

Erklärung der Abbildungen.

- Fig. 1. Blatt von *Hydrocotyle repanda* Pers.
 „ 2. Blatt von *H. ranunculoides* L.
 „ 3 und 4. Blätter von *H. americana* L.
 „ 5. Anfangsblatt einer mehrjährigen Pflanze von *H. vulgaris* L.
 „ 6. Späteres Blatt der *H. vulgaris* L.
 „ 7. Blatt von *H. Bonariensis* Lam.
 „ 8. Blatt von *H. quinqueloba* R. et P.
 „ 9 und 10. Blätter von *H. Asterius* Cham. et Schl.

13. A. Tschirch: Der Quarzspektrograph und einige damit vorgenommene Untersuchungen von Pflanzenfarbstoffen.

Mit Tafel VI und VII.

Eingegangen am 14. Februar 1896.

Auf der Naturforscher-Versammlung in Wien 1894 habe ich bereits mitgeteilt, dass es mir gelungen ist, mit Hilfe des Quarzspektrographen die sogenannte Endabsorption (des Violet und Ultraviolet)¹⁾ einer Anzahl von Farbstoffen, die physiologisches Interesse beanspruchen dürfen, in Bänder aufzulösen. Diese Untersuchungen sind

1) Für diejenigen, welche sich mit Untersuchungen der Absorptionen im Ultraviolet beschäftigen wollen, stelle ich hier die wichtigste Litteratur zusammen:

A. CORNU, Sur le spectre normal du soleil, partie ultra-violette. Paris, GAUTHIER-VILLARS 1881. W. N. HARTLEY und A. HUNTINGTON, Researches on the action of organic substances on the ultraviolet rays on the spectrum (1879). Phil. Transact. 170, p. 257. Proc. Royal Soc. 28, p. 233, und 31, p. 1. W. N. HARTLEY, Researches on the relation between the molecular-structure of carbon compounds and their absorption-spectra. Phil. Transact. 1881, p. 57 und 111; 1883, p. 676. W. N. HARTLEY, A study of coloured substances and dyes. Journ. Chem. Soc. 1887, 51, p. 152. W. N. HARTLEY, The absorption-spectra of the alkaloids. Proc. Royal Soc. 38, 1, p. 191, und Journ. Chem. Soc. 51, p. 58. LEWEING AND DEWAR, Notes on the absorption of ultraviolet rays by various substances. Proc. Royal Soc. 35, p. 71. W. R. DUNSTAN, Phil. Transact. 1879, p. 227. J. H. SORET, Sur l'absorption des rayons ultraviolets par les substances albuminoides. Compt. rend. 97, p. 642 und 1269. J. L. SORET, Arch. des scienc. phys. et natur. de Genève 1887, 18, p. 344. J. L. SORET et A. A. RILLIET, Compt. rend. 110, p. 137, und Arch. sc. phys. nat., Genève 23, p. 5. L. SORET, Arch. des sciences phys. et nat., t. 61 (1878), p. 322, und t. 66 (1883), p. 429. J. M. EDER und E. VALENTA, Denkschr. der Wiener Akad.

mittlerweile fortgesetzt worden. An dieser Stelle soll nun sowohl über den Apparat und die Methode, wie über die mit derselben erzielten Ergebnisse kurz berichtet werden. Die Untersuchungen erstreckten sich über gegen 60 Farbstoffe, doch will ich hier nur diejenigen auswählen, die Interesse für den Botaniker besitzen.

Bei den Studien wurde ich von Herrn Dr. O. BUSS in dankenswerthester Weise unterstützt.

1.

Bekanntlich absorbirt das Glas das Ultraviolett in beträchtlicher Masse, und ist es daher nicht möglich, auch bei Anwendung der Photographie nicht, Bilder zu erhalten, die viel über *N* FRAUNHOFER ($\lambda = 0,358 \mu$) hinausgehen. Mit dem Auge ist das Sonnen-Spektrum sogar nur bis *H* ($\lambda = 0,397 \mu$) sichtbar. Um nun Absorptionen im Violet und Ultraviolett zu beobachten kann man sich entweder der Reflexionsgitter bedienen, oder für Prismen und Linsen Materialien anwenden, die für Ultraviolett durchlässig sind, als da sind Bergkrystall (der „Quarz“ der Spektralanalytiker), Flussspath, Kalkspath. Endlich kann man auch, wenn es sich darum handelt, weit in's Ultraviolett hinein zu gelangen, die Absorptionen der Luft dadurch ausschliessen, dass man im evacuirten Raume arbeitet. Dies that z. B. SCHUMANN, dessen Funkenspektren bis $\lambda = 0,100 \mu$ und weiter reichen¹⁾.

Mit Gittern zu arbeiten ist misslich. Ganz abgesehen davon, dass es sehr schwierig ist, gute Gitter auf sphärischen Concavspiegeln mit kleiner Brennweite (Concavgitter) zu erhalten, besitzen dieselben noch den Uebelstand, dass sie, da viel Licht verloren geht — das Spektrum entsteht ja durch Interferenz der gebeugten Strahlen — lichtschwache, noch dazu zum Theil über einander greifende Spektren hoher Dispersion liefern. Bei Spiegeln mit grosser Brennweite ist der Lichtverlust ein noch grösserer.

Man hat daher in neuerer Zeit auf STOKES' Vorschlag ziemlich

der Wissenschaften 1890, 1893 und 1894 (der von den beiden Forschern benutzte Spectrograph ist beschrieben in: Beiträge zur Spektralanalyse, Denkschriften der Wiener Akademie 1893, LX, S. 2 des [mir gütigst übersandten] Separatabdruckes). Auf V. SCHUMANN's schöne Arbeiten komme ich unten zurück. Sehr instructiv ist der kleine Aufsatz desselben über den Quarzspectrographen in EDER's Jahrbuch der Photographie, 1889, S. 225.

1) V. SCHUMANN in Leipzig verdanken wir die wichtigsten neueren Arbeiten über das Ultraviolett. Vergl. u. a. „Ueber die Photographie der Lichtstrahlen kleinster Wellenlängen“ I und II. Sitzungsber. der Wiener Akademie 1893, April und Juni. „Ueber ein neues Verfahren zur Herstellung ultraviolet-empfindlicher Platten,“ ebenda 1893, October. „Zur Photographie der Lichtstrahlen kleinster Wellenlängen,“ ebenda Februar 1895. Der ebenfalls sehr wichtigen Arbeiten von EDER und VALENTA ist bereits oben gedacht.

allgemein sich des Quarzspektrographen bedient, um die Absorptionen im Ultraviolett zu studiren. Nur ein Uebelstand tritt hierbei hervor: es ist sehr kostspielig, achromatische Linsen und Prismen aus Bergkristall und Flussspath oder Kalkspath und Flussspath herzustellen. Zudem zeigen Prismen solcher optisch nicht homogenen Kristalle Polarisationserscheinungen, so dass es sehr schwer ist, scharfe Linien im Sonnenspektrum zu erhalten. Denn erstlich zerlegt der Quarz jeden Lichtstrahl in zwei linear polarisirte Strahlen, erzeugt also zwei zum Theil über einander fallende Spektren. Aber auch dann, wenn das Prisma so geschnitten wird, dass seine brechende Kante rechtwinklig auf der Kristallachse steht und seine brechenden Flächen mit dieser gleiche Winkel bilden — was sehr schwer praktisch durchführbar ist — ist zwar der erste Uebelstand vermieden, aber nun tritt die Circularpolarisation störend hervor, und es entstehen Doppellinien im Spektrum. Diese Uebelstände umgeht zum Theil CORNU¹⁾, der Prismen wählte, die aus zwei Hälften zusammengesetzt sind, deren eine die Polarisationsebene links, deren andere sie rechts dreht (Cornuprisma). Solche Prismen sind leicht herzustellen und geben ganz scharfe Bilder. Auch ich habe mich, ebenso wie SCHUMANN, EDER und andere, eines Cornuprismas aus Quarz²⁾ bedient, das aus einem *L*-Prisma und einem *R*-Prisma zusammengesetzt war, deren brechender Winkel je 30° betrug und die mit Glycerin verkittet waren.

Um nun ein Spektrum zu erhalten, welches über die ganze Breite alle sichtbaren FRAUNHOFER'schen Linien scharf begrenzt zeigt, ist es zunächst erforderlich, das Cornuprisma so zu drehen, dass die äusserste Linie im Ultraviolett, die man zu photographiren gedenkt, im Minimum der Ablenkung steht. VICTOR SCHUMANN und EDER wählten die äusserste Linie des Zink, wie *T* FRAUNHOFER (siehe weiter unten). Verwendet man ferner als Linsen die gewöhnlichen, im Handel befindlichen, nicht achromatisirten Quarzlinsen mit Focusdifferenz, so muss man, da die Vereinigungspunkte der Strahlen grösster Brechbarkeit um eine mehr oder weniger erhebliche Grösse vor den Vereinigungspunkten der weniger brechbaren liegen, die Ebene der photographischen Platte schief zur optischen Achse stellen. Die Schiefstellung betrug bei unserem Apparate 25°, also ebenso viel, wie bei den SCHUMANN und EDER'schen Apparaten³⁾. Sie wurde empirisch bestimmt, indem wir eine Serie von photographischen Aufnahmen bei

1) Spectroscope destiné à l'observation des radiations ultra-violettes. Journal de physique t. 8 (1879), p. 185.

2) Flussspathprismen besitzen zwar eine grössere Durchlässigkeit für Ultraviolett, sind aber theurer.

3) Denkschriften der mathemat.-naturwissensch. Klasse der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien 1893, LX, S. 2. Vergl. auch SCHUMANN's oben citirten Aufsatz.

verschiedenem Neigungswinkel machten und die Schiefstellung wählten, bei der die FRAUNHOFER'schen Linsen am schärfsten erschienen. Auch die Längen von Cameraauszug und Collimator sind von uns empirisch bestimmt worden. Die geringe Dispersion des Quarzes bzw. Bergkristalls ist für die Zwecke der Aufnahme von Absorptionsspektren eher ein Vortheil als ein Nachtheil. Denn bei starker Dispersion erscheinen die Absorptionsbänder oft so undeutlich und verwaschen, dass man nur schwer ihre Grenze bestimmen kann (vergl. u. a. weiter unten). Unsere Photogramme massen von D FRAUNHOFER bis $U = 170 \text{ mm}$. Das ist eher schon eine zu grosse Dispersion. Die Orte der Bänder wurden in der Weise bestimmt, dass gleichzeitig ein Sonnenspektrum mit auf die gleiche Platte aufgenommen wurde. Die Orte wurden dann nach den FRAUNHOFER'schen Linien bestimmt. Auf eine Scala habe ich verzichtet. Alle Aufnahmen geschahen bei Sonnenlicht, was bei dem ausnahmsweise hellen Sommer 1895 leicht durchzuführen war.

Bei dem grossen, von uns für Spektrophotographie umgeänderten Spektralapparat meines Institutes, den die Société genèvoise pour la construction des instruments de physique (zum Theil nach meinen Angaben) gebaut hat, ist Fernrohr und Collimator drehbar und können dieselben durch eine automatische Vorrichtung in jeden beliebigen Winkel zu einander gestellt werden, während das Prisma im Minimum der Ablenkung bleibt. Vor dem Spalt ist eine dreithürige Platte angebracht, die es erlaubt, drei Spektren über einander auf eine Platte aufzunehmen, indem man einen Verschluss nach dem andern öffnet. Die Collimatorlinse ist ein unverkittetes Douplet aus rechts- und linksdrehendem Quarz. An Stelle des Fernrohres wurde in die Hülse des 30 cm langen Vorstosses eine Quarzlinse eingesetzt. Der ganze Apparat wurde in eine dichte mit schwarzem Glanzleder bezogene Holzhülle lichtdicht eingeschlossen. Dadurch wurde es möglich auch im unverdunkelten Laboratorium zu arbeiten. Die merkwürdig bizarre Form der Camera (Taf. VI, Fig. 1) ist nur dadurch bedingt, dass ich, um die ohnehin schon grossen Kosten nicht noch weiter zu erhöhen, eine ältere photographische Camera für unsere Zwecke umbauen musste. Um bequem zu allen Theilen des in der Hülse eingeschlossenen Apparates gelangen zu können, war in der Umhüllung eine kleine lichtdicht verschliessbare Thür angebracht (vergl. Fig. 1).

Für die Einstellung in's Minimum der Ablenkung wurden die Linien am Ende des Sonnenspektrums T und U gewählt, welche ja die äusserste Grenze bezeichnen, bis zu welcher wir photographiren wollten. U liegt bei $\lambda = 0,295 \mu$. Wir bedienten uns dabei nicht des Funkenpektrums, sondern ermittelten die Lage empirisch und durch Rechnung, sowie durch photographische Serienaufnahmen. Diese Einstellung des Apparates (besonders die Bestimmung der Tubuslänge, der Schiefstellung etc.) ist eine mühsame und zeitraubende Arbeit, bei der mir

jedoch die Herren BUSS und TRACZEWSKI hilfreiche Hand leisteten. Schliesslich war es aber gelungen, das Spektrum auf die Mitte der Platte zu bringen und alle Linien von *D* bis *U* FRAUNHOFER zeichneten sich an hellen Tagen scharf ab, an weniger hellen Tagen kamen wir wenigstens bis *S* FRAUNHOFER. Das unsichtbare Spektrum von *H—U* ist länger, als das sichtbare von *a—H*. Es war daher von vornherein zu erwarten, dass in diesem grossen Bezirke noch manche Absorptionserscheinungen auftreten würden, die sich unserem Auge entziehen, die aber bei photographischer Aufnahme dieses Spektralbezirkes sichtbar werden müssen.

Die Länge des Collimators betrug 33 *cm*, der Auszug der Camera 75 *cm* von der Objectivlinse bis zum Schnittpunkte der Plattenebene mit der optischen Achse, die Neigung der photographischen Platte zur optischen Achse betrug 25°, der Abstand von der Achse des Cornuprismas betrug bei der Collimatorlinse 4 *cm*, bei der Objectivlinse (im Vorstoss) 12,5 *cm*. Blenden habe ich nicht benutzt. Als Heliostat benutzte ich, um auch hier das Glas auszuschliessen, einen solchen mit Argentanspiegel, als Concentrationslinse eine Quarzlinse (wurde meist nicht zwischengeschaltet, da das Sonnenlicht ausreichte), als Cuvetten solche mit planparallelen Quarzplatten, als photographische Platten meist farbenempfindliche PERUTZ'sche Eosinsilberplatten. Freilich zeigen dieselben im Grün ein Minimum der Empfindlichkeit, das event. mit einem Bande verwechselt werden kann. In zweifelhaften Fällen wurde hier die subjective Beobachtung als Controlle herangezogen. Die Expositionsdauer betrug je nach der Dicke der Flüssigkeitsschicht 20 bis 80 Sekunden. Entwickelt wurden die Platten mit Paraamidophenol¹⁾.

Will man die Beobachtungen nicht photographisch aufnehmen, sondern direct nach dem Auge machen, so wird an Stelle der photographischen Camera nebst ihrem Tubus das Fernrohr eingeschaltet und die Beobachtung mit einem SORET'schen fluorescirenden Ocular gemacht, welches bekanntlich erlaubt, auch im Ultraviolett Absorptionen wahrzunehmen. Einem grösseren Kreise kann man die Absorptionen im Violet und Ultraviolett dadurch sichtbar machen, dass man das Spektrum auf einen Schirm fallen lässt, der mit Platinbaryumcyanür bestrichen ist.

2.

Mit Hülfe des oben beschriebenen Apparates wurden nun eine grosse Anzahl von Beobachtungen gemacht. Soweit sie sich auf Theer-

1) Vorschrift: Paraamidophenolchlorhydrat 5,0, Natriumsulfit 50,0, Kaliumcarbonat 25,0, Wasser 1 Liter. Als Fixirbad diente das gewöhnliche saure Fixirbad mit Natriumbisulfit.

farben beziehen, wird über dieselben Herr Dr. BUSS, der, wie schon erwähnt, mich bei den photographischen Aufnahmen unterstützte, an anderer Stelle berichten. Hier sei nur im Allgemeinen folgendes hervorgehoben. Es ist uns gelungen, durch Anwendung des Quarzspektrographen bei der Mehrzahl der untersuchten Farbstoffe neue Bänder aufzufinden oder sogenannte Endabsorptionen in Bänder aufzulösen und die verbreitete Ansicht, dass alle gelben Farbstoffe Violet und Ultraviolet absorbiren, die blauen dagegen Ultraviolet durchlassen, in dieser Allgemeinheit als unrichtig zu erweisen¹⁾.

Was zunächst den zweiten Punkt betrifft, so stellt sich die Sache so, dass die untersuchten blauen Farbstoffe ein kräftiges Absorptionsvermögen besonders für das äusserste Ultraviolet besitzen und dasselbe, selbst in dünnen Schichten, bisweilen nur bis *R*, oft noch weniger durchlassen. Blau wird natürlich nicht absorbirt. Die gelben Farbstoffe dagegen zeigen im Allgemeinen eine bedeutende Durchlässigkeit für Ultraviolet. Einige absorbiren jedoch, wie wir später sehen werden, wenigstens das äusserste Ultraviolet. Das Gleiche gilt von den grünen Farbstoffen, denen man auch für gewöhnlich eine starke Absorptionsfähigkeit des Ultraviolet zuschrieb. Die rothen und violeten Farbstoffe sind sehr gut durchlässig für ultraviolette Strahlen, und erst bei dicken Schichten tritt Schwächung dieses Theiles des Spektrums ein.

Was den ersten Punkt — Auffindung neuer Bänder bezw. Auflösung der Endabsorption in Bänder — betrifft, so will ich hier wenigstens so viel mittheilen, dass es uns z. B. gelungen ist, bei Metanilgelb, Echtgelb, Pikrinsäure, Aurantia, Safransurrogat, Corallin, Safranin, Xanthocarotin je ein, bei Martiusgelb, Naphtolgelb, Pyocotantin je zwei neue Bänder aufzufinden, und bei den Triphenylmethanfarbstoffen, sowie beim Curcumin und dem Farbstoffe der Bombay-Macis, sowie bei der Phyllocyaninsäure und ihren Verbindungen die Endabsorption in Bänder aufzulösen. Die interessantesten Resultate ergab der Quarzspektrograph bei Untersuchung der Blatt- und Blütenfarben. Hier gelang es schon mit seiner Hülfe, dann auch chemisch, die für einheitlich gehaltenen Farbstoffe in mehrere Gruppen zu zerlegen.

3.

Betrachten wir zunächst das Xanthophyll, den gelben Gemengtheil des Chlorophylls. Dasselbe ist, wie ich alsbald hier bemerken will, kein einheitlicher Körper. Um zunächst das Rohxanthophyll

1) Ueber diese Ergebnisse habe ich bereits kurz auf dem Internationalen Physiologen-Congress in Bern 1895 berichtet.

und alsdann seine Gemengtheile darzustellen, verfare ich folgendermassen¹⁾:

Möglichst reines Gras, das frei ist von anderen Phanerogamen, wird in grösserer Menge (ich verwendete für jede Campagne 30 kg) erst gewaschen und dann mit Wasser ausgekocht, bis das Wasser nichts mehr aufnimmt, dann in der hydraulischen Presse abgepresst und die über einander geschichteten Presskuchen mit Alkohol (96 pCt.), dem etwas Kalihydrat zugesetzt wurde, kalt extrahirt. Man sorgt dafür, dass die Reaction während des Extrahirens, das in grossen Thoncyllindern vorgenommen wird, stets alkalisch bleibt. Nach Verlauf von acht Tagen wird abgepresst und filtrirt. Das tiefgrün gefärbte Filtrat wird eingedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Diese auch beim Eindampfen sich nicht bräunende Lösung enthält das Chlorophyll in Form des Kaliumsalses der Chlorophyllinsäure neben den Seifen der Fette, die der Alkohol aus dem Grase extrahirte, sowie das Phytosterin und das Xanthophyll. Es ist nicht möglich das Kaliumchlorophyllinat (Alkalichlorophyll der Autoren) durch fractionirte Lösung von den Kaliseifen zu trennen, wohl aber kanu man durch Ueberführung in die Kalksalze die Kalkseifen von dem Calciumchlorophyllinate trennen. Dies nebenbei. Als im Grase (in Form von Glycerinestern) enthaltene Fettsäuren wurden erkannt: Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure²⁾. Das Kaliumchlorophyllinat löst sich, ebenso wie das Xanthophyll, leicht in Seifenlösungen. Schüttelt man aber die tiefgrüne wässrige Lösung, die man nach obigem Verfahren erzielt, mit Aether aus, so tritt in den Aether nur das Xanthophyll und das Phytosterin über: der Aether färbt sich tief orange gelb, das Chlorophyll jedoch bleibt in der wässrigen Seifenlösung gelöst. Durch oftmals wiederholtes Ausschütteln kann man der grünen Chlorophylllösung das Xanthophyll quantitativ entziehen. Dampft man dann die gelbe ätherische, durch wiederholtes Schütteln mit Wasser vom Kali und der Seife befreite Lösung durch Abziehen des Aethers ein, so erhält man einen orange gelben, schmierigen Rückstand von ganz ausserordentlichem Färbevermögen und starkem Crocusgeruche. Löst man den Rückstand in Aether und lässt freiwillig verdunsten, so kristallisiren reichlich gelbe Nadeln aus, die man jedoch durch wiederholtes Umkristallisiren leicht farblos erhalten kann³⁾. Sie schmelzen bei 138,5° (uncorrigirt). Die Elementaranalyse zeigt, dass sie ein Phytosterin sind von der Formel $C_{24}H_{44}O + H_2O$. Sie geben alle Cholesterinreactionen.

1) Es ist dies in der ersten Hälfte der gleiche Weg, den ich bereits 1884 eingeschlagen. (Untersuchungen über das Chlorophyll, 1884, S. 85.)

2) Abtrennung der Oelsäure als ätherlösliches Bleisalz und Trennung der Barytsalze der Stearin- und Palmitin-Säure mittelst fractionirter Fällung.

3) Diesen Körper haben HANSEN und REINKE in den Händen gehabt. Ber. der Deutsch. bot. Gesellsch. 1885, S. 55.

Da ich diese selben Kristalle bei gleicher Behandlung aus den verschiedensten Pflanzen erhielt, so geht daraus hervor, dass Phytosterin ein allgemein verbreiteter Bestandtheil des Plasmas der Zellen der Blätter ist. Da die Menge stets eine beträchtliche war, so muss es in ziemlicher Menge darin enthalten sein.

Kristallisirt auch nach wiederholtem Aufnehmen mit Aether und Alkohol aus der gelben Masse auch in der Kälte kein Phytosterin mehr aus, so setzt man die Lösung in den Eisschrank. Nunmehr kristallisirt in kleinen, derben, oft zu mehreren vereinigten Kristallen ein gelber Körper heraus, der sich aus Alkohol umkristallisiren lässt. Die Krystalle zeigen in der Flüssigkeit schwimmend einen eigenartigen Metallglanz. Ihr Schmelzpunkt ist sehr schwer zu bestimmen. Auf Grund zahlreicher Versuche glaube ich ihn auf 153°C . (uncorr.) angeben zu können. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich jeder Kristall sofort tief violettblau (wie Carotin und Polychroit), die Färbung geht aber schnell in ein schmutziges Braun über. Die Kristalle sind monoklin mit einem Achsenwinkel von ca. 70° , Pyramidenflächen sind nicht vorhanden, wohl aber Basis und Pinakoide, aber mit unterbrochener Flächenbildung. Zwillinge sind häufig.

Die Kristalle, die ich Xanthocarotin nenne, da sie mit dem Carotin¹⁾ zum Mindesten sehr nahe verwandt²⁾ sind, erhielt ich nur in geringer Menge, und da eine Verbrennung, die ich vornahm, verunglückte, kann ich eine Formel für dieselben noch nicht angeben. Ich werde später Weiteres über den Körper mittheilen. Diese Kristalle sind es, die die sogenannten Xanthophyllbänder im Absorptionsspektrum der Blattauszüge geben.

Untersucht man nämlich eine Lösung der Kristalle in Alkohol mit dem Spektrographen, so zeigt die Photographie folgende Bänder:

Band I. $\lambda = 0,463 \mu$ bis $\lambda = 0,485 \mu$	}	etwa gleich dunkel.
„ II. $\lambda = 0,438$ „ „ $\lambda = 0,455$ „		
„ III. $\lambda = 0,418$ „ „ $\lambda = 0,430$ „		

Band I und II sind dunkel, Band III heller. (Vergl. Taf. VII, Fig. 8.) Das ganze Ultraviolett wird durchgelassen. Oft sieht man *T* noch ganz deutlich. Bei dickerer Flüssigkeitsschicht fließen Band I bis III zu einem breiteren Absorptionsbande zusammen. Auch jetzt noch wird das

1) Bez. des Carotins sind besonders die Arbeiten von ARNAUD zu vergleichen. Compt. rend. 100, p. 751; 102, p. 1119; 104, p. 1293. Bull. soc. chim. Paris 46, p. 488. [Referate in Ber. der Deutsch. chem. Ges. 1885, Ref. S. 339; 1886, Ref. S. 492; 1887, S. 400.] ARNAUD hält HUSEMANN's Carotin für oxydirtes Caroten ($\text{C}_{26}\text{H}_{38}$), HUSEMANN's Hydrocarotin für mit Caroten verunreinigtes Cholesterin. — Ferner ist zu vergleichen: SCUNCK, Proc. Roy. Soc. 44, p. 449, und MARCHLEWSKI, Chemie des Chlorophylls 1895.

2) Identität ist erst durch übereinstimmende Elementaranalysen erwiesen.

ganze Ultraviolet ungeschwächt durchgelassen. Ganz die gleichen spektralanalytischen Eigenschaften besitzt das kristallisirte Carotin.

Aus dem dicken tief orange-gelb gefärbten Oele, welches von den ausgeschiedenen Xanthocarotinkristallen abfiltrirt wurde, konnten auf keinerlei Weise weitere Kristalle erhalten werden. Sowohl beim Trennen desselben mittelst Alkohol und Petroläther in einen alkohol-löslichen und einen petrolätherlöslichen Antheil, als auch beim Fällen mit den verschiedensten Metallsalzen resultirt stets schliesslich immer wieder das gleiche dicke tief orange-gelbe Oel. In diesem sind nun, wie der folgende Versuch zeigt, zwei gelbe Farbstoffe enthalten, ein Farbstoff, der die drei Bänder des Xanthocarotins besitzt und ein solcher, der nur eine Endabsorption des Ultraviolet, aber keine Bänder zeigt.

Löst man nämlich des gelbe Oel in Petroläther und fügt Jod in Substanz hinzu, so fällt sofort ein tief grün gefärbter Körper aus, der sich an den Wänden absetzt. Die Menge dieses Körpers vermehrt sich noch etwas, wenn man die Lösung stehen lässt. Die überstehende Flüssigkeit ist gelb und behält auch die gelbe Farbe, wenn man das überschüssige Jod durch Ausschütteln mit verdünntem Kali entfernt. Sie enthält das Xanthophyll (im engeren Sinne), dem, wie die Untersuchung mit dem Quarzspektrographen lehrt, keinerlei Absorptionsbänder zukommen. Die alkoholische Lösung des abgeschiedenen Körpers zeigt nämlich nur eine bei steigender Concentration allmählich gegen Roth vorrückende Absorption des Ultraviolet (Taf. VII, Fig. 7), verhält sich also spektralanalytisch ganz anders, als die Lösung der Xanthocarotinkristalle.

Durch Jod wird offenbar das Xanthocarotin welches noch in dem gelben Oele gelöst war, als Jodid ausgefällt¹⁾. Wäscht man das Jod-Xanthocarotin (um alles überschüssige Jod zu entfernen) mit Petroläther, indem es nur wenig löslich ist, löst es dann in Alkohol und dampft, um die Jodverbindung zu zerlegen, mit etwas überschüssigem Kali ein — die grüne Lösung wird durch Kali sofort gelb — so scheiden sich nach einiger Zeit, wenn die Lösung concentrirter wird, tief orange-gelbe Flocken aus, die zu festen Massen zusammenballen und nach dem Abfiltriren der alkalischen Lauge und Auswaschen mit Wasser in Alkohol sich mit orange-gelber Farbe lösen. Die Lösung liefert eingedampft tief orangerothe Lamellen, die fast die Farbe von eingetrocknetem Blute und auch einen ähnlichen Metallglanz besitzen. Sie werden mit concentrirter Schwefelsäure schmutzig-violett und bestehen aus Xanthocarotin.

Das gelbe Oel enthält also zwei Körper: Xanthocarotin mit drei

1) Ein Jodcarotin ist bekannt und von ARNAUD beschrieben. Comptes rendus 102, pag. 1119.

Bändern ohne Endabsorption und das eigentliche Xanthophyll mit Endabsorption des Ultraviolet. Beide Körper sind stickstofffrei.

Es würde an dieser Stelle zu weit führen¹⁾, wenn ich die ziemlich umständlichen Methoden ausführlich beschreiben wollte, nach denen es gelang, Xanthophyll vollständig vom Xanthocarotin zu trennen und in fester Form darzustellen. Hier sei nur soviel erwähnt, dass der Körper in allen Phasen seiner Reinigung stets die gleiche Eigenschaft zeigte, nur das Ultraviolet zu absorbieren.

Wir sind daher berechtigt anzunehmen, dass in dem gelben Farbstoffe der Blätter zwei gelbe Körper vorhanden sind mit durchaus verschiedenem spektralanalytischem Verhalten. Das Spektrum des Rohxanthophylls ist also ein Mischspektrum.

Nun stimmen ja aber bekanntlich die Spektren vieler gelber Blütenfarben mit dem des Rohxanthophylls in wesentlichen Punkten überein, womit natürlich noch keineswegs erwiesen ist, dass wir bei ihnen die gleichen Körper vor uns haben. Aber es ist immerhin interessant, dass wir, vorausgesetzt es seien auch in ihnen Xanthocarotin und Xanthophyll (oder verwandte Körper) enthalten, eine Gruppierung der gelben Blüten- und Fruchtfarben in drei Gruppen vornehmen können: in solche, die vorwiegend Xanthocarotin enthalten und wenig oder gar kein Xanthophyll, die also die Bänder des Xanthocarotins und gar keine oder eine geringe Absorption des Ultraviolet zeigen (*Viola biflora*, *Geum montanum*, *Kerria japonica* und *Doronicum*); in solche, die nur Xanthophyll enthalten, also die Xanthocarotinbänder nicht geben, dagegen eine starke Absorption des Ultraviolet zeigen (*Corydalis lutea*, *Calendula offic.*, *Carthamus*, Fruchtschale der Citrone, Macis) und endlich in solche, die sowohl reichlich Xanthocarotin, wie auch Xanthophyll enthalten, also Bänder und Endabsorption zeigen (*Ranunculus acris*, *Caltha palustris*, *Verbascum*, *Viola lutea* und *tricolor*, *Primula officinalis*, *Ribes aureum*, Narben von *Crocus sativus*), wodurch alsdann erklärt würde, warum die Endabsorption des Ultraviolet bald weiter, bald weniger weit gegen blau vorrückt. Es wäre eben dem Xanthocarotin bald mehr, bald weniger Xanthophyll beigemischt.

Schon früher habe ich mitgeteilt²⁾, dass bei den gelben Blütenfarben gegenüber dem Xanthocarotin insofern eine Verschiedenheit besteht, als Band III bei den Blütenfarben nur selten deutlich hervortritt oder ganz fehlt. Zahlreiche Aufnahmen mit dem Quarzspektrographen haben dies bestätigt. Da aber Band III auch beim Xanthocarotin nicht immer mit gleicher Schärfe zu beobachten ist, so möchte ich dieser Erscheinung gar zu grosses Gewicht nicht beilegen. Eine Identität der beiden Farbstoffpaare kann aber erst dann behauptet

1) Ich komme an anderer Stelle darauf zurück.

2) Verhandlungen der Wiener Naturforscherversammlung 1894. S. 385.

werden, wenn die Elementaranalyse der reinen Körper die Identität beweist. Dieser Beweis ist bisher von keiner Seite erbracht worden. Ich werde im nächsten Sommer auch dieser Frage näher treten.

4.

Auch bei Untersuchung der Abkömmlinge des grünen Farbstoffes der Blätter, der Phyllocyaninsäure und seiner Kupfer- und Zinkverbindungen hat die Untersuchung mit dem Quarzspektrographen ein überraschendes Resultat ergeben: Die Endabsorption liess sich in ein Band auflösen, welches ganz die gleiche Lage hat, wie das sogenannte SORET'sche Blutband¹⁾ des Hämoglobins (vergl. Taf. VII, Fig. 2). Da nun auch, wie SCHUNCK und MARCHLEWSKI gezeigt haben, die von mir zuerst aus Chlorophyll dargestellte und beschriebene rothe Phylloporpurinsäure²⁾, die die genannten Autoren jetzt Phylloporphyrin nennen, spektralanalytisch sehr nahe mit dem aus Blut dargestellten Haematoporphyrin verwandt ist, so ist nunmehr wohl kein Zweifel mehr, dass in der That zwischen dem Blutfarbstoffe und dem Chlorophyll wirklich Beziehungen bestehen³⁾.

Bevor ich die spektralanalytischen Eigenschaften der Phyllocyaninsäure schildere will ich hier ihre Darstellung kurz beschreiben, da dieser Körper und seine Derivate nunmehr durch seine Beziehungen zum Blutfarbstoffe erhöhtes Interesse beanspruchen darf und es manchem erwünscht sein dürfte, meine Versuche an gleich dargestelltem Materiale nachzuprüfen⁴⁾. Ich thue das um so lieber, da auch SCHUNCK und MARCHLEWSKI bei ihren Untersuchungen von diesem Körper, den sie Phyllocyanin nannten, ausgingen und als auch neuerdings ausgeführte Versuche mich darüber belehrt haben, dass das Chlorophyllan HOPPE-SEILER's⁵⁾ nicht als Ausgangsmaterial zu benutzen ist, da es ein chemisches Individuum nicht darstellt.

Grössere Mengen möglichst reines, mit kaltem Wasser gewaschenes Gras, welches weder blühende Exemplare, noch andere Phanerogamen enthalten darf, werden zunächst mit Wasser ausgekocht, bis das Wasser nichts mehr daraus aufnimmt, dann wird die nunmehr weiche Blattmasse — ich nahm immer je 50 kg in Arbeit — in der hydraulischen

1) Nach GAMGEE liegt es zwischen *G* und *H*. Vergl. weiter unten.

2) Untersuchungen über das Chlorophyll 1884, S. 84. Ihr Spektrum habe ich abgebildet in WIEDEMANN's Annalen 1884, Taf. III.

3) Die Formel des Haematoporphyrins ist $C_{16}H_{18}N_2O$, die des Phylloporphyrins nach SCHUNCK und MARCHLEWSKI $C_{16}H_{18}N_2O_8$.

4) Die einzigen ausführlicheren Angaben, die ich bisher darüber gemacht, sind an einem wenig zugänglichen Orte (in den Verhandl. der Wiener Naturforscherversammlung 1894, S. 381) publicirt.

5) Zeitschr. für physiolog. Chemie 3.

Presse vom Wasser getrennt und die festen Presskuchen, über einander geschichtet, in einem irdenen Extractionscylinder oder Percolator mit Alkohol (96 pCt.) kalt extrahirt, nach Verlauf einiger Tage durch Dampf schwach erwärmt und nach dem Erkalten abgepresst. Das Gras ist völlig entfärbt, der Auszug tiefgrün. Der letztere wird nunmehr (unter Ausschluss aller Metallapparate) zunächst in Glasretorten und dann in Porzellan soweit eingedampft, bis sich aus der Lösung eine schmierige, nunmehr braune Masse abscheidet und die überstehende Flüssigkeit alkoholfrei ist. Letztere wird nun abgegossen (sie ist tiefbraun) und der braune Kuchen so lange mit heissem Wasser behandelt, bis das letztere nichts mehr daraus aufnimmt. Dann wird die braune, aus Fett, Cholesterin, Wachs, Chlorophyll und Xanthophyll bestehende Masse mit rauchender Salzsäure behandelt.

Dieselbe löst nur das Chlorophyll mit tiefblauer Farbe auf und lässt Fett, Phytosterin, Wachs, Xanthophyll und ein schon bei der Extraction sich bildendes Zersetzungsproduct des Chlorophylls, das Phylloxanthin¹⁾ zurück, welch' letzteres in um so grösserer Menge entsteht, je unreiner das Gras war und je länger die Extraction fortgesetzt wurde. Die Behandlung der Masse, die auch nach der Extraction ihre schmierige Beschaffenheit behält, wird so lange fortgesetzt, bis Salzsäure nichts mehr aufnimmt. Die tiefblaue Salzsäurelösung wird durch Glaswolle filtrirt und dann in dünnem Strahl in das dreissigfache Wasser eingegossen. Es fällt ein flockiger brauner Niederschlag, der nach dem Absetzen und Abhebern gesammelt, bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen, dann abermals in Salzsäure gelöst und abermals mit Wasser gefällt wird. Man löst den trockenen Niederschlag alsdann in Alkohol, worin sich das meiste löst, dampft die Lösung vorsichtig zur Trockne und behandelt mit Chloroform. Dies löst nur einen Theil: es bleibt ein sammetschwarzes Pulver zurück; die Lösung aber liefert beim langsamen Verdunsten ein körnig krystallinisches Pulver (besser kristallisirt die Phylloxyaninsäure aus Alkohol), beim raschen Eindampfen zur Trockne fast schwarze Lamellen mit prachtvoll stahlblauer Oberflächenfarbe. Die Elementaranalysen stimmen auf die Formel $C_{24}H_{28}N_2O_4$.

Die Eigenschaften der Phylloxyaninsäure habe ich schon anderwärts geschildert²⁾. Der Schmelzpunkt ist schwer zu bestimmen, er

1) Untersuchungen über das Chlorophyll, S. 73. Den Vorstellungen über die Bildung dieses Körpers, die SCHUNCK und MARCILEWSKI entwickeln (vergl. bes. die Zusammenstellung MARCILEWSKI's: „Die Chemie des Chlorophylls“, Hamburg. L. Voss. 1895), kann ich nicht in Allem beistimmen. In vielen anderen Punkten ist jedoch die Chemie des Chlorophylls durch die genannten Autoren sehr gefördert worden.

2) Untersuchungen über das Chlorophyll S. 70 und Verhandl. der Wiener Naturforscherversammlung. Section für physiolog. Chemie, S. 381. Vergl. ferner Ber. der deutsch. bot. Ges. 1887, S. 132.

liegt etwa bei 140—145°. Sie zersetzt sich aber bei dieser Temperatur oder wenig höher (150°). Mit Kupfer und Zink bildet die Phyllocyaninsäure wohl charakterisirte Verbindungen. Mit Zinkstaub erhitzt liefert sie Pyrrol.

Das Kupferphyllocyanat $(C_{24}H_{27}N_2O_4)_2 Cu$ verlangt 7,16 pCt. Kupfer, gefunden wurden 7,22 pCt. Cu¹⁾. Die Verbindung zeigt die sehr merkwürdige Erscheinung, dass das Kupfer bei ihr gänzlich maskirt ist. Ich habe diesen Körper an anderer Stelle besprochen²⁾.

Das Zinkphyllocyanat bildet sich beim Erhitzen der Phyllocyaninsäure sowohl mit Zinkoxyd wie mit Zinkstaub. Ich konnte es bisher nicht mit constantem Zinkgehalte erhalten. Es scheinen basische Salze zu entstehen. Diese Inconstanz im Zinkgehalte führte mich früher zu der Vermuthung, dass das Zink nur eine Verunreinigung sei. Es ist aber zweifellos, dass eine Zinkverbindung vorliegt. Die Vermuthung, dass das Zink nur eine schwer fortzuschaffende Verunreinigung sei, hat in Verbindung mit der sehr merkwürdigen Thatsache, dass der mit prachtvoll grüner Farbe in Alkohol lösliche Körper ein Spektrum giebt, welches abgesehen von einer geringen, durch die KUNDT'sche Regel zu erklärenden Verschiebung gegen Blau völlig — qualitativ und quantitativ — dem der lebenden Blätter in der weniger brechbaren Spektrumschälte gleicht, dazu geführt diesen Körper (resp. einen nahe verwandten) als „Reinchlorophyll“ anzusprechen. Er ist es nur insofern, als er einen reinen Körper mit Chlorophyllcharakteren darstellt. Durch die Bildung eines mit dem lebenden Chlorophyll optisch so nahe verwandten Körpers aus der Phyllocyaninsäure ist aber jedenfalls die sehr nahe Verwandtschaft der letzteren zum Chlorophyll erwiesen, und sie beansprucht schon deshalb einiges Interesse. Denn im Zinkphyllocyanat muss zum mindesten die Atomgruppe vorhanden sein, deren Schwingungen die sehr eigenthümlichen Absorptionen des Blattspektrums in der rothen Hälfte hervorrufen.

Wird die Phyllocyaninsäure längere Zeit mit Eisessig und Zinkstaub in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt, so wird sie nahezu vollständig entfärbt: die Lösung wird gelblich und nimmt bei Wasserzusatz eine rothe Farbe an. Das stabile Band I des Absorptionsspektrums, das allen Chlorophyllkörpern eigen und für die ganze Gruppe charakteristisch ist, ist verschwunden, und ein breites Band um

1) SCHUNCK's Phyllocyanin-Kupferacetat-Doppelsalz ist nicht, wie SCHUNCK meint, mit meinem Kupferphyllocyanat identisch, welches auch keine andere Fettsäuredoppelverbindung enthält oder darstellt, schon aus dem einfachen Grunde nicht, weil meine Phyllocyaninsäure keinerlei Fettsäure enthielt. Ich habe sie daraufhin geprüft.

2) Das Kupfer vom Standpunkte der gerichtlichen Chemie, Toxikologie und Hygiene. Stuttgart, 1893, S. 26.

$\lambda = 0,500 \mu$, sowie ein schmales um $\lambda = 0,600 \mu$ ist sichtbar geworden¹⁾. Die gelbliche Lösung ist, auch im Lichte, in einer Wasserstoffatmosphäre unbegrenzt haltbar, färbt sich aber bei Sauerstoffzutritt alsbald wieder gelbgrün. Ganz ähnliches beobachtet man bei gleicher Behandlung eines Auszuges frischer Blätter.

Das Eisensalz der Phyllocyaninsäure, die selbst, ebensowenig wie alle anderen rein dargestellten Chlorophyllderivate, kein Eisen enthält²⁾, ist ausserordentlich leicht zersetzlich. Seine rein grüne Lösung verändert sich an der Luft sofort und wird gelbgrün.

Wenn nun auch die Vermuthung, dass das Chlorophyll ein Eisensalz der Phyllocyaninsäure ist, zunächst durch nichts bewiesen ist, so darf man doch aus der Thatsache, dass alle Säuren, sowohl die Mineralsäuren, wie auch die organischen, ja selbst Ameisensäure und Kohlensäure in Blattauszügen Phyllocyaninsäure in Freiheit setzen, wie man aus ihr den Schluss ziehen wird, dass die Phyllocyaninsäure eine schwache Säure ist, auch schliessen, dass es zum mindesten nicht unwahrscheinlich ist, dass das Chlorophyll der Blätter eine Verbindung der Phyllocyaninsäure mit einem noch unbekanntem Paarling ist.

Das Spektrum der Phyllocyaninsäure habe ich wiederholt beschrieben und abgebildet³⁾, d. h. das Spektrum im sichtbaren Theile des Sonnenspektrums. In allen diesen Beschreibungen findet sich die Angabe, dass neben

Band I	$\lambda = 0,680$ bis $\lambda = 0,640$	sehr dunkel
„ II	$\lambda = 0,620$ „ $\lambda = 0,595$	
„ III	$\lambda = 0,570$ „ $\lambda = 0,560$	sehr matt
„ IV (VIa)	$\lambda = 0,550$ „ $\lambda = 0,530$	dunkel
„ V (IVb)	$\lambda = 0,515$ „ $\lambda = 0,490$	

eine Endabsorption des Violet zu bemerken sei. Diese Endabsorption habe ich nun mittelst des Quarzspektrographen in ein breites Absorptionsband Band (VI) auflösen können⁴⁾, welches bei sehr verdünnten alkoholischen Lösungen von

$$\lambda = 0,420 \mu \text{ bis } \lambda = 0,405 \mu,$$

bei etwas concentrirteren ungefähr von

$$\lambda = 0,425 \mu \text{ bis } \lambda = 0,398 \mu$$

reicht, aber gegen Ultraviolet hin so verwaschen verläuft, dass eine scharfe Grenze sich hier nicht angeben lässt. Ultraviolet wird

1) Auch dieser Körper zeigt Beziehungen zum Hämatoporphyrin.

2) Ich habe schon 1884 darauf aufmerksam gemacht, dass die aus den Blättern bisher dargestellten Chlorophyllkörper sämtlich eisenfrei sind.

3) Untersuchungen über das Chlorophyll 1884, Taf. 3. WIEDEMANN's Annalen 1884. Ber. der deutsch. bot. Ges. 1883.

4) Vergl. Verhandlungen der Wiener Naturforscher-Versammlung 1894, S. 383.

durchgelassen. Das Absorptionsmaximum liegt etwa bei h FRAUNHOFER. Bei dicken Schichten verschwimmt das Band mit der nunmehr hervortretenden Endabsorption (Taf. VII, Fig. 2).

Auch die Kupfer- und Zinkverbindungen der Phyllocyaninsäure zeigen dieses Band, besonders schön das Zinkphyllocyanat, doch ist es bei beiden etwas gegen Roth verschoben (Taf. VII, Fig. 3 und 4). Beim Kupferphyllocyanat reicht es z. B. ungefähr bis G FRAUNHOFER oder etwas darüber hinaus; beim Zinkphyllocyanat liegt es sogar, wenn man verdünnte alkoholische Lösungen verwendet, zwischen

$$\lambda = 0,445 \mu \text{ und } \lambda = 0,405 \mu.$$

Die übrigen Bänder des Kupfer- und Zinkphyllocyanats habe ich bereits anderwärts abgebildet¹⁾.

Das neue Band ist von allen Bändern das stabilste nach Lage und Intensität und tritt schon in den verdünntesten Lösungen auf.

Es macht keine Schwierigkeit, das neue Band in jedem Blattauszuge nachzuweisen, ob es auch im Spektrum der lebenden Blätter vorkommt, weiss ich noch nicht ganz sicher anzugeben. Ich habe zahlreiche mit Wasser injicirte und völlig durchsichtig gemachte Blätter (besonders *Fuchsia ovata*) spektrophotographirt, in einfacher, doppelter und mehrfacher Schicht, aber niemals ganz klar beweisende Resultate erhalten. Es rührt dies daher, dass sich im lebenden Blatte drei Spektren über einander lagern (das Spektrum des Chlorophylls, des Xanthocarotins und des Xanthophylls) und die Blattsubstanz, besonders die Zellmembranen, Ultraviolet stark absorbiren. Zudem liegt Band III des Xanthocarotins zwischen G und h und die Endabsorption des Xanthophylls greift über. Es überrascht daher nicht, dass man auf den Blattspektren-Photographien wohl das dunkle Band II des Xanthocarotins sehr deutlich, aber von dem neuen Chlorophyllbande nur sehr wenig sieht. Doch war ich in einigen Fällen überzeugt, dass es vorhanden war.

Bekanntlich hat nun SORET²⁾ im Blutspektrum ein Band ganz an der gleichen Stelle gefunden. Dasselbe liegt³⁾ beim Sauerstoffhämoglobin, ungefähr (schlecht begrenzt) zwischen

$$\lambda = 0,420 \mu \text{ bis } \lambda = 0,405 \mu,$$

1) In: Das Kupfer vom Standpunkte der gerichtlichen Chemie etc., ferner in den Ber. der deutsch. bot. Ges., in WIEDEMANN'S Annalen der Physik und anderwärts.

2) L. SORET, Recherches sur l'absorption des rayons ultra-violetts par diverses substances, Arch. d. sciences phys. et nat. t. 61 (1878) p. 322 und ebenda t. 66 (1883) p. 429. Später hat auch D'ARSONVAL (ohne SORET's Erwähnung zu thun) das Band beschrieben in Archives de Physique normale et pathologique, 5^{me} serie, t. 2 (1890), p. 340. Mit seinem Studium beschäftigte sich auch GAMGEE (Arch. des scienc. phys. et nat. Genève, Déc. 1895).

3) Ich besitze auch SORET's Originalaufnahmen.

also beiderseits von h , mit Absorptionsmaximum um h . Bei Kohlenoxyd-Hämoglobin liegt es etwas gegen Roth verschoben. Aber auch die aus dem Blute dargestellten anderen Körper, Methämoglobin, Haemin u. a., ja sogar das interessante Turacin (in den Federn von *Turacus*) zeigen das gleiche Band¹⁾, freilich meist stark gegen Ultraviolet verschoben. Beim Turacin reicht es sogar weit über H hinaus bis M FRAUNHOFER. Das SORET'sche Blutband ist von allen Blutbändern das stabilste, und auch diese Eigenschaft theilt es mit dem neuen Chlorophyllbände.

Im weniger brechbaren Spektrumsende besteht bekanntlich zwischen dem Blute und dem Chlorophyll keine grosse Uebereinstimmung in den Bändern. Zwischen D und E , wo die beiden Bänder des Oxyhämoglobins liegen, findet man allerdings sowohl bei Chlorophyllauszügen, wie auch bei der Phyllocyaninsäure zwei Bänder (Band III und IV), aber das wichtigste Band, Band I, fehlt dem Blute, ebenso wie Band II. Wohl aber zeigt das Methämoglobin ein Band, dessen Lage sehr ähnlich ist dem des stabilen Bandes des Chlorophylls, mit ihm jedoch nicht ganz zusammenfällt.

Die oben erwähnten Thatsachen erhalten nun aber erböhotes Gewicht durch den Nachweis von SCHUNCK und MARCHLEWSKI²⁾, dass das Spektrum der Phylloporpurinsäure (Phylloporphyrin SCHUNCK), die ich durch Erhitzen von Alkalichlorophyll (Alkachlorophyll SCHUNCK) mit überschüssigem Kali auf 210°, Zerlegen mit Schwefelsäure, Ausschütteln mit Aether, Aufnehmen des mit Wasser gewaschenen Rückstandes mit Alkohol und Kristallisiren in schönen Kristallen erhielt und deren Absorptions- und Fluoreszenzlichtspektrum ich ausführlich beschrieben habe³⁾, in allen wesentlichen Punkten mit dem des Hämatoporphyrins übereinstimmt, das NENCKI und SIEBER⁴⁾ aus dem Hämoglobin darstellten. In der That ist, wie meine erneuten Aufnahmen der Absorptionen im sichtbaren Theile des Spektrums der beiden Körper zeigen (Taf. VI, Fig. 2 und 3), die Aehnlichkeit evident. Doch kann ich bei Untersuchung alkoholischer Lösungen nicht völlige Uebereinstimmung constatiren. Bei meinem Hämatoporphyrin⁵⁾ ist Band I nicht in zwei Bänder gespalten, wie bei meiner Phylloporpurin-

1) GAMGEE, Archives des scienc. phys. et nat. Genève, Déc. 1895. Vergl. auch CHURCH, Philosoph. Transact. vol. 159 (1870), p. 627 und mein oben citirtes Buch über das Kupfer etc. S. 10. Mir liegen auch die Originalaufnahmen von Professor GAMGEE-Manchester vor.

2) LIEBIG's Annalen 288, S. 212.

3) Untersuchungen über das Chlorophyll S. 84. WIEDEMANN's Annalen der Physik 1884, Taf. III. Die Ansicht MARCHLEWSKI's, meine Phylloporpurinsäure sei ein Gemisch mehrerer Substanzen, ist unzutreffend. Bei sachgemäss durchgeführter Reaction enthält der Aether nur diesen Körper.

4) Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie, Bd. 24.

5) Ich verdanke dasselbe meinem verehrten Collegen DRECHSEL. Es ist von NENCKI dargestellt.

säure, und bei Aufnahme der Absorptionsspektrallinie zeigt sich, dass auch die Intensitätsskala eine andere ist: beim Hämatoporphyrin ist Band IV das dunkelste und Band I bis III sind nahezu gleich dunkel, bei meiner Phylloporpurinsäure ist zwar Band IV auch das dunkelste, dann folgt nahezu gleich dunkel Band II, dann erheblich heller Band III und endlich Band Ia und Ib. Auch ist Band II hier auf der gegen Blau hin liegenden Seite dunkler als auf der andern. Wie die Verbrennungen zeigen (vergl. S. 86), sind denn auch beide Körper nicht identisch, sondern nur nahe verwandt. Ein neuerdings von meinem verehrten Collegen NENCKI erhaltenes Präparat zeigt bessere Uebereinstimmung. In Lösung sind beide nicht zu unterscheiden. Sie liefern mit Alkohol lebhaft roth gefärbte Lösungen, die eine tief blutrothe Fluorescenz zeigen. Der Farbenton ist ganz der gleiche. Sehr bemerkenswerth erscheint es nun, dass auch die Phylloporpurinsäure, ebenso wie das Hämatoporphyrin, das SORET'sche Blutband geben (Taf. VII, Fig. 5 und 6).

Viel näher wie die Phylloporpurinsäure steht aber die Phyllocyaninsäure dem natürlichen Blattchlorophyll, denn sowohl bei ihr, wie bei den Verbindungen mit Zink und Kupfer ist die Aehnlichkeit der Spektren mit denen des Blattes evident; besonders das Spektrum des Zinkphyllocyanates ist mit dem des Blattes in der weniger brechbaren Spektrumshälfte so gut wie identisch.

Eine Aehnlichkeit oder Identität der Spektren ist aber noch kein Beweis für die Identität der untersuchten Substanzen. Wohl aber sind wir berechtigt anzunehmen, dass Substanzen mit gleichem Spektrum die gleiche Atomgruppe enthalten, eben jene Atomgruppe, deren Schwingungen die Absorptionen hervorrufen.

Nach allem sind wir also berechtigt zu sagen, dass zwar der Blutfarbstoff mit dem Chlorophyll natürlich nicht identisch ist, beide aber die gleiche Atomgruppe enthalten müssen und wahrscheinlich Abkömmlinge der gleichen Muttersubstanz sind. Welche Atomgruppe ist dies nun aber? Alle darauf hin untersuchten Körper beider Gruppen liefern bei der Zinkstaubdestillation Pyrrol. Pyrrol wurde bei den Blutfarbstoffen von HOPPE-SEILER¹⁾ und NENCKI²⁾ aufgefunden, von ersterem im Hämatin, von letzterem im Hämatoporphyrin entdeckt. SCHUNCK und MARCHLEWSKI³⁾ fanden es in den Producten der Zinkstaubdestillation von Phylloaonin. Ich habe mich nun davon überzeugt, dass sowohl die Phyllocyaninsäure und ihre Verbindungen, als auch die Chlorophyllinsäure und ihre Verbindungen und Derivate, als auch das Hämin, Hämatin, Methämoglobin und das kristallisirte Hämoglobin beim Erhitzen mit Zinkstaub Pyrrol liefern. Wir dürfen daher annehmen, dass

1) Medicin. chem. Untersuchungen S. 536.

2) Arch. für experiment. Patholog. und Pharmakologie 24, S. 430.

3) LIEBIG's Annalen S. 288, S. 212.

sowohl im Chlorophyll, wie im Blute der Pyrrolring steckt. Ob aber Pyrrol oder ein Pyrrolabkömmling die Atomgruppe darstellt, deren Schwingungen die bei beiden Körperklassen so constanten Absorptionen zwischen *G* und *M* hervorrufen, ist noch unentschieden.

Dem Blute fehlt das physiologisch so wichtige Band I des Chlorophylls, bei dem das Assimilationsmaximum liegt, und dies ist nicht auffällig, denn bekanntlich spielen sich im Blute ganz andere Prozesse ab als im Chlorophyll. Aber es ist doch interessant zu sehen, dass das Chlorophyll, welches die Kohlensäureaufnahme und Sauerstoffabgabe vermittelt, die gleiche Atomgruppe enthält wie das Blut, welches Sauerstoff aufnimmt und wenigstens Kohlensäure abgeben kann. Die eigentliche Kohlensäureabspaltung findet bei den Thieren bekanntlich in den Geweben statt. Wo die Sauerstoffabspaltung bei der Pflanze erfolgt, wissen wir nicht. Vielleicht ist sie auch räumlich von den Orten der Kohlensäureaufnahme getrennt.

5.

Anhangsweise sei noch über einige andere, mit dem Vorstehenden in Verbindung stehende Untersuchungen berichtet. Es handelt sich um Farbstoffe mit chlorophyllähnlichen Spektren.

In früheren Mittheilungen habe ich erwähnt, dass zwei grüne Farbstoffe, die im Pflanzenreiche vorkommen, und zwar der grüne Farbstoff des grünfaulen Holzes und das Trichosanthin, der grüne Farbstoff des Fruchtfleisches einer javanischen *Trichosanthes*-Art (Kalajar) Absorptionsspektren geben, die dem Chlorophyll ähnlich sind. Das Xylindein zeigt Band I und II in der Lage wie beim Chlorophyll (Ber. der deutsch. bot. Gesellsch. 1883, S. 19) und das Trichosanthin vier Bänder in ähnlicher Lage wie beim Chlorophyll, nur ist Band I gegen Blau stark verschoben (Schweiz. Wochenschr. der Chemie und Pharmac. 1892, Mai)¹.

Bei dem Dunkel, welches noch über die Constitution des Chlorophylls herrscht, muss es immer ein gewisses Interesse erwecken, wenn man bei Reactionen mit bekannten Körpern auf Substanzen stösst, die ein dem Chlorophyll ähnliches Spektrum besitzen, namentlich das von mir „stabiles Band“ genannte Band I. (TSCHIRCH, Untersuchungen über das Chlorophyll 1884, S. 26.) Einen solchen Körper erhielt A. BAEYER (Ber. der deutsch. chem. Ges. 5, S. 26) bei der Einwirkung von Furfurol auf Resorcin oder Pyrogallol. Seine (grüne) Lösung zeigt Band I des Chlorophylls bei *C* FRAUNHOFER (SACHSSE, Chemie und Physiologie der Farbstoffe etc., Leipzig 1877, S. 8). Neuerdings ist mir nun auch ein anderer Körper bekannt geworden, der gleichfalls bemerkenswerthe Uebereinstimmungen mit dem Chlorophyll zeigt. Gelegentlich der Untersuchungen des Galbanums, die ich in Gemein-

1) Das Thallochlor der Flechten habe ich als Chlorophyll erkannt.

schaft mit Herrn CONRADY ausgeführt (Arch. d. Pharmacie 1894), wurde beim Behandeln von Umbelliferon mit Kalilauge und Chloroform oder Chloralhydrat ein Körper erhalten, dessen schön grüne Lösung zwei Bänder zeigte, die dem Bande I und II des Chlorophylls entsprechen.

Band I lag zwischen $\lambda = 0,625$ und $\lambda = 0,660$

„ II „ „ $\lambda = 0,575$ „ $\lambda = 0,600$,

also an der Stelle, wo beim Chlorophyll in alkalischer Lösung (d. h. dem Kalisalze der Chlorophyllinsäure) die entsprechenden Bänder liegen.

Vermuthlich entsteht hier, da die Bedingungen der REIMER'schen Synthese erfüllt sind, ein aromatisches Oxyaldehyd, das, da sein Vorhandensein sich nicht nachweisen liess (Sulfitlauge nahm nichts auf), auf den Rest des aromatischen Alkohols (des Umbelliferons) unter Bildung einer grünen Substanz in der gleichen Weise einwirkte, wie bei der BAEYER'schen Reaction der Aldehyd, das Furfurol, auf die aromatischen Alkohole, das Resorein und Pyrogallol.

Erklärung der Abbildungen.

Tafel VI.

- Fig. 1. Grundriss des benutzten Quarzspektrographen. *p* Cornuprisma, *sp* Spalt, *c* Quarzcuvette, *k* Camera, *ca* Cassette, *H* Hüllkarton.
 „ 2. Spektrum der Phylloporpurinsäure in alkoholischer Lösung.
 „ 3. Spektrum des Hämatoporphyrins in alkoholischer Lösung.

Tafel VII.

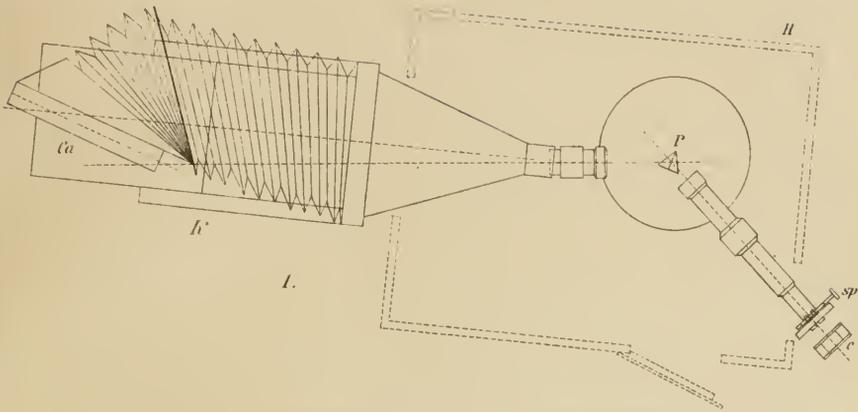
Photographien, aufgenommen mit dem Quarzspektrographen. Lösungen alle ausserordentlich verdünnt.

- Fig. 1. Sonnenspektrum, blau, violet und ultraviolet.
 „ 2. Spektrum einer alkoholischen Lösung der Phyllocyaninsäure.
 „ 3. „ „ „ „ des Kupferphyllocyanates.
 „ 4. „ „ „ „ des Zinkphyllocyanates.
 „ 5. „ „ „ „ der Phylloporpurinsäure.
 „ 6. „ „ „ „ des Hämatoporphyrins.
 „ 7. „ „ „ „ des Xanthophylls (im engeren Sinne).
 „ 8. „ „ „ „ des Xanthocarotins.

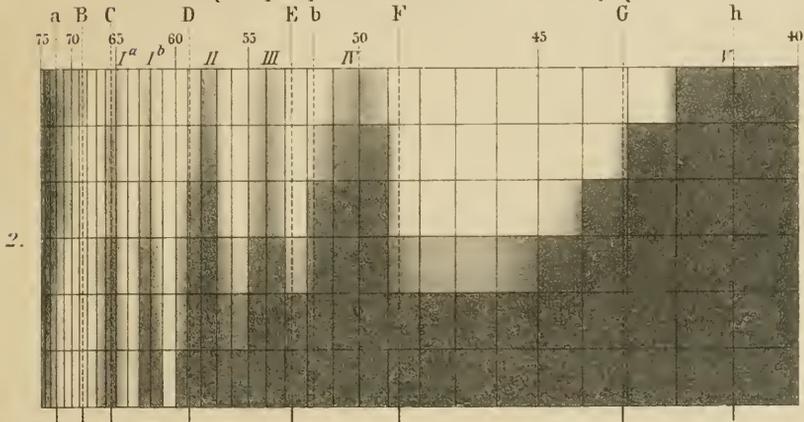
14. C. Correns: Berichtigung.

Eingegangen am 15. Februar 1896.

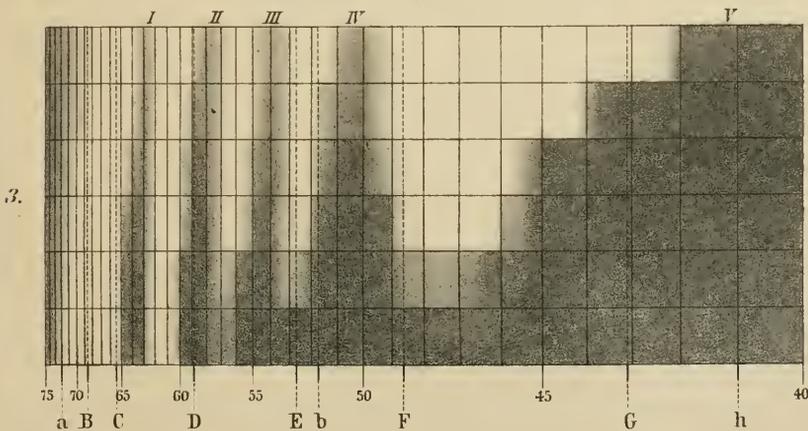
In meiner Mittheilung „Ueber die Brutkörper der *Georgia pellucida* und der Laubmoose überhaupt“, in diesen Berichten, Bd. XIII, Heft 9, habe ich unter Anderm die Brutkörper eines Moores beschrieben und abgebildet, das zweifellos mit einem von HILDEBRAND (Flora 1874,



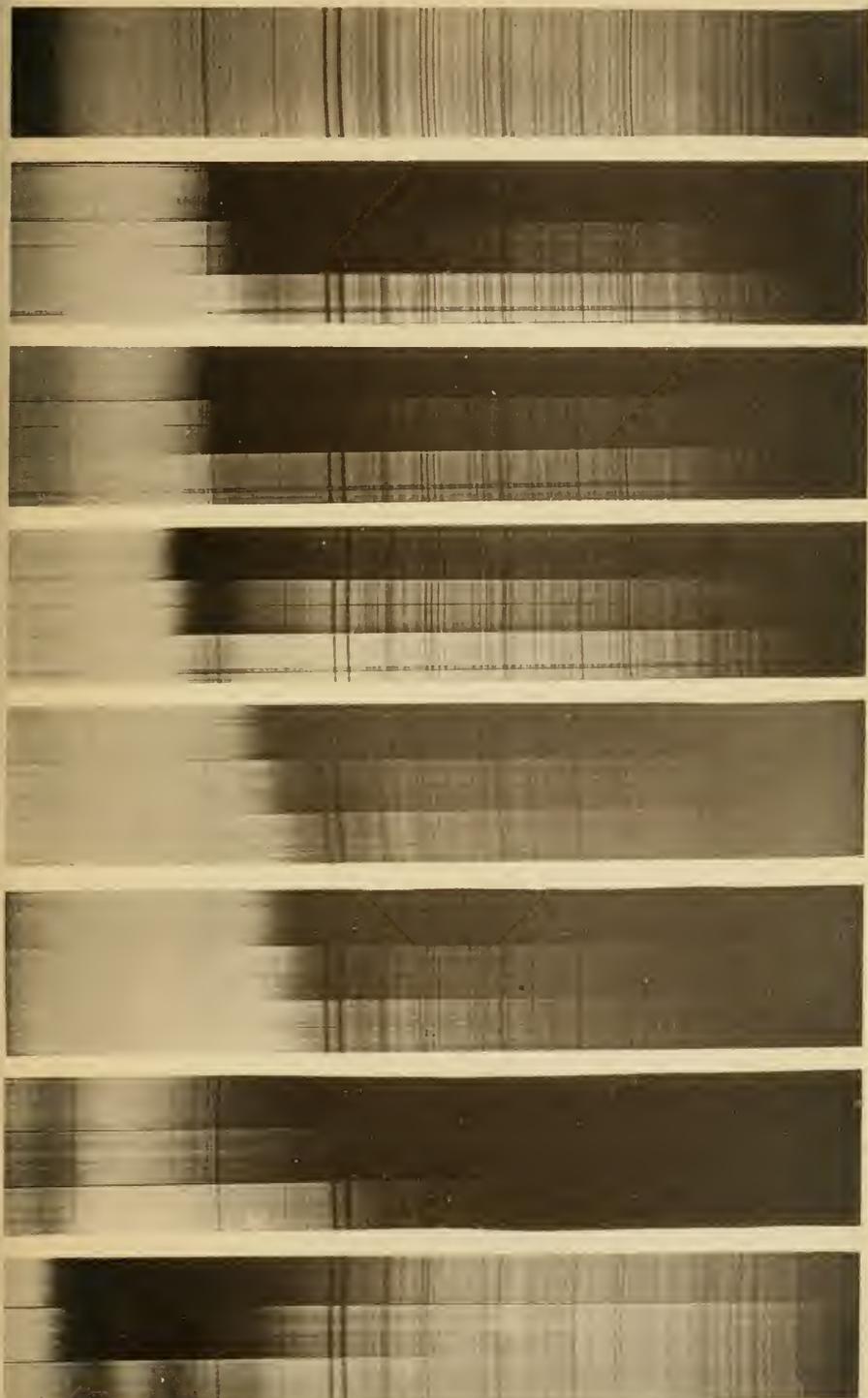
Phylloporpurinsäure aus Chlorophyll.



Hämatoporphyrin aus Blut.



F G h HK L M N O P Q R S T



ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1896

Band/Volume: [14](#)

Autor(en)/Author(s): Tschirch Alexander

Artikel/Article: [Der Quarzspektrograph und einige damit vorgenommene Untersuchungen von Pflanzenfarbstoffen. 76-94](#)