

zienten werden uns danach Aufschluß geben, ob sich die Permeabilität der Plasmamembran verändert hat oder nicht. Diese Koeffizienten gestatten uns außerdem, die Größen des Permeabilitätsfaktors  $\mu$  für Salpeter und daher auch den tatsächlichen Wert des osmotischen Drucks des Zellsafts zu bestimmen<sup>1)</sup>.

## 25. M. Tswett: Ist der Phosphor an dem Aufbau der Chlorophylline beteiligt?

(Bemerkungen zu Herrn STOKLASAS Chlorolecithinhypothese.)

(Eingegangen am 14. März 1908.)

Bekanntlich ist die von HOPPE-SEYLER herrührende Ansicht, nach welcher das „Chlorophyll“ phosphorhaltig ist, in neuerer Zeit von STOKLASA verteidigt worden, welcher in seinem Chlorolecithin einen hohen Phosphorgehalt gefunden hat. Dagegen vermochte WILLSTÄTTER in seinem „Chlorophyll“ im allgemeinen keine nennenswerte Menge Phosphor zu entdecken. Worauf beruht nun der Gegensatz?

Unter „Chlorophyll“ verstehen beide Forscher die vermeintliche „grüne Komponente“<sup>2)</sup> des Blattgrüns, welche angeblich nach dem KRAUSSchen Verfahren isolierbar ist, jedoch, wie ich bereits in mehreren Arbeiten dargetan habe (diese Berichte 24, 384; 25,

1) Die Wichtigkeit der Berücksichtigung der Permeabilität der Plasmamembran in einigen Fällen (Zellen der Blattgelenke der schlafenden Pflanzen) ergibt sich aus den Angaben, welche von mir bei der Untersuchung der Variationsbewegungen erhalten werden (s. LEPESCHKIN, Memoires de l'Academie imp, d. sciences natur. de St. Petersburg, VIII. série, Phys.-math. Klasse, vol. XXII, Nr. 2 1907). Diese Bewegungen werden fast ausschließlich durch die Permeabilitätsänderungen verursacht.

2) Dieses „Chlorophyll“, diese „grüne Komponente“, gehört in die Kategorie der BACOS „idola quae per verba intellectui imponuntur“, indem sie „nomina rerum quae sunt, sed confusa et male terminata, et temere et inaequaliter a rebus abstracta“ sind. Wie dies schon KRAUS (Zur Kenntnis der Chlorophyllfarbstoffe, S. 93) hervorhob, ist dem Namen Chlorophyll die originelle Definition, die es auch jetzt in der Physiologie und Biologie hat, beizulegen: das gesamte grüne Farbstoffgemisch der grünen Pflanzen. Es ist absurd mit demselben Namen das Ganze und einen Teil desselben zu bezeichnen.

137, 388), ein Gemisch von ungefähr 5 Teilen Chlorophyllins  $\alpha$  und 1 Teil Chlorophyllins  $\beta$  (in optischen Äquivalenten berechnet) darstellt und außerdem das gesamte Karotin<sup>1)</sup> der Initiallösung enthält.

Will man die Konstitution der genuinen Farbstoffe vollständig erledigen, so muß man selbstverständlich dieselben zuerst in reinem Zustande erhalten. Sonst tappt man im Dunkeln herum. Alle bisher als „Reinchlorophyll“ angesprochenen Präparate haben aber keine Gründe zur Annahme ihrer chemischen und optischen Individualität aufweisen können. Ich habe mich daher bemüht, solche Methoden ausfindig zu machen, welche eine Trennung und Isolierung der zahlreichen Komponenten des Blattgrüns, d. h. des Chlorophylls ermöglichen und mittelst welcher die Trennung kontrolliert werden kann.

Das KRAUSSche Verfahren, in seiner üblichen Form, ist, wie ich es an der Hand des Experimentes gezeigt habe (diese Ber. 25, 143), keineswegs imstande, dies Ziel zu erreichen, und selbst ausdrücklich betont<sup>3)</sup> hat auch der verdiente Würzburger Gelehrte daß er sein „Kyanophyll“ und sein „Xanthophyll“ keineswegs als einheitliche, weiter unzerlegbare Farbstoffe ansah.

Die mittels meiner Adsorptionsmethoden isolierten Chlorophylline, welche, wie aus dem Wesen der Adsorptionserscheinungen selbst resultiert, in hohem Grade auf optische und chemische Individualität Anspruch machen können<sup>4)</sup>, habe ich bisher auf ihre Elementarzusammensetzung nicht untersucht, glaube jedoch, den oben erwähnten Unterschied zwischen STOKLASAS und WILLSTÄTTERS Resultaten aufklären zu können.

Es wäre offenbar höchst unwissenschaftlich, einer vorgefaßten Meinung zu Liebe, die Richtigkeit der Bestimmungen des einen

1) Karotin und Xanthophyll KRAUS' sind grundverschiedene Dinge.

2) G. KRAUS, Zur Kenntnis der Chlorophyllfarbstoffe, 1872, S. 91 u. 92

3) Diese Ber. 24, S. 385. Adsorption beruht, wie das zuerst von GIBBS (Thermodynamische Studien, S. 271) erörtert wurde, auf dem Streben der an der Grenze zwischen einem festen Körper und einer Flüssigkeit herrschenden Oberflächenenergie nach einem Minimum. Vermindert ein gelöster Stoff die genannte Oberflächenenergie, so sammelt er sich an der Grenze, wird adsorbiert. Haben wir demnach, wie in einer petrolätherischen Chlorophylllösung, welche durch eine Pulversäule durchgelassen wird, mehrere gelöste Stoffe, so wird zunächst derjenige adsorbiert, welcher die Oberflächenenergie am stärksten herabsetzt und nur dann, d. h. weiter unten, wird der nächstfolgende aktive Stoff festgehalten; und wir erhalten ebensoviel verschiedene Zonen, wie es verschiedene in ungleicher Weise die Oberflächenenergie vermindernde Stoffe in Lösung vorhanden sind.

oder des anderen Forschers zu bezweifeln. Um die Frage zu beurteilen, müssen wir beide Zahlenreihen berücksichtigen.

Betrachten wir zunächst den Phosphorgehalt der Rohextrakte. WILLSTÄTTER bereitete dieselben aus getrockneten, in diesem Zustande während Wochen oder Monaten aufbewahrten Blättern oder aus zerstampftem frischen Material, welches zuerst in Holzgeist digeriert wurde, um es vom Wasser zu befreien<sup>1)</sup>.

Beim Aufbewahren des getrockneten Materials kann es nun sehr wohl geschehen, daß Lecithane oder Phosphatiden ihre Löslichkeit in Alkohol teilweise einbüßen. Es ist bekannt, daß Lecithin in dieser Hinsicht sehr unbeständig ist<sup>2)</sup> und daß es sogar beim Liegen an der Luft nicht nur in Alkohol, sondern auch in Äther teilweise unlöslich wird. Beim präliminären Digerieren der frischen Blätter in Holzgeist findet aber möglicherweise ein Auslaugen der Lecithane statt, oder ein Unlöslichwerden derselben (cf. SCHULTZE und LICKERNICK l. c.). Aceton ist andererseits kein Lösungsmittel für das Lecithin.

STOKLASA (diese Ber. 26 a. S. 69) und seine Mitarbeiter haben aber ihre Rohextrakte aus kurz getrockneten, wasserhaltigen Blättern hergestellt, welche dann direkt mit Methyl- oder Äthylalkohol ausgezogen wurden. Es ist einleuchtend, daß unter diesen Umständen auch die farblosen Lecithane der Blätter, dessen Existenz STOKLASA wohl nicht in Abrede stellt, in Lösung gehen müssen.

Was nun die nach KRAUS erhaltbare grüne Fraktion der Rohextrakte betrifft, so hat WILLSTÄTTER in derselben ganz richtig keine reine Substanz erblickt (l. c. S. 67), während STOKLASA — welchem meine betreffenden Mitteilungen unbekannt geblieben scheinen — diese grüne Fraktion als „Reinchlorophyll“ betrachtet, allerdings ein reines Glaubensdogma, dessen Irrtümlichkeit mittels der Adsorptionsmethode unschwer zu beweisen ist. Außerdem führt STOKLASA die KRAUSsche Entmischung nicht mit Petroleumbenzin oder Petroläther (Ligroin, Gasolin) aus, wie üblich, und wie es WILLSTÄTTER tat, sondern mit Benzol. Das ist aber eine sehr wichtige Angelegenheit. Während bei Anwendung von Petroleumkohlenwasserstoffen die Bildung der zwei KRAUSschen Phasen schon bei geringerem Wasserzusatz (15—20 pCt.) zu den alkoholischen Extrakten stattfindet, muß man bei Benzol-

1) LIEBIGs Annalen 350 (1906) S. 71.

2) SCHULTZE und LICKERNICK, Zeitschr. f. physiol. Chemie, 15 (1891) S. 415.  
Vgl. auch: BANG, Biochemie der Zellipoide (Ergebnisse der Physiologie 1907).

benutzung, wie dies schon KONRAD<sup>1)</sup> erkannte, den Extrakt bis auf eine Stärke von 50—60 pCt. verdünnen, damit die typische Entmischung geschieht.

Es ist klar, daß unter diesen Umständen Lecithane viel leichter in die Benzolphase übergehen werden als in eine Benzolphase. Durch die letzte Publikation STOKLASAS angeregt, habe ich die Entmischung des Chlorophylls im System wässriger Alkohol + Benzol mittels meiner Adsorptionsmethode geprüft.

Spinatblätter wurden mit Schmirgel zerrieben und mit Äthylalkohol schnell ausgeschöpft. Die filtrierte tiefgrüne Lösung wurde mit Benzol vermischt und solange Wasser zugesetzt, bis nach Durchschütteln die trübe Emulsion sich nicht allzulänglich in die beiden, die tiefgrüne und die untere gelbe Phase entmischte.

Die alkoholische Phase wurde abgelassen und die Benzollösung noch zweimal in derselben Weise mit wässrigem Alkohol ausgeschüttelt. Nun wurde die Benzollösung mit viel Petroläther vermischt, das Ganze mit Wasser behufs Entfernung des Alkohols ausgeschüttelt und der chromatographischen Zerlegung in einer  $\text{CaCO}_3$ -Säule unterworfen (cf. diese Ber. 24 384).

Es entstanden folgende Zonen (von oben nach unten):

- A. Farblose Zone (Phosphatide?)
- B. Gelbgrüne Zone (Chlorophyllin  $\beta$ )
- C. Grünblaue Zone (Chlorophyllin  $\alpha$ )
- D. Gelbe Zone (Xanthophylle).

Außerdem war nach unten eine schwache graugrüne Zone (Chlorophyllan  $\alpha$ ) zu bemerken und es floß aus der Adsorptionsröhre eine gelbe Flüssigkeit (Karotinlösung).

Die Zone A war ungefähr so mächtig wie B und zwei- bis dreimal niedriger als C. Nach Durchlassen reinen Benzols breiteten sich alle Zonen aus, und die gelbe erschien verdoppelt.

Wie ersichtlich, ist die mit Benzol ausgeführte KRAUSSsche Entmischung keineswegs imstande, irgend einen der Chlorophyllfarbstoffe zu isolieren. Die grüne Benzolphase enthält nämlich außer den beiden Chlorophyllinen, Xanthophylle und das Karotin (dies letzteres a priori offenbar) sowie farblose Beimischungen, welche möglicherweise aus organischen Phosphorverbindungen bestehen.

Wir müssen daher schließen, daß die Beteiligung des Phosphors an dem Aufbau der Chlorophylline in einigen Fällen fast sicher ausgeschlossen ist (WILLSTÄTTERS Befunde) in anderen aber sehr

1) Flora 1872 S. 396.

problematisch erscheint, weil Verunreinigung der analysierten Präparate mit Phosphatiden sehr möglich ist. Die von STOKLASA mitgeteilten sehr variablen Zahlen für den Phosphorgehalt der Benzolphase bei verschiedenen Pflanzen und bei derselben Pflanze (Ahorn) für verschiedene Jahreszeiten — sprechen vielmehr zugunsten einer variablen Beimischung von Phosphatiden als für eine variable Zusammensetzung der Chlorophylline (des mythischen „Chlorophylls“).

Wenn somit die im Titel des vorliegenden Aufsatzes aufgeworfene Frage, meines Erachtens nach, keine bejahende Antwort erhalten kann, so bleibt es aufzuklären, wie es kommt, daß gewisse kristallisierte Derivate (HOPPE-SEYLERs und BODEs<sup>1)</sup> Chlorophyllan) einen anscheinend konstanten P-gehalt aufweisen. Verschiedene Ursachen können da in Betracht kommen: nachträgliche Verbindung von Phosphatiden mit Chlorophyllinderivaten, Entstehung von Mischkristallen, Bildung fester Lösung usw. In WILLSTÄTTERs Untersuchungen konnte das „Chlorophyll“ aus Petersilie mittels des KRAUSSchen Verfahrens von seinem geringen P-gehalt nicht befreit werden, was WILLSTÄTTER durch Beimischung eines gleiche Lösungsverhältnisse aufweisenden phosphorhaltigen Körpers deutete. Bemerkenswert ist der Befund BODEs (l. c. S. 25), der aus etiolierten Pflanzen ein gelbes kristallisiertes Präparat erhielt, welches dem Chlorophyllan sehr ähnlich war und wie dasselbe 1,32 pCt. P, aber kein Magnesium enthielt. Es steht dies im guten Einklang mit dem allerdings nicht ganz zwingenden Ergebnis WILLSTÄTTERs, daß Chlorophyll Mg-haltig ist.

Indem wir zur Besprechung der Zusammensetzung der Chlorophylline gelangt sind, sei hier noch einiger hierhergehörigen aktuellen Fragen gedacht.

Daß Eisen in die Moleküle der Chlorophylline (des „Chlorophylls“) nicht eintritt, hatte bekanntlich MOLISCH<sup>2)</sup> zu beweisen versucht, indem er im Rückstande der nach KRAUS erhaltenen grünen Fraktion Eisenreaktion vermißte. Leider ist dies Resultat nicht entscheidend, weil MOLISCH sein Material zuvor während 10 Minuten im Wasser aufkochte, wobei eine Abspaltung des Eisens sehr wohl geschehen konnte. Mehr beweisend sind daher die ebenfalls negativen Befunde WILLSTÄTTERs (l. c.).

WINTERSTEIN und HIESTAND<sup>3)</sup> haben neuerdings wieder ge-

1) BODE, Untersuchungen über das Chlorophyll, Inauguraldissertation, Kassel 1898.

2) Die Pflanze in ihren Beziehungen zum Eisen, Jena 1892.

3) Zeitschr. f. physiol. Chemie. 47 (1906) S. 496 und 54 (1908) S. 288.

funden, daß ätherische Chlorophyllextrakte nach dem Kochen mit Säure reduzierende Kohlenhydrate liefern, weswegen sie einen Zusammenhang derselben mit „Chlorophyll“ vermuten. MARCHLEWSKI<sup>1)</sup> teilte dann mit, daß er diese Reaktion (Entstehung von die FEHLINGSche Lösung reduzierenden Substanzen), welche schon E. SCHUNCK<sup>2)</sup> bekannt war, auch in seinen „reinsten Chlorophyllpräparaten“<sup>3)</sup> wiederfand. Es ist aber MARCHLEWSKI entgangen, daß SCHUNCK selbst seine frühere Ansicht über die Glykosidnatur des „Chlorophylls“ aufgab, nachdem er, dem Räte STOKES folgend, das Chlorophyll im System Alkohol + CS<sub>2</sub> entmischte und sich davon überzeugte, daß die Glykosidreaktion liefernde Substanz in die gelbe, alkoholische Phase überging<sup>4)</sup>.

Wahrscheinlich gehört die Kohlenhydratgruppe wie der Phosphor nicht den Chlorophyllinen, sondern den begleitenden Phosphatiden an (Protagon?)<sup>5)</sup>.

Die obigen Erörterungen sind wohl geeignet zu demonstrieren, wie dringend es nötig ist, die chemische Erforschung der Chlorophylline endlich auf das Studium kontrollierter reiner Präparate zu basieren, wenn man aus dem Irrsaal der möglichen Hypothesen herauskommen will. Es wird wohl keine besonderen Schwierigkeiten bieten, die Adsorptionsmethoden auch zur Darstellung größerer, zur Analyse genügender Farbstoffmengen zu verwenden: man könnte z. B., wie mir Dr. WERNER MAGNUS freundlich suggerierte, ganze Batterien von weiten Adsorptionsröhren anwenden. Jedenfalls ist die Adsorptionsanalyse schon jetzt als mächtiges Kontrollmittel anwendbar und von keinem Farbstoffpräparat kann behauptet werden, dasselbe sei eine definierte, reine Substanz, wenn es sich nicht auch in der chromatographischen Probe als einheitlich erweist.

Pflanzenphysiologisches Institut der Universität Warschau.

Nachtrag. Dass die Chlorophylline kein P sondern Mg enthalten, wird durch die neueste Arbeit WILLSTÄTTERS und

1) Ibid. 48 (1906) S. 180.

2) Proceed. Roy. Soc. London. 36 (1884) S. 183. Vgl. WILDEMAN. Comptes rendus des séances de la Soc. roy. de Bot. de Belgique 1887.

3) Über die Natur dieser „Reinpräparate“ habe ich mich schon mehrmals ausgesprochen. Siehe besonders: Biochem. Zeitschr., 5 (1907) S. 30. Vgl. auch WILLSTÄTTER in Liebigs Ann. 355 (1907) S. 9.

4) Proceed. Roy. Soc. London. 36. (1884). S. 285.

5) Es mag jedoch daran erinnert werden, daß SACHSSE (Phytochemische Untersuchungen I. 1880) aus einer grünen Fällung, die er durch Beschicken mit Natriumstückchen einer nach KRAUS hergestellten „Kyanophylllösung“ in Benzin erhielt, ein rechtsdrehendes Glykosid isolierte.

BENZs bestätigt (Liebig's Ann. 358, S. 267), welche Forscher das sog. „kristallisierbare Chlorophyll“ MONTEVERDES analysiert haben. Es sei jedoch schon hier betont, daß dieses Präparat erwiesenermaßen keinen genuinen Farbstoff, sondern ein Artefakt, augenscheinlich eine Verbindung der Chlorophylline  $\alpha$  und  $\beta$  mit einem dritten Stoff darstellt (Travaux de la Soc. d. Natur. de Kazan 35, 1901).

## 26. E. Ule: Über eine neue Gattung der Capparidaceen mit Klettervorrichtungen.

(Mit Tafel II.)

(Eingegangen am 16. März 1908.)

Im September 1906 hielt ich mich zu botanischen Studien in der Catinga bei Calderão, im brasilianischen Staate Bahia, auf.

Es war noch am Ende der trockenen Jahreszeit, wo die meisten Bäume und Sträucher entlaubt dastanden. Doch begannen schon verschiedene Gewächse zu blühen, die sich dann schnell nach dem ersten Regenfall entwickelten. So fand ich unter anderen Pflanzen auf Gesträuch *Aristolochia gigantea* Mart., welche die ersten ihrer riesenhaften Blüten öffnete. Dicht dabei bemerkte ich zwischen den Sträuchern auch eine schwächliche *Capparidacee*, die ich, wollte ich sie nicht ganz zerreißen, sorgfältig herausziehen mußte, da sie sich mit den Fruchtstielen und daran sitzengebliebenen Resten des Replum, die hakenförmig gekrümmt waren, festhielt.

Die Pflanze wird über einen Meter hoch und hat dünne, etwas verholzende, schlanke Stengel, die in lange traubenartige Blütenstände endigen. Da die kleinen Blüten bald abfallen, so ist immer nur eine kurze, gehäufte Traube an der langen Spindel vorhanden, und da fruchtbare Blüten sich nur in längeren Zwischenräumen entwickeln, so sieht man Gruppen von Früchten oder deren Reste nur in größeren Abständen. Durch fortgesetzte Verjüngung wird die ganze Spindel oft über 25 cm lang und trägt, bei 3 oder 4 Gruppen von Früchten oder Fruchtresten, am Ende ein Blütenhäufchen. Eine jede dieser Gruppe wird nur 1—2 cm lang.

Als einziges Mittel, sich festzuhalten, dienen der Pflanze diese

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

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1908

Band/Volume: [26a](#)

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

Artikel/Article: [Ist der Phosphor an dem Aufbau der Chlorophylline beteiligt?  
214-220](#)