiden, dass ein durch Trocknen etwa veränderter Farbstoff zur Untersuchung käme, nur lebende Algen zur Gewinnung des Farbstoffes benutzt. Aus Phaeophyceen der Ostsee (*Dictyosiphon* und *Laminaria*) erhielt ich durch 8 stündiges Erwärmen im Wasserbade kein rothbraunes Extrakt, wie MILLARDET das Phycophaein beschreibt, sondern nur eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit. Ich habe darum zur Gewinnung des MILLARDET'schen Farbstoffes lebende Algen aus Helgoland verwandt, welche nach mehrstündigem Extrahiren mit heissem Wasser eine Lösung gaben, welche die von M. beschriebene rothbraune Farbe besaßen.

Die folgenden Angaben beziehen sich alle auf die aus den Nordseealgen stammenden Lösungen.

Die braune wässrige Lösung, welche ich durch Auskochen der Nordsee-Phaeophyceen erhielt, gab ein sehr wenig charakteristisches Spektrum. Letzteres zeigte eine Verdunkelung des stärker brechbaren Theils des Spektrums, dieselbe nahm ganz gleichmässig vom rothen nach dem blauen Ende fortschreitend zu, ohne durch hellere oder dunklere Streifen unterbrochen zu sein.

Mit Hülfe der gewöhnlich zum Studium der optischen Eigenschaften der Farbstoffe angewandten qualitativen spektralanalytischen Untersuchungsmethode ist mit diesem Farbstoff bei seinem Mangel an charakteristischen Bändern nicht viel anzufangen.

Wir können mit Hülfe dieser Methode nicht entscheiden, ob der betreffende Farbstoff identisch ist mit, oder ob er verschieden ist von den vielen gelben oder braunen Farbstoffen des Gewächsreiches, die ja zum grossen Theil sich gerade durch den Mangel charakteristischer Absorptionsstreifen auszeichnen, ja wir müssen darnach sogar die Frage offen lassen, ob das aus den verschiedenen Phaeophyceen gewonnene Phycophaein mit einander identisch ist.

Wir müssen uns also hier, wo uns die bequeme qualitative Spektralanalyse im Stich lässt, zu der schwierigeren und zeitraubenderen quantitativen optischen Analyse wenden. Letztere Methode, die uns statt der durch Schätzung erhaltenen, durch optische Täuschungen beeinflussten und darum unsicheren Resultate der qualitativen Analyse

1) Das Dunkelwerden der olivengrünen Phaeophyceen beim Trocknen beschreibt KÜTZING in seiner *Phycologia generalis*, pag. 17. Er versuchte auch schon den wasserlöslichen Farbstoff zu gewinnen, indem er *Halidrys siliquosa* mit Wasser digerirte, erhielt jedoch mit kaltem Wasser gar keinen Farbstoff und mit kochendem Wasser nur eine wenig gefärbte Flüssigkeit. Mit Natronlauge und mit Ammoniak erhielt er aus den Fucaceen eine braune Lösung, aus der er den Farbstoff durch Säuren fällte.

festen, der mathematischen Behandlung zugängliche Zahlenwerthe giebt, gestattet die Aufgabe zu lösen, diesen durch Mangel charakteristischer Absorptionstreifen ausgezeichneten Farbstoff optisch genau zu definiren, und ihn von anderen zu unterscheidenden resp. damit zu identificiren.

Zur Untersuchung gelangte das Phycophaein von *Ozothallia nodosa*, *Desmarestia aculeata*, *Fucus vesiculosus* und *Fucus serratus*.

Fucus vesiculosus von Helgoland.

In einer Sendung lebender Algen, die das Kieler botanische Institut im vorigen Herbst aus Helgoland erhielt, befanden sich Thallome von *Fucus vesiculosus*, welche von dem hier in der Kieler Bucht vorkommenden in ihrer Farbe wesentlich abwichen. Während die Thallome der Kieler Bucht meist gelblich oder olivengrün sind, waren diese Helgoländer Exemplare fast schwarzbraun. Durch Kochen mit destillirtem Wasser erhielt ich daraus ein dunkelbraunes Extrakt. In verdünnter Lösung war es gelb, in concentrirter rothbraun. Eine Flamme durch eine nicht zu dünne Schicht desselben betrachtet, erschien tiefroth.

Eine Verfärbung der Thallome beim Kochen, ähnlich derjenigen der gelbbraunen Algen, die beim Erhitzen grün werden, war bei diesen Pflanzen nicht zu bemerken; sie waren und blieben schwarzbraun.

Ich lasse einige Reaktionen der daraus gewonnenen braunen, wässerigen Phycophaeinlösung folgen.

Einfluss chemischer Reagentien: Lösungsmittel: Alkohol in geringer Menge ruft keine Veränderungen hervor, in grösserer Menge zugesetzt, fällt er den Farbstoff als dunkelbraunen, voluminösen Niederschlag. Aether, Benzol, Benzin, Schwefelkohlenstoff, fettes Oel nehmen beim Schütteln mit der wässerigen Lösung nichts von dem Farbstoffe auf.

Säuren: Essigsäure erzeugt eine hellere, mehr gelbliche Färbung der Flüssigkeit ohne Fällung. Oxalsäure wirkt ähnlich, macht die Flüssigkeit jedoch schwach opalescirend. Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure wirken ähnlich wie Oxalsäure, doch ist die Opalescenz stärker.

Alkalien: Ammoniak und Natronlauge scheinen die Lösung nicht zu verändern.

Salze der Alkalien: Natriumcarbonat und Natriumphosphat erzeugen keine sichtbare Veränderung in der Lösung.

Der alkalischen Erden: Chlorbaryum fällt den Farbstoff unvollkommen: es entsteht ein dunkelbrauner flockiger Niederschlag und eine röthlich gelbe Flüssigkeit.

Der Erden: Bleiacetat, Kupfersulfat, Eisenchlorid fallen den Farbstoff als dunkelbraunen, flockigen Niederschlag.

Optische Eigenschaften:

Das Absorptionsspektrum einer dicken Schicht der Lösung mit dem ZEISS'schen Spektralapparat untersucht, ergab nur einen schmalen leuchtenden Streifen im Roth zwischen λ 620—680. Bei wachsender Verdünnung oder abnehmender Schichtdicke dehnte sich der sichtbare Theil des Spektrums weiter nach dem blauen Ende hin aus, so dass die Verdunkelung vom Gelb an ziemlich gleichmässig zunahm.

Bei gewissen Concentrationen erschien bei λ 600 und bei λ 500 je ein sehr mattes, undeutlich begrenztes dunkles Band. Dasselbe war jedoch zu unbestimmt und schlecht defnirt, um als Charakteristikum dienen zu können. Ich gebe deshalb das qualitative Spektrum nicht als Zeichnung wieder. Zu bemerken ist jedoch, dass das Band bei λ 600 annähernd aber nicht vollständig dem Bande II. des Chlorophyllspektrums entspricht, das Band bei λ 500 liegt auf der Stelle des Bandes IV *b* des Chlorophyllanspektrums.

Die quantitativ spektralanalytische Untersuchung wurde ausgeführt mit einem GLAN'schen Spektrophotometer. Ueber das Allgemeine der Methode verweise ich auf VIERORDT¹⁾, GLAN, VOGEL²⁾ und REINKE³⁾, einige speziellere Notizen werden später folgen.

Tab. 1 giebt die erhaltenen Zahlenwerthe. Es bedeutet Sc. der Tabelle die Skalentheile des Apparates für den untersuchten Spektralabschnitt, λ die entsprechenden Wellenlängen; *E* die den Winkelablesungen entsprechenden Extinctionscoefficienten. Unter *C* gebe ich eine Rubrik, auf welche ich am Ende des experimentellen Abschnittes der Arbeit zurückkommen werde, und die ich hier einstweilen als „constante Extinctionscoefficienten“ bezeichnen will.

Tabelle 1.

Sc.	λ	E.	C.
69—74	707—684	0,045	0,026
74—76	684—676	0,049	0,028
76—78	676—667	0,045	0,026
78—80	667—658	0,068	0,039
80—82	658—650	0,079	0,045
82—85	650—838	0,083	0,047
85—90	638—620	0,107	0,061

1) VIERORDT, die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectren und zur quantitativen, chemischen Analyse.

2) VOGEL, Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe, pag. 333.

3) J. REINKE, Photometrische Untersuchungen etc.

Sc.	λ	E.	C.
90—95	620—603	0,107	0,061
95—98	603—594	0,163	0,093
98—102	594—583	0,175	0,100
102—105	583—574	0,226	0,129
105—110	574—562	0,272	0,155
110—115	562—551	0,334	0,191
115—120	551—540	0,408	0,233
120—125	540—530	0,512	0,293
125—130	530—521	0,624	0,357
130—140	521—503	0,809	0,462
140—147	503—492	1,056	0,604
147—155	492—480	1,114	0,636
155—165	480—467	1,175	0,672
165—175	467—456	1,208	0,690

Taf. XII, Fig. 1 giebt die den Werthen E der Tabelle entsprechende Extinctionscoefficientenkurve. Die Zeichnung ist auf das Normalspektrum bezogen, die FRAUNHOFER'schen Linien sind durch die Buchstaben a bis G gekennzeichnet. Die Abscissenwerthe geben die Wellenlängen an, (die Zahlen hunderttausendstel Millimeter). Die Ordinaten geben die Extinctionscoefficienten, und zwar entspricht je 1 mm dem Extinctionscoefficientenwerth 0,02. Die eingezeichneten Punkte sind die Mittelpunkte der untersuchten Spektralabschnitte. Der O-Punkt der Kurve, welcher der Raumerparniss wegen für jede Kurve ein anderer ist, er giebt sich hiernach durch Vergleichung jedes beliebigen Punktes der Kurve mit dem zugehörigen Zahlenwerth der Tabelle.

Fucus serratus.

Die in Arbeit genommenen Thallome von *Fucus serratus* wurden gleichzeitig mit denen von *Fucus vesiculosus* aus Helgoland bezogen. Sie unterschieden sich ebenfalls von den in der Kieler Bucht vorkommenden Exemplaren durch dunklere Färbung, indessen war die Farbe doch bedeutend heller als die von *Fuc. ves.* und näherte sich somit mehr der Farbe der hiesigen Fucaceen.

Fucus serratus wurde ebenso mit Wasser behandelt wie *Fucus vesiculosus* und gab dabei eine ganz ähnliche dunkelbraune Lösung, die vielleicht etwas weniger röthlich erschien als diejenige von *Fuc. ves.* Die Thallome blieben beim Kochen dunkelbraun gefärbt. Die Reaktionen waren etwas abweichend von der Lösung von *Fuc. ves.*: Alkohol, in grösserer Menge zugesetzt, vermag den Farbstoff vollkommen als dunkelbraunen Niederschlag zu fällen. Essigsäure ver-

ursacht eine unvollständige Fällung. Die Flüssigkeit wird dadurch anfangs heller, trübt sich etwas, nach einiger Zeit entsteht eine dunkelbraune Fällung in brauner Lösung. Salzsäure fällt den Farbstoff vollkommen als dunkelbraunen Niederschlag. Natronlauge verursacht unvollständige Fällung: dunkelbrauner Niederschlag in brauner Flüssigkeit. Durch Ammoniak wird die Lösung schwarzbraun bis schwarz. Chlorbarium und Bleiacetat fällen den Farbstoff vollkommen.

Eine gewisse Differenz der chemischen Reaktionen des Phycophaeins von *Fucus serratus* gegenüber dem von *Fucus vesiculosus* ist hiernach nicht zu verkennen.

Optische Eigenschaften.

Das qualitative Absorptionsspektrum der Lösung liess nur ein ganz gleichmässiges Wachstum der Absorption beim Fortschreiten vom rothen zum blauen Ende des Spektrums erkennen.

Die photometrische Analyse ergab folgende Werthe:

Tabelle 2.

Sc.	λ	E.	C.
69—72	707—693	0,260	0,044
72—74	693—684	0,276	0,047
74—76	684—676	0,287	0,049
76—78	676—667	0,304	0,052
78—80	667—658	0,330	0,056
80—82	658—650	0,352	0,060
82—85	650—638	0,364	0,062
85—90	638—620	0,363	0,062
90—95	620—603	0,477	0,081
95—98	603—594	0,540	0,092
98—102	594—583	0,589	0,100
102—105	583—574	0,653	0,111
105—110	574—562	0,723	0,123
110—115	562—551	0,842	0,143
115—120	551—540	0,913	0,155
120—125	540—530	0,989	0,168
125—130	530—521	1,070	0,182
130—135	521—512	1,128	0,191
135—140	512—503	1,209	0,205
140—147	503—492	1,311	0,223
147—155	492—480	1,383	0,235
155—165	480—467	1,464	0,249
165—175	467—456	1,509	0,256

Kurve der Extinctionscoefficienten E siehe Fig. 2 Taf. XII.

Desmarestia aculeata.

Zweige von *Desmarestia aculeata* von Helgoland, wie die beiden erwähnten Algen behandelt, ergaben ebenfalls eine dunkelbraune Lösung, die keine charakteristischen Merkmale gegenüber der vorigen besass. Die photometrische Analyse derselben ergab folgende Werthe:

Tabelle 3.

Sc.	λ	E.	C.
72—74	693—684	0,170	0,052
74—76	684—676	0,183	0,056
76—78	676—667	0,183	0,056
78—80	667—658	0,206	0,063
80—82	658—650	0,218	0,067
82—85	650—638	0,203	0,062 (0,070)
85—90	638—620	0,226	0,069
90—95	620—603	0,237	0,073
95—98	603—594	0,293	0,090
98—102	594—583	0,326	0,100
102—105	583—574	0,367	0,113
105—110	574—562	0,395	0,121
110—115	562—551	0,460	0,141
115—120	551—540	0,530	0,163
120—125	540—530	0,604	0,185
125—130	530—521	0,644	0,197
130—135	521—512	0,684	0,210
135—140	512—503	0,743	0,228
140—147	503—492	0,830	0,255
147—155	492—480	0,889	0,273
155—165	480—467	0,927	0,284
165—175	467—456	1,056	0,324
175—185	456—445	1,143	0,350

Kurve der Extinctionscoefficienten E cf. unter Fig. 3 Taf. XII.

Zwischen λ 676—638 wurde die Absorption noch an einer concentrirten Lösung gemessen und ergab die Werthe:

Tabelle 3b.

Sc.	λ	E.	C.
76—78	676—667	0,652	0,056
78—80	667—658	0,730	0,063
80—82	658—650	0,777	0,067
82—85	650—638	0,318	0,070

Kurve der Extinctionscoefficienten E cf. unter Fig. 3b Taf. XII.

Ozothallia nodosa.

Grünlichgelbe Thallome von *Ozothallia nodosa* aus Helgoland wurden in gleicher Weise behandelt wie die vorigen Arten. Wegen ihrer helleren Färbung zeigten sie die charakteristische Verfärbung in Grün beim Kochen weit besser als die vorigen, bei denen die tiefbraune Färbung den Wechsel der Nuance nicht zur Geltung kommen liess. Die anfangs grüngelben Thallome wurden sogleich beim Erhitzen rein grün. Nach und nach wich die grüne Farbe jedoch einer dunkelbraunen, welche dann auch trotz anhaltenden Kochens nicht wieder verschwand. Der Farbenwechsel von grüngelb in grün ist nur als ein Phänomen des Absterbens der Chromatophoren zu deuten¹⁾. Er hat nicht etwa seinen Grund in dem Herausdiffundiren des braunen Farbstoffs, wobei dann die chlorophyllgrüne Farbe als Rest übrig bleibt²⁾, denn bei dem plötzlichen Farbenschlag von gelb in grün bleibt das umgebende Wasser noch farblos. Erst während des zweiten Stadiums, wenn die Thallome sich wieder braun färben, diffundirt brauner Farbstoff ins Wasser hinein.

Eine Erklärung dieses zweiten Farbenwechsels verspare ich mir noch, bis ich erst mehr Thatsachen für dieselbe gesammelt habe.

Die Zellwände der *Ozothallia* verschleimen beim Kochen viel stärker als die der früher erwähnten Algen.

In Folge dessen enthält die Phycophaeinlösung derselben auch viel mehr gelösten Pflanzenschleim. Dies erklärt die Abweichungen, welche die *Ozothalliaphycophaeinlösung* bei Einwirkung von Reagentien gegenüber den früher erwähnten Lösungen zeigt.

Reaktionen: Durch Alkohol ist der Farbstoff fällbar, wie die früheren, doch erstarrt die ganze Lösung dabei zu einer dicken Gallerte. Ebenso erstarrt sie bei Einwirkung von Essigsäure, Salzsäure, Chlorbarium, Bleiacetat; dagegen blieb Chlornatrium ohne Einwirkung.

1) cfr. J. REINKE, Photometrische Untersuchungen, pag 18.

2) ASKENASY, Botan. Zeitg., 1869, pag. 785.

Natronlauge verursachte kein Erstarren, sondern nur eine schwache Trübung, auch diese fehlte bei Einwirkung von Ammoniak.

Man ersieht hieraus, dass die Reaktion der Farbstofflösung nur durch Schleimmassen modificirt wurde; spezifische Unterschiede gegenüber dem Phycophaein der anderen Algen ergeben sich daraus nicht.

Optisches Verhalten: Die photometrische Analyse ergab folgende Werthe:

Tabelle 4.

Sc.	λ	E.	C.
72— 74	693—684	0,297	0,034
74— 76	684—676	0,329	0,038
76— 78	676—667	0,371	0,042
78— 80	667—658	0,408	0,046
80— 82	658—650	0,446	0,051
82— 85	650—638	0,467	0,053
85— 90	638—620	0,547	0,062
90— 95	620—603	0,641	0,073
95— 98	603—594	0,743	0,085
98—102	594—583	0,878	0,100
102—105	583—574	0,975	0,111
105—110	574—562	1,095	0,125
110—115	562—551	1,295	0,147
115—120	551—540	1,507	0,172
120—125	540—530	1,722	0,196
125—130	530—521	1,903	0,217
130—140	521—503	2,134	0,243
140—147	503—492	2,310	0,263
147—155	492—480	2,412	0,275

Kurve der Extinctionscoefficienten E cf. unter Fig. 4 Taf. XII.

Die Extinctionscoefficientenkurven aller 4 Lösungen (cfr. Fig. 1—4) zeigen eine vom rothen nach dem blauen Ende des Spektrums continuirlich zunehmende Absorption, wie dies die qualitativ spektralanalytische Untersuchung für die Farbstoffe aus *Fucus serratus*, *Ozothallia*, *Desmarestia* nicht anders erwarten liess. Die für das qualitative Spektrum der aus *Fucus vesiculosus* gewonnenen Lösung erwähnten undeutlichen Schatten bei λ 600 und bei λ 500 stellen sich nach der Extinctionscoefficientenkurve nicht als Absorptionsmaxima heraus, sondern als geringe Knickungen in dem gleichmässigen Verlauf der Kurve¹⁾.

1) cfr. Absorptionsbänder zweiter Ordnung in REINKE. Phot. Unters., pag. 2.

Diese Kurven erklären uns nun vollkommen das gleichmässige Anwachsen der scheinbaren Absorption, indessen haben dieselben doch einen so verschiedenen Habitus, dass wir daraus noch nicht ohne weiteres auf Identität der 4 Farbstoffe schliessen können. Auf eine Verschiedenheit derselben kann uns der verschiedene Habitus der Kurven jedoch auch nicht führen, weil wir einen gleichen Verlauf der Kurve auch dann nicht erwarten dürfen, wenn wir es wirklich mit demselben Farbstoff in allen Fällen zu thun haben, weil die Extinctionscoefficienten von der Concentration der Lösung abhängig sind. Um also direkt vergleichbare Kurven zu erhalten, müssen wir den Farbstoff in gleicher Concentration untersuchen. Bei einem Farbstoff, der noch nicht in reinem, abwägbarern Zustande vorliegt, ist dies natürlich nicht experimentell ausführbar. Da jedoch das Verhältniss der Extinctionscoefficienten¹⁾ zu einander nicht wie diese selbst von der Concentration beeinflusst wird, so hat es keine Schwierigkeit durch Umrechnung der Extinctionscoefficienten alle Absorptionskurven so herzustellen, dass sie gleichen Concentrationen des Farbstoffes entsprechen, (vorausgesetzt, dass sie den gleichen Farbstoff enthalten; wenn dies nicht der Fall, so ergibt sich dies zur Evidenz aus der durch die Umrechnung erhaltenen Kurve.)

Die für die Vergleichskurve zu wählende Concentration ist eine willkürliche. Aus Zweckmässigkeitsgründen bin ich bei allen Umrechnungen so verfahren, dass die berechnete Kurve einer Concentration (resp. einer Schichtdicke der Lösung) entspricht, für welche der Extinctionscoefficient für die FRAUNHOFER'sche Linie *D* gleich 0,1 ist. Jede in dieser Weise berechnete Kurve werde ich der Kürze wegen in meinen Angaben bezeichnen als „constante Kurve“ und die dieser Kurve entsprechenden Werthe²⁾ als constante Extinctionscoefficienten (Zeichen *C*). Die Werthe dieser Kurven stehen in enger Beziehung zu den REINKE'schen Lokalconstanten: Sie sind als ein Specialfall derselben zu betrachten. Wenn man nämlich die Lokalkonstanten für alle Theile des Spektrums berechnet nach dem gleichen Prinzip, dass stets der Extinctionscoefficient von *D* als Nenner des Quotienten angenommen wird, so erhält man eine Kurve von Lokalkonstanten, die im Punkte *D* des Spektrums dem Werthe 1 entspricht. Die Werthe dieser Kurve entsprechen dem Zehnfachen der Werthe der constanten Kurve.

Einen weiteren Grund, warum ich bei diesen und den späteren Auseinandersetzungen immer auf die constanten Kurven und nicht auf die

1) cfr. VIERORDT, l. c., pag. 26 u. ff. pag. 156; J. REINKE, Phot. Untersuch. pag. 4; J. REINKE, der Farbstoff der *Penicillioopsis clavariaeformis* Solms. (Annales du Jardin de Botanique de Buituzorg. vol. VI, pag. 77).

2) Für die Berechnung derselben wurden die Werthe von λ 676—667 als Vergleichspunkte angenommen.

der Extinctionscoefficienten, welche sich direkt aus dem Versuche ergeben, Bezug nehme, giebt folgende Betrachtung. Wenn in einem Farbstoffe die Differenz der Absorptionscoefficienten verschiedener Spektraltheile sehr gross ist, wenn z. B. sehr dunkle Bänder darin vorkommen, so ist es nicht gut möglich bei ein und derselben Concentration die stark und die schwach absorbirten Spektraltheile mit gleicher Genauigkeit zu bestimmen, weil in einer Lösung, die concentrirt genug ist, um die schwach absorbirten Theile mit genügender Genauigkeit zu studiren, die stark absorbirten Abschnitte schon so lichtschwach sind, dass das Auge keine Differenz der Lichtstärke innerhalb derselben wahrzunehmen vermag, und umgekehrt fällt in so verdünnten Lösungen, in denen die Bestimmung dieser dunklen Bänder gut ausführbar ist, die Absorption der schwach absorbirten Theile so gering aus, dass ihre Bestimmung ungenau wird. Um für alle Theile des Spektrums genaue Resultate zu erhalten, muss man die stark absorbirten Spektralabschnitte in verdünnter, die schwach absorbirten in concentrirter Lösung untersuchen. Dann erhält man aber statt einer zusammenhängenden Extinctionscoefficientenkurve nur einzelne Stücke einer solchen, die unter einander gar nicht vergleichbar sind. Bei der Umrechnung der Extinctionscoefficientenwerthe auf die constanten Extinctionscoefficienten schliessen sich diese Stücke wieder zu einer fortlaufenden Kurve zusammen.

Es ist demnach die Methode der getrennten Beobachtung der stark und der schwach absorbirten Spektraltheile, die häufig durch die Umstände geradezu geboten ist, auch dann sehr wohl anwendbar, wenn man möglichst genaue, zusammenhängende, miteinander vergleichbare Kurven erhalten will.

Der gleichmässige Verlauf der vier in dieser Arbeit behandelten Farbstofflösungen machte die Anwendung der Methode der getrennten Beobachtung nicht nöthig. Dieselbe wurde jedoch aus einem anderen Grunde bei der Bestimmung der Absorptionskurve des Farbstoffes aus *Desmarestia* angewandt. Die Extinctionscoefficientenkurve dieses Farbstoffes (Taf. XII, Fig. 3 u. Tab. 3) zeigt zwischen λ 650—638 ein schwaches Minimum. Da mir dieses wegen des gleichmässigen Verlaufes des subjektiven Spektrums auf eine fehlerhafte Bestimmung des betreffenden Extinctionscoefficienten zu deuten schien, so habe ich an einer stärker concentrirten Lösung desselben Farbstoffes die Bestimmung der Extinctionscoefficienten des in Frage kommenden Spektralabschnittes wiederholt.

Diese Bestimmung zeigt, dass meine Vermuthung richtig war, denn die entsprechende Extinctionscoefficientenkurve (Fig. 3 b, Tab. 3 b E.) hat einen ununterbrochen ansteigenden Verlauf an dieser Stelle. Diese Kurve verläuft jedoch wegen der stärkeren Concentration der Lösung weit steiler als die zu vergleichende Kurve Fig. 3, ihre Zahlenwerthe lassen sich also nicht direkt zur Verbesserung des Fehlers in Tab. 3

verwenden. Die aus Tabelle 3b berechnete „constante Kurve“ *C* dagegen stimmt bis auf die in Frage kommende Stelle genau mit der von Tab. 3 überein; ein Zeichen, dass nur dieser Werth in Tab. 3 ungenau ist. Bei der Aufstellung der constanten Kurve des Farbstoffes lässt sich hiernach der falsche Werth $C \lambda$ 650—638 aus Tab. 3a durch den entsprechenden aus Tab. 3b entnommenen Werth berichtigen. Cf. Figur 7.

Es illustriert dieser Fall die weitere Anwendbarkeit der von mir vorgeschlagenen Methode zur Berichtigung oder Sicherstellung ungenauer resp. zweifelhafter Stellen der constanten Kurven.

Die constanten Extinctionscoefficienten der 4 untersuchten Farbstoffe finden sich in den Tab. 1—4 unter der Rubrik *C*, die entsprechenden Kurven giebt die Tafel unter

Figur 5 für *Fucus vesiculosus*

Figur 6 für *Fucus serratus*

Figur 7 für *Desmarestia*

Figur 8 für *Ozothallia*.

Ein Vergleich der constanten Kurven zeigt, dass das aus *Fucus serratus*, *Ozothallia* und *Desmarestia* gewonnene Phycophaein miteinander identisch ist.

Die Kurve von *Fucus vesiculosus* weicht dagegen von den drei anderen dadurch beträchtlich ab, dass das Blau im Verhältniss zu den rothen und gelben Strahlen viel stärker absorbirt wird als in den drei anderen Farbstoffen.

Es lehrt uns dies, dass die dunkelbraune, fast schwarze Färbung des *Fucus vesiculosus* von Helgoland nicht (allein) durch den Gehalt an Phycophaein bedingt ist, sondern dass hier ein anderer Farbstoff entstanden sein muss.

In Bezug auf die drei anderen Farbstofflösungen ist noch zu bemerken, dass die Kurve von *Fucus serratus* etwas flacher ausgefallen ist als die der beiden übrigen. Dies kann uns jedoch nicht frappiren, wenn wir bedenken, dass wir es in allen 3 Fällen nicht mit einer Lösung chemisch reiner Körper zu thun haben, sondern mit Pflanzenextrakten, die noch keinen weiteren Reinigungsprozess durchlaufen haben, und dass ferner die darin enthaltenen Farbstoffe in ihren Eigenschaften noch so unbekannt sind, dass wir nicht beurtheilen können, ob nicht diese geringe Verschiedenheit auf Veränderung durch fremde Agentien, z. B. verschieden langes Erwärmen beim Extrahiren etc. zurückzuführen ist.

Ein vollständiges Uebereinstimmen der Lokalkonstanten, dürfen wir natürlich nur dann erwarten, wenn wir schon wissen, dass der Farbstoff vollständig rein und unverändert in der Lösung enthalten ist. In diesem Falle brauchen wir aber überhaupt nicht die ganze Kurve zu bestimmen, sondern es genügt, wie REINKE gezeigt hat, die Lokal-

konstanten einiger beliebiger Punkte festzustellen, um den Farbstoff zu charakterisiren.

Dass aber selbst da, wo diese Bedingungen nicht erfüllt sind, wo also die Bestimmung einiger Lokalkonstanten nicht zum Ziele führt, mit Hülfe der Kurve der relativen Extinctionscoefficienten die drei Farbstoffe, deren Identität man von vornherein vermuthen musste, sich mit ziemlicher Sicherheit als gleich erkennen lassen, zeigt uns von neuem den Vortheil, welchen die Anwendung der quantitativen spektralanalytischen Methode beim Studium der Farbstoffe bietet.

Hiermit will ich keineswegs den Werth der gewöhnlich zum gleichen Zweck angewandten qualitativen Methode beeinträchtigen. Die photometrische Methode ist viel zu zeitraubend und umständlich, um jene, leicht in kürzester Zeit ausführbare Methode zu ersetzen in allen den Fällen, wo es sich um schnelles Constataren einiger diagnostischer Merkmale handelt. Und mehr als dies, sie besitzt, wie bekannt, nicht einmal die Empfindlichkeit, um schwache Absorptionsbänder, welche die qualitative Methode sehr wohl unterscheiden kann, zu konstatiren.

Man wird also in allen Fällen, wo es sich um schnelle Diagnose eines durch charakteristische Bänder ausgezeichneten Farbstoffs handelt, stets die qualitative Methode anwenden, und hier eben so wenig zur langwierigen quantitativen optischen Analyse schreiten, wie man beim Studium der chemischen Eigenschaften eine zeitraubende Gewichtsanalyse vornehmen wird in Fällen, wo eine kleine Reaktion im Reagenzglase ausreicht. Doch wird es keinem Chemiker einfallen die Gewichtsanalyse gering zu schätzen, weil sie so geringe Spuren eines Stoffes nicht mehr bestimmen kann, wie sie die qualitative Analyse zu erkennen vermag. Ebenso ist es mit dem Verhältniss der quantitativen optischen Analyse gegenüber der qualitativen. Auch hier darf man nicht, wie dies wohl geschehen ist, den Werth der quantitativen Methode dadurch herabzusetzen versuchen, dass man ihr die bekannte, geringere Empfindlichkeit bezüglich des Erkennens schwacher Absorptionsbänder zum Vorwurf macht.

Wenn es sich aber nicht um das Erkennen bestimmter, als charakteristisch bekannter, durch blosses Anschauen des Spectrums sichtbarer Merkmale handelt, sondern um das exacte Studium eines noch unbekanntes Farbstoffes, so darf man sich nicht mit der qualitativen Methode begnügen, sondern muss zugleich die Methode anwenden, welche uns ein möglichst objectives, von subjectiven Täuschungen (Contrastwirkungen) möglichst freies Bild zu geben vermag, indem sie uns bestimmte, der exacten mathematischen Behandlung zugängliche Zahlenwerthe an die Hand giebt.

Dass ferner die photometrische Methode auch als rein diagnostisches Mittel in allen den Fällen am Platz ist, wo uns wegen Mangel charak-

terischer Absorptionsbänder die qualitative Methode im Stiche lässt, glaube ich in vorliegender Abhandlung zur Genüge gezeigt zu haben.

Die quantitative Methode will und kann also die qualitative keineswegs ersetzen, vielmehr sollen sich beide gegenseitig ergänzen und dadurch „vereint“ eine Methode bilden, welche Fragen zu lösen im Stande ist, welche jede der beiden Componenten einzeln nicht zu lösen vermag.

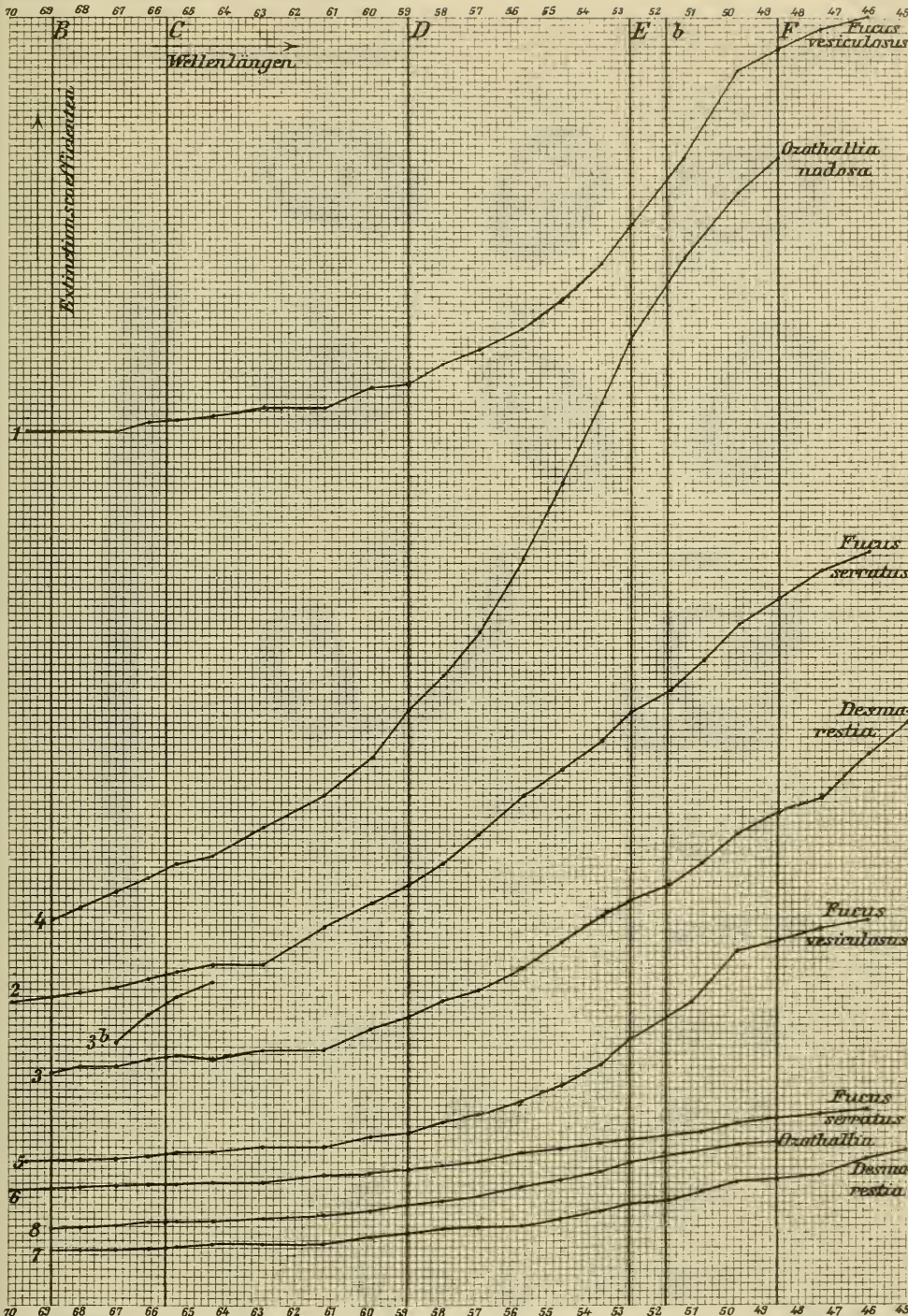
Fassen wir noch einmal kurz die Resultate der Phycophaeinuntersuchung zusammen, so ergibt sich, dass das aus den verschiedenen Phaeophyceen erhaltene Phycophaein identisch ist. Die untersuchten Exemplare von *Fucus vesiculosus* ergaben jedoch einen andern Farbstoff.

Die optischen Eigenschaften des Phycophaeins bestehen in einem gleichmässigen Ansteigen der Absorption beim Fortschreiten vom rothen zum blauen Ende des Spektrums. Da Absorptionsmaxima fehlen, so dient als Characteristicum nur die Kurve.

Das Phycophaein ist leicht löslich in Wasser (namentlich in heissem), wenig löslich in wässrigem Alcohol, unlöslich in Alcohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Benzin, fettem Oel. Es wird durch Säuren mehr minder vollkommen aus seiner wässrigen Lösung gefällt, unvollständig auch durch Natronlauge; durch Ammoniak und durch Salze der Alkalien dagegen nicht. Salze der alkalischen Erden und Erden fallen es.

Nach den chemischen und optischen Eigenschaften lässt sich ein direkter Connex mit dem Chlorophyllin, dem grünen Farbstoffe der Chromatophoren, nicht konstatiren und wir müssen demnach bis auf Weiteres das Phycophaein als einen eigenen, selbständigen Farbstoff ohne Analogon in der Chloryphyllreihe betrachten.

Ich werde später bei Gelegenheit der Besprechung anderer Algenfarbstoffe darauf zurückkommen, ob und welche Beziehungen das Phycophaein zu den sonst bei Algen vorkommenden Farbstoffen hat.



F. Schütt del.

C. Lause lith.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft](#)

Jahr/Year: 1887

Band/Volume: [5](#)

Autor(en)/Author(s): Schütt Franz

Artikel/Article: [Ueber das Phycophaein. 259-274](#)