

## XI.

### Das Chlorophyllgrün der Fucaeen.

Von

Dr. A. Hansen.

(Mit Tafel I.)

Durch die im letzten Heft dieser Arbeiten publicirten Untersuchungen über den Chlorophyllfarbstoff ist Folgendes festgestellt worden:

1) Daß in den Chlorophyllkörnern immer zwei Farbstoffe, grüner und gelber Chlorophyllfarbstoff nebeneinander vorhanden sind, eine Thatsache, welche GÜEGER KRAUS durch seine dialytischen Versuche <sup>1)</sup> schon zu begründen suchte, welche letzteren indessen nicht durchschlagend sein konnten, da durch Schütteln mit Benzol eine vollständige Trennung beider Farbstoffe unmöglich ist.

2) Daß diese Farbstoffe mit einem Fett oder einer fettähnlichen Substanz verbunden sind, worauf die Unlöslichkeit des eingedampften alkoholischen Blätterextraktes in Wasser, sowie die Unmöglichkeit, die Farbstoffe unmittelbar mit Wasser zu extrahiren, beruht.<sup>2)</sup>

3) Daß nach Verseifung des Fettes mit Natronlauge die beiden Farbstoffe vollständig von einander und von anderen Substanzen, welche durch den Alkohol aus den Blättern mit extrahirt werden, zu trennen sind.

4) Daß beide Farbstoffe krystallisiren, der gelbe in deutlichen Nadeln, der grüne in Sphärokrystallen.

5) Daß das Spectrum des grünen Chlorophyllfarbstoffes im Gegensatz zu der bisher allgemein gültigen Annahme nur 4 Absorptionsbänder in der

1) G. KRAUS, Zur Kenntniß der Chlorophyllfarbstoffe und ihrer Verwandten. Stuttgart 1872. Dies Buch gehört zu den wenigen Publikationen der Chlorophyllliteratur, welche zur Kenntniß der Farbstoffe thatsächlich beigetragen haben.

2) Die von JAENSCH in seiner Dissertation über *Herniniera Elaphroxylon* (Breslau 1883) p. 13 gemachte Angabe, daß die Keimblätter der reifen Samen eine »Chlorophyllmodifikation« enthalten, deren Farbstoff ohne Weiteres in Wasser löslich sei, beruht auf einem Irrthum. Die Färbung, welche das Wasser annimmt, ist nicht durch Chlorophyllfarbstoff, sondern durch den in Wasser löslichen Farbstoff der Samenschale bedingt. Legt man die grünen Cotyledonen in Wasser, nachdem man die Samenschale entfernt hat, so bleiben sie grün und das Wasser farblos.

gelbrothen Hälfte des Spectrums besitzt, dagegen kein Absorptionsband in dem blauvioletten Ende.

6) Daß der gelbe Farbstoff 3 Absorptionsbänder in der violetten Spectralhälfte hervorruft, und daß somit die 7 Bänder, welche das alkoholische Blätterextrakt zeigt, durch Übereinanderlagerung der beiden Absorptionsspectren des grünen und gelben Farbstoffes zu Stande kommen.

Da von diesen Thatsachen, trotz der ca. 50 Jahre dauernden Studien über den Chlorophyllfarbstoff, die unter 1) und 2) aufgeführten unsicher, die übrigen ganz unbekannt waren, glaube ich, im Gegensatz zu Behauptungen in einigen Zeitschriften, daß durch ihre Feststellung ein Fortschritt auf diesem Gebiet angebahnt ist.

Was im Laufe der ersten Untersuchung noch nicht gelungen, ist die vollständige Reinigung des grünen Chlorophyllfarbstoffes von Aschenbestandtheilen. Der Aschengehalt läßt zwei Möglichkeiten einer Erklärung offen. Entweder entsteht bei der Verseifung eine Verbindung des Farbstoffes mit Natrium, oder die Aschensalze sind nur mechanisch gebunden. Ich habe mich für diese zweite Annahme entschieden, daß die Salze eine bloße Verunreinigung des Farbstoffes seien, und zwar deshalb, weil die Asche vorwiegend aus Kochsalz (vom Aussalzen der Seife) besteht, und weil die Aschenmenge sich durch wiederholtes Auflösen vermindern läßt. Für die andere Meinung, daß bei der Verseifung eine Natriumverbindung des Farbstoffes entstehe, spricht kein Grund, als die ganz unbestimmte Möglichkeit. Ich betrachte daher die erhaltenen Farbstoffe, abgesehen von den genannten Beimengungen der Asche, als isolirte Chlorophyllfarbstoffe. Diese Annahme scheint mir die natürlichste, besonders auch im Hinblick auf die durch dieselbe Methode gelungene Isolirung der Retinafarbstoffe durch KÜHNLE und zahlreicher thierischer Lipochrome durch KRÜCKENBERG. Da eine abgeschlossene Untersuchung zu geben in meiner ersten Abhandlung weder beabsichtigt noch möglich sein konnte, so betrachte ich es als meine Aufgabe, diese Frage zu erörtern, und bin nicht in der Lage, und wohl auch nicht verpflichtet, auf jeden unbegründeten Einwand einzugehen.<sup>1)</sup>

1) Derartige Einwände sind von A. TSCHEUN erhoben worden. Berichte d. deutsch. botan. Gesellsch. Bd. I. Heft II. und Botan. Zeitung, 1884 Nr. 20. (Vgl. hierzu Botan. Zeitung 1884 Nr. 41 u. 1885 Nr. 8); ferner A. TSCHEUN, Untersuchungen über das Chlorophyll. Landwirthschaftl. Jahrbücher, Bd. XIII. 1884. Auch separat erschienen, mit einem Katalog über meist veraltete Chlorophyllliteratur als Anhang, bei P. PAREY in Berlin. TSCHEUN bezeichnet die von mir isolirten Farbstoffe als »Zersetzungsprodukte«. Nach seinen Äußerungen wäre es überhaupt unmöglich, den Chlorophyllfarbstoff nach einer chemischen Methode rein darzustellen, da er schon durch die einfachsten Manipulationen »zersetzt« werden soll. In den Berichten d. Bot. Ges. 1883. Bd. I. Heft 41 stellt TSCHEUN die Behauptung auf, »nur das Chlorophyll des lebenden Blattes kann man doch allein Reinchlorophyll nennen«. Wenn dieser Autor nicht die größten Inconsequenzen begehen will, so ist auch der Zucker, so lange er sich in der Zuckerrübe und im Zuckerrohr befindet, reiner, als der reinste krystallisirte Rohrzucker, und der Milchzucker wäre

In der vorliegenden Mittheilung füge ich noch Einiges über die Methode hinzu und schließe daran die Darstellung der Chlorophyllfarbstoffe aus *Fucus vesiculosus*. Zur Methode habe ich folgendes hinzuzufügen. Die Extraktion des Pflanzenmaterials mit 96% Alkohol geht leichter vor sich, wenn man die Pflanzen nach dem Auskochen mit Wasser nicht trocknet, sondern nur völlig auspreßt und noch feucht in den Alkohol bringt. In diesem Falle wird der Farbstoff vollständig aus den Blättern extrahirt, während nach dem Auskochen mit Wasser lufttrocken gewordene Blätter nicht allen Farbstoff abgeben. Ein vollständiges Trocknen bei niedriger Temperatur ist natürlich in dem Falle angebracht, wo es sich um längere Aufbewahrung des Pflanzenmaterials zur Herstellung von Chlorophylllösungen handelt.

Als Material dienen das erste Mal Weizenblätter. Ich habe aber mit demselben Resultat aus Blättern von *Helianthus annuus* und *Cucurbita Pepo* die Farbstoffe dargestellt, wobei sich herausstellte, daß mittels der Verseifungsmethode auch aus Blättern, welche, wie die von *Helianthus*, Harze etc. enthalten, die Farbstoffe ohne Störung durch jene Substanzen gewonnen werden können (die Harze werden mit verseift). Die Methode ist also allgemein anwendbar, wo es sich um Isolirung von grünem Chlorophyllfarbstoff handelt. Sie ist besonders deshalb von Werth, weil auch jede kleinste Menge des grünen Chlorophyllfarbstoffes, wenn derselbe mit großen Mengen anderer Farbstoffe vermischt ist, vollständig von diesen getrennt wird.<sup>1)</sup>

am reinsten natürlich in der Kuhmilch. Jede chemische Behandlung liefert nur »Zersetzungsprodukte«, sodaß die organische Chemie, wenn diese Ansichten Anklang finden, in Zukunft besser als »Chemie der Zersetzungsprodukte« bezeichnet würde. Beim Chlorophyllfarbstoff bewirken nach Tschirch sogar schon die einfachen Lösungsmittel, die man doch leider in der Chemie nicht umgehen kann, eine Zersetzung. Der Chlorophyllfarbstoff soll beispielsweise schon beim Extrahiren von Blättern mit Alkohol »oxydirt« werden durch Spuren von mitextrahirten Pflanzensäuren, gegen die auch ein Neutralisiren nichts hilft, der alkoholische Auszug werde, wie Tschirch angiebt, schließlich in eine braune Lösung übergeführt (Berichte d. deutsch. botan. Ges. Bd. I. Heft 44. u. Landw. Jahrb. p. 499), was allerdings bisher noch Niemand beobachtet hat und was besonders dann nicht eintreten kann, wenn man, wie ich es angegeben habe, die Blätter erst in Wasser von 100° tödtet und durch kurzes Kochen alle in Wasser löslichen Substanzen extrahirt.

1) Es gelang mir auf diese Weise zuerst, die gelben Blütenfarbstoffe rein darzustellen (Sitzungsberichte d. phys.-med. Ges., Würzburg, p. 304 dieses Heftes) und den Nachweis zu liefern, daß andere Angaben über das Spectrum der rothen und der gelben Farbstoffe und über die Fluorescenz der letzteren unrichtig seien. (Vgl. HANSEN, Die Farbstoffe der Blüten und Früchte, Stahl, Würzburg 1884.) Für die gelben Blütenfarbstoffe hat daraufhin Tschirch seine Angaben berichtigt, zweifelt jedoch bezüglich des Etiolins und der rothen Blütenfarbstoffe noch immer daran, daß die von ihm entdeckten Chlorophyllstreifen auf Verunreinigungen mit Chlorophyllgrün beruhen. Beim Carotin ebenfalls den Chlorophyllstreifen zu entdecken (Bot. Ges. Bd. I. Heft 4. p. 49.) hätte Tschirch sich ersparen können, da, schon ehe derselbe das Unglück hatte, sich mit Farbstoffen zu beschäftigen, das Spectrum des Carotins von KUNZE richtig abgebildet worden ist (KUNZE, Unters. aus d. physiol. Institut zu Heidelberg. Bd. IV. Heft 3.)

Bei wiederholten Versuchen habe ich gefunden, daß die Verseifung des alkoholischen Blätterextraktes sehr leicht von statten geht. Ein größerer Überschuß von Natronlauge ist daher unnöthig. Es genügt, das concentrirte alkoholische Blätterextrakt mit wenig Natronlauge zu versetzen, unter Kochen stark einzuengen, mit Wasser zu verdünnen und nach Verdampfung der letzten Spuren Alkohol die genügend concentrirte wässerige Seifenlösung mit festem Chlornatrium auszusalzen. Nach dem Aussalzen entzieht man der Seife zuerst den gelben Chlorophyllfarbstoff durch Petroläther, was zweckmäßiger durch Ausschütteln in einem hohen Cylinder und Abheben, als in einem Scheidetrichter geschieht. Die vollständige Trennung des gelben Farbstoffes durch Ausschütteln dauert, wenn man mit größeren Mengen arbeitet, längere Zeit und erfordert viel Petroläther. Es ist daher zweckmäßiger, vorerst die letzten Spuren des gelben Chlorophyllfarbstoffes im grünen zu lassen. Den letzteren entzieht man der Seife mit alkoholhaltigem Äther, dampft die filtrirte Lösung ab und schüttelt den festen grünen Chlorophyllfarbstoff in einem engen Cylinder mit mehrfach zu erneuendem Petroläther, der die letzten Mengen des Chlorophyllgelbs entfernt. Der Petroläther ist schließlich farblos, einen Stiel in's Grüne besitzt er oftmals durch die feinsten Partikelchen des grünen Farbstoffes, welche durch das Schütteln suspendirt sind. Nach dem Abheben der letzten Petroläthermenge reinigt man den grünen Chlorophyllfarbstoff durch wiederholtes Auflösen in alkoholhaltigem Äther, Filtriren nach dem Absetzen und Eindampfen, was so lange fortgesetzt wird, bis beim Wiederauflösen keine Flocken mehr zurückbleiben. Selbstverständlich sind alle Operationen in einem verdunkelten Raume vorzunehmen.

Die beiden Farbstoffe werden auf diese Weise vollständig von einander getrennt und haben die Eigenschaften, welche ich in der ersten Abhandlung angegeben habe.

Es ist behauptet worden, die auf diese Weise erhaltenen beiden Farbstoffe seien Spaltungsprodukte. Der gelbe Farbstoff, welchen ich erhalten, sei durch die Natronlauge aus dem ursprünglichen Chlorophyllfarbstoff abgespalten. Dies ist eine ähnliche Ansicht, wie sie FRENZ eine Zeitlang hegte; damals sollte der Chlorophyllfarbstoff durch Salzsäure in einen gelben und blauen Farbstoff, welche nicht nebeneinander präexistiren, zerlegt werden, nun soll dasselbe auf einmal durch Natronlauge geschehen.

Ich stelle dies auf das Bestimmteste in Abrede, weil die Annahme einer Spaltung eine ganz willkürliche ist, für welche keine, gegen welche mehrere Thatsachen sprechen. Zunächst ist es schon möglich, durch einfache Dialyse mit Petroläther (vgl. diese Arbeiten, Bd. III. p. 440) aus jedem alkoholischen Blätterauszug denselben gelben Farbstoff, welchen ich nach der Verseifung erhielt, abzutrennen (jedoch nicht quantitativ). Soll man etwa annehmen, daß schon durch Petroläther dieselbe »Zersetzung« hervorgerufen werde, wie durch Natronlauge?

Andererseits habe ich durch Mischung der Lösungen meines grünen

und gelben Farbstoffes, von denen der erstere ein Spectrum mit 4 Bändern im Roth, der andere ein Spectrum mit 3 Bändern im Violett besitzt, eine Lösung erhalten, welche alle 7 Absorptionsbänder zeigt, die ein alkoholischer Blätterauszug oder ein lebendes Blatt erzeugt. Es ist daher für mich ganz zweifellos, daß der grüne und gelbe Farbstoff in den Chlorophyllkörnern nebeneinander existiren, daß die Verseifung mit Natronlauge sie aus ihrer festeren Verbindung mit der fettähnlichen Substanz befreit und ihre Trennung durch Extraktion mit zwei verschiedenen Lösungsmitteln, mit Petroläther und Äthyläther, ermöglicht.

Auf Grund dieser Überzeugung habe ich die Methode zur Darstellung der Chlorophyllfarbstoffe aus *Fucus vesiculosus* angewendet.

Ich habe diese Pflanze gewählt, weil es mir von Interesse zu sein schien, namentlich den grünen Chlorophyllfarbstoff aus einer Pflanze darzustellen, welche äußerlich nicht grün aussieht. An dem Chlorophyllgehalt der Fucaceen ist trotz ihrer braunen Farbe nicht zu zweifeln. SACS, welcher zuerst bestimmt betonte,<sup>1)</sup> daß überall, wo Kohlensäure zersetzt wird, auch Chlorophyll vorhanden sein muß, wies schon darauf hin, daß die anders gefärbten Meeresalgen und Flechten auf ihren Chlorophyllgehalt zu untersuchen seien, da hier wahrscheinlich verkapptes Chlorophyll vorhanden sei.

MILLARDET hat denn auch schon 1869<sup>2)</sup> nachgewiesen, daß der damals mit dem Namen Phäophyll benannte und, wie man glaubte, besondere Fucaceenfarbstoff ein Gemenge mehrerer Pigmente sei. MILLARDET demonstirte durch Anschütteln eines alkoholischen Fucusauszuges mit Benzin das Vorhandensein des grünen Chlorophyllfarbstoffes neben einem gelben, von ihm Phycoxanthin genannten. Außerdem gewann er durch Extraktion mit Wasser einen dritten braunen Farbstoff (MILLARDET's Phycophäin). Legte MILLARDET auch in seiner Publikation mehr Gewicht auf die Darstellung des Phycophäins und des Phycoxanthins, welches letztere kein besonderer Algenfarbstoff, sondern, wie jetzt festgestellt ist, mit dem gelben Chlorophyllfarbstoff höherer Pflanzen identisch ist, so geht aus den einfachen Schüttelversuchen doch mit Sicherheit das Vorhandensein von Chlorophyll bei den Fucaceen hervor.

Für die Florideen war dasselbe durch die Untersuchungen von ROSANOFF vorher bestätigt worden.<sup>3)</sup>

Es war in neuester Zeit insofern eine Unsicherheit über diesen Punkt entstanden, als ENGELMANN die Ansicht äußerte, die Fucaceen besäßen nur einen braunen Farbstoff, welcher bei ihnen dieselbe Funktion habe, wie

1) SACS, Handbuch der Experimentalphysiologie. 1865. p. 20.

2) MILLARDET, Sur la nature du pigment des Fucoidées. C. rendus LXVIII (1869) p. 462.

3) ROSANOFF, Observations sur les fonctions et les propriétés des Pigments de diverses Algues. 1867. Mémoire d. l. soc. imp. d. Sc. n. de Cherbourg. t. XIII.

der grüne Chlorophyllfarbstoff bei anderen Pflanzen. An sich liegt in dieser Meinung nichts Unlogisches, sie ist aber, wie eben bewiesen, nicht neu. Die mikroskopische Beobachtung, auf welche ENGELMANN sich stützt, kann diese Frage nicht entscheiden, da der braune Farbstoff bei den Fucaceen die grüne Chlorophyllfarbe so verdeckt, daß man über das Vorhandensein von Chlorophyll zweifelhaft sein kann. Aber aus diesem Grunde hatte ja schon MILLARDET das Mikroskop verlassen und das Vorhandensein des grünen Chlorophyllfarbstoffes auf andere Weise zu demonstrieren gesucht. MILLARDET'S Untersuchungen, welche doch in der That für die Ausrüstung der Fucaceen mit Chlorophyll beweisend sind, sind von ENGELMANN bei der Auseinandersetzung seiner Ansichten über die Bedeutung der Farbstoffe, welche von denen der Botaniker nicht bloß ganz erheblich abweichen, sondern ganz andere Gesichtspunkte einzuführen bemüht sind, nicht berücksichtigt worden. Und doch hat man in der Botanik gerade auf Grund der MILLARDET'Schen Versuche den scheinbaren Mangel vollständig erklärlich gefunden und betrachtet es ebenso wie bei anderen Pflanzen, die dem Auge nicht grün gefärbt erscheinen, wie die Florideen u. a., als feststehende Thatsache, daß das Chlorophyll durch Nebenpigmente maskirt sei.

Daß die Fucaceen Chlorophyll besitzen, geht schon aus den spectrokopischen Untersuchungen des lebenden *Fucus vesiculosus* hervor. Im Absorptionsspectrum der Fucusblätter finden sich die 4 Bänder des Chlorophyllfarbstoffes in ihrer bekannten Lage zu den Fraunhofer'schen Linien: es tritt zu diesen Bändern noch ein Band vor der Linie *F* hinzu, welches, wie später bewiesen wird, dem braunen Farbstoff angehört. Die Bänder des Chlorophyllgelbs, dessen Vorhandensein ebenfalls schon aus MILLARDET'S Versuchen sich ergibt, werden bei der Untersuchung des lebenden *Fucus* durch die starke Absorption im Blau verdeckt. Das Spectrum eines lebenden Fucusblattes stellt sich dar, wie auf meiner Spectraltafel Nr. 4.

Es wird Niemand bestreiten, daß dies Spectralverhalten gegen die Ansicht ENGELMANN'S über den Mangel des Chlorophyllgrüns bei den Fucaceen spricht. Mit diesem Spectralverhalten sucht ENGELMANN seine Meinung in Einklang zu bringen durch die Aufstellung einer neuen Kategorie von Substanzen, welche »Chromophylle« genannt werden und »einen gemeinschaftlichen Kern« besitzen sollen, »der im Chlorophyll am reinsten vorliegt.«<sup>1)</sup> Wäre dies der Fall, so wäre das Chlorophyllgrün, welches MILLARDET in den alkoholischen Auszügen von *Fucus* nachwies und welches ich in Substanz dargestellt habe, der aus dem eigentlichen »Fucuschromophyll« dargestellte »Kern«. Einer solchen Ansicht, welche sich unmittelbar aus den Hypothesen des genannten Physiologen ergibt, wird in der Botanik wohl Niemand heitreten können, da dann ganz verständliche Thatsachen in's Räthselhafte verkehrt werden. Wir suchen nach Beweisen, daß die Fucaceen, Florideen

1) Botan. Zeitung. 1882. p. 669.

und andere nicht grüne Pflanzen, welche trotzdem Kohlensäure zersetzen, Chlorophyllfarbstoff besitzen, und wenn die bisherigen noch nicht ausreichen sollten, so muß man nach neuen Beweisen suchen. Beweise, daß die genannten Pflanzen Chlorophyll nicht besitzen, würden die Ernährungsphysiologie in die größte Unsicherheit versetzen, und da bis jetzt positive Thatsachen nur für das Vorhandensein von Chlorophyll bei den Fucaceen und Florideen sprechen, so müßte ein Versuch, das Gegentheil wahrscheinlich zu machen, doch mindestens auch Thatsachen zur Hand haben, welche man jedoch in ENGELMANN'S Publikationen vermißt.

Noch auf eine andere und sehr einfache Weise, als durch spectroscopische Untersuchung, kann man vorläufig das Vorhandensein von Chlorophyll bei *Fucus vesiculosus* demonstrieren. Man braucht nämlich nur einen Zweig in Wasser von 60—80° C. zu tauchen, um denselben sofort grün werden zu sehen. Der braune, in Wasser lösliche Fucaceenfarbstoff diffundirt in das Wasser und die grüne Chlorophyllfärbung kommt zur Anschauung. Dasselbe geschieht, wenn man die braunen Sprosse in verdünnten Alkohol legt. In so behandelten Sprossen kann man, wie vorauszusetzen, auch mikroskopisch die normale grüne Farbe der Chlorophyllkörner wahrnehmen. Ich will mich gleich hier gegen den Einwand verwehren, daß durch das Eintauchen der Fucussprosse in heißes Wasser ein ursprünglich brauner Farbstoff »zersetzt« würde und das Grünwerden ein äußeres Zeichen der »Zersetzung« wäre, wobei dann natürlich aus dem einfachen braunen Fucusfarbstoff, wie ihn ENGELMANN voraussetzt, ein grüner, ein gelber und nochmals ein brauner Farbstoff entstehen müßten, denn diese drei kann man nach der Behandlung von *Fucus vesiculosus* mit heißem Wasser thatsächlich darstellen. Da man aber durch Vermischen dieser drei isolirten Farbstoffe das ursprüngliche Fucusspectrum wiedererhält, so ist dieser Einwand, auf den man sich trotz seines Mangels an Begründung gefaßt machen muß, abgethan.

Die Darstellung des grünen Chlorophyllfarbstoffes aus *Fucus vesiculosus* in gleicher Menge, wie ich denselben aus Weizen, Sonnenrosen und Kürbis gewonnen habe, beweist auf das Durchschlagendste, daß die Fucaceen Chlorophyll besitzen. Meine Untersuchungen bestätigen auf's Vollständigste die Resultate MILLARDET'S, daß auch in den Chlorophyllkörnern der Fucaceen ein Gemenge von Chlorophyllgrün und Chlorophyllgelb vorhanden ist, und erweitern die Beobachtungen des Genannten durch die Feststellung, daß der grüne Chlorophyllfarbstoff den gelben weit an Menge überwiegt, was MILLARDET, wenigstens in seiner damaligen Publikation, noch zweifelhaft läßt. Das Fucaceenbraun, von MILLARDET Phycophain genannt, verdeckt im lebenden *Fucus* das Chlorophyll. Von einer Vertretung des letzteren durch ein braunes »Chromophyll« kann also bei den Fucaceen nicht die Rede sein. Ich zweifle aber nicht, daß auch die bezüglich anderer Algen, besonders der Florideen (Bot. Zeitg. 1883, p. 20), ausgesprochene

Meinung ENGELMANN'S, »daß der grüne Farbstoff häufig, wo nicht in der Regel, vergleichsweise in so geringer Menge vorhanden ist, daß er vielmehr als eine unbedeutende Beimischung zum rothen Körper, denn als Hauptbestandtheil erscheint, sich als irrig erweisen dürfte, wenn man versucht, auch aus den Florideen den Chlorophyllfarbstoff in Substanz darzustellen.

#### Darstellung des grünen und gelben Chlorophyllfarbstoffes aus *Fucus vesiculosus*.

Um die Pflanzen zu erhalten, fuhr ich nach Cuxhaven, die naß in eine Kiste gepackten Fucuspflanzen kamen in einem Tage hier nach Würzburg, waren vollkommen frisch und wurden sofort extrahirt. Für die Darstellung der Farbstoffe wurden 4485 g feuchter Fucus (lufttrocken 775 g) in Arbeit genommen.

Die unmittelbare Extraktion von lebendem *Fucus vesiculosus* mit Alkohol ergibt eine sehr unreine Chlorophylllösung, da der braune Farbstoff und Extraktivstoffe die Lösung verunreinigen. Ich habe daher, wie früher, vor der Extraktion der Fucuspflanzen mit 96 % igem Alkohol dieselben mit Wasser kurze Zeit ausgekocht. Das Wasser färbt sich gelbbraun und diese Brühe liefert beim Eindampfen einen rothbraunen Rückstand, welcher neben den in Wasser löslichen Stoffen des Fucus den braunen Fuaceenfarbstoff (Phycophäin) enthält. Dieser Rückstand ist unlöslich in 96 % igem Alkohol, löslich in verdünntem Weingeist, und eine solche Lösung giebt das Spectrum des braunen Farbstoffes: ein Absorptionsband zwischen den Fraunhofer'schen Linien *b* und *F*. (vgl. die Spectraltafel Nr. 44.)

Der Vergleich dieses Spectrums mit demjenigen des lebenden Fucus (Nr. 4) läßt sogleich dasselbe Band in gleicher Lage zwischen *b* und *F* wiederfinden. Mit dem braunen Farbstoff mich näher zu befassen, lag nicht in meiner Absicht. Es handelte sich um die Darstellung des Chlorophyllgrüns, welches wie folgt gewonnen wurde.

Die von der braunen Brühe befreiten und mit kaltem Wasser gewaschenen, nun vollständig chlorophyllgrünen Pflanzen wurden feucht mit 96 % Alkohol übergossen, sodaß sie davon eben bedeckt waren, und blieben damit 12 Stunden stehen. Ein Vorversuch hatte ergeben, daß auf diese Weise durch Behandlung der Pflanzen mit einer geringen Menge Alkohol schon ein großer Theil des gelben Chlorophyllfarbstoffes entfernt wird, ohne daß Chlorophyllgrün sich mitlöst. Nach dem Abgießen der gelben Lösung erhält man bei einem zweiten Aufguß von Alkohol sehr schnell eine prachtvoll grüne Lösung, welche im Sonnenlicht eine carmoisinrothe Fluorescenz besitzt. Diese Lösung enthält jedoch trotz der Vorbehandlung noch viel gelben Chlorophyllfarbstoff, wie aus dem Gelingen der KUNZ' und FREY'Schen Schüttelversuche hervorgeht.

Nach der Verseifung des Fettes wurde die Seife aus wässriger Lösung ausgesalzen, zur Abscheidung derselben 12 Stunden im Dunkeln stehen ge-

lassen und zunächst der gelbe Chlorophyllfarbstoff mit Petroläther extrahirt. Nach einmaligem Waschen der Seife mit absolutem Äther wurde der grüne Chlorophyllfarbstoff mit alkoholhaltigem Äther (5—6% absol. Alkohol) aufgenommen und durch Verdampfen des Äthers in fester Form gewonnen. Es erübrigt dann noch, das feste Chlorophyllgrün von Spuren zurückgebliebenen gelben Farbstoffes zu reinigen, was durch wiederholtes Schütteln des festen Chlorophyllgrüns mit Petroläther geschieht. Die Seifenreste entfernt man durch mehrmaliges Auflösen des Chlorophyllgrüns in alkoholhaltigem Äther in einem hohen Cylinder. Es scheiden sich farblose oder schwach gefärbte Flocken der anfänglich mit gelösten kleinen Seifenmengen aus, welche sich absetzen und durch Filtriren getrennt werden. Eine solche Reinigung muß mehrmals vorgenommen werden. Die Ausbeute an Farbstoff betrug ohne Hinzurechnung der nicht unbeträchtlichen Verluste ca. 5,0 g.

Das Chlorophyllgrün aus *Fucus vesiculosus* enthielt noch viel Asche, die sich durch Reinigung von 17,3% auf 8,3% verminderte. Außer dieser allmählichen Herabminderung der Asche spricht auch die Verschiedenheit des endlichen Aschengehaltes von dem des Chlorophyllgrüns aus Weizen dafür, daß die Asche nur eine Verunreinigung sei.

Das Chlorophyllgrün krystallisirte aus Ätheralkohol in mikroskopischen Sphärokrystallen, das Chlorophyllgelb in dunkelgelben Nadeln. Durch die Möglichkeit, diese beiden Farbstoffe, welche sich der Schätzung nach in demselben Mengenverhältniß im *Fucus vesiculosus* wie in höheren Pflanzen finden, in Substanz darzustellen ist, wenn Thatsachen mehr gelten als Hypothesen, diejenige ENGELMANN'S widerlegt.

#### Eigenschaften der Farbstoffe aus *Fucus vesiculosus*.

Das Chlorophyllgrün. Das Verhalten zu Lösungsmitteln, Säuren etc. ist dasselbe, wie das für den grünen Farbstoff aus Weizenblättern angegebene.

Die Löslichkeit des Chlorophyllgrüns in Wasser hat Andere besonders dazu veranlaßt, dasselbe als eine vom Chlorophyllfarbstoff ganz verschiedene Substanz zu bezeichnen. Weshalb der reine Chlorophyllfarbstoff wie der unreine nur in Alkohol, Äther oder Benzol löslich sein muß, hat allerdings Niemand begründet. Wenn man dem reinen Chlorophyllfarbstoff durchaus a priori die Unlöslichkeit in Wasser zuschreiben will, so habe ich eine ganz andere Erklärung dafür, daß der von mir dargestellte Farbstoff sich in Wasser löst, auf welche natürlich die Kritiker nicht kommen konnten. Es ist möglich, daß die Löslichkeit des Chlorophyllgrüns in Wasser durch Verunreinigung mit kleinen Mengen noch anhaftender Seife veranlaßt ist, denn es ist bekannt, daß Beimengungen kleiner Mengen fremder Substanzen die Löslichkeit anderer in hohem Maße beeinflussen. Bei Gegenwart von Peptonen lösen sich manche in reinem Wasser fast unlösliche Substanzen mit Leichtigkeit. Leimlösung löst mehr normales Calciumphosphat als Wasser.

Es wäre also gegen das Chlorophyllgrün höchstens der Einwand zu erheben, daß dasselbe (abgesehen vom Aseehengehalt) noch nicht absolut rein sei, dieser Einwand hätte einen Sinn, aus der Wasserlöslichkeit zu schließen, daß der von mir dargestellte Farbstoff ein Zersetzungsprodukt des Chlorophyllfarbstoffes sei, dagegen gar keinen. Wenn die Löslichkeit des Chlorophyllgrünes in Wasser durch Beimengungen verursacht wird, so wird sich dies bei fortgesetzter Untersuchung ergeben, und nachdem ich nach den unfruchtbaren Bemühungen Anderer, den Chlorophyllfarbstoff in fester Form zu isoliren, welche Jahrzehnte lang gedauert haben, die Sache von einer neuen Seite, und zwar mit Erfolg, angegriffen habe, kann ich wohl mindestens eine etwas längere Frist zur Klarstellung aller Einzelfragen beanspruchen, als meine bisherigen Untersuchungen umfaßten.

Die Fluorescenz des Chlorophyllgrünes ist nicht gleich intensiv in allen Medien. Während die wässrige und alkoholische Lösung sehr stark fluoresciren, ist die Fluorescenz der ätherischen und der Chloroformlösung nur schwach, nimmt jedoch beim allmählichen Zufügen von Alkohol immer mehr zu. Ich machte bei der Gelegenheit die Beobachtung, daß nur vollständig klare Lösungen fluoresciren. Wenn man in einem Reagenzglas eine alkoholische Chlorophylllösung mit einem Tropfen Olivenöl versetzt, so fluorescirt die über dem zu Boden gesunkenen Öltröpfchen stehende Lösung im Sonnenlicht glänzend. Schüttelt man heftig um, sodaß die Öltröpfchen auf das Feinste vertheilt werden, so ist im Moment die Fluorescenz verschwunden, kehrt aber allmählich mit dem Wiederabsetzen des Öltröpfchens zurück. Ich führe diese Beobachtung deshalb an, weil sich aus derselben das Verschwinden der Fluorescenz beim Vermischen einer unreinen, durch einfaches Aufgießen von Alkohol auf frische oder ausgekochte Blätter hergestellten Chlorophylllösung mit Wasser erklärt. Durch Fällung des gelben Fettfarbstoffes entsteht eine Trübung und daher verselbwindet die Fluorescenz, was man bisher als ein Zeichen ansah, daß der Chlorophyllfarbstoff schon durch Wasser zersetzt werde. Daß durch Wasser keine Zersetzung des Chlorophyllfarbstoffes eintritt, sondern nur die Trübung Ursache des Verschwindens der Fluorescenz ist, kann man auf folgende Weise demonstrieren. Man schüttle eine durch Wasser getrübe und nicht mehr fluorescirende Lösung mit Petroläther, so wird die sich oben sammelnde klare Petrolätherlösung des grünen Farbstoffes sofort wieder Fluorescenz zeigen.<sup>1)</sup> Weitere Beobachtungen mit dem Fucaceenchlorophyllgrün bestätigten meine frühere Angabe, daß das feste Chlorophyllgrün keine Fluorescenz besitzt, was schon HAGENBACH vom unreinen Farbstoff mitgetheilt hat.

Das Chlorophyllgelb. Ich kann bezüglich dieses Stoffes nur auf

<sup>1)</sup> Auf dieser Thatsache, daß das Chlorophyllgrün in trüben Medien nicht fluorescirt, basirt es wahrscheinlich auch, daß die erstarrte Lösung von Chlorophyllgrün in Paraffin keine Fluorescenz besitzt.

meine erste Mittheilung verweisen. Das Chlorophyllgelb aus *Fucus vesiculosus* stimmt in allen Punkten mit dem aus höheren Pflanzen überein.

### Spectroskopische Beobachtungen.

Bei meinen Beobachtungen benutzte ich einen großen Spectralapparat von SCHMIDT und HAENSEN und beobachtete ausschließlich im Sonnenlicht, welches durch einen Heliostaten auf den Spalt geworfen wurde. Die Anwendung von Sonnenlicht ist unumgänglich, da Lampenlicht für die Beobachtung der Lipochrombänder in der violetten Spectralhälfte nicht ausreicht. Für die Aufzeichnung der Absorptionsspectren empfiehlt sich die einfache graphische Methode im Gegensatz zu der in der botanischen Literatur bisher üblichen Darstellung der Absorptionsstreifen durch Schattirung. Je schöner derartige Zeichnungen dargestellt werden, um so ungenauer müssen sie werden, weil es unmöglich ist, ein solches Abbilden ohne häufigere, länger dauernde Beobachtung anzufertigen, wobei die Ermüdung der Netzhaut ihren Einfluß geltend macht. Beim Aufzeichnen der Bänder durch Curven auf Millimeterpapier läßt sich das Bild viel genauer wiedergeben, denn es ist leichter und sicherer, durch eine Curve die Dunkelheit des Bandes wiederzugeben, als durch Schattirung eines Streifens. Außerdem ist das Aufzeichnen schneller vollendet, was bei Beobachtungen im Sonnenlicht bei theilweiser Bewölkung des Himmels von Werth ist. In derselben Zeit, wo man ein Spectrum durch Schattirung nur halbwegs genau abgebildet hat, kann man bei der Darstellung durch Curven eine ganze Reihe Controlbeobachtungen anstellen. Da auch die physiologischen Chemiker diese Methode benutzen, so ist eine Vergleichung der Spectren verschiedener Beobachter möglich, während die Spectralzeichnungen, wie sie in botanischen Abhandlungen üblich sind, nicht einmal untereinander verglichen werden können und sich der Controlle entziehen. Die Hauptsache ist bei der graphischen Wiedergabe der Spectren eine möglichst genaue Angabe der Lage und des Anwachsens der Bänder. So lange die Intensität der Streifen nur durch Schätzung mit dem Auge gemessen wird, kann die Angabe derselben keine absolut genaue sein, und wenn man auch in diesem Punkt nach möglicher Genauigkeit strebt, so hat es doch keinen Sinn, durch ausführliche Hervorhebung kleiner Dunkelheitsunterschiede Anderen, mit diesen Beobachtungen nicht Vertrauten imponiren zu wollen und auf solche Differenzen Hypothesen aufzubauen.

Spectrum des Chlorophyllgrüns. Das Spectrum des lebenden *Fucus*blattes ist schon oben beschrieben worden. Die alkoholische Lösung, welche man aus den durch Auskochen gereinigten *Fucus*pflanzen erhält, giebt das Absorptionsspectrum Nr. 3 meiner Tafel. Es geht schon aus diesem Spectrogramm hervor, daß nach dem Auskochen der Pflanzen eine viel reinere Farbstofflösung erhalten wird, als durch directe Extraktion. Nr. 2 der Tafel stellt nämlich das Spectrum eines alkoholischen Auszuges aus

nicht mit Wasser ausgekochten Pflanzen dar. Hier war selbst bei Sonnenlicht Band III hinter *D* bei einer Schichtdicke der Lösung von 40 mm noch nicht sichtbar und auch Band II erschien schwach, während in der reineren Lösung alle Bänder schon bei weit dünnerer Flüssigkeitsschicht hervortraten. Es ergibt sich daraus, wie verfehlt es ist, allein aus dem Vergleich der Dunkelheit der Bänder in verschiedenen Lösungen untereinander oder mit denen lebender Blätter die weitgehendsten Schlüsse auf chemische Veränderungen des Farbstoffes zu ziehen, denn wenn im vorliegenden Fall chemische Veränderungen vor sich gegangen wären, so könnten dieselben in beiden Modifikationen der Extraktion nur dieselben gewesen sein, während man aus dem Spectralverhalten das Gegentheil schließen müßte.

Das Spectrum des isolirten grünen Chlorophyllfarbstoffes aus *Fucus vesiculosus* besitzt 4 Bänder in der rothen Hälfte des Spectrums, deren Lage sich aus Nr. 4 der Tafel ergibt. Das dunkelste erste Absorptionsband verbreitert sich bei Verstärkung der Lösungsschicht nach links bis *B* (vgl. Spectr. Nr. 5 und 4, sowie 6—8). In der violetten Spectralregion besitzt der reine Farbstoff keine Absorptionsbänder (vgl. die Spectrogramme 5 u. 6). Erst wenn man zu der Lösung des Chlorophyllgrüns die des isolirten Chlorophyllgelbs hinzumischt, treten die für das letztere charakteristischen Bänder in der violetten Spectralhälfte hinzu. Es ist also, wie ich schon in den Sitzungsberichten d. med.-phys. Ges. 1883 mittheilte, das Spectrum, welches nur im Roth Absorptionsstreifen besitzt, das allein richtige des grünen Farbstoffes der Chlorophyllkörner. Im Vergleich mit den Bändern des lebenden *Fucus*blattes und des gewöhnlichen alkoholischen Auszuges sind alle Bänder beim isolirten grünen Farbstoff etwas nach dem violetten Ende des Spectrums zu verschoben, ein Phänomen, welches seine Analogie im Verhalten thierischer Farbstoffe nach ihrer Isolirung aus den Geweben besitzt.

Diesem allgemeinen Spectralverhalten des Chlorophyllgrüns sind noch einige Besonderheiten beizufügen. Zunächst kommt die Natur des Lösungsmittels nicht bloß bezüglich der Verschiebung der Bänder, sondern auch für die Dunkelheit und scharfe Trennung derselben in Betracht. In Ätheralkohol treten die Bänder am schärfsten hervor und bleiben auch bei Verstärkung der Flüssigkeitsschicht schärfer getrennt, als in der wässerigen Lösung. In der wässerigen Lösung dagegen fließen die Bänder allmählich bei Vergrößerung der Schichtdicke in einander. (Vgl. Spectr. Nr. 6—8.)

Ganz besonders bemerkenswerth ist aber folgende Thatsache. In der alkoholischen und ätherischen Lösung des reinen Chlorophyllfarbstoffes beobachtete ich bei starker Verdünnung der Lösung oder, was dasselbe ist, bei Verringerung der Lösungsschicht, daß der erste dunkle Absorptionsstreifen aus zwei Bändern besteht, die bei stärkerer Flüssigkeitsschicht in eins zusammenfließen. Während man in der wässerigen Lösung den ersten Absorptionsstreifen hinter *C* (entsprechend dem Bande vor *C* im lebenden

Blatt) als ein dunkles Band erblickt, zeigt das Spectrum der alkoholischen oder ätherischen Lösung in dünner Schicht an der Stelle jenes zwei Bänder von gleicher Dunkelheit, welche durch einen hellen Zwischenraum getrennt sind.

KRAUS hat schon bei seinen Untersuchungen in gewöhnlichen Chlorophylllösungen diese Spaltung des ersten Bandes durch einen hellen Zwischenraum bemerkt, glaubte aber, mit LOMMEL, daß es eine subjective Erscheinung sei. Bei meinen ersten Beobachtungen mit Weizenchlorophyllgrün hatte ich ebenfalls bei ganz dünner Flüssigkeitsschicht die Spaltung des Bandes bemerkt, da dieselbe aber nur in alkoholischer Lösung, nicht in wässriger auftrat, habe ich eine weitere Bestätigung dieses Factums abgewartet. Diese haben die Beobachtungen des Fucus-Chlorophyllgrüns so unzweifelhaft gebracht, daß ich behaupten kann, diese Verdoppelung oder Spaltung des ersten Bandes sei für den grünen Chlorophyllfarbstoff charakteristisch. Namentlich tritt dieses Doppelband scharf hervor, wenn man in der alkoholischen Lösung des Chlorophyllgrüns Ricinusöl auflöst. Eine Erklärung dieses verschiedenen Verhaltens in verschiedenen Lösungsmitteln läßt sich heute nicht geben. Es ist aber ein neuer Beweis, wie wenig es angezeigt ist, allein auf spectroskopische Beobachtungen weitgehende Schlüsse zu bauen.<sup>1)</sup>

Das Spectrogramm Nr. 9 der Tafel bildet das Spectrum des auf Glas tafeln festgewordenen Chlorophyllgrüns ab. Dasselbe stimmt im Allgemeinen mit dem der ätherischen Lösung überein, es fällt jedoch auf, daß Band *I* nach rechts bis über *B* hinaus verbreitert ist und in seiner Lage mit dem Band *I* des lebenden Fucusblattes wieder zusammenfällt.

Spectrum des Chlorophyllgelbs. Das Absorptionsspectrum des Chlorophyllgelbs aus Fucus besitzt drei Bänder in der blauen Hälfte des Spectrums, ganz wie das Chlorophyllgelb höherer Pflanzen (Spectr. Nr. 10) und wie das des gelben Farbstoffes etiolirter Pflanzen, dessen Spectrum mit dem des normalen Chlorophyllgelbs so vollständig übereinstimmt, daß beide Farbstoffe jedenfalls identisch sind. Ich habe beobachtet, daß die Lösung des Chlorophyllgelbs in Petroläther, ohne ihre Farbe zu verändern, nach mehreren Wochen untersucht, viel schwächere Absorptionsbänder zeigt, als die frische Lösung; es kommt vor, daß ein Band vollkommen verschwindet, welcher Umstand beim 3. Band anscheinend am leichtesten eintritt. Diese Änderung des Absorptionsspectrums findet auch ohne Einwirkung des Lichtes statt. Daß durch Säurewirkung die Bänder des gelben Farbstoffes verschwinden, ist schon bei KRAUS angegeben. Diese Ursache kann hier nicht in Betracht kommen, es ist aber möglich, daß schon der Sauerstoff der Luft die Ursache

1) TSCHIRNACH behauptet, daß diese Spaltung des Bandes *I* »mit aller Bestimmtheit auf eine Zersetzung hinweist«, und ich constatire hier ausdrücklich diese bestimmte Dokumentirung seiner Ansicht in Bd. I Heft 3 u. 4 p. 44 u. Heft 41 d. Ber. d. deutsch. bot. Ges., weil ich nach analogen Erfahrungen vermuthen kann, meine entgegengesetzte Ansicht in der nächsten Publikation TSCHIRNACH's ohne Citat wiederzufinden.

der Veränderung ist. Ich lasse dies dahingestellt und mache hauptsächlich auf den Umstand aufmerksam, weil bei spectroscopischen Untersuchungen auf diese Änderung des Spectrums Rücksicht zu nehmen ist.

In Betreff des steten Zusammenvorkommens des Chlorophyllgrüns und Chlorophyllgelbs in den Chlorophyllkörnern begnüge ich mich damit, diese Thatsache in ihrer Allgemeinheit festgestellt zu haben und lasse mich auf Hypothesen über die genetische Beziehung beider Farbstoffe vorläufig nicht ein, da diese Frage heute noch gar nicht discutabel ist. Es ist ebenso gut möglich, daß das Chlorophyllgrün aus dem Chlorophyllgelb entsteht, wie das Gegentheil, und es ist drittens möglich, daß beide in gar keiner genetischen Beziehung zu einander stehen. Es hat keinen Sinn, sich heute schon für eine dieser Möglichkeiten zu entscheiden, da jede Meinung durch eine neue Thatsache hinfällig werden kann.

#### Erklärung der Spectraltafel. (Taf. 4.)

Die Lage der Absorptionsstreifen zu den Fraunhofer'schen Linien ist direkt durch ihre Stellung auf der Abscisse gegeben. Ebenso ist die Breite der Streifen direkt ablesbar. Die scharfe Begrenzung oder das allmähliche Anwachsen der Bänder ergibt sich aus dem Verlauf, die relative Dunkelheit der Streifen aus der Höhe der Curve.

Nr. 4. Absorptionsspectrum des lebenden Fucusblattes.

- » 2. Alkoholischer Auszug aus *Fucus vesiculosus*.
- » 3. „ „ „ mit Wasser ausgekochten Pflanzen.
- » 4. Reines Chlorophyllgrün aus *Fucus vesiculosus* in Ätheralkohol.
- » 5. „ „ „ „ „ „ „ (dünnere Schicht).
- » 6. „ „ „ „ „ „ „ Wasser (Schichtendicke 5 mm).
- » 7. „ „ „ „ „ „ „ „ 10 „
- » 8. „ „ „ „ „ „ „ „ 20 „
- » 9. „ „ „ „ „ „ „ fest.
- » 10. „ Chlorophyllgelb „ „ „ in Petroläther.
- » 11. Brauner Fucusfarbstoff in verdünntem Alkohol.

Wie bekannt, hat man bisher allgemein auf Grund der Angaben von KRAUS, WIESSNER u. a. auch dem grünen Chlorophyllfarbstoff ein Spectrum mit 7 Absorptionsbändern zugeschrieben. In der unten abgedruckten Mittheilung wurde zum ersten Mal das Spectrum des grünen und gelben Chlorophyllfarbstoffs richtig angegeben und die frühere Auffassung von KRAUS berichtigt. Da ich in den späteren Publikationen von Tschirch (Ber. d. d. bot. Ges. Bd. 4 Heft 9 p. 466 u. Landwirthschaftl. Jahrbücher Bd. XIII p. 503) meine Beobachtungen ohne Citate acceptirt finde, so ist, um jedem Zweifel am einfachsten zu begegnen, von wem diese Beobachtungen herrühren, meine Publikation aus den Sitzungsberichten d. phys.-med. Ges. hier abgedruckt. Dieselbe ist auch zur Constatirung der Priorität einiger anderer Beobachtungen wie der speziell genannten zu benutzen.

### A. Hansen: Über die Farbstoffe des Chlorophyllkorns.

(Aus den Sitzungsberichten der Würzburger Phys.-med. Gesellschaft. 1883.)

Aus einer noch unbeeendigten Untersuchung über die Farbstoffe des Chlorophylls theile ich folgende festgestellte Thatsachen mit.

In den Chlorophyllkörnern befinden sich zwei Farbstoffe, ein gelber und ein grüner, welche ich getrennt und krystallisirt erhalten habe. Die Methode, welche ich angewendete, ist diejenige, welche KÜNZE in seinen Untersuchungen über die Retinafarbstoffe angegeben hat. Es stellte sich heraus, daß die Farbstoffe an Fett gebunden seien. Sie wurden von demselben durch Verseifung getrennt. Die Seife, welche durch Behandlung der alkoholischen Chlorophylllösung mit Natronlauge entsteht, hält beide Farbstoffe fest. Der gelbe Farbstoff wird durch Petroläther der Seife entzogen. Er krystallisirt aus Petroläther oder Alkohol in dunkelgelben Nadeln. Sein wechselndes Spectralverhalten in verschiedenen Lösungsmitteln (Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff), seine Blaufärbung durch Schwefelsäure und Salpetersäure und Grünfärbung durch Jod-Jodkalium reihen ihn unter die Lipochrome ein. Er besitzt drei Absorptionsbänder in der blauen Hälfte des Spectrums, abgesehen von der Endabsorption.

Der grüne Farbstoff, welcher in Petroläther nicht übergeht, wird aus der Seife leicht von Äther aufgenommen. Er krystallisirte in Sphärökrystallen, welche unter dem Polarisationsapparat das bekannte Kreuz in praehtvoll grüner Farbe zeigten. Beide Farbstoffe sind nebeneinander im Chlorophyll enthalten und der gelbe nicht etwa ein durch die Verseifung erzeugtes Spaltungsprodukt. Das Spectrum des grünen Farbstoffes hat die vier Bänder in der rothen Hälfte, welche eine alkoholische Chlorophylllösung zeigt. Im Blau besitzt der grüne Farbstoff keine Bänder, absorbirt in dieker Schicht aber, wie denkbar, die blauen Strahlen. Das Spectrum der alkoholischen Chlorophylllösung entsteht durch Combination der Spectren des grünen und gelben Farbstoffes, allerdings nicht in der Weise, wie KRAUS angiebt, dessen »Cyanophyll« ein Gemenge des grünen und gelben Farbstoffes ist.

Das Etiolin besitzt dasselbe Spectrum, wie der gelbe Farbstoff aus dem Chlorophyll.

Anschließend an diese Chlorophylluntersuchungen habe ich die Blütenfarbstoffe untersucht. Es finden sich in den Blüten einzelne Farbstoffe und Farbstoffgemische. Die Anzahl der Farbstoffe scheint nur sehr gering im Verhältniß zu der unendlichen Mannigfaltigkeit der Blumenfarben. Die gelben Farbstoffe sind Lipochrome. Ich habe sie krystallisirt erhalten aus Ranunculus, Cytisus, Rosa u. a. Sie besitzen zwei Bänder im Blau. Sie zeigen keine Bänder im Roth und keine Fluorescenz. Die von PRINGSHEIM angeblich entdeckte Fluorescenz der gelben Farbstoffe, sowie die von dem-

selben gefundenen Bänder im Roth sind nicht vorhanden. Der Irrthum beruht darauf, daß mit Lösungen operirt wurde, die grünen Chlorophyllfarbstoff enthielten. Hr. Tschirch, welcher PRINGSHEIM'S Beobachtungen bestätigte, lieferte aus demselben Grunde unbrauchbare spectroscopische Angaben.

Der rothe Blütenfarbstoff ist gelöst in den Zellen vorhanden. Sein Spectrum ist ein sehr breites Band zwischen *D* und *b*. Die Nüancen des rothen Farbstoffes werden oft durch gleichzeitiges Vorhandensein eines Lipochroms hervorgebracht, z. B. bei Papaver, Liliun bulbiferum etc. Die blauen und violetten Farbstoffe, ebenfalls in den Zellen in Lösung vorkommend, besitzen Bänder in der rothen Hälfte des Spectrums. Keiner dieser Farbstoffe besitzt ein dem Chlorophyll ähnliches Spectrum. Alle dies behauptenden neueren Angaben beruhen auf Verunreinigungen mit Chlorophyll. Die blauen und violetten Farbstoffe lassen sich durch Säuren in rothe überführen.

Würzburg, botan. Institut, 30. Juli 1883.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Arbeiten des Botanischen Instituts in Würzburg](#)

Jahr/Year: 1888

Band/Volume: [3](#)

Autor(en)/Author(s): Hansen Adolf [Adolph]

Artikel/Article: [Das Chlorophyllgrün der Fucaceen 289-304](#)