© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

4. A. Tschirch: Die Reindarstellung des Chlorophyllfarbstoffes. (IV.)

Eingegangen am 17. September 1883.

Die bisher angewendeten Methoden den grünen Farbstoff der Blätter, das Chlorophyll, rein darzustellen, führten, wie die spektroskopische Prüfung der erhaltenen Produkte lehrt, nicht zum Ziele.

So liefert Behandlung des Chlorophyllextractes mit concentrirter Salzsäure zwar eine schön blaugrüne, der Chlorophylltinctur freilich in der Farbe entfernt ähnliche Lösung, der gebildete Körper, das Phyllocyanin Fremy's, ist jedoch sicher ein Zersetzungsprodukt des Farbstoffes. Auch der durch Fällung der Phyllocyaninlösung mittelst Marmor (Mulder) oder durch Zusatz grosser Mengen Wassers (Berzelius, Pfaundler, Harting) zu erhaltende Körper, — die Phyllocyaninsäure Fremy's, das reine Chlorophyll des Berzelius, Mulder, Pfaundler —, ist trotz seines, dem Chlorophyll ähnlichen Spectrums (— es besitzt ein Spectrum, welches dem des Chlorophyllans gleicht —) bestimmt von diesem verschieden, was sowohl aus seinem chemischen als auch seinem physikalischen Verhalten (Farbe, Spectrum) zur Evidenz hervorgeht. Aber auch die früher von Kromeyer und Chautard und neuerdings von Hansen vorgeschlagene Verseifung der Chlorophyllextracte mittelst Kalilauge führt bestimmt und sicher zu Zersetzungsprodukten, da die spektroskopische Prüfung der Lösungen jener bei der Verseifung entstehenden Körper — ich halte dieselben, wie ich schon in einer früheren Mittheilung (diese Berichte Heft 3 und 4) darlegte, für chlorophyllinsaure Salze — mit aller Bestimmtheit auf eine Zersetzung hinweist: Streifen I ist gespalten, Streifen I—IV stark abgeblasst, alle Streifen gegen blau verschoben. Die durch Verseifung zu erhaltenden Körper sind zwar auch von derselben prächtig smaragdgrünen Farbe wie das Chlorophyll, besitzen die gleiche dunkelblutrothe Fluorescenz und werden durch Säuren gelb etc., die spektroskopische Prüfung der in den verschiedenen Reaktionen aus ihnen entstehenden Körper zeigt jedoch zur Evidenz, dass wir es bestimmt mit Zersetzungsprodukten des reinen Chlorophyllfarbstoffes zu thun haben und nicht, wie Hansen anzunehmen geneigt scheint, mit dem reinen Farbstoffe selbst. Ein nahezu reines Produkt erhält man durch Fällen einer Kyanophylllösung G. Kraus (Chlorophyll Wiesner) mittelst völlig neutraler Salzlösungen, nachdem zu-

diversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

vor das Benzin abgedunstet und der Rückstand mit Alcohol aufgenommen worden ist. Löst man die auf diese Weise erhaltenen dunkelsmaragdgrünen Flocken in Alcohol auf, so erhält man eine relativ beständige Lösung, deren spektroskopisches Verhalten völlig dem frisch dargestellter Chlorophylllösungen gleicht. Ich bin jedoch auf Grund neuerer vergleichend spektroskopischer Untersuchungen geneigt anzunehmen, dass auch dieses gefällte Chlorophyll ebenso wie das frisch aus den Blättern mit Alcohol ausgezogene, schon eine Veränderung in der Weise erlitten hat, dass die ersten Anfänge der Chlorophyllanbildung — also einer Oxydation — bereits deutlich sichtbar geworden sind. Zu dieser Auffassung hat mich eine Vergleichung des Spektrums lebender Blätter mit dem des so dargestellten oder frisch ausgezogenen Chlorophylls geführt. Das Spectrum des lebenden Blattes zeigt zwar die Bänder I—IV in derselben Lage, wie wir sie auch bei den Lösungen beobachten, allein die relative Intensität der Streifen ist eine durchaus andere. Die Helligkeitsskala der Bänder ist nämlich beim lebenden Blatte, wenn wir vom dunkelsten beginnen: I, II, III, IV; bei der Lösung dagegen ist sie — wie Pringsheim bereits richtig angab — I, II, IV, III. Verstärkung des Bandes IV und Abblassen von III sind aber, neben dem Auftreten von Streifen IVb, die hauptsächlichen Merkmale, die das Chlorophyllan vom Chlorophyll des lebenden Blattes (und dies allein kann man doch Reinchlorophyll nennen) unterscheiden. Es ist daher wohl anzunehmen, dass die Oxydation des Chlorophylls schon während der Behandlung der Blätter mit Alcohol anhebt, um schliesslich mit der völligen Ueberführung in Chlorophyllan, die sich durch Gelb- resp. Braunfärben der Lösung manifestirt, abzuschliessen.

Ich glaubte daher nach einem grünen Körper suchen zu müssen, dessen spektroskopisches Verhalten, sowohl was Lage als Intensität der Streifen betrifft, völlig mit dem des unveränderten Farbstoffes der lebenden Blätter übereinstimmt. Einen solchen habe ich durch Reduktion des leicht in Crystallen, also frei von fremden Beimengungen zu erhaltenden Chlorophyllans (Hoppe Seyler) mit Zinkstaub im Wasserbade erhalten. Bei dieser Behandlungsweise wird die dunkelbraune Lösung in kurzer Zeit dunkelsmaragdgrün. Der auf diese Weise dargestellte Körper war jedoch bisher noch nicht crystallisirt zu erhalten. Seine alkoholische Lösung ist beständiger als Chlorophylltinctur, giebt aber mit Säuren und Alcalien behandelt Produkte, welche spektroskopisch völlig denen gleichen, welche man bei den gleichen Operationen aus Kyanophyll (G. Kraus) erhält: er wird durch Säuren in Chlorophyllan übergeführt, durch Alkalien in γ-Xanthophyll und chlorophyllinsaure Alkalien gespalten. Die Lösung fluorescirt stark. Das Spectrum derselben ist, abgesehen von der beim Blatte zu beobachtenden gleichsinnigen Verschiebung aller Streifen gegen

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Roth und dem den begleitenden gelben Farbstoffen angehörenden Streifen zwischen *b* und *F*, was Lage und Intensität der Streifen betrifft, völlig mit dem Spectrum frischer grüner Blätter, nicht mit dem der Chlorophylltinctur, identisch. Die Verschiebung der Streifen gegen Roth bei dem lebenden Blatte kann man auf den Einfluss des Lösungsmittels des Chlorophylls im Korn zurückführen und, wie ich das auch gethan habe, daraus nach dem Kundtschen Gesetz auf das Vorhandensein eines Körpers von hohem Brechungsvermögen im Korn neben dem Chlorophyll schliessen — allein ich habe neuerdings eine Erscheinung, die mit einigen gelegentlichen Beobachtungen von G. Kraus, Hagenbach und Lommel gut übereinstimmt, beobachtet, welche auch eine andere Erklärung als zulässig erscheinen lässt. Prüft man nämlich die öligenTropfen des reducirten Chlorophylls nach Verjagung des Lösungsmittels spektroskopisch, so erscheinen auch bei diesen die Streifen gegen Roth ein wenig verschoben. Es ist somit nicht ausgeschlossen — mit eingehenderen Untersuchungen bin ich noch beschäftigt —, dass auch der Aggregatzustand des Chlorophylls auf die absolute Lage der Bänder einigen Einfluss übt, wennschon er die relative Lage der Streifen zu einander natürlich nicht zu beeinflussen vermag.

Als wesentlichste Uebereinstimmungsmerkmale des natürlichen Chlorophylls und des reducirten betrachte ich die äusserst geringe Intensität des Streifens IV und die relativ sehr erhebliche Breite und Dunkelheit von III, sowie überhaupt die allgemeine Coincidenz der beiden Helligkeitsskalen der Bänder in der weniger brechbaren Spektrumshälfte.

Im Folgenden stelle ich die drei Spektren des Chlorophylls frischer Blätter, der alcoholischen Lösung meines aus Chlorophyllan dargestellten Reinchlorophylls und der Chlorophylltinctur neben einander.

Band	I	II	III	IV	Endabsorption von
2 Camelliablätter $\lambda =$	700—650	630—610	600—570	550—540	520 bis Ende[1])
3 „ $\lambda =$	705	—	570	550—540	520 bis Ende

Streifen IV erscheint sehr matt, Streifen III bisweilen in zwei gespalten, es liegen alsdann

Band IIIa bei $\lambda = 600—590$

Band IIIb bei $\lambda = 585—570$

getrennt sind beide durch einen schwachen hellen Streifen. In dickeren Schichten verschwimmen Band I—III zu einem Bande, auch dann ist

1) Die Angaben sind nach der Angström'schen Scala in Millionstel Millimetern Wellenlänge gemacht. Bei den Untersuchungen dicker Blattschichten wurde (mit Hilfe eines Doubletts) concentrirtes Sonnenlicht verwendet, dessen dunkle Wärmestrahlen mittelst dreier Zellen mit Alaunlösung weggenommen wurden.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Band IV noch äusserst matt. In sehr dünnen Schichten erscheint Band V zwischen *b* und *F* (vergl. G. Kraus, Chlorophyllfarbstoffe, Taf. I). Dasselbe gehört den begleitenden gelben Farbstoffen an, nicht dem Chlorophyll. Band VI der Chlorophylltinctur, ebenfalls nur den, in Alcohol schwerer löslichen, gelben Farbstoffen angehörend, ist im Blattspektrum durch die übergreifende Endabsorption des Chlorophylls zu stark verdeckt, als dass es bei der geringen Helligkeit das Blau noch gesehen werden könnte.

Reinchlorophyll aus Chlorophyllan	Band I	II	III	IV	Endabsorption von
mittlere Schichtendicke	λ = 680—630	620—595	583—557	540—525	500 bis Ende
dicke Schicht	λ =	685 — 555		540—520	510 bis Ende

Streifen IV ist sehr matt und wird auch bei Erhöhung der Schichtendicke nicht viel dunkler, selbst dann nicht, wenn schon Band I—III zu einem dunklen Bande zusammengeflossen sind. In der bei dicken Schichten bei λ = 510 beginnenden Endabsorption sind, ebensowenig wie bei der Chlorophyllanlösung, Bänder zu unterscheiden, bei Verminderung der Schicht weicht die Endabsorption allmählich gegen Blau zurück.

Chlorophylltinctur	Band I	II	III	IV	Endabsorption von
mittlere Schichtendicke	λ = 680—635	620—600	585—565	550—530	515 bis Ende
dicke Schicht	λ =	680 — 550		550—530	550 bis Ende[1])

Die Intensitätsskala der Bänder ist vom Dunkelsten beginnend:

Bei natürlichem Chlorophyll . . . . . I II III IV
Bei aus Chlorophyllan reducirten Reinchlorophyll I II III IV
Bei Chlorophylltinctur . . . . . I II IV III

Das Spectrum sehr schnell ohne Erwärmung aus säurearmen Blättern von Wasserpflanzen hergestellter Chlorophylllösung steht zwischen dem des Reinchlorophylls und dem der Chlorophylltinctur, doch ist auch hier Band IV meist schon relativ dunkel.

Schliesslich gebe ich noch im Folgenden einen kleinen vorläufigen Beitrag zur Synonymik einiger Körper der Chlorophyllgruppe:

Chlorophyll (Pelletier u. der Autoren) = Rohchlorophyll (Wiesner).
Kyanophyll + Xanthophyll (G. Kraus).
Kyanophyll (G. Kraus) = Chlorophyll (Wiesner).
Blaues Chlorophyll (Sorby).
Chlorophyllan (Hoppe Seyler) = modificirtes Chlorophyll (Stokes).
Acidoxanthin (C. Kraus).

---

1) Vgl. hierzu die Darstellungen von Hagenbach, Pringsheim, G. Kraus, Reinke, Sachsse u. and. Die Streifen im blauen Ende habe ich weggelassen.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Säurechlorophyll der Autoren (ex part.)
Filhols Niederschlag.
Kristallisirtes Chlorophyll Gautier's und Rogalski's.
Reines Chlorophyll Jodin's.
α-Hypochlorin (Hypochlorin Pringsheim's).
Gelbes Chlorophyll (Sorby).
? Chlorophyllcrystalle Borodin's.
Farbstoff, welcher die natürliche Verfärbung einiger immergrüner Gewächse bedingt (Haberlandt, G. Kraus, Askenasy).
Farbstoff, welcher die Missfärbung stark sauerer Blätter beim Verdunkeln bedingt (Frank).

Phylloxanthin (Fremy (?), Tschirch) = Xanthophyll (Berzelius) ex part.
? Chlorophyllsäure Liebermanns.
Xanthin (C. Kraus)

Phylloxanthein (Weiss) = Phyllocyaninsaures Alkali (Tschirch).
Etiolin (Fremy).

Phyllocyaninsäure (Fremy[1]) = ? Chlorophyllansäure (Hoppe-Seyler)
Reines Chlorophyll (Mulder, Berzelius, Pfaundler, Harting).

Chlorophyllinsaures Kali (Tschirch) = Chlorinkali (C. Kraus).

α-Xanthophyll[2]) = Xanthophyll (G. Kraus). Normaler Begleiter des Chlorophylls.

β-Xanthophyll = Gelber Farbstoff der herbstlich gefärbten Blätter (vielleicht identisch mit α)
Xanthophyll (Pringsheim).

γ-Xanthophyll = Durch Kalilauge aus Kyanophyll abgespaltener, in Aether löslicher, gelber Farbstoff.
Xanthin (Dippel).
Xanthin (C. Kraus) ex part.

δ-Xanthophyll = Fremy's durch $Ba(OH)_2$ aus Kyanophyll abgespaltenes Phylloxanthin.

ε-Xanthophyll = der in der Sachsse'schen Reaktion (Behandeln der Kyanophylllösung mit Natrium) in Benzin gelöst bleibender gelber Farbstoff (vielleicht identisch mit γ).

---

1) Ich brauche das Wort Phyllocyaninsäure nur für den durch Fällen der Phyllocyaninlösung mit Wasser oder Marmor oder beim Eindampfen derselben entstehenden Körper. Derselbe ist mit den Körpern mit denen ihn Fremy identifizirt nicht identisch.

2) Die Xanthophylle sind untereinander vielleicht identisch, bis zur definitiven Feststellung unterscheide ich sie einstweilen durch die griechischen Buchstaben.

Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Xanthophyll (G. Kraus) = Etiolin (G. Kraus).
Xanthophyll (Sorby) ex parte.
Erythrophyll (Bougarel) = ? Chrysophyll Hartsen.
Borodin's gelbe Crystalle.
ζ-Xanthophyll (Tschirch).
Anthoxanthin (Marquardt und Pringsheim) = Xanthophyll (G. Kraus) ex parte.
Xanthin und Xanthein (Fremy und Cloëz)
Gelbe Blumenfarbstoffe.

Eine ausführliche Begründung des im Obigen dargelegten wird eine demnächst erscheinende umfangreichere Publication bringen.

Pflanzenphysiolog. Institut der landwirthschaftl.
Hochschule in Berlin.

---

5. F. Hildebrand: Ueber Blattrichtung und Blatttheilung bei Planera Richardi.

Eingegangen am 1. October 1883.

Planera Richardi bildet in Bezug auf die Richtung drei Arten von Zweigen aus, nämlich aufrechte, — diese die selteneren — horizontal abstehende und ganz zum Erdboden überhängende, so dass diese Pflanze ein interessantes Demonstrationsobject für die Abhängigkeit der Blattstellung und Drehung von der Richtung der Achsen abgiebt. An den aufrechten Zweigen sind die Blätter rings um den Stengel angeordnet eine Regelmässigkeit in ihren Entfernungen von einander und in ihren Stellungen am Stengelumfang ist schwierig herauszufinden. Ihre dunkelgrüne Oberseite ist dem Himmel, die helle mit Spaltöffnungen versehene Unterseite dem Erdboden zugekehrt. An den horizontal abstehenden Zweigen sind die Blätter zweizeilig gestellt, durch Drehung ihrer Stiele liegen ihre Spreiten alle in einer Fläche mit der dunkelgrünen Seite nach oben, der hellgrünen nach unten gekehrt. Solche Verhältnisse kommen ja aber in Menge auch anderweitig vor; interessant sind jedoch hier namentlich die hängenden Zweige: an diesen sind die Blätter wieder rings um den Stengel vertheilt, wie bei den aufrechten Zweigen; ihre Stiele haben aber eine Drehung um 2 Rechte gemacht, so dass nun ihre durch die

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft

Jahr/Year: 1883

Band/Volume: 1

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

Artikel/Article: Die Reindarstellung des Chlorophyllfarbstoffes. XVII-XXII