

lung natürlich das erste Erfordernis. Bei überschüssiger Oxalsäure lässt übrigens auch schon HAUSHOFER¹⁾ das Salz monoklin kristallisieren.

Erklärung der Abbildungen.

Calciumoxalatkristalle von der Deckenunterseite einer Kultur des *Aspergillus niger* auf Zuckerlösung (Dextrose) in ERLLENMEYER-Kolben bei Kreidezusatz. Präparat in Glyzerin-Essigsäure; zwischen den Kristallen ein Konidienträger. Vergrößerung etwa 100.

60. M. Tswett: Adsorptionsanalyse und chromatographische Methode. Anwendung auf die Chemie des Chlorophylls.

Mit Tafel XVIII.

Eingegangen am 21. Juli 1906.

In dem vorigen Heft dieser Berichte habe ich die merkwürdigen Adsorptionen, welche die Chlorophyllfarbstoffe aus ihren Petroläther- oder Schwefelkohlenstofflösungen durch feste Körper erfahren, bekannt gemacht. Es wurde dort gezeigt, wie man durch fraktionierte Adsorption wichtige Trennungen, z. B. die quantitative Scheidung des Karotins, erreichen kann. Weitere Anwendungen der Methode werden in späteren Arbeiten veröffentlicht werden. Hier soll aber näher eine zweite, prägnantere Form der Adsorptionsanalyse auseinandergesetzt werden, welche ich als die chromatographische Methode bezeichnet habe. Anhangsweise werde ich auch die Kapillaranalyse besprechen und dieselbe, ihrem Wesen und ihrer Leistungsfähigkeit nach, mit der neuen Methode vergleichen.

Prinzipien. Viele Farbstoffe (und selbstverständlich auch farblose Verbindungen), welche in Petroläther, Benzol, Xylol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff löslich sind, werden aus den entsprechenden Lösungen durch pulverförmige Körper physikalisch niedergeschlagen, indem eine Menge des gelösten Körpers an der Oberfläche der festen Partikelchen adsorbiert, d. h. kondensiert wird. Die Verteilung des Stoffes zwischen dem Lösungsmittel und dem „Adsorbator“ gehorcht nicht dem HENRY'schen Gesetz, wie auch sonst für viele Adsorptionen bekannt (vgl. z. B. VAN BEMMELEN), und der Verteilungskoeffizient ist von der Konzentration abhängig. Für einige

1) Mikroskopische Reaktionen, Braunschweig, 1885, S. 36.

gelöste Stoffe und Lösungsmittel wird dieser Koeffizient unendlich klein und der gelöste Stoff wird dann vollständig niedergerissen und kann durch das reine Lösungsmittel nicht ausgewaschen werden. Es bilden sich wahre undissoziierbare Adsorptionsverbindungen. Ausser dieser festgehaltenen Menge des gelösten Stoffes kann der Adsorbator davon noch weitere Quantitäten kondensieren, wobei vielleicht das HENRY'sche Gesetz zur Geltung kommt. Das überschüssige „Adsorbat“ lässt sich aber mittels des reinen Lösungsmittels vollständig entfernen. Aus ihren Adsorptionsverbindungen lassen sich die Stoffe durch Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform oder durch Zusetzen dieser Flüssigkeiten zu den vorerst erwähnten Lösungsmitteln befreien. Ein Adsorbator, welcher mit einem Körper gesättigt ist, vermag noch von einem zweiten eine kleine Menge aufzunehmen, wobei Substitutionen auftreten können. Ein Körper B kann durch einen Körper A, nicht aber umgekehrt aus seiner gesättigten Adsorptionsverbindung herausgelöst werden. Es gibt eine Adsorptionsreihe, nach welcher sich die Körper substituieren lassen, welche aber von dem Lösungsmittel abhängig ist.

Aus dem Vorhergesagten folgt: Wird eine gemischte Lösung (z. B. eine Chlorophylllösung in CS_2) durch eine Säule eines Adsorbators filtriert, so werden die Farbstoffe adsorptionsweise niedergeschlagen, verjagen sich aber gegenseitig und ordnen sich der Adsorptionsreihe gemäss in der Richtung des Stromes. Stoffe, welche mit dem angewandten Adsorptionsmittel keine undissoziierbaren Adsorptionsverbindungen eingehen, wandern mehr oder weniger schnell durch die Säule ab. Nachträgliche Filtrierung des reinen Lösungsmittels wird begreiflicherweise die Trennung der Stoffe noch vollständiger machen. Es kann aber gedacht werden, dass zwei Stoffe in einem Lösungsmittel den gleichen Adsorptionsrang behaupten. Relative Konzentrationsdifferenzen der beiden Stoffe würden aber gewiss die Bildung einer einheitlichen gemischten Zone nicht gestatten. Auch lässt sich die Äquipotenz zweier Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln kaum vorstellen. Trotz alledem, obgleich die Zahl der Adsorptionszonen der Zahl der Stoffe entsprechen wird, kann es geschehen, dass irgend eine Zone nicht absolut rein ist, wie aus dem oben Gesagten zu schliessen ist. Durch Extraktion des Stoffes einer Zone und erneute Adsorption wird man den gewünschten Reinigungsgrad erreichen.

Wir sehen somit, dass die Gesetze der mechanischen Affinität sich zu den vollkommensten physikalischen Trennungen der in gewissen Flüssigkeiten löslichen Stoffe anwenden lassen.

Chromatographische Vorrichtungen. Um im Laufe einiger Minuten über die Zusammensetzung einer Farbstofflösung Aufschluss zu erhalten, empfiehlt sich die auf der Taf. XVIII, Fig. 1 abgebildete

Vorrichtung. Die mit dem Manometer *M* versehene Dreiliterflasche *R* dient als Druckreservoir, in welchem durch die Röhre *D* mittels der Gummibirne *P* ein gewisser Luftdruck hergestellt werden kann. *P* ist mittels des Quetschhahnes *Q* von dem Rest des Apparates luftdicht abschliessbar. Die Röhre *D* dient als Druckdistributor; sie ist mit einer Anzahl röhrenförmiger Ansätze versehen, an welche die eigentlichen Filtrationsvorrichtungen zu befestigen sind. Fig. 2 der Tafel stellt eine solche Vorrichtung dar¹⁾. Diese besteht aus einem zylindrischen oder amphoraförmigen Reservoir (*r*), welches in einen zylindrischen (30—40 *mm* Länge, 2—3 *mm* Durchmesser) Teil *f* ausläuft. Der Ansatz *f* wird an seinem unteren Ende etwas eingeschmolzen, damit die Öffnung verengt und eine Unterlage für das oben zu disponierende Adsorptionsmittel gebildet sei. Das Filtrations-trichterchen wird mit dem Druckdistributor *D* mittels eines fest-schliessenden Pfropfens, diesen durchziehender Glasröhre und Gummiröhre in zweckmässige bewegliche Verbindung gesetzt (Fig. 3). Quetschhahn *q* erlaubt jedes Trichterchen von dem Apparat zu isolieren.

Die soeben beschriebene Vorrichtung eignet sich sehr gut zur raschen Entmischung kleiner Mengen von Pigmentlösungen. Will man aber grössere Mengen der Farbstoffe in Form von Adsorptionsverbindungen erhalten, um die Farbstoffe jeden für sich weiter zu studieren, so ist die Anwendung einer anderen Versuchsanordnung vorzuziehen. Es wird nun ein grösserer Adsorptionstrichter (10—20 *mm* Durchmesser) angewendet, welcher, wie in Fig. 4 ersichtlich ist, in den Hals einer Vakuumflasche adaptiert wird.

Technik. Als Adsorptionsmittel kann jeder in dem betreffenden Lösungsmittel unlösliche pulverförmige Körper dienen. Da aber sehr viele Körper nicht ohne chemischen Einfluss auf die adsorbierten Stoffe bleiben, so wird die Wahl des Analytikers im allgemeinen auf solche Körper fallen, welche chemisch indifferent sind und zugleich sich in eine möglichst feine Form bringen lassen. Zu stark adsorbierende Stoffe sind auch zu verwerfen, da sie, um Differenzierungen zu liefern, enorme Pigmentquantitäten fordern. Feinheit des Adsorptionspulvers ist sehr wichtig; grobkörniges Material liefert verschwommene Chromatogramme, weil darin Adsorption und Diffusion in den zu weiten Kapillarräumen interferieren. Unter den Adsorptionsmitteln kann ich vorläufig gefällttes CaCO_3 empfehlen, welches die schönsten Chromatogramme liefert. Auch Saccharose lässt sich ziemlich leicht in den erforderlichen Zerteilungszustand bringen und bietet die grösste Garantie der chemischen Passivität. Zu besonderen Zwecken

1) Es können dazu bequem die Helme der in der Bakteriologie üblichen FREUDENREICH'schen Kulturgläser verwendet werden.

wird man aber gerade zu chemisch (hydrolisierend, reduzierend, oxydierend) einwirkenden Adsorptionsmitteln greifen. Darüber anderswo.

Um seine volle Adsorptionskraft zu entwickeln und eine regelmässige Diffusion der Stoffe zu gestatten, soll das Adsorptionsmittel möglichst trocken sein. Das von mir im allgemeinen benutzte CaCO_3 trockene ich zwei Stunden bei 150° ab und bewahre es in gut schliessenden Flaschen auf. Am Grunde der Adsorptionsröhre wird zuerst ein dichter Wattepfropfen zusammengepresst, dann wird das Adsorptionspulver hineingestreut und mit einer genau passenden Glas- oder Knochenstange sorgfältig festgestampft. Die homogene Textur der adsorbierenden Säule ist sehr wichtig, sonst gestalten sich die verschiedenen Adsorptionszonen zu sehr unregelmässigen Gebilden, was deren mechanische Trennung höchst erschwert. Hat die Adsorbatorsäule die gewünschte Höhe¹⁾ erreicht — ich verwende meistens 20—30 *mm* für die kleinen und 40—50 *mm* für die grossen Filtrationstrichter —, so wird ein zweiter Watteverschluss gepresst und nur ein Wenig des weiter in Anwendung kommenden Lösungsmittels zugegossen, was die Durchtränkung der Adsorptionssäule bezweckt. Der Watteverschluss kann jetzt entfernt werden.

Wird die genannte Durchtränkung nicht vorgenommen, so kann es oft geschehen, dass bei dem nachträglichen Zugiessen der zu untersuchenden Flüssigkeit sich die oberen Schichten des Adsorptionspulvers — wahrscheinlich unter Mitwirken der bei dem Benetzen auftretenden *POUILLET*'schen Wärme — abheben, durch die sich darunter bildende Luftblase umgeworfen werden und deren Trümmer den regelmässigen Gang der Chromatographie beeinträchtigen.

Das Filtrieren der zu untersuchenden Lösung lasse ich unter einem Überdruck von 250—300 *mm* geschehen, beim Arbeiten mit grossem Adsorptionstrichter unter voller Saugwirkung der Wasserstrahlluftpumpe. Hat man eine gewisse Menge der Flüssigkeit durchsickern lassen, so wird ein Strom des reinen Menstruums hergestellt, wobei die verschiedenen Adsorptionszonen sich etwas ausbreiten und ihre endgültige, maximale Differenzierung erhalten. Unadsorbierbare Stoffe werden ganz fortgeschwemmt, und Stoffe, welche mit dem angewandten Pulver merklich dissoziierbare Adsorptionsverbindungen bilden, wandern langsam ringweise hindurch und können an der Mündung des Filtrationsrohres jeder für sich aufgenommen werden.

Hat sich das Chromatogramm (es wird sich ja im allgemeinen um gefärbte Stoffe handeln) endgültig differenziert, so wird das Präparat mittels positiven oder negativen Druckes von dem Über-

1) Grosse Höhen verlangsamten die Filtration. Bei zu kleinen Höhen kann es aber (wenn viel Pigmentlösung durchfiltriert) geschehen, dass einzelne gefärbte Zonen hindurchgehen, was übrigens unter Umständen gerade erzielt werden sollte.

schuss des Lösungsmittels befreit und kann nun, ohne zu zerfließen, aus der Röhre hinausgeschoben und mit dem Messer zielbewusst fraktioniert werden.

Anwendung auf die Chlorophyllanalyse. Das grüne Pigment der Blätter, das Chlorophyll, ist bekanntlich ein Farbstoffgemisch, dessen Komplexität von verschiedenen Forschern verschieden hoch angeschlagen wurde. Die chromatographische Analyse ist berufen, den Grad dieser Komplexität endgültig festzustellen. Sie verhält sich zu den anderen Methoden wie die Spektralanalyse einer Körperfarbe zu der Analyse mit Farbgläsern. Zur Darstellung passender Lösungen eignen sich folgende Verfahren:

1. Extrahieren des mit feinstem Schmirgel zerriebenen und mit etwas MgO oder CaCO₃ neutralisierten Materiales mittels alkoholhaltigen Petroläthers (1 : 10) und Entfernen des Alkohols durch sorgfältiges Auswaschen mit destilliertem Wasser (vgl. TSWETT III). Dieses Auswaschen muss hier besonders gründlich geschehen, sonst bilden die zurückgebliebenen Spuren des Alkohols (und Wassers) besondere Phasen auf der Oberfläche der adsorbierenden Partikeln, und man erhält getrübe Chromatogramme.

2. Extraktion der zerriebenen, vorerst während einiger Minuten in Wasser aufgekochten Blätter mittels reinen Petroläthers. Es bilden sich zwar dabei etwas Zersetzungsprodukte.

3. Extraktion der zerriebenen und neutralisierten Blätter mittels C₆H₆, CCl₄ oder mittels reinen CS₂. Alle Farbstoffe werden aufgenommen. Am meisten empfiehlt sich CS₂.

4. Extraktion der zerriebenen und neutralisierten Blätter mittels Alkohols, Acetons, Äthers oder Chloroforms; Abdestillieren des Menstruums im Vakuum, Auflösen des Rückstandes in Petroläther oder CS₂. Chemische Zersetzungen sind dabei schwer zu vermeiden. Man kann auch die Farbstoffe aus dem Alkoholat (unter Wasserzusatz) direkt in Petroläther überführen. Nachträgliches Auswaschen mit Wasser.

Selbstverständlich soll die Chromatographie unter möglichstem Lichtabschluss geschehen, besonders beim Arbeiten mit C₆H₆- oder CS₂-Lösungen. Das aus einer CS₂-Lösung erhaltbare Chromatogramm besitzt folgende Gestalt:

I. (oberste) Zone. Farblos. Der diese Zone behauptende Stoff (oder Gemisch) ist in der KRAUS'schen Entmischung „hypophasisch“ (bleibt vorwiegend in der unteren Phase).

II. Zone, von der folgenden zumal wenig scharf abgegrenzt. Gelb, vom Xanthophyll β herrührend¹⁾. Dieser Farbstoff ist in der

1) Mein Xanthophyll β (mit SORBY's „gelbem Xanthophyll“ augenscheinlich identisch) hat mit dem von KOHL (I, 140) sehr unzuweckmässig ebenso genannten

KRAUS'schen Entmischung hypophasisch. Charakteristische Absorptionsbänder der alkoholischen Lösung: 475—462 und 445—430 $\mu\mu$. Die alkoholische Lösung wird selbst durch wenig HCl rasch gebläut. Man kann den Farbstoff unter anderem isolieren, indem man durch das Chromatogramm in situ einen Strom 1prozentigen alkoholhaltigen Petroläthers ziehen lässt. Alle Farbstoffe ausser Xanthophyll β werden rasch fortgeschwemmt; der letztere wird aber leicht durch 10 pCt. Alkohol-Petroläther befreit.

III. Zone. Dunkelolivgrün. Chlorophyllin β . In KRAUS'scher Entmischung epiphasisch. Hauptabsorption der Petrolätherlösung 450—465 $\mu\mu$, in alkoholischer Lösung rückt dieselbe auf 460—475. Dem Grade nach zweite Absorption bei 640—650 $\mu\mu$ (Petroläther); eine dritte bei 580—600 $\mu\mu$.

Chlorophyllin β wurde bereits von SORBY (1873) und nicht von MARCHLEWSKI und C. A. SCHUNCK entdeckt, wie irrigerweise von einigen neueren Autoren angegeben wird¹⁾ (CZAPEK, KOHL I, 139, STRASBURGER 656). Auch SACHSSE (S. 332) (welcher nach KRAUS' Methode arbeitete) hatte das rote Absorptionsband dieses Chlorophyllins bemerkt, schrieb es aber dem Xanthophyll zu. Ich habe meinerseits SORBY's Versuche im Jahre 1901 kontrolliert. (TSWETT II). SORBY's Beweisführung war eine korrekte; MARCHLEWSKI und SCHUNCK haben nur seine Experimente sowie die chemischen HARTLEY's wiederholt, und betreffend SORBY unglücklich wiederholt, da diese Forscher keine genügend reinen Substanzen erhielten und die wirklichen Absorptionsverhältnisse der Chlorophylline α und β in der blauvioletten Hälfte des Spektrums ihnen entgingen. Ein zweiter, betreffend das Chlorophyllin β akkreditierter Irrtum ist, dass dieser Farbstoff in relativ sehr geringer Menge vorhanden ist und auf das Absorptionsspektrum einer Rohchlorophylllösung keinen merklichen Einfluss ausübt (MARCHLEWSKI und SCHUNCK II, 258, KOHL I, 139). Ein Blick auf meine Chromatogramme zeigt, dass Chlorophyllin β in keiner geringen Menge das Chlorophyllin α begleitet. Andererseits ist das I. Absorptionsband an der blauvioletten Hälfte des Spektrums einer

Pigment nichts zu schaffen, da letzteres überhaupt der Xanthophyllgruppe nicht angehört, sondern ein wasserlösliches Kunstprodukt von der Art des „Phykophaeins“ darstellt. Dagegen dürfte teilweise mit meinem Xanthophyll β KOHL's Xanthophyll α zusammenstimmen, welches er durch das Band 455—470 $\mu\mu$ charakterisiert.

1) Diese Angaben beruhen wohl auf der Darlegungsweise MARCHLEWSKI's und SCHUNCK's in ihrer deutschen Mitteilung (II). Der Leser, welcher SORBY's musterhafte Arbeit nicht kennt (dieselbe war bis vor kurzem allgemein vergessen), kann leicht den Eindruck bekommen, man habe nur nach SORBY's Entmischungsmethode gearbeitet. SORBY's Arbeit wird nicht einmal zitiert! Keine neuen Beweise für die Existenz oder Präexistenz des Chlorophyllins β sind indessen von den genannten Autoren erbracht worden. In der englischen Mitteilung (I) derselben ist übrigens die Angelegenheit sachgemässer dargestellt.

Chlorophylllösung eben hauptsächlich dem Chlorophyllin β zu verdanken, wie dies aus der PREYER'schen Alkaliprobe (S. 50) und den schönen Fluoreszenzversuchen HAGENBACH's zu folgern ist. Wenn das blaue Absorptionsband des Chlorophyllins β im Alkohol bei 460—475 $\mu\mu$ liegt, so ist anzunehmen, dass es im lebenden Blatt auf die Linie F fallen wird, und diesem Farbstoff, nicht aber dem Karotin, ist das von ENGELMANN und neuerdings von KOHL (III) konstatierte zweite Assimilationsmaximum bei F zu vindizieren.

IV. Zone. Dunkelblaugrün. Vom Chlorophyllin α (SORBY's blauem Chlorophyll) herrührend. Etwas Xanthophyll α beigemengt und nach KRAUS zu entfernen. Epiphasisch. Besitzt keine Absorption im Blau, aber ein Band bei 440—430 $\mu\mu$ (Petroläther) und ein zweites am violetten Ende des Spektrums. Absorptionen der linken Spektruhälfte allgemein bekannt. Von SORBY 1873 zuerst genügend rein erhalten¹). Von mir (I) 1900 kristallisiert dargestellt. CZAPEK's (S. 464) Bemerkung, meine Kristalle könnten Phyllocyanin sein, ist völlig unberechtigt. Phyllocyanin ist bekanntlich nur in HCl-Lösung blau; in Alkohol, Äther, Petroläther hat es ein Chlorophyllanspektrum. Es ist merkwürdig, wie das Vorurteil festgewurzelt ist, dass im Chlorophyll ein grüner Komponent vorhanden sein muss.

V. Zone. Gelb (Xanthophylle α' und α'').

VI. Zone. Farblos.

VII. Zone. Orange gelb (Xanthophyll α).

Ob die VI. Zone durch einen farblosen Körper bedingt oder infolge des Wandervermögens der VII. (siehe oben unter Prinzipien) entsteht, kann ich vorläufig nicht angeben. Lässt man durch das Chromatogramm C_6H_6 durchströmen, so wandert die VII. Zone schnell ab und kann an der Mündung des Trichters aufgefangen werden. Die V. Zone wandert aber langsam und zerfällt dabei zu einem doppelten Ring. Es sind darin hiernach zwei Stoffe vorhanden. Alle diese Xanthophylle schlage ich vor mit dem Buchstaben α mit Indices zu registrieren. Die zwei ersten, gut ausgeprägten Absorptionsbänder des Xanthophylls α liegen bei 485—470 und 455—440 $\mu\mu$ (Alkohol oder Petroläther). Die Bänder der Xanthophylle α' und α'' sind sehr wenig nach dem Ultraviolett verschoben.

1) Wenn KOHL (I, 156) im Vertrauen auf MARCHLEWSKI und SCHUNCK ihre Methode zur Reindarstellung des „Chlorophylls“ (Chlorophyllin α) als neu bezeichnet, so ist es unrichtig. Diese Methode ist, mit unbedeutender Abänderung, die alte SORBY'sche. Übrigens haben MARCHLEWSKI und SCHUNCK kein reines Chlorophyllin α unter den Händen gehabt. Durch das Vorhandensein des I. Absorptionsbandes hinter F dokumentiert sich das Präparat als noch vom Chlorophyllin β verunreinigt.

Xanthophylle α sind hypophasisch und ihre alkoholische Lösung wird durch wenig HCl nicht gebläut, sondern gebleicht.

War die zur Chromatographie verwendete Chlorophylllösung von einer Säure berührt, so sieht man im Chromatogramme noch eine VIII. Zone, grau gefärbt, durch C_6H_6 rasch fortgeschwemmt, von dem Säurederivate des Chlorophyllins α (Chlorophyllan α) herrührend. Endlich findet man die während der Chromatographie durchfiltrierte Flüssigkeit (in unserem Falle handelt es sich um CS_2) durch Karotin orangerot gefärbt. Karotin ist exquisit epiphasisch. Seine alkoholische Lösung wird selbst durch konzentrierte HCl-Lösung nicht gebläut¹⁾. Spektralbänder der CS_2 -Lösung: 525—510; 490—472 und ein sehr schwaches bei 460—455 $\mu\mu$. In Petroläther liegen die die ersten Bänder bei 492—475 und 460—445 $\mu\mu$.

Es lässt sich jetzt die Frage aufwerfen, ob die chromatographische Methode sich nicht zu einer chromatometrischen potenzieren lässt. Es wäre ja bestechend, die Quantitäten der Farbstoffe einfach in Volumina des von ihnen gesättigten Adsorptionspulvers auszudrücken. Die Versuche, welche ich aber in dieser Richtung angestellt habe, haben bisher zu keinem befriedigenden Resultate geführt. Infolge der Wechselwirkungen zwischen den sich niederschlagenden Farbstoffen erreichen alle Zonen nicht den gleichen Sättigungsgrad; am günstigsten verhält es sich mit Chlorophyllin α .

Näheres über die von mir unterschiedenen Chlorophyllfarbstoffe sowie über deren Derivate werde ich im Laufe des Jahres in einer grösseren Arbeit mitteilen.

Kapillaranalyse. Es ist angemessen, hier einige Worte der von GOPPELSROEDER so genannten Kapillaranalyse zu widmen, um so mehr, als dieser Autor dieselbe neuerdings (II, 239) auch als Adsorptionanalyse bezeichnen will. Die Kapillaranalyse ist bekanntlich die empirische, sehr weit durchgeführte Anwendung der zuerst von SCHÖNBEIN beobachteten Eigenschaft der Komponenten einer Lösung, mit verschiedener Geschwindigkeit in einem Streifen Filtrierpapier emporzusteigen. Wie OSTWALD (S. 1097) behauptet, sind dabei Adsorptionsvorgänge tätig; es sind aber auch Diffusionsfaktoren anzunehmen (FISCHER und SCHMIDMER) und, bei Kapillarisation alkoholischer Lösungen, noch andere Momente: Anhäufung der gelösten Stoffe infolge der Verdampfung des Menstruums, Fällungen infolge der durch Absorption von Wasserdämpfen aus der Luft oder (bei

1) KOHL's (II, 128) entgegengesetzte Angabe beruht auf einer Verwechslung des wirklichen Karotins mit Xanthophyllen. Eine Karotinlösung in 70prozentigem Alkohol wird durch Benzin vollständig entfärbt. Was hier KOHL als Karotin betrachtete, war und konnte (dem Darstellungsverfahren gemäss) nur ein Gemisch von Karotin mit sämtlichen Xanthophyllen sein, welche aber eben, wie gesagt, hypophasisch sind.

nicht wasserfreien Lösungen) durch prävalente Ausdampfung des Alkohols bedingte Abnahme der Alkoholkonzentration. Letztere Momente sowie auch chemische Wirkungen (Oxydationen, Säurewirkung) könnten Rechenschaft von der von GOPPELSROEDER bei Kapillarisation von Alkoholextrakten aus verschiedenen Pflanzenorganen beobachteten farbigen Differenzierungen geben. Ich habe Kapillarversuche mit alkoholischen Extrakten grüner Blätter angestellt. Wasserfreie Lösungen liefern keine Differenzierungen (vgl. dazu MÜLLER). Wasserhaltige lieferten mir aber folgendes: Oben eine farblose Zone, dann ein gelber Saum, eine grüne Zone, eine gelbe (mit Stich ins Grün) und dann nahe der Basis des in die Chlorophylllösung tauchenden Papierstreifens eine blassgrüne Zone, wie man sie erhalten kann beim Herausnehmen eines in die Lösung untergetauchten Papierstückes. Beim Abdrücken des Streifens auf blauem Kobaltchloridpapier erwiesen sich die oberen Zonen, einschliesslich des gelben Saumes, als stark wasserhaltig. Beim Einlegen des abgetrockneten Streifens in Petroläther erwies sich der gelbe Saum als durch Xanthophylle tingiert, da er nicht entfärbt wurde (so wie die grüne Zone); die untere gelbe Zone wurde dagegen zum Verschwinden gebracht (Karotin). Die Erklärung der genannten Kapillardifferenzierungen bietet keine Schwierigkeit. Nahe der Oberfläche der Chlorophylllösung stellt sich die prävalente Verdampfung des Alkohols ein, d. h. die progressive Abnahme der Alkoholkonzentration im Menstruum, und die verschiedenen Farbstoffe werden nach dem Grade ihrer Unlöslichkeit in schwachem Alkohol präzipitiert; zuerst das Karotin, dann die Chlorophylline zusammen und endlich die Xanthophylle. Wir sehen demnach, dass die Kapillaranalyse der alkoholischen Lösungen nicht auf Adsorption beruht, und es ist geboten, um nicht Verschiedenes zu verwechseln, die Bezeichnung Adsorptionsanalyse für die von mir ausgearbeiteten Methoden zu reservieren. Übrigens wird durch dieselben der Kapillaranalyse der Boden nicht geraubt, da die chromatographische Methode nur auf solche Stoffe anwendbar ist, die in bestimmten Flüssigkeiten, wie Petroläther, C_6H_6 , CCl_4 , CS_2 u. a., löslich sind.

Zitierte Literatur.

- BEMMELEN, J. M. VAN, Zeitschr. für anorg. Chem. **23** (1900), S. 321.
 CZAPEK, FR., Biochemie der Pflanzen, I (1905).
 FISCHER, E. und SCHMIDMER, ED., LIEBIG's Ann. **272** (1893), S. 151.
 GOPPELSROEDER, FR., I. Verhandl. der Naturf. Gesellsch. Basel **14** (1901). —
 II. Anregung zum Studium der Kapillaranalyse. Basel 1906.
 HAGENBACH, ED., POGGEND. Annalen **141** (1870), S. 245.
 HARTLEY, W. N., Journ. of Chemic. Soc. **59** (1891), S. 106.

- KOHL, F., I. Untersuchungen über das Karotin. Leipzig 1902. — II. Diese Berichte **24** (1906), S. 124. — III. Ibid. **24**, S. 222.
- MARCHLEWSKI, L. und SCHUNCK, C. A., I. Journ. Chem. Soc. **27** (1900), p. 1081. — II. Journ. für prakt. Chemie **62** (1900), S. 247.
- MÜLLER, N. J. C., PRINGSH. Jahrb. für wiss. Botanik **7** (1869), S. 200.
- OSTWALD, W., Lehrbuch der allgem. Chemie I (1903).
- PREYER, W., Die Blutkristalle. Jena 1871.
- SACHSSE, R., Chemie und Physiologie der Farbstoffe usw. Leipzig 1877.
- SORBY, H., Proceed. Roy. Soc. London **21** (1873), p. 442.
- STRASBURGER, ED., Das botanische Praktikum, IV. Aufl. (1902).
- TSWETT, M., I. Comptes rendus **131** (1900), p. 842. — II. Ibid. **132** (1901), p. 149. — III. Diese Berichte **24** (1906), S. 316.

61. W. Ruhland: Über Arabinbildung durch Bakterien und deren Beziehung zum Gummi der Amygdaleen.

Eingegangen am 25. Juli 1906.

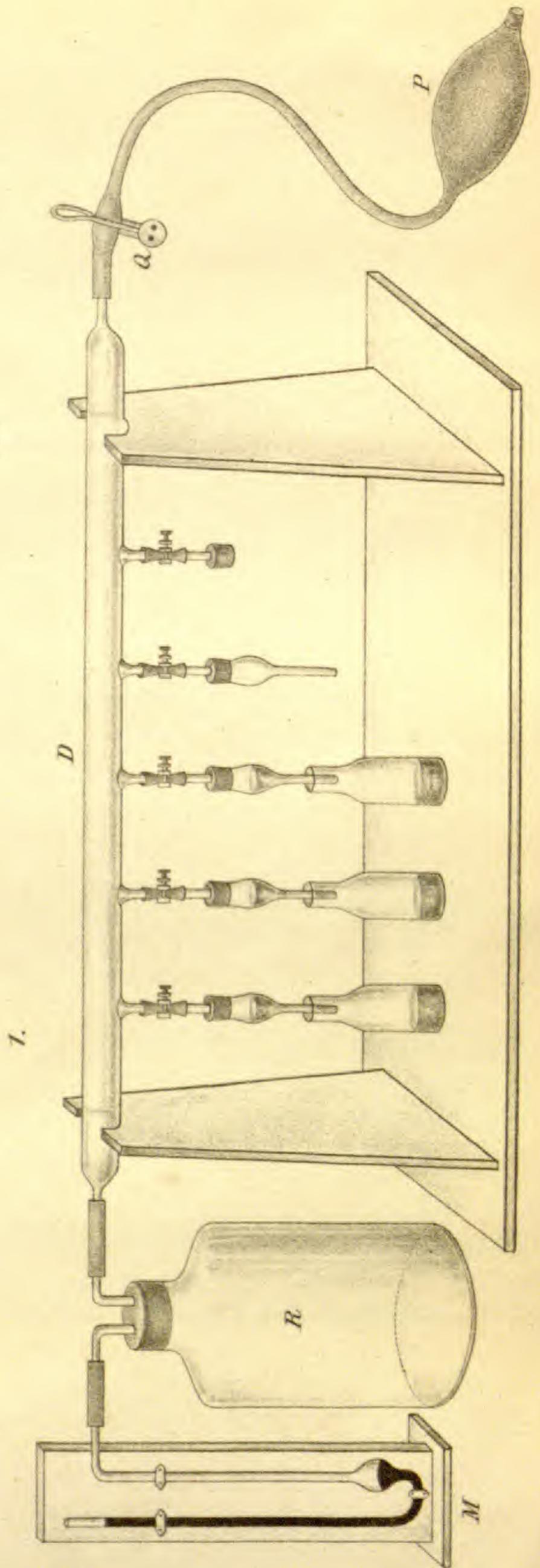
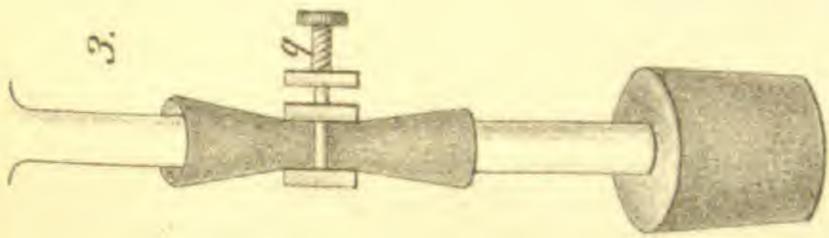
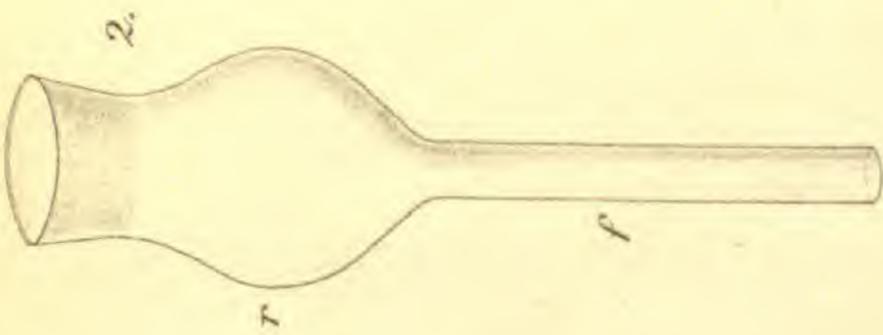
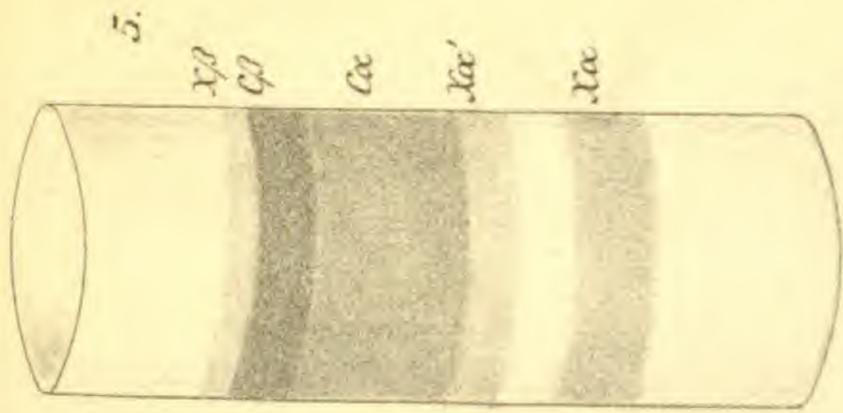
Über die Natur der bei Bakterien so verbreiteten Schleim- und Gummibildungen¹⁾ wissen wir bisher so wenig Befriedigendes, dass jeder auch kleine Beitrag zu unseren Kenntnissen hier als willkommen begrüsst werden dürfte. Die wenigen einschlägigen Zitate findet man z. B. bei CZAPEK²⁾ und LAFAR³⁾. Kurz hervorzuheben wäre hier nur, dass SCHEIBLER das fadenziehende, von *Streptococcus mesenterioides* produzierte Gummi zuerst als Dextran erkannte. ANDRLIK studierte einen in der Zuckerfabrikation auftretenden Spaltpilz, welcher ebenfalls Dextran in grossen Mengen lieferte, MAASSEN⁴⁾ einen ebensolchen, der Lävulan produzierte. Interessant sind die Befunde von SCHARDINGER, welcher in seinem Bakterien Schleim auch eine Hemicellulose, Galactan, nachwies, zugleich aber zeigte, dass neben diesem in Hauptmasse auftretenden Stoff noch Mucin, also ein

1) Die Begriffe „Schleim“ und „Gummi“ werden im allgemeinem homonym gebraucht. Eine strenge Unterscheidung ist auch nicht durchführbar. Immerhin dürfte es sich empfehlen, den Ausdruck „Gummi“, übereinstimmend mit dem allgemeinen Sprachgebrauch, für die klebrigen, fadenziehenden Kohlenhydrate zu reservieren; als Schleim würden demgemäss die übrigen nicht fadenziehenden, aber stark quellenden membranartigen Stoffe und die eiweissähnlichen Mucine usw. zu bezeichnen sein.

2) Biochemie der Pflanzen. Bd. I, 1905, S. 555 ff.

3) Handbuch der technischen Mykologie, Bd. I, Abschnitt III. Die chemischen Bestandteile usw., bearbeitet von HUGO FISCHER; besonders §§ 59 und 60.

4) Über Gallertbildungen in den Säften der Zuckerfabriken. Arbeiten der biol. Abt. des Kais. Gesundheitsamtes, V, 1905, S. 16.



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: [Adsoptionsanalyse und chromatographische Methode.
Anwendung auf die Chemie des Chlorophyls. 384-393](#)