

Daß die Größe nicht auf 21 mm erhöht war, d. h. auf die Länge der aus Alkohol getrockneten frischen Staubbeutel unseres ersten Versuchs, beruht auf einem Rest von Kohäsionswirkung, der sich auch noch größtenteils beseitigen läßt. Jedoch möchte ich hier darauf nicht weiter eingehen, da zur Widerlegung SCHNEIDERS die vorstehenden Zeilen genügen dürften und die Ideen der Versuche bereits früher entwickelt sind. Ich erwarte, daß diese Kritik zu einer eingehenden Prüfung meiner früheren Darlegungen auf gegnerischer Seite führen wird.

2. Julius Stoklasa, Vladimir Brdlik und Adolf Ernest: Zur Frage des Phosphorgehaltes des Chlorophylls.

(Eingegangen am 30. Dezember 1908.)

Im Hefte 3 vom Jahre 1908 dieser Berichte versuchte es M. TSWETT in einem Artikel, betitelt: „Ist der Phosphor an dem Aufbau der Chlorophylline beteiligt?“ die Divergenz der analytischen Befunde aufzuklären, welche zwischen den Untersuchungen WILLSTÄTTERS und den unserigen in bezug auf den Phosphorgehalt im Rohchlorophyll bestehen. Wiewohl der Autor sich in der Einleitung zu seiner Arbeit dahin äußert: „Es wäre offenbar höchst unwissenschaftlich, einer vorgefaßten Meinung zuliebe die Richtigkeit der Bestimmungen des einen oder des anderen Forschers zu bezweifeln. Um die Frage zu beurteilen, müssen wir beide Zahlenreihen berücksichtigen“, so sagt er doch in den unmittelbar darauffolgenden Zeilen, diesen einzig richtigen Standpunkt einer gerechten Kritik verlassend und in Inobjektivität verfallend, wörtlich: „Betrachten wir zunächst den Phosphorgehalt der Rohextrakte. WILLSTÄTTER bereitete dieselben aus getrockneten, in diesem Zustande während Wochen oder Monaten aufbewahrten Blättern oder aus zerstampftem, frischem Material, welches zuerst in Holzgeist digeriert wurde, um es vom Wasser zu befreien.“ TSWETT fährt ferner fort: „Beim Aufbewahren des getrockneten Materials kann es nun sehr wohl geschehen, daß Lecithane oder Phosphatide ihre Löslichkeit in Alkohol teilweise einbüßen. Es ist bekannt, daß Lecithin in dieser Hinsicht unbeständig ist 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. SCHULZE und LICKIRNICK l. c.) Aceton ist andererseits kein Lösungsmittel für das Lecithin.“

„STOKLASA (diese Ber. 26a 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 müssen¹⁾.“

Hierzu müssen wir zunächst bemerken, daß wir grüne Blätter, frisch gepflückte und keineswegs „kurz getrocknete“ Blätter verwendeten, wie der genannte Autor annimmt, und daß unsere „Trocknung“ nur so weit ging, als sie zur Beseitigung des Waschwassers erforderlich gewesen ist. Um ganz genau zu sein, müssen wir hinzufügen, daß es sich nur um eine **Abtrocknung** der Oberfläche der Blätter gehandelt hat und keineswegs um eine Trocknung, also Feuchtigkeitsentziehung der Blättermasse.

Es ist somit nicht zu bestreiten, daß unser Rohchlorophyll-extrakt weit eher den Anspruch haben auf die Bezeichnung eines **intakten Chlorophylls**, als jener WILLSTÄTTERS, dessen Ausgangsmaterial alte, welke und trockene Blätter gebildet haben, welche obendrein der Einwirkung des Lichtes, der Luft und vielleicht auch den Einflüssen bakteriologischer oder enzymatischer Natur ausgesetzt gewesen sind; kurz, der von WILLSTÄTTER gewonnene alkoholische Extrakt enthielt ein kadavriertes und alteriertes Chlorophyll. Durch die erwähnten Wirkungen konnte es gerade geschehen, daß das intakte Chlorophyll zersetzt wurde und seine phosphatidische Komponente ebenso eliminiert wurde, wie durch die Einwirkung verdünnter organischer Säuren, die in der Pflanzenzelle vertreten sind (Oxalsäure usw.), das Magnesium aus dem Chlorophyllmolekül eliminiert wird, wie WILLSTÄTTER dies neuestens nachgewiesen hat. Damit wäre erwiesen, oder ist erwiesen, warum manche Forscher im Rohchlorophyll das Magnesium nicht gefunden haben. Selbst WILLSTÄTTER äußert sich in seiner neuesten Arbeit²⁾: „Bei der Reaktion mit Säuren, selbst

1) WILLSTÄTTER: LIEBIGS Annalen der Chemie 350, 1906.

2) WILLSTÄTTER: Über krystallisierte Chlorophylle: JUSTUS LIEBIGS Annalen der Chemie Heft 3, 1908.

mit schwachen, tritt nämlich das Magnesium sehr leicht aus. Bei der Einwirkung von Oxalsäure erhielten wir ein mit olivbrauner Farbe lösliches Derivat, das keine Asche mehr gibt; es soll Phäophorbin genannt werden (von phorbe, Kraut).“

Ganz dasselbe kann auch betreffs des Phosphors der Fall sein, jedoch mit dem Unterschied, daß der Grund der Ausscheidung der Phosphorkomponente aus dem Chlorophyll bisher nicht aufgeklärt ist und diese ebenso durch die Wirkungen des Lichtes, der atmosphärischen Oxydation, oder der Bakterien oder schließlich der Tätigkeit der Enzyme herbeigeführt worden sein konnte.

Es ist ferner auch klar, daß WILLSTÄTTER, im Gegensatz zu der Annahme TSWETTS, in seine eigenen alkoholischen Rohchlorophyllextrakte mehr Lecithin bekommen hat, wenn er zuerst die zermalmten Blätter zur Beseitigung des Wassers mit Alkohol digerierte und dann erst die Extraktion mittels Alkohols durchführte, als wenn er direkt extrahiert hätte, ohne vorhergängige Digestion, wie wir dies getan haben, bei welcher Operation infolge des stets vorhandenen vegetativen Wassers in den Blättern der Alkohol, der zur Extraktion verwendet wird, verdünnt wird.

Also in unsere, mit, durch das Vegetationswasser verdünntem Alkohol hergestellten Chlorophyllextrakte sind von den eventuell gegenwärtigen Lecithinen weniger übergegangen, als bei der Extraktion mit nicht verdünntem Alkohol, wie dies bei dem Vorgang WILLSTÄTTERS der Fall gewesen. Übrigens, die Frage der Nichtanwesenheit der farblosen Phosphatide behandeln wir weiter unten auf Grund unserer neuesten Untersuchungen.

Was die Ausstellung der Bezeichnung „Reinchlorophyll“ betrifft, so waren wir weit entfernt davon, mit dieser Bezeichnung die Einheitlichkeit des Produktes andeuten zu wollen; vielmehr bezeichneten wir mit diesem Ausdruck nur das Produkt, das wir durch verschiedene Reinigungsoperationen erhalten hatten, ebenso, wie wir uns im Laufe der Arbeit dessen bewußt wurden, daß das Produkt, das wir durch die Extraktion erhalten, nur ein postmortales Produkt ist. Gerade der Umstand, daß wir zu den Entmischungsverfahren Benzol verwendet haben, was uns TSWETT ausstellt, und daß es notwendig ist, mehr Wasser hinzuzufügen, als bei Verwendung von Kohlenwasserstoff (Benzin, Petroleumbenzin), damit die Kyanophyllen- und Xanthophyllen-Zonen sich zu bilden vermögen, spricht für unsere Anschauung, daß die eventuell gegenwärtigen farblosen Lecithine in die Schichte der Kyanophyllen nicht hineingekommen sind. Durch Parallel-

versuche, d. i. mit Lecithinpräparaten, welche den alkoholischen Chlorophyll-Lösungen beigemischt sind, haben wir gefunden, daß bei der Ausschüttelung mit Benzol und Hinzufügung von so viel Wasser, daß dadurch die Abscheidung von Schichten zum größeren Teile bewirkt wird, gehen die Lecithine nicht in das Benzol über, wie TSWETT supponiert, sondern sie werden zum größten Teile in der Emulsion suspendiert, welche bei dieser Methode sich an der Grenze beider Schichten teilweise bildet, wie auch neuerdings Dr. JUST in unserem Laboratorium konstatiert hat.

TSWETT benutzte auch das Benzol beim KRAUSSchen Entmischungsverfahren wie wir, und das so gewonnene Produkt (nachher noch mit Petroläther vermischt und mit Wasser ausgeschüttelt) teilte er durch seine sogenannte chromatographische Adsorptionsmethode. Er schreibt diesbezüglich: „Es entstanden folgende Zonen (von oben nach unten)

- A. Farblose Zone (Phosphatide?)
- B. Gelbgrüne Zone (Chlorophyllin β)
- C. Grünblaue Zone (Chlorophyllin α)
- D. Gelbe Zone (Xanthophylle).

Ohne daß TSWETT irgend eine analytische Unterlage, durch welche wir weiter unten seine Methode ergänzen, angeführt hätte, schreibt er weiter:

„Die grüne Benzolphase enthält nämlich außer den beiden Chlorophyllinen, Xanthophylle und das Karotin (dies letztere a priori offenbar) sowie farblose Beimischungen, welche möglicherweise aus organischen Phosphorverbindungen bestehen.“

Sämtliche vorher angeführten Gründe TSWETTs können Gegenstand einer Diskussion sein; es ist aber absolut unstatthaft, daß TSWETT, keineswegs auf Grund von analytischen Daten, durch welche wir unsere Erörterungen fundieren, sondern auf Grund der oben angedeuteten, bloß spekulativen Erwägungen folgende Deduktion aufzustellen sich für berechtigt hält:

TSWETT geht sogar so weit, folgenden Ausspruch zu tun: „Wir müssen daher schließen, daß die Beteiligung des Phosphors an dem Aufbau der Chlorophylline in einigen Fällen fast sicher ausgeschlossen ist.“

Daß diese letztere Behauptung TSWETTs eine übereilte ist, beweisen nicht etwa von uns aufgestellte Voraussetzungen, sondern exakte Experimente, welche wir in Befolgung seiner eigenen Methode durchgeführt haben, die er in der Abhandlung: „Adsorptionsanalyse, chromatographische Methode, Anwendung auf die Chemie

des Chlorophylls“¹⁾ beschreibt. Wir haben jedesmal 1 kg frischer, reiner Blattsubstanz der Blätter der großen Klette (*Lappa major*) benützt. Die für das Experiment bestimmte Blattsubstanz wurde zerkleinert, mit feinstem Schmirgel, unter Zugabe von Calciumcarbonat zerrieben und die so gewonnene Masse mittels Äthylalkohols extrahiert. Das grün gefärbte Filtrat wurde sodann mit Benzol versetzt und so lange Wasser zugefügt, bis sich die bekannten zwei Phasen gebildet hatten; nämlich die tiefgrüne und die gelbe.

Die smaragdgrüne Benzollösung wurde nun in derselben Weise mittels wässerigen Alkohols ausgeschüttelt. Nach dieser Operation erfolgte die Vermischung der grünen Benzollösung mit Petroläther, worauf mit destilliertem Wasser sorgfältig ausgewaschen wurde, um auf diese Weise den Alkohol vollständig zu entfernen. Das Auswaschen wurde gründlich vorgenommen, so daß auch die letzten merklichen Mengen Alkohols beseitigt werden konnten. Hierauf wurde die Lösung der chromatographischen Zerlegung zugeführt. Diese letztere erfolgte bei vollständigem Lichtabschluß. Die ganze Adsorptionsanalyse wurde in einem Glaszylinder, in welchem sich eine 40 cm hohe und 10 cm im Durchmesser fassende Calciumcarbonatschicht befand, vorgenommen. Zu erwähnen ist, daß das Calciumcarbonat chemisch rein, bei 150° C getrocknet und vor der Verwendung auskühlen gelassen wurde.

Die durch die Adsorption entstandenen, verschiedenfarbigen Schichten, deren Grenzen gut erkennbar waren (wenn sie auch nicht scharf genug markiert gewesen sind), wurden mit dem Messer geteilt und mittels absolutem Äthylalkohol extrahiert. Die eben beschriebene Operation wurde zehnmal nacheinander mit je 1 kg Blättermasse vorgenommen und weiter jedesmal die alkoholischen Extrakte der einzelnen Zonen vereinigt und abgedampft, so daß stets zu einem vollen Versuche 10 kg an Blattsubstanz verwendet worden sind. Sämtliche Operationen haben wir zweimal wiederholt, so daß insgesamt 20 kg Blattsubstanz, d. i. à 10 kg per Versuch, zur Verarbeitung gelangten. Die nachstehende Tabelle I zeigt uns die Durchschnittsresultate der beiden Hauptversuche an. In den abgedampften alkoholischen Extrakten wurde hierauf der Phosphor resp. die Phosphorsäure nach den schon von uns erwähnten Methoden bestimmt²⁾.

1) Diese Berichte 1906, Heft 7.

2) Die Phosphorsäure wurde in Form von Magnesium-Pyrophosphat nach vorangegangener Fällung als Ammonphosphormolybdat bestimmt. Bei dieser Bestimmung der Phosphorsäure ist zu erwähnen, daß von H. NEUBAUER

Wir haben nachstehende Zonen erhalten:

1. Eine sattgrüne Zone.
2. Eine lichtgrüne Zone.
3. Eine smaragdgrüne Zone.
4. Eine gelbe Zone, welche nach demselben Forscher aus dem Xanthophyll besteht.
5. Eine farblose unterste Zone.

Tabelle I.

Zonenfolge	Durchschnittl. Höhe der Zone in cm	Verfärbung	Menge d. Trockensubstanz in g	Gefundene Menge $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ in g	Phosphorgehalt im $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ in g	Phosphor in %
I.	7	sattgrün	0,9722	0,0345	0,0096	0,98
II.	10	lichtgrün	0,8726	0,0255	0,0070	0,80
III.	4	blaugrün	0,3068	0,0092	0,0026	0,84
IV.	10	gelb	0,7625	0,0036	0,0010	0,13
V.	10	farblos	0,2865	0,0058	0,0016	0,56

Die Gestaltung der Phasen war in unserem Falle eine etwas andere, als sie sich bei den Experimenten TSWETTS ergeben hatte; TSWETT hat als oberste eine farblose Zone erhalten, betreffs welcher er sagt, daß sie die Phosphatide enthält. Die gelbgrüne und grünblaue Zone sollen nach ihm die Chlorophylline α u. β enthalten. Die gelbe Zone besteht wesentlich aus den Xanthophyllen. Die gelbe Flüssigkeit, welche TSWETT als Karotinlösung betrachtet, und die bei seinen Versuchen aus der Adsorptionsröhre geflossen ist, trat bei unseren Versuchen nicht auf.

(Zeitschrift für angewandte Chemie 1896, S. 439), F. A. GOOCH (Zeitschrift für anorganische Chemie XX, S. 135) hervorgehoben wird, daß in dem Falle, wenn die Fällung der Phosphorsäure in der Kälte vor sich geht, das Magnesiumammoniumphosphat schwer herausfällt, rein nicht zu erhalten ist und dasselbe bald mit Mg_3PO_4 , bald mit $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4\text{PO}_4$ verunreinigt ist. Ich kann jedoch mit den Anschauungen von B. SCHMITZ (Zeitschrift für analytische Chemie 1906, S. 512), JÄRVINEN (ebendort 1905, S. 333) und JÖRGENSEN (ebendort 1906, S. 278), wonach die Fällung in der Hitze vorgenommen werden muß, nicht übereinstimmen. Meine analytischen Versuche mit chemisch reinen Monophosphaten haben dargetan, daß, wenn man die Phosphorsäure als Ammonphosphormolybdat fällt, die gefällte Masse nach dem Auswaschen in warmem Ammoniak löst, und dann die Lösung mit Salzsäure so lange versetzt, bis der entstehende gelbe Niederschlag sich in der ammoniakalischen Flüssigkeit langsam wieder löst, und endlich behutsam mit filtrierter, tropfenweise zugesetzter Magnesiamixtur fällt, die Lösung genügend warm ist, und sie nicht zum Sieden zu erhitzen braucht. Man erhält dann immer das Magnesiumammoniumphosphat in ganz reinem, grob-kristallinischem Zustande.

Nun betrachten wir die Resultate unserer eigenen Untersuchungen: Wir finden, daß alle Zonen von grüner Farbe, welche die Chlorophylline α u. β enthalten, einen großen Phosphorgehalt in der Trockensubstanz aufweisen und zwar die dunkelgrüne Zone 0,98 pCt., die lichtgrüne 0,80 pCt. und die smaragdgrüne Zone 0,84 pCt. Diese drei Zonen machen zusammen ca. 2,1516 g Trockensubstanz mit einem Phosphorgehalt von $0,0192 = 0,89$ pCt., welchen 0,7625 g an Trockensubstanz der gelben Zone mit 0,001 g Phosphor $= 0,13$ pCt. Phosphor der Xanthophylle gegenüberstehen.

Besonders interessant ist die farblose Zone, in der nach TSWETT die Phosphatide enthalten sein sollen. Wir fanden, daß einer Gesamttrockensubstanz per 0,2865 g mit einem Phosphorgehalte von 0,0016 g, d. i. 0,56 pCt. Phosphor, entsprechen.

In der weiter unten folgenden Tabelle II sind die genauen Resultate unserer Untersuchungen in übersichtlicher Weise niedergelegt. Zunächst ist an diesen Resultaten beachtenswert, daß von dem Gesamtphosphorgehalt 88,08 pCt. auf die grüne Zone entfallen, ferner bloß 4,58 pCt. des gesamten Phosphorgehaltes auf die gelbe und 7,34 pCt. auf die farblose Zone kommen. Dieses Verhältnis des Phosphorgehaltes der einzelnen Zonen ist doch sicherlich ein unverwischliches Dokument dafür, daß der Phosphor tatsächlich in der grünen Zone vertreten ist, wobei noch besonders der Umstand in die Wag-schale fällt, daß dasselbe unter Anwendung der TSWETTschen Methode herbeigeschafft ist. Die oben aus der Tabelle II zitierten Ziffern sind ferner ein sprechender Beweis dafür, daß die seitens TSWETTs aufgestellte Behauptung, welcher zufolge: „Die Beteiligung des Phosphors an dem Aufbau der Chlorophyllane in einigen Fällen fast sicher ausgeschlossen ist (WILLSTÄTTERS Befunde), in anderen aber sehr problematisch erscheint“ durch unsere Versuche entschieden dementiert wird; denn die Annahme, daß eine Verunreinigung des analysierten Chlorophyll-Präparats durch Phosphatide, obendrein in einem Prozentsatze wie wir den Phosphorgehalt konstatiert haben, stattgefunden haben könne, erscheint ganz unstichhaltig.

TSWETT stellt aber noch folgende Behauptung auf: „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 Phos-

phatiden, als für eine variable Zusammensetzung der Chlorophylline (des mythischen Chlorophylls).“

T a b e l l e II.

Zone	Gehalt an Trockensubstanz in g	Von der Gesamttrockensubstanz entfallen % auf:	Phosphorgehalt in g	Phosphor in der entsprechenden Trockensubstanz in %	Von dem Gesamtphosphorgehalt entfallen % auf:
Drei grüne Zonen . . .	2,1516	67,23	0,0192	0,89	88,08
Gelbe Zone .	0,7625	23,82	0,0010	0,13	4,58
Farblose Zone	0,2865	8,95	0,0016	0,56	7,34

Wir haben zur Entkräftung dieser seiner Behauptung wiederholt die Adsorptionsmethode TSWETTS benützt, wobei wir wieder die Blätter desselben Baumes (Ahorns) der Beobachtung zugrunde gelegt haben, und zwar das einmal im Monat Mai, das andere mal im Monat September. Die Gesamt- oder Rohchlorophylllösung wurde nach der oben beschriebenen Methode bereitet.

Was haben wir nun bei diesen Untersuchungen gefunden?

Wir haben gefunden, daß die Extrakte aus den Blättern (Gesamt- oder Rohchlorophyllextrakte), die wir im Monat Mai untersuchten, nachstehenden Phosphorgehalt in den einzelnen Zonen aufwiesen:

Die drei grünen Zonen ergaben einen Phosphorgehalt von 1,1 pCt., die gelbe Zone einen Phosphorgehalt von 0,1 pCt., und schließlich die farblose Zone einen solchen von 0,3 pCt.

Im Monat September, um welche Zeit die Blätter bei uns bereits gelbgrün zu werden beginnen, ergaben sich folgende Daten für den Phosphorgehalt der Blätterextrakte: Die drei grünen Zonen enthielten 0,25 pCt., die gelbe Zone 0,2 pCt. und die farblose Zone 0,38 pCt. Phosphor. Der unvoreingenommene Leser merkt also sofort, daß mit dem Verschwinden des Chlorophylls aus dem Blatte auch der Phosphorgehalt aus den grünen Zonen fast völlig verschwunden ist, somit mit Fug und Recht, ohne der Logik den geringsten Zwang anzutun, auf einen Causalnexus zwischen dem Vorhandensein des Chlorophylls im Blatte und dem Phosphor in dem ersteren geschlossen werden darf.

Dabei haben wir gar nicht die Absicht, die Selbstverständlichkeit zu bestreiten, daß ein gewisser Prozentsatz des Phosphorgehaltes der Extrakte der Blattsubstanz (Gesamt- oder

Rohchlorophyll) den Phosphatiden der farblosen Zone angehört, aber diese Mengen bleiben, wie wir gesehen haben, im Frühjahr wie im Herbst fast konstant.

Etwas Ähnliches haben wir betreffs des Phosphorgehaltes in der gelben Zone beobachtet.

Ganz anders verhalten sich aber die grünen Zonen. Betreffs dieser haben wir gefunden, daß mehr als 80 pCt. des gesamten Phosphorgehaltes im Monat September verschwindet. Diese Tatsache spricht doch deutlich genug für eine variable Zusammensetzung der Chlorophylline, während die „Beimischung“ (um mit TSWETT zu reden) der Phosphatide (im Gesamt- oder Rohchlorophyll) offenkundig eine fast konstante ist. Durch unsere analytischen Untersuchungen waren wir in der Lage, sicher zu stellen, daß die im Wege des KRAUSSchen Entmischungsverfahrens hergestellten Benzolphasen im Monat Juni und Juli einen Phosphorgehalt von 1,3 pCt., im Monat Oktober aber nur 0,059 pCt. enthalten haben. Das Verschwinden der grünen Farbe ist somit sicherlich ein Zeichen, daß in zwingender Weise auch das Verschwinden des Phosphors indiziert, obendrein aber sich in vollständiger Harmonie mit der chromatographischen Zerlegung befindet, von welcher TSWETT selbst sagt: „Daß sie schon jetzt als mächtiges Kontrollmittel anwendbar sei“ und daß „von keinem Farbstoffpräparate behauptet werden könne, derselbe sei eine definierte reine Substanz, wenn es sich nicht auch in der chromatographischen Probe als einheitlich erweist.“

Ich wundere mich, daß TSWETT dem Beweise MOLISCHS über die Nichtanwesenheit des Eisens im Chlorophyll vorhält, daß er das Material vorerst 10 Minuten lang im Wasser aufgekocht, wodurch die Abspaltung des Eisens aus dem Chlorophyll leicht hätte erfolgen können, und daß TSWETT, bei seiner Kenntnis dieses labilen Verhaltens des Chlorophylls, nicht früher WILLSTÄTTER vorgeworfen hat, daß er nicht frisches Material verarbeitet, dasselbe derart zerstörenden Einflüssen überlassend, wie dies speziell Sonnenlicht und atmosphärische Kohlensäure, Enzyme und Bakterien für das Chlorophyll sind.

Auf Grund dieser Erwägungen über die Labilität des Chlorophyllmoleküls und der Leichtigkeit, mit welcher das Chlorophyll Elemente ausscheidet, welche ihm in vivo angehört haben und andererseits jene, welche zu diesem Molekül im Blatte nicht gehört haben, substituiert oder addiert, waren wir genötigt, ein

ganz anderes Verfahren, das wir übrigens bereits wiederholt beschrieben haben, einzuschlagen, als es von WILLSTÄTTER in Anwendung gebracht wurde.

Aus unseren Beobachtungen können wir heute, ohne irgendwie der Logik Gewalt antun zu müssen, abstrahieren, daß die Angaben WILLSTÄTTERS¹⁾ über den Phosphorgehalt der Chlorophyllpräparate (Gesamt- oder Rohchlorophyll), die aus dem Methylalkohol- und Acetonextrakten hergestellt worden sind, und betreffs welcher er nur Spuren oder bloß minimale Quantitäten gefunden haben will, nicht richtig sein können. Wir haben durch unzweifelhafte Versuche, d. h. nicht nur ich, sondern auch meine Mitarbeiter, zu verschiedenen Zeiten konstatiert, und sind bereit, diese Versuche vor jedem Forum zu wiederholen, **dass die Chlorophyllpräparate sämtlich wesentlich phosphorhaltig sind.**

RICHARD WILLSTÄTTER hat in seiner neuesten Arbeit über krystallisiertes Chlorophyll²⁾ mitgeteilt, daß es ihm tatsächlich gelungen sei, krystallisiertes Chlorophyll darzustellen, welches frei von Phosphor war und einen Magnesiumgehalt von 3,4 pCt. aufwies.

Es fällt mir nicht ein, die Befunde WILLSTÄTTERS zu bezweifeln, und dies um so weniger, als wir jetzt selbst daran sind, nach seiner eigenen Methode aus jenen Pflanzen, welche nach MONTEVERDE ein krystallisiertes Chlorophyll liefern, dieses darzustellen.

Es sind dies nachstehende Pflanzen:

Contoneaster vulgaris, *Crataegus sanguinea*, *Cytisus ratisbonensis*, *Dianthus barbatus*, *Galeopsis versicolor*, *Genista tinctoria*, *Rosa* usw.

Es ist merkwürdig, daß HOPPE-SEYLER ein Chlorophyllan erhielt, welches einen Phosphorgehalt von 3,8 pCt. aufwies, die Chlorophyllkrystalle von GAUTIER haben einen Phosphorgehalt von 1,75 pCt, gehabt und meine Präparate haben immer einen Phosphorgehalt von 2—3 pCt. gezeigt: was auch BODE bestätigte. Bei meinem Besuche GAUTIERs in Paris im Jahre 1908 (Frühjahr) hat mir dieser versichert, daß es ihm nie gelungen ist, Chlorophyllkrystalle frei von Phosphor zu bekommen. Wie sind nun diese, an den verschiedensten Orten, zu den verschiedensten Zeiten und unabhängig von einander erzielten Resultate und Be-

1) RICHARD WILLSTÄTTER: Zur Kenntnis der Zusammensetzung des Chlorophylls. LIEBIGS Annalen der Chemie, Band 350, 1906.

2) RICHARD WILLSTÄTTER und MAX BENZ: Über krystallisiertes Chlorophyll, LIEBIGS Annalen der Chemie, Band 358, 1908.

funde mit den vollständig isoliert dastehenden Befunden WILLSTÄTTERS in Einklang zu bringen? Ich will die Möglichkeit offen lassen, ob vielleicht zwei Chlorophylle von verschiedener Konstitution existieren, vielleicht ein Magnesium- und ein Phosphorchlorophyll, das wird wohl die Zukunft aufklären. Heute wissen wir bereits mit Sicherheit, daß ein amorphes und ein krystallisiertes Chlorophyll in der Zelle existiert, daß die verschiedenartigen Pflanzen auch in ihrer Konstitution verschiedenartige Chlorophylle aufweisen, wie schon ETARD in seinen Untersuchungen dargetan hat. Sagt er doch diesbezüglich: „Inutile de les ramener à quelque série connues car elles sont indéfiniment nombreuses et la nature crée les types chimiques qu'elle veut.“

Jedenfalls sind unsere Untersuchungen betreffend das Vorhandensein von Phosphor im Chlorophyll von zwingenderer Natur, als diejenigen von WILLSTÄTTER selbst auf den Herrn Kollegen TSWETT zu sein scheinen, denn er sagt bezüglich dieser Versuche selbst, in der eben in Rede stehenden Abhandlung: „Daß die Befunde WILLSTÄTTERS in bezug auf die Anwesenheit des Magnesiums als „nicht ganz zwingend“ zu erklären sind.“

Unsere neuen Untersuchungen, welche in meinem Laboratorium sowohl über Rohchlorophyll als auch über Reinchlorophyll durchgeführt wurden, beweisen, daß der Phosphor im Chlorophyll komplex gebunden erscheint und nicht als Ion vorkommt¹⁾. Wir haben mit voller Sicherheit Glyzerin-Phosphorsäure und auch Cholin nachgewiesen. Infolge dessen ist der Ausspruch des verehrten Herrn Kollegen EULER (siehe dessen neue klassische Arbeit: Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie) wie auch des verehrten Herrn Kollegen SCHULZE²⁾, daß die Chlorlecithin-Hypothese durch WILLSTÄTTERS Arbeiten endgültig widerlegt sei, zu mindest verfrüht zu nennen.

1) Ich verweise auf die Arbeiten von VLADIMIR BRDLIK, welcher diese in meinem Laboratorium ausgeführt hat, deren Resultate er im Jahre 1908 in der Akademie der Wissenschaften in Wien und Paris publizierte.

2) E. SCHULZE: Über pflanzliche Phosphatide, Chemikerzeitung No. 81 vom 7. Oktober 1908.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1909

Band/Volume: [27](#)

Autor(en)/Author(s): Stoklasa Julius, Brdlik Vladimir, Ernest Adolf

Artikel/Article: [Zur Frage des Phosphorgehaltes des Chlorophylls 10-20](#)