40. M. Tswett: Zur Kenntnis der Phaeophyceenfarbstoffe.

Eingegangen am 16. Mai 1906.

Gelegentlich der letzten von MOLISCH (I) stammenden Arbeit über die Farbstoffe der Braunalgen habe ich am Ende des verflossenen Jahres (TSWETT II) eine ganz kurze Übersicht meiner diesbezüglichen Kieler Untersuchungen gemacht. Jetzt will ich eine weitere Darstellung und Begründung meiner Resultate geben, wobei zugleich auf die Antikritik MOLISCH's (II) geantwortet werden soll. Zunächst werde ich die Frage über das sogenannte Phykophaein beleuchten und dann die echten Chromatophorenfarbstoffe der Braunalgen behandeln.

Das Phykophaein. Durch Abkochen oder durch langdauernde Mazeration in Wasser liefern bekanntlich Braunalgen gelbbraune Aufgüsse, welche man sich durch ein besonderes Pigment, Phykophaein genannt, gefärbt vorstellte. Es wurde zugleich hypothetisch angenommen, dies Phykophaein sei ein genuiner Chromatophorenfarbstoff und verursache die spezifische Färbung der betreffenden Algen. HANSEN erblickte eine Stütze dieser Annahme in der Tatsache, dass „Phykophaein“ ein Absorptionsband zwischen b und F FRAUNHOFER's aufweist (negiert von SCHÜTT, photometrisch von GAIDUKOV [I und II] konstatiert, auch von mir gesehen), an welcher Stelle auch im Spektrum des lebenden *Fucus* ein Absorptionsband zu sehen ist. Es ist aber nichts weiter als ein zufälliges Zusammentreffen, und in dem betreffenden Spektralbezirke besitzen bekanntlich auch rote und grüne Algen und Phanerogamenblätter ein Absorptionsband. Durch REINKE's (II) Beobachtungen und Experimente wurde die von ihm vermutete postmortale Entstehung des „Phykophaeins“ sehr wahrscheinlich gemacht. Doch blieb die alte Lehre aufrecht.

Die neuen Befunde wurden, wie es leider so oft vorkommt, von der kontemporänen Wissenschaft nicht assimiliert. Ein neuer Angriff auf das Phykophaeindogma wurde neuerdings von MOLISCH (I) vorgenommen. In meinen „Kritischen Bemerkungen“ habe ich die Versuche des Prager Forschers gewürdigt, doch vermochte ich nicht dieselben als die Frage entgültig entscheidend anzuerkennen. In Betracht der Antikritik MOLISCH's (II) muss ich darauf von neuem zurückkommen. Mein Einwand, die Behandlung mit Säure könnte in MOLISCH's Versuchen das bereits vorhandene „Phykophaein“ zerstören, ist nicht widerlegt durch die Tatsache, dass unter Umständen auch bei der Behandlung mit 2 pCt. KOH kein Phykophaein an-

scheinend zutage trat. Es sollte denn die sich dabei bildende grüne alkalische Lösung auf das Vorhandensein des „Phykophaeins“ geprüft werden, was indessen nicht geschah. Ein kleiner Anteil von gelbbraunem Farbstoff konnte sehr wohl in dieser Lösung durch die grünblaue Farbe des alkalischen Chlorophyllinderivates maskiert werden. Weiter werden tiefgefärbte Phykophaeïnlösungen tatsächlich unter Säurezusatz nur teilweise entfärbt und ein Teil des Farbstoffes selbst niedergeschlagen, es fragt sich aber eben, ob nicht der zerstörte Farbstoffanteil in der Zelle präformiert lag. Es ist auch nach den Versuchen DECKENBACH's, welcher aus Braunalgen an der Luft braun werdende Chromogene erhielt, daran nicht zu zweifeln, dass jedenfalls ein Teil des Farbstoffes einer Phykophaeïnlösung seine Entstehung einer postmortalen Oxydation verdankt. Ob nicht aber ein zweiter Teil, und wäre es nur ein geringerer, doch als genuin zu betrachten ist? Und nun zu meinen Versuchen.

Ich stellte mir zuerst die Aufgabe, näher die Umstände zu bestimmen, unter welchen Phaeophyceen braune Absude liefern. Leitungswasser oder destilliertes Wasser wurde in kleinen ERLÉNMEYER'schen Kolben zum Sieden gebracht und die zerschnittenen Algen (*Fucus vesiculosus*, *Laminaria saccharina*) in kleiner Menge hinein geworfen. Die Flaschen wurden sofort mit Pfropfen verschlossen, durch welche eine sich engverjüngende Glasröhre steckte, und das Aufsieden wurde fortgesetzt. Die kräftig ausweichenden Dämpfe sollten den Luftzutritt in den Kolben verhindern. Es zeigte sich nun, dass im Leitungswasser (welches bekanntlich etwas alkalisch ist) sofort eine schön gelbe Lösung entstand, welche mit ein paar Tropfen Salzsäure vollständig zu entfärben war, die aber, abgegossen und an der Luft kalt werdend, sich in eine typische braune „Phykophaeïnlösung“ verwandelte und nun durch Säure nur gebleicht, nicht aber vollständig farblos wurde. In der gelben Lösung war ein Absorptionsband zwischen 480 und 500 $\mu\mu$ sehr deutlich zu beobachten. Dagegen lieferte die Abkochung der Algen in destilliertem Wasser, selbst während 15 Minuten fortgesetzt, kaum gefärbte schmutzig-gelbliche Lösungen, welche, abgegossen, durch NaOH momentan gelb wurden und sich weiter an der Luft bräunten. Eine zwar langsame Bräunung stellte sich auch ohne Alkalizusatz ein. Aus diesen Versuchen sehen wir, dass das „Phykophaeïn“ vollständig auf eine durch alkalische Reaktion des Extraktionswassers sehr geförderte Oxydation von farblosen Chromogenen zurückzuführen ist. Diese Chromogene nehmen übrigens bereits in alkalischer Lösung und auch ohne Oxydation eine gelbe Farbe an, welche durch Säure zerstört wird.

Folgende Versuche bestätigen unsere Schlussfolgerungen. Es wurden Thallusstücke von *Fucus vesiculosus* in verschlossenen Kolben

aufgehängt, in welche einige Kubikzentimeter Äthyläther eingegossen waren. Da 1 Teil Wasser 0,8 Teile Äther aufzulösen vermag, so tritt infolge der Auflösung der Ätherdämpfe im Gewebewasser, wie auch teilweise durch Turgoraufhebung und durch Aufquellung der Zellenlipoide, eine reichliche Wasserabgabe seitens der Pflanze auf. Es bilden sich grosse Tropfen, welche zuerst farblos oder kaum gelblich erscheinen, später aber, auf dem Grunde der Flasche sich ansammelnd, braun werden. Die postmortale Herkunft des „Phykophaeins“ wird auch durch folgende Experimente dokumentiert. Phykophaein ist bekanntlich in wässrigem Alkohol löslich. Nun habe ich zerkleinerte *Fucus* sogar mit nur 50 pCt. Alkohol extrahiert und dabei gefunden, dass keine Spur eines wasserlöslichen Farbstoffes in die Lösung übergeht. Werden die Extrakte, dem Vorgange MOLISCH's nach, unter eventuellem Wasserzusatz mit Chloroform ausgeschüttelt (um die Ausscheidung der Phasen zu erleichtern, setze ich einige Tropfen NaCl-Lösung zu), so bleibt die alkoholwässrige Phase vollständig farblos, bräunt sich aber allmählich an der Luft. Wenn GAIDUKOV (I 537) berichtet, dass selbst starker Alkohol, auf frischen *Fucus serratus* einwirkend, Phykophaein aufnimmt, so sind wohl seine wirklichen Beobachtungen anders zu deuten, denn der wasserlösliche braune Farbstoff trat nur nach der Abdampfung des Menstruums vor, das heisst unter Umständen, welche die Oxydation der tatsächlich aufgenommenen Chromogene ermöglichten.

Es bleibt nur noch zu erwähnen, dass ich durch andauernde Abkochung der zerkleinerten *Fucus*-Thallome zuerst in 50 pCt. und nachträglich in 80 pCt. Alkohol, dieselbe vollständig farblos erhielt, während die Auszüge, mit CHCl_3 ausgeschüttelt, keine Spur Phykophaein aufwiesen. Die gebleichten Thallomstücke, der Mazeration im Leitungswasser an der Luft ausgesetzt, bräunten sich sehr stark. Somit halte ich die Frage nach dem Phykophaein für erledigt.

Die Chromatophorenpigmente. Zur Erforschung der genuinen, alkohollöslichen Farbstoffe der Algen verwendete ich sowohl die von KRAUS und SORBY eingeführte Entmischungsmethode (differentiale Verteilung in zweiphasigen Systemen), wie die von mir ausgearbeitete Adsorptionsmethode (TSWETT II)¹). Chemische Einwirkungen wurden prinzipiell ausgeschlossen und durch Schnelligkeit der Operationen, durch möglichst rasche Überführung der Farbstoffe in passend gewählte Menstrua wurde der Einwirkung der bereits in der Pflanze vorhandenen chemischen Agentien vorzubeugen angestrebt.

1) Über diese Methode (welche mit GOPPELSROEDER's Kapillaranalyse nichts zu schaffen hat) habe ich bisher nur in russischer Sprache publiziert. Eine deutsche Veröffentlichung folgt in nächster Zeit.

Zuerst prüfte ich *Fucus* und *Laminaria* auf das Vorhandensein des Karotins. Dasselbe wurde bei diesen Algen von TAMMES mikrochemisch nachgewiesen. Nach den Angaben GAIDUKOV's (I 538) soll aber *Fucus serratus* kein eigentliches Karotin enthalten, wodurch er die Befunde DECKENBACH's zu bestätigen glaubt. Das Zitat ist jedoch irrtümlich; DECKENBACH sagt, er habe das Karotin bei Rhodophyceen, nicht aber bei Phaeophyceen vermisst.

Es sei schon hier hervorgehoben, dass man als Karotin nur das bezeichnen darf, was mit dem von ARNAUD studierten Kohlenwasserstoff aus der Möhre vollständig in seinen Haupteigenschaften zusammenstimmt. Als leicht zu prüfende charakteristische Eigenschaften führe ich folgende an: 1. Karotin ist viel leichter löslich in Petroläther (auch in Benzin und in CS_2) als in selbst starkem Alkohol. Deswegen bleibt bei dem Ausschütteln einer Petrolätherlösung des Karotins mit 80 pCt. Alkohol die untere alkoholische Phase völlig farblos. Die Xanthophylle aber und das weiter unten zu besprechende Fucoxanthin zeigen, ihrer Löslichkeit nach, ein entgegengesetztes Verhalten.¹⁾ — 2. Karotin wird aus seiner Petrolätherlösung von pulverförmigem CaCO_3 nicht adsorbiert, während alle anderen mir bekannte Chromatophorenpigmente dadurch niedergeschlagen werden. — 3. Karotin wird weder in Kristallform, noch in seiner alkoholischen Lösung durch HCl gebläut, während einige Xanthophylle, zum Beispiel mein Xanthophyll β (SORBY's „gelbes Xanthophyll“) wie auch das Fucoxanthin, es tun. — 4. Karotin weist in alkoholischer oder in Petrolätherlösung drei Absorptionsbänder auf, deren zwei erste sehr leicht zu bestimmen sind: 492—475 und 460—445 $\mu\mu$; Xanthophylle haben abweichende Absorptionsbänder.

Um nun das Karotin bei *Fucus* und *Laminaria* darzustellen, verfähre ich in folgender Weise: Die Algen werden mit Schmergel und etwas CaCO_3 (behufs Abstumpfung der Säuren) zerrieben und der Brei weiter unter alkoholhaltigem (10 pCt.) Petroläther verrieben. Hat man eine tief gefärbte Lösung erhalten, so wird sie abgegossen und die Extraktion mit weiteren Mengen Lösungsmittel fortgesetzt. Die erhaltenen Petrolätherlösungen werden nun im Scheidetrichter mit dreimal erneuertem doppeltem Volumen Wasser sorgfältig umgeschüttelt, um die letzten Spuren Alkohol zu entfernen, was für die

1) Diese wichtige Tatsache, welche wohl auf eine fundamentale chemische Differenz zwischen Karotin und einige andere, spektralanalytisch ähnliche Pigmente hindeutet, wird von KOHL (I, II) vollständig ignoriert. Leider vermisst man in KOHL's Karotinbuche eine genügende Berücksichtigung der zusammengestellten Literatur, und so geschah es, dass die schon von verschiedenen Forschern scharf unterschiedenen Farbstoffe unter der Bezeichnung Karotin kritiklos zu einem unentwirrbaren Haufen zusammengeworfen werden (cf. z. B. S. 157 des angeführten Werkes).

folgende Operation sehr wichtig ist. Nun wird die Farbstofflösung filtriert und mit pulverförmigem CaCO_3 (im Überschuss) geschüttelt, welcher alle Farbstoffe, ausgenommen Karotin, adsorbiert, und man erhält eine optisch reine Lösung des Farbstoffes, welcher die typischen Eigenschaften des Möhrenkarotins aufweist.

Das ist der Kern meiner adsorptionsanalytischen Methode, welche ich auch zum Studium des Chlorophylls der höheren Pflanzen verwende. Man kann sich übrigens *Fucus*-Karotin auch in der Weise bereiten, dass man die zerriebene Alge mit heissem starken Alkohol auszieht, die Lösung mit NaOH versetzt und nach einiger Zeit mit Petroläther ausschüttelt. Die erhaltene Petrolätherlösung wird endlich behufs Reinigung mit 80 pCt. Alkohol ausgeschüttelt.

Wie gesagt, werden aus der Petrolätherlösung alle Pigmente, ausgenommen Karotin, durch CaCO_3 (und auch durch andere feinpulverige Körper) niedergedrückt. Aus dieser Adsorptionsverbindung, welche mit reinem Petroläther gut ausgewaschen ist, werden nun die festgehaltenen Farbstoffe durch alkoholhaltigen Petroläther befreit und die Lösung nach KRAUS mit 80 pCt. Alkohol entmischt. In die obere, sich grünlichblau färbende Phase geht das Chlorophyllin a^1 über, welches mit dem Hauptpigmente der höheren Pflanzen vollständig übereinstimmt. Sein der direkten Beobachtung zugängliches Spektrum zeigt die vier bekannten Absorptionsbänder der linken Hälfte und zwei Bänder an dem blauvioletten Ende (hinter $450 \mu\mu$). Das erste Absorptionsband ist aber vollständig einheitlich und besitzt nicht den in den Chlorophylllösungen der höheren Pflanzen bei gewisser Dilution auftretenden schattigen Anhang, welcher durch Chlorophyllin β (SORBY's „gelbes Chlorophyll“, MARCHLEWSKI's Allochlorophyll) bedingt ist. Es fehlt auch das Band hinter F, welches ebenfalls dem Chlorophyllin β eigentümlich ist. In der unteren alkoholischen Phase der höher erwähnten Entmischung bleibt hauptsächlich ein gelbes Pigment, welches schon vor SORBY entdeckt und von ihm Fucoxanthin genannt wurde. Der Farbstoff ist löslicher in Alkohol (selbst unter 80 pCt.) als in Petroläther. Natürlich wird er bei weitgehender Verdünnung des Alkohols in die Petrolätherphasen verjagt, es liegt aber darin kein Grund dasselbe für „letzte Mengen Karotin“, wie KOHL (II, 134) es thut, zu halten. Die alkoholische oder Petroläther-Lösung des Fucoxanthins zeigt drei Absorptionsbänder, deren zwei erste bei $485-470$ und $455-440 \mu\mu$ liegen. Die alkoholische Lösung, mit HCl versetzt, nimmt, wie dies schon SORBY erkannte,

1) Als Chlorophyll bezeichne ich nur das Gesamtpigment der Chloroplasten; diese Definition ist rationell und übrigens kaum auszurotten. Natürlich darf ein Teilpigment des Chlorophylls nicht mit demselben Namen belegt werden wie das Ganze; darum bezeichne ich die fluoreszierenden Komponenten des Chlorophylls als Chlorophylline.

eine prächtige blaue Farbe an, und Alkalien rufen dann wieder eine gelbe, der ursprünglichen (mehr bernsteingelben) nicht gleiche Färbung hervor. Anstatt der zwei angeführten Bänder sieht man jetzt nur ein einziges dunkleres, zwischen 445 und 460 $\mu\mu$ auftreten. Ich habe ausserdem gefunden, dass Fucoxanthin direkt von Alkalien angegriffen wird (von NH_4OH nur langsam), wobei das erwähnte Band sofort erscheint. Fucoxanthin zeigt sich somit als von den anderen gelben Chromatophorenpigmenten stark abweichend. Vielleicht ist es mit dem von ZOPF bei *Haematococcus pluvialis* beschriebenen „roten Karotin“ verwandt. Letzteres vermag mit Alkalien Verbindungen einzugehen, und dasselbe gilt wohl vom Fucoxanthin, welches aus seiner alkalischen Alkohollösung mittels Petroläthers nicht ausgeschüttelt werden kann.

Das feste, auf Filtrierpapier oder auf CaCO_3 niedergeschlagene Fucoxanthin besitzt keine gelbe, sondern eine rotbraune Farbe, und wir werden sehen, dass eben diesem Pigmente die natürliche braune Färbung der Phaeophyceen zu verdanken ist, wie dies schon SORBY (462) vermutete.

Ich muss hier gleich erwähnen, dass ich ausser Karotin und Fucoxanthin in den *Fucus*-Extrakten noch einen anderen gelben Farbstoff in kleiner Menge gefunden habe, welcher mit Fucoxanthin in seinen Löslichkeits- und Spektralverhältnissen ziemlich nahe zusammenfällt, auch durch HCl angegriffen wird, jedoch durch NaOH optisch unverändert bleibt und aus seiner alkalischen wässrig-alkoholischen Lösung mit Petroläther ausgeschüttelt wird. Im festen Zustande ist der Farbstoff nicht braun, sondern gelb.

Näheres über dieses Pigment, welches ich vorläufig als Fucoxanthophyll bezeichnen will, soll einer späteren Publikation reserviert werden, da eine ausführliche Bekanntmachung meiner adsorptionsanalytischen Methode vorausgesetzt wird.

Mittels alkoholhaltigen Petroläthers werden, wie oben erörtert, Karotin, Chlorophyllin, Fucoxanthin und Fucoxanthophyll der Alge entzogen. Es bleibt jedoch ein Farbstoff zurück, der in Petroläther vollständig unlöslich ist, mittels Alkohols oder Äthers aber aufgenommen werden kann. Um denselben darzustellen, extrahiere ich mittels Alkohols den zuvor reichlich mit alkoholhaltigem Petroläther ausgelaugten Algenbrei, und das Alkoholat, mit Wasser stark verdünnt, wird mit Petroläther ausgeschüttelt, welcher die letzten Spuren der anderen Pigmente aufnimmt. Es folgt eine Ausschüttelung mit Äthyläther, welcher sich nun gelbgrün färbt und einen neuen Farbstoff, den ich als Chlorophyllin γ bezeichne, enthält. Derselbe zeigt in ätherischer Lösung, bei passender Konzentration, folgende Absorptionsbänder (III > I > II).

I	II	III
638—622 $\mu\mu$	588—575	465—440 (und Endabsorption).

In alkoholischer Lösung werden die Bänder, besonders das dritte gegen das linke, ultrarote Ende des Spektrums verschoben. Säure und Alkalien modifizieren den Farbstoff.

Das Chlorophyllin γ , zuerst von HÖRNER in einer Aktinie gefunden, wurde später bei den Braunalgen von SORBY (454) entdeckt, welcher dasselbe Chlorofucin benannte. Über die von SORBY benutzten Methoden wolle man die zitierte Arbeit konsultieren. Chlorophyllin γ wurde auch von REINKE (I) und DRUDE in Alkohol-extrakten verschiedener Phaeophyceen beobachtet, und zwar in seiner Mischung mit Fucoxanthin, welche als Phykoxanthin bezeichnet wurde. Ein solches Gemisch hatte offenbar auch ASKENASY unter den Händen. Die von den drei letztgenannten Autoren verwendeten Prozeduren können auch sehr gut zur Darstellung von Chlorophyllin γ und Fucoxanthin führen. Erwärmt man *Fucus* oder *Laminaria* in starkem oder besser in 65 proz. Alkohol, so erhält man zuerst braungelbe Lösungen, welche wenig Karotin und Chlorophyllin α , aber viel Fucoxanthin und Chlorophyllin γ enthalten und von den zwei erstgenannten Farbstoffen mittels Petroläthers gereinigt werden können. Weitere Ausschüttelung mit Petroläther unter reichem Wasserzusatz erlaubt die beiden Farbstoffe getrennt zu erhalten. Fucoxanthin geht in den Petroläther über, und Chlorophyllin γ bleibt in dem wässerigen Alkohol suspendiert, woraus es mit Äthyläther aufgenommen werden kann. Meine spektroskopischen Beobachtungen über das Chlorophyllin γ stimmen mit denen SORBY's (cf. das von ihm gegebene Spektrogramm in Benzol) und auch mit denen REINKE's und DRUDE's, betreffs der zwei ersten Bänder ihres Phykoxanthins überein. In der mehr brechbaren Hälfte des Spektrums sahen die genannten Forscher vier Bänder auftreten, deren drei letztere offenbar durch Superposition der Fucoxanthin- und Chlorophyllinbänder entstanden. Das erste der vier erwähnten (540—510 $\mu\mu$ bei *Halidrys*) konnte ich aber in meinen Lösungen nicht auffinden. Ebensowenig gelang es mir im Spektrum der lebenden *Laminaria* das von REINKE angegebene Band 535—515 $\mu\mu$ zu konstatieren. Dagegen konnte ich daselbst die von REINKE gesehenen, von dem Chlorophyllin γ (REINKE's Phykoxanthin) herrührenden zwei ersten Bänder sehr schön unterscheiden. Auch bei dem lebenden *Fucus* fand ich das erste dieser Bänder schön ausgeprägt.

Es fragt sich jetzt, ob die von mir unterschiedenen Phaeophyceenfarbstoffe, in der Annahme ihrer einfachen physikalischen Mischung im Chromatophorenstroma, genügend die natürlichen Färbungen der Algen zu erklären vermögen, oder ob es nötig ist, etwa im Sinne MOLISCH's (I) anzunehmen, dass einer oder einige derselben im natür-

lichen, genuinen Zustände chemisch und optisch anders gestaltet sind und bei Abtötung der Pflanze modifiziert werden? Behufs Prüfung dieser Angelegenheit extrahierte ich fein zerriebenen *Fucus* mit absolutem Alkohol; die erhaltene grüne Lösung wurde abgedampft, der braungrüne Rückstand mit Äther aufgenommen und damit Filtrierpapier durchgetränkt. Nach Abdampfung des Äthers hatte das Papier etwa die braungrüne Farbe der lebenden Algen angenommen, wurde aber momentan lebhaft grün, bei Abtupfung mit Äther und auch mit Olivenöl getränkt. Der Farbumschlag ist offenbar durch Auflösung des im festen Zustande rotbraunen, in Lösung aber gelben Fucoxanthins bedingt. Wie ist nun das Grünwerden der Braunalgen unter Einfluss der Hitze oder anderer Faktoren zu erklären? Diese Frage unterwarf ich ebenfalls einer experimentellen Prüfung.

Die in Stücke zerschnittenen *Fucus*-Thallome wurden in verschiedene giftig wirkende Flüssigkeiten untergetaucht, und ihre Fähigkeit darin zu ergrünen oder nach längerem Verweilen in denselben im kochenden Wasser den genannten Farbumschlag zu zeigen, festgestellt.

Ein rasches Grünwerden geschah in Äther, Chloroform, Alkohol, Essigäther, konz. Formaldehyd, Acetylaldehyd, alkoholhaltigem Petroläther, wässerigen (10–100 pCt.) Resorcinlösungen, Natronlauge und Essigsäure. Unter Wirkung der letzteren wurden die Objekte zuerst lebhaft grün, dann gelb und später blaugrün. In den folgenden Flüssigkeiten behielten die Objekte ihre natürliche braungrüne Farbe, wurden dann aber grün unter Einfluss des kochenden Wassers oder des Äthers. 1. Destilliertes Wasser im Vakuum (3 Tage), — 2. Dest. W. mit etwas Jodwasser versetzt (4 Stunden), — 3. Thymolwasser (1 T.), — 4. Dest. W. mit Amylalkohol gesättigt (3 T.), — 5. Verdünnte Formalinlösung (15 Min.), — 6. Spiritus 10 pCt. (2 T.), — 7. Ammoniakalisches Wasser (1 T.), — 8. Petroläther (3 T.), — 9. Benzol (2 St. — es trat ein schwaches Grünwerden ein), — 10. Schwefelkohlenstoff (1 T.), — 11. Glyzerin (2 T.). Es ist zu erwähnen, dass die Flüssigkeiten 4. und 7. am Ende des Versuches gebräunt erschienen; die Flüssigkeit 1. war farblos, als sie aber abgegossen wurde und an der Luft stehen gelassen wurde, färbte sie sich langsam braun. In diesen Versuchen ist jedenfalls die wirkliche Abtötung des Materiales keinem Zweifel zugänglich. Wir sehen somit, dass nur in solchen Medien Grünwerden eintritt, welche auf das Fucoxanthin auflösend oder modifizierend (NaOH, Essigsäure) wirken können.¹⁾

1) Dass Resorcin Fucoxanthin auflöst, habe ich durch spezielle Versuche festgestellt. Benzol und Schwefelkohlenstoff sind in Wasser sehr wenig löslich. Petroläther (ohne Alkoholzusatz) vermag den Chromatophoren keine nennenswerten Mengen.

Das Grünwerden der Braunalgen unter dem Einfluss der Hitze ist aber als eine Folge der Auflösung der Pigmente in den anwesenden Fettölen zu betrachten. Tatsächlich habe ich in den Petroläther-extrakten aus *Fucus* und *Laminaria* reichliche Mengen fetter Öle gefunden. Mit dem Vorhergesagten übereinstimmend zeigt die spektroskopische Beobachtung der unter dem Einfluss der Hitze grün gewordenen Algen, dass die Absorptionsbänder nach rechts verschoben werden und zugleich der grüne, augenscheinlich durch Fucoxanthin beschattete Spektralbezirk stark aufgehellt wird.

Es ist nun Zeit, die Ergebnisse meiner Untersuchung in einigen Thesen zusammenzufassen. Lebende Phaeophyceen enthalten kein wasserlösliches Pigment („Phykophaein“). Ihre Chromatophoren sind durch Chlorophyllin α und γ , Fucoxanthin, Karotin und Fucoxanthophyll tingiert, deren Mischung die natürliche braungrüne Färbung der Algen bedingt. Das Grünwerden der Algen unter verschiedenen Einflüssen beruht auf der Auflösung oder Zerstörung des in festem Zustande rotbraunen, in Lösung aber gelben Fucoxanthins.

Es wurde wohl bisher allgemein angenommen, dass das „Phykophaein“ in den Braunalgen als ein Analogon des Phykoerythrins und des Phykocycans physiologisch fungiert. Nachdem aber dies Phykophaein sich als ein wenig interessantes postmortales Artefakt entpuppt hat, muss die Frage aufgeworfen werden, wie es mit der augenscheinlichen Adaptation der Braunalgen an das Leben in der Tiefe, im Sinne ENGELMANN's, steht. Wir haben zuerst an das Chlorophyllin γ mit seinen Absorptionen in den mittleren Spektralbezirken zu denken. Sollte auch nicht das merkwürdige Fucoxanthin ein direkt durch seine Lichtabsorption an der Photosynthese beteiligter Farbstoff sein? Vergleichende quantitative pigmentanalytische Untersuchungen von Braunalgen verschiedener Provenienz werden gewiss diese interessante Frage beleuchten, und wahrscheinlich wird sich das von ENGELMANN und GAIDUKOV bei den Oscillarien entdeckte chromatische Adaptationsvermögen auch hier wiederfinden. Eine spektralanalytische, von mir versäumte Untersuchung des Chlorophyllins γ und des Fucoxanthins im festen, dem physiologischen entsprechenden Zustande wäre sehr wünschenswert.

Ich habe mich bisher mit den Diatomeenfarbstoffen nicht experimentell beschäftigt. Auf Grund der in der Literatur zerstreuten Angaben ist zu schliessen, dass hier wahrscheinlich ähnliche Verhältnisse wie bei den Phaeophyceen obwalten. Die Lektüre der

Farbstoffe (Karotin ausgenommen) zu entreissen. Obgleich Äther- und Chloroform in den Versuchen keinen direkten Zutritt zu den Chromatophoren haben, so lösen sie sich doch im Gewebewasser, und diese „Dämpfe“ können durch die Pigmente und Lipoide absorbiert werden und dieselben zur Auflösung bringen.

letzten Publikation KOHL's (II) scheint mir diese meine Vermutung nicht zu entkräften, sondern zu bestärken (cf. das oben, gelegentlich des Karotins Gesagte). Ich erlaube mir vorauszusagen, dass eine erneute, an der Hand der von mir angegebenen Methoden ausgeführte Prüfung der Frage ähnliche Verhältnisse wie bei den Phaeophyceen zutage fördern wird.

Am Ende dieser Mitteilung ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. REINKE für die lebenswürdige und liberale Weise, in welcher er mir die Mittel seines Institutes zu Gebote stellte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Literaturverzeichnis.

- ASKENASY, E. (1869), Beiträge zur Kenntnis der Gattung *Ectocarpus*. (Bot. Zeit. **27** S. 785.)
- DECKENBACH, C., (1893), Über das Chlorophyll der braunen und roten Algen. (Arb. der Naturf.-Ges. in Petersburg. Botanik **23**, S. 7.)
- GAIDUKOV, N., I. (1903). Über den braunen Algenfarbstoff. (Diese Berichte **21**, 72.) — II. (1903). Über den Einfluss farbigen Lichtes auf die Färbung lebender Oscillarien. (russisch.) (Scripta Botanica Petrop. Fasc. **22**.)
- HANSEN, A. (1888), Das Chlorophyllgrün der Fucaceen. (Arb. des Bot. Inst. Würzburg III. 289.)
- KOHL, F., I. (1902), Untersuchungen über das Karotin. (Leipzig, Borntraeger). — II. (1906). Die Farbstoffe der Diatomeen-Chromatophoren. (Diese Berichte **24**, S. 124.)
- MOLISCH, H., I. (1905), Über den braunen Farbstoff der Phaeophyceen und Diatomeen. (Bot. Zeit. **63** (I). S. 131). — II. (1905). Erwiderung auf die Kritik M. TSWETT's. (Bot. Zeit. **63** [II] S. 369).
- REINKE, J., I. (1876). Beitrag zur Kenntnis des Phycoxanthins (PRINGSH. Jahrb. **10**, S. 399.) — II. (1886). Photometrische Untersuchungen über die Absorption des Lichtes in den Assimilationsorganen (Bot. Zeit. **44**, S. 178).
- SCHÜTT, F., (1887), Über das Phykophaein (diese Berichte **5**, S. 259).
- SORBY, H., (1773), On Comparative Vegetable Chromatology. (Proceed. Roy. Soc. London **21**, S. 442).
- TAMMES, T., (1900), Über die Verbreitung des Karotins im Pflanzenreiche (Flora **87**, S. 204).
- TSWETT, M., I. (1903), Über eine neue Kategorie von Adsorptionserscheinungen und ihre Anwendung in der biochemischen Analyse (Arb. der Naturf. Gesellschaft Warschau, XIV. Jahrg.) — II. (1905). Kritische Bemerkungen zu MOLISCH's Arbeit über die Phaeophyceen-Farbstoffe (Bot. Zeit. **63** [II] S. 273).
- ZOPF, W., (1895), COHN's Haematochrom, ein Sammelbegriff. (Biol. Centralbl. **15**, S. 417).

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1906

Band/Volume: [24](#)

Autor(en)/Author(s): Tswett (Zwet) Michail Semjonowitsch

Artikel/Article: [Zur Kenntnis der Phaeophyceenfarbstoffe. 235-244](#)