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

5. A. Tschirch: Untersuchungen über das Chlorophyll. (VI.)

Eingegangen am 17. September 1885.

In meinen seither publizirten Mittheilungen über den grünen Farbstoff der Blätter, die ich in ihren Resultaten in einer besonderen Schrift zusammengefasst habe[1]), bilden die Untersuchungen über die Methoden den grünen Antheil des Farbstoffgemisches, welches wir in den Chlorophyllkörpern antreffen, rein darzustellen den Mittelpunkt.

Die Gründe, die mich bestimmten das sog. Reinchlorophyll (aus Chlorophyllan) für den gesuchten Farbstoff zu halten sind von vielen Seiten, von berufenen und unberufenen Kritikern, angefochten worden. Auf eine Kritik dieser Kritiken kann ich an dieser Stelle um so mehr verzichten als, wie ich höre, von anderer Seite demnächst eine rein chemische Untersuchung publizirt werden wird, die auch auf diese Punkte einzugehen gedenkt.

Mein Hauptargument, die spektralanalytische Uebereinstimmung der beiden Spektren von Blatt und Reinchlorophylllösung in der rothen Spektralhälfte, — bekanntlich das einzig sichere Kriterium, welches wir in dem vorliegenden Falle (neben den Löslichkeitsverhältnissen) besitzen — wurde von keiner Seite angefochten, ist vielmehr in allen Theilen auch neuerdings wieder bestätigt worden.[2]) — Der Beweisführung kann ich nun einen neuen wesentlichen Punkt hinzufügen.

Es dürfte zwar nach dem was ich darüber mitgetheilt habe schon jetzt kein Zweifel mehr darüber bestehen, dass das Chlorophyllspektrum, welches uns das Blatt liefert, durch Uebereinanderlagerung des Chlorophyll- und Xanthophyllspektrums entsteht; allein nach allen Richtungen hin war der Beweis doch noch nicht erbracht.

Es war mir nämlich einmal nicht möglich gewesen eine völlig befriedigende Erklärung der Bandverschiebung im Blatte gegen Roth zu geben, und sodann war noch der Beweis zu liefern, dass das beim Blatte und der Chlorophylltinktur beobachtete zweite Absorptions-

1) Untersuchungen über das Chlorophyll. Berlin. P. Parey. 1884.

2) Wegscheider, Spektroskopische Notizen über die Farbstoffe grüner Blätter und deren Derivate. Ber. der deutsch. botan. Ges. II, 494. Uebrigens fand Herr Prof. Engelmann, wie mir derselbe vor Kurzem brieflich mittheilte, dass, nach von ihm (mit dem Mikrospektralphotometer) angestellten Messungen auch die quantitativen Absorptionsverhältnisse meines Reinchlorophylls zwischen den Wellenlängen $\lambda = 680$ und $\lambda = 520$ nahezu absolut mit denen lebender grüner Zellen übereinstimmen — natürlich abgesehen von der bekannten Verschiebung.

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

maximum im Blau wirklich durch Uebereinanderlagerung zweier Spektren entsteht.

Bezüglich der Bandverschiebung sprach ich mich, nach ausführlicher Erörterung aller Möglichkeiten, dahin aus, dass es mir wahrscheinlich sei „dass nicht das plasmatische Gerüst des Stromas, sondern die den Farbstoff in den Maschenräumen[1]) begleitenden Körper (von hohem spezifischen Gewicht und grossem Dispersionsvermögen?) die Bandverschiebung verursachten.“ Ob diese Lösungsmittel des Farbstoffes, oder chemisch mit ihm verbunden oder endlich nur mechanisch mit ihm gemengt sind, liess ich zunächst unentschieden.

Mittlerweile hat nun Timiriazeff darauf hingewiesen, dass das bekannte Phaenomen der Bandverschiebung bei dem Blatte eine Erscheinung sei, die auf eine durch Reflexion entstandene Beimengung von weissem Lichte im Blatt zurückzuführen ist.[2]) Darnach würde also das Blattspektrum, welches wir beobachten de facto gar nicht diese Verschiebung besitzen und käme dieselbe also nur durch einen Nebenumstand zu Stande, der mit dem Farbstoffe selbst nichts gemein hat und auch zu den das Chlorophyll begleitenden Körpern in keiner Beziehung steht. Die Gründe, welche Timiriazeff anführt und auch die von ihm angestellten Versuche lassen diese Erklärung plausibel erscheinen.[3]) Nehmen wir dies an, so fallen Band I, II, III und IV bei dem Blatte und meinem Reinchlorophyll genau an die gleiche Stelle, und es wird verständlich warum, wie Timiriazeff fand, das Assimilationsmaximum, eher dem Bande I des Reinchlorophylls als dem des gleichen Bandes beim Blatte entspricht.

Die zweite Frage, ob das Absorptionsmaximum im Blau durch Uebereinanderlagerung zweier Spektren entsteht, war nur durch quanti-

---

1) Meine Auffassung des Baues der Chlorophyllkörner, die ja nichts weiter wie eine Durchführung der Pringsheim'schen Anschauung ist, hat neuerdings (durch Schimper in Pringsh. Jahrb. XVI, p. 152) eine Bestätigung erfahren, ohne dass freilich der genannte Autor meine diesbezüglichen Angaben citirt. Derselbe geht vielmehr ohne meine Untersuchungen zu berücksichtigen mit einigen absprechenden Worten darüber hinweg. Und doch kommt er zu denselben Resultaten. Wenn er sagt „die Chloroplasten bestehen demnach aus einem farblosen Stroma mit zahlreichen von einer grünen zähflüssigen Substanz erfüllten Vacuolen“, so ist dies eben die von mir vertretene Ansicht (vergleiche meine Hauptabhandlung und die dazu gehörigen Tafeln) und weicht Schimper nur in dem einen Punkte von der meinigen Ansicht ab, dass er die Maschenräume stets rund und niemals mit einander anastomosiren sah.

2) l'état actuel de nos connaissances sur la fonction chlorophyllienne. Bullet. du congrés international de Botanique etc. St. Petersbourg 1884. p. 113.

3) Endgiltig ist die Sache damit jedoch noch nicht erledigt. Wie erklärt sich beispielsweise dann die von Hagenbach (Poggend. Annal. 1874, Jubelband) beobachtete Verschiebung des Fluorescenzspektrums der Blätter gegen Roth, die ganz der des Absorptionsspektrums entspricht? Es wird zu prüfen sein, ob diese Verschiebung wirklich in der von Hagenbach beobachteten Form auftritt.

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

tative Bestimmung der Absorptionsgrössen in den einzelnen Spektralbezirken bei einer Lösung meines Reinchlorophylls zu entscheiden.

Vierordt und Wolkoff[1]) fanden bekanntlich, dass die Absorption im Blau beim Blatte und der Chlorophylltinktur quantitativ stärker sei als im Bezirke B—C, wo etwa das stabile Band des Chlorophylls liegt. Es war nun zu ermitteln ob dieses in der Assimilationskurve[2]) gar nicht hervortretende Absorptionsmaximum auch dem reinen, vom Xanthophyll abgetrennten, grünen Farbstoffantheile des Rohchlorophylls zukommt, oder ob dasselbe nur durch die Uebereinanderlagerung der beiden Spektren entsteht.

Mit alkoholischer, mittelst festen, durch Zinkreduktion aus Chlorophyllan dargestellten, wiederholt gereinigten Reinchlorophyll bereiteter Reinchlorophylllösung angestellte Versuche ergaben folgende Resultate:

	Concentration I		Concentration II	
	Uebrigbleibende Lichtstärke	Extinktions-coefficient	Uebrigbleibende Lichtstärke	Extinktions-coefficient
Band I	—	—	25,2	0,59860[3])
„ II	32,0	0,49485	—	—
„ III . . .	54,0	0,26761	—	—
„ IV . . .	79,9	0,10238	—	—

Da die Konzentrationen I und II sich wie 1 : 0,25 verhielten, so ergeben sich aus obigen Zahlen folgende relative Werthe der Extinktionscoefficienten für die Absorptionsbänder:

	Extinctionscoefficient
Band I	1,19720
„ II	0,24742
„ III	0,13380
„ IV	0,05119

Hieraus geht hervor, dass die Helligkeitsskala der Bänder, vom dunkelsten beginnend, ist

I, II, III, IV.

1) Lichtabsorption in den Chlorophylllösungen. Heidelberg 1876.

2) Auch die neuerdings wieder von Timiriazeff veröffentlichten Untersuchungen (a. a. O.) lassen keinen Zweifel, dass eine Coincidenz zwischen der Assimilation und den Absorptionen des Chlorophylls, wenigstens bedingungsweise, besteht, wie dies zuerst Timiriazeff, dann N. I. C. Müller, Engelmann und Reinke behauptet haben.

3) Die oben angegebenen Zahlen verdanke ich Herrn Dr. Krüss in München, der, da mir selbst ein Spektrophotometer damals nicht zur Verfügung stand, die Güte hatte auf meine Veranlassung die Bestimmungen vorzunehmen. Bei den Untersuchungen wurde die Vierordt'sche Methode befolgt. Mit einem Glan'schen Spektrophotometer angestellte Versuche ergeben im Allgemeinen dieselben Resultate.

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

Die Endabsorption ist in allen Theilen stärker als in den Bändern II—IV, aber erheblich schwächer als im Bande I. Demnach kann also das zweite stärkste Absorptionsmaximum im Blau bei Blatt und Rohchlorophyllauszug (Chlorophylltinktur) nur von einer Uebereinanderlagerung des Chlorophyll- und Xanthophyllspektrums herrühren.

Eine weitere Bestätigung findet dies in folgender Beobachtung. Entwirft man ein Fluorescenzspektrum auf dem Blatte oder der Oberfläche einer Chlorophylltinktur, so erscheint auch hier Band I als intensivstes (hellstes), erst dann folgt das Endband im Violett und die Bänder II—IV in obiger Reihenfolge.[1])

Mit Hilfe dieser Methode, die also zu den gleichen Resultaten führt wie die quantitative Spektralanalyse des vom Xanthophyll abgetrennten Farbstoffes, ist man im Stande die Absorptionen des für die Assimilation der Pflanze, wie es scheint, allein in Betracht kommenden Chlorophylls von denen des Xanthophylls zu sondern. Es ist dies deshalb sehr leicht möglich, weil das reine Xanthophyll Fluorescenz nicht zeigt, also auch ein Fluorescenzspektrum nicht giebt.

Bei all diesen Untersuchungen trat die Nothwendigkeit einer Verbesserung der Darstellungsmethoden des Reinchlorophylls immer stärker hervor. Die bisher von mir angewandte Methode das Chlorophyllan, von dem ich bekanntlich bei der Darstellung des Reinchlorophylls ausgehe, aus den Rohlösungen, die noch eine grosse Anzahl anderer kristallisirender Stoffe (Eiweisskörper, Fette, Salze, Erythrophyll, Xanthophyll) enthalten, auskrystallisiren zu lassen, erwies sich in vieler Beziehung als mangelhaft, besonders da die Anwendung des Eisessigs, die anfangs gute Resultate versprach, aus vielen Gründen unzuträglich erschien. Nichtsdestoweniger hatte ich mir auf mühsame Weise durch wiederholte Rekrystallisation eine kleine Menge von Chlorophyllan verschafft, welches so gut wie aschefrei (wie das Hoppe-Seyler'sche) auch unter dem Mikroskop ein völlig gleichförmiges Haufwerk schön ausgebildeter Rosetten um einen Punkt gestellten Tafeln bildete.[2]) Bei Untersuchung dieses ein sammetschwarzes Pulver bildenden Produktes zeigte sich nun, dass sich dasselbe in concentrirter Salzsäure mit blauer Farbe vollständig löste. Daraus geht hervor, dass die von mir dem bekannten Fremy'schen Versuche gegebene Deutung nicht die richtige ist und dass bei Zusatz von Salzsäure-Aether nicht eine Spaltung des Chlorophyllans in Phyllocyanin und Phylloxanthin, sondern die Abtrennung eines neben dem Chlorophyllan vorhandenen Farbstoffes, des Phylloxanthins, statt hat, während sich das Chlorophyllan mit blauer Farbe in der Salzsäure auflöst.

1) Vergl. auch Lommel, Poggend. Annal. **143** (1871) p. 36.

2) Vergl. meine Abbildungen a. a. O. Tafel II, Fig. 33. Dieser Körper diente nach der Reduktion zu der Bestimmung des Extinktionscoefficienten.

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

Dies Phylloxanthin scheint, wie schon sein Spektrum zeigt, ein zwischen dem Reinchlorophyll und dem Chlorophyllan liegender Körper zu sein, ihm fehlt Band IVb, und Band I—IV treten nach der Intensitätsskala des Chlorophyllans auf. Seine Menge wechselt ausserordentlich und auch sonst bietet es Eigenthümlichkeiten genug, die sein Studium interessant machen.

Ich werde in einer späteren Mittheilung auf diesen Körper, den man bei der Behandlung des Rohchlorophyllans mit Salzsäure stets mit Xanthophyll, Fett, Eiweisskörpern u. A. gemengt, als Rückstand erhält, ausführlicher zurückkommen. Jedenfalls, dies geht schon aus allen bisherigen Untersuchungen hervor, ist das Phylloxanthin nahe mit dem Chlorophyllan verwandt und das letztere schwer ganz von ihm zu trennen.

Dieser letztere Umstand war es denn auch, der mich veranlasste von einer Spaltung des Chlorophyllans zu reden.

Die Löslichkeit des Chlorophyllans in Salzsäure schob die Frage nach dem Verhältniss desselben zu der Phyllocyaninsäure wieder in den Vordergrund. Die letztere stellt man sich bekanntlich durch Ausfällen einer Phyllocyaninlösung mittelst Wasser dar. Sie bildet Lösungen, die sowohl die gleiche Farbe wie genau das gleiche Spektrum besitzen wie Chlorophyllanlösungen. Besonders das Spektrum[1]) habe ich neuerdings wieder einer sorgfältigen Nachuntersuchung unterworfen und kann nur das bestätigen, was ich vor Jahresfrist darüber mitgetheilt habe: sowohl die Lage der Bänder als die Intensitätsverhältnisse derselben sind beim Chlorophyllan und der Phyllocyaninsäure die gleichen. Dagegen liegt ein bemerkenswerther Unterschied in dem Verhalten gegen Kalilauge: die Chlorophyllankrystalle lösen sich gar nicht darin, wohl aber die Phyllocyaninsäure. Ob dieser Unterschied genügend ist eine chemische Verschiedenheit zwischen beiden aufrecht zu erhalten lasse ich dahingestellt: findet man doch bisweilen bei demselben Körper ein verschiedenes Verhalten gegen Reagentien, je nachdem man ihn in Form von Kristallen oder ausgefällt untersucht. Andererseits aber ist die Spektralanalyse allein nicht genügend um zwei Körper zu identifiziren, denn wie ich schon vor einiger Zeit auseinandersetzte, ist es sehr wohl denkbar, dass ein Körper chemische Veränderungen erleidet, ohne dass dieselben im Spektrum zum Ausdruck kommen. Dies wird z. B. in allen den Fällen statthaben, wo die fraglichen Veränderungen an anderen Atomgruppen eintreten als an denen, welche die Absorptionen hervorrufen. Denn, da es sehr wohl denkbar ist, dass die Absorptionen nicht vom ganzen Moleküle, sondern nur von einer Atomgruppe ausgehen, so ist es auch von vornherein als möglich anzunehmen, dass Körper mit demselben Absorptionsspek-

1) Vergl. dazu die Taf. III, Fig. 3 und 4 meiner Abhandlung in den Annalen der Physik. XXI. (1884).

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

trum doch chemisch verschieden sind. Wie dem auch sein möge, zu dem Schlusse ist man sicher berechtigt, dass in zwei Körpern mit gleichem Absorptionsspektrum jedenfalls die die Absorptionen hervorrufende Atomgruppe in derselben Gruppirung vorhanden sein muss. Diese die Absorptionen hervorrufende Atomgruppe ist es aber, die uns bei den Körpern der Chlorophyllgruppe zunächst und in erster Linie interessirt, denn da, wie jetzt durch Timiriazeff, Müller, Engelmann und Reinke, wie mir scheint einwurfsfrei, festgestellt ist, die innigste Beziehung zwischen Absorption und Assimilation besteht, so sind es auch vor allem die Absorptionen der Körper der Chlorophyllgruppe, welche unsere Aufmerksamkeit verdienen. Dazu kommt, dass in keiner Körpergruppe der gesammten Chemie die Absorptionen eine solche Mannigfaltigkeit zeigen wie hier. Eine unabsehbare Reihe von Variationen tritt uns hier entgegen. Besonders die von mir als labile Bänder bezeichneten Streifen II—IV variiren in Lage und Intensität bis ins Unendliche. Um so auffallender muss da eine Uebereinstimmung aller Bänder in Lage und Intensität sein. Wenn zu dieser Uebereinstimmung auch noch ein gleiches Verhalten gegenüber den Lösungsmitteln und chemischen Reagentien tritt, so ist man wohl — wenigstens vorläufig — berechtigt die Körper für identisch zu halten. Diese Erwägungen waren es, die mich leiteten als ich den von mir als Reinchlorophyll bezeichneten Körper mit dem grünen Farbstoffantheil des Rohchlorophylls identifizirte. Ich musste dabei nothwendig die Einschränkung machen, dass es immerhin möglich sei, dass bei den beiden Körpern Differenzen obwalten, die sich auf Atomgruppen beziehen, welche bei den Absorptionen nicht in Betracht kommen. Diese Möglichkeiten auf ihren Werth zu prüfen, besitzen wir z. Z. kein Mittel, da der natürliche Farbstoff der Blätter eben nur in Form eines unreinen Gemenges zum Vergleich herangezogen werden kann.

So kann ich denn auch bei dem Chlorophyllan und der Phyllocyaninsäure nur sagen, dass die Atomgruppe, welche die Absorptionen hervorruft in beiden in derselben Lage vorhanden ist und es im übrigen unentschieden lassen, ob sie in ihrer sonstigen Constitution von einander abweichen. Hier wird die Elementaranalyse den entscheidenden Ausschlag geben. Ich hoffe demnächst einige diesbezügliche Daten veröffentlichen zu können.

Jedenfalls besitzt aber die Phyllocyaninsäure in Folge ihrer eigenthümlichen Absorptionen direktes Interesse und, da ihre Herstellung keine grossen Schwierigkeiten bietet, habe ich mich beeilt sie in thunlichst reiner Form darzustellen.

Man verfährt dabei folgendermassen: Ein alkoholischer Auszug von Blättern wird durch Abdestilliren des Alkohols (schliesslich auf dem Wasserbade) zur Extraktdicke eingedampft, so lange mit Wasser gewaschen, als dasselbe gefärbt abläuft, und der Rückstand alsdann mit

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

concentrirter Salzsäure erwärmt,[1]) die blaue Phyllocyaninlösung von dem braunen Rückstande (Phylloxanthin, Xanthophyll, Fett etc.) abgegossen, filtrirt, mit Aether wiederholt ausgeschüttelt, und auf den vierten Theil eingeengt. Die so concentrirte Lösung giesst man noch heiss in einen grossen Ueberschuss von Wasser. Nach 24 Stunden hat sich ein brauner flockiger Niederschlag abgesetzt, den man durch Filtration von der mattblau gefärbten Lösung trennt, mit Wasser gut auswäscht, wieder in Salzsäure löst, wieder mit Wasser ausfällt und so mehrere Male verfährt. Schliesslich löst man denselben in Alkohol, worin er sich aufs leichteste löst (leichter als Chlorophyllan) und dampft die Lösung zur Trockne. So dargestellt bildet der Körper schwarze Schuppen, welche prächtig blau von der Fläche schillern und sich mit grösster Leichtigkeit in Alkohol und Alkalien, etwas schwerer in Aether und Benzin mit brauner Farbe lösen. Ich bin in der Lage der Gesellschaft eine Portion dieser Lamellen vorlegen zu können.

Durch folgende Reaktion gewinnt dieser Körper ein erhöhtes Interesse. Behandelt man nämlich seine alkoholische Lösung mit Zinkstaub im Wasserbade, so wird dieselbe (wie eine Chlorophyllanlösung) alsbald prächtig grün und zeigt nun ein Spektrum, welches sowohl was Lage als was Intensität der Bänder betrifft mit dem des Reinchlorophylls, also in der rothen Spektrumshälfte auch mit dem des Blattes[2]) übereinstimmt. Dampft man nach Abfiltrirung des Zinkstaubes die smaragdgrüne Lösung ein, so erhält man ebenfalls schwarze von der Fläche blau schillernde Lamellen, die sich aufs leichteste in Alkohol lösen. Auch von dieser Substanz lege ich der Gesellschaft eine Probe vor. —

In diesem Körper ist also die Atomgruppe, welche die charakteristischen Absorptionen im Blatte hervorruft, ebenfalls (wie beim Reinchlorophyll) vollständig intakt erhalten, und es frägt sich ob wir es nicht hier ebenfalls mit Reinchlorophyll oder einer Verbindung desselben zu thun haben, eine Frage die natürlich nicht eher entschieden werden kann, als bis wir wissen, wie sich das Chlorophyllan zur Phyllocyaninsäure verhält, resp. ob dieselben identisch sind. Ich nenne diesen Körper β-Chlorophyll.

Es ist mir bisher nicht gelungen den Körper aschenfrei zu er-

---

1) Ich möchte an dieser Stelle auf eine eigenthümliche Erscheinung aufmerksam machen, die in letzter Zeit meine Arbeiten ausserordentlich verzögert hat. Um schneller vorwärts zu kommen, hatte ich mir von zwei grösseren chemischen Fabriken das Rohmaterial in der eben angegebenen Form im Grossen darstellen lassen. Beide Male erhielt ich Produkte, die mit concentrirter Salzsäure keine blaue Lösung gaben, trotzdem ihr Aussehen im Uebrigen nicht abwich. Was der Grund davon ist, weiss ich heut noch nicht zu sagen.

2) Das zweite im Bande I von Wegscheider aufgefundene Maximum (Band Ib) habe ich jedoch mit Sicherheit nicht konstatiren können.

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

halten. Besonders Zink haftet ihm auch nach oftmaliger Reinigung hartnäckig an, und lässt sich in der Asche leicht nachweisen. Ja, es ist mir sogar noch fraglich, ob nicht dieser Aschengehalt vielleicht in die Constitution des Körpers gehört und derselbe eine Verbindung darstellt, was bei der ausserordentlichen Leichtigkeit mit der sich das Chlorophyll mit Alkalien, alkalischen Erden und Metallen verbindet, garnicht so wunderbar wäre. Auf der anderen Seite darf man jedoch auch nicht vergessen, dass organische Körper nur sehr schwer von Aschenbestandtheilen zu reinigen sind. — Ich behalte mir über diesen Punkt ein definitives Urtheil vor.

Selbst in alkoholischer Lösung ist der Körper im Dunkeln ohne Zersetzung lange Zeit aufzubewahren. Die Lösung zersetzt sich jedoch rasch am Licht: sie wird bräunlich. Ebenso lässt sich die grüne Lösung nicht ohne Zersetzung eindampfen. Nimmt man diese Operation (behufs Herstellung des festen Körpers) vor, so erhält man eine Masse, die beim Wiederaufnehmen sich nicht völlig in Alkohol löst, sondern eine freilich nur sehr kleine Menge eines an der Schale haftenden braunen Körpers zurücklässt. Die Lösung selbst enthält nur unzersetzten Farbstoff und ist prächtig smaragdgrün. Spuren dieses Zersetzungsproduktes haften daher den Lamellen stets an. Ich habe aus diesem Grunde auch bisher Verbrennungen mit dem Körper nicht vorgenommen.

Dies β-Chlorophyll, sei es nun eine Zink- oder andere Verbindung oder ein aschenfreier organischer Körper, beansprucht wegen seiner optischen Eigenschaften einiges Interesse. Da es die optisch aktive Atomruppe des Ch lorophylls unverändert enthalten muss, so eignet es sich, ebenso wie das Reinchlorophyll, und (da leichter in fester Form darzustellen) noch besser als dieses zu allen den optischen Untersuchungen in denen man das Verhalten eines reinen Chlorophyllfarbstoffes der Absorptionseigenthümlichkeiten des Blattfarbstoffes gegenüber dem Lichte untersuchen will.

Schon oben habe ich angedeutet, dass das Chlorophyll leicht mit den Alkalien, alkalischen Erden und Metallen Verbindungen eingeht. Unter diesen Verbindungen ist es namentlich eine, die unser besonderes Interesse in Anspruch nimmt und die berufen scheint bei quantitativen Bestimmungen des Farbstoffes Verwerthung zu finden: die Baryumverbindung. Ich habe derselben schon vor einiger Zeit Erwähnung gethan und das Spektrum der ätherischen Lösung abgebildet.[1])

Um diese Baryumverbindung darzustellen verfährt man folgendermassen. Man extrahirt, zuvor mit Aether behandelte, Blätter mit Alkohol, dampft die alkoholische Tinktur ein, wäscht den Rückstand mit Wasser, bis letzteres ungefärbt abläuft, löst in Alkohol und reduzirt die dunkelbraune Lösung mit Zinkstaub im Wasserbade. Die nun smaragd-

1) Untersuchungen über das Chlorophyll. p. 90 und Taf. 3, Fig. 41.

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

grüne alkoholische Tinktur enthält neben Reinchlorophyll noch alle durch Alkohol extrahirbaren Stoffe mit Ausnahme der in Wasser löslichen. Man giebt sie nach dem Filtriren in eine Porzellanschale, erhitzt auf dem Wasserbade zum Sieden und fällt die Lösung mittelst eines nur sehr geringen Ueberschusses einer wässerigen Barythydratlösung vorsichtig aus, dampft sammt dem Niederschlage auf die Hälfte ein[1]), lässt erkalten und filtrirt. Das Filtrat ist schmutzig gelb, der Niederschlag tiefgrün. Man wäscht letzteren wiederholt mit viel Wasser (um den Ueberschuss des Barythydrates zu entfernen) und erhitzt ihn alsdann mit Alkohol. In letzteren geht, neben Spuren der grünen Baryumverbindung, das ganze Xanthophyll. Nachdem letzteres durch wiederholtes Behandeln mit Alkohol vollständig entfernt ist, löst man den Rückstand in Aether, lässt längere Zeit stehen und filtrirt alsdann. Das Filtrat liefert eingedampft die Baryumverbindung, die durch wiederholtes Aufnehmen in Aether zu reinigen ist. Beim Trocknen des Körpers sind Wärmegrade über 60° zu vermeiden.

Dieses sog. Kyanophyllinbaryum, welches tiefschwarze, von der Fläche nicht blau schillernde Lamellen bildet (die Lösung ist smaragdgrün), ist vermöge seiner Unlöslichkeit in Alkohol und Leichtlöslichkeit in Aether und Benzin besonders zur quantitativen Bestimmung des Farbstoffes brauchbar, erschien mir aber auch sehr geeignet eine andere Frage, nämlich die des angeblichen Eisengehaltes des Chlorophyllfarbstoffes zu prüfen.

Da wir wissen, dass zur Bildung des Chlorophylls in der Pflanze Eisen nothwendig ist und die auf diese Frage direkt gerichteten Versuche von Wiesner einen Eisengehalt im Farbstoffe selbst wahrscheinlich gemacht hatten, so erschien es zur definitiven Entscheidung der Frage wichtig, einen reinen Chlorophyllfarbstoff direkt auf Eisen zu prüfen. Zu dieser Prüfung hielt ich das durch Fällung gewonnene Barytsalz besonders geeignet. Da es sich hier um nur sehr kleine Mengen Eisen handeln konnte, wandte ich alle Vorsichtsmassregeln, die nur möglich, an, d. h. ich verwandte völlig eisenfreie Materialien und benutzte die schärfste Eisenreaktion d. h. die mittelst Rhodankalium und Aether.

Es ist mir nun bei Anwendung aller dieser Cautelen nicht gelungen in der Asche dieser Baryumverbindung[2]) Eisen nachzuweisen: der über der Rhodankalilösung stehende Aether erschien völlig farblos. Ob das Eisen auch bei den übrigen von mir dargestellten Chlorophyll-Präparaten fehlt, soll demnächst eingehend geprüft

1) Der Grad bis zu welchem einzudampfen ist, muss genau explorirt werden, da sonst entweder das Baryumsalz in Aether unlöslich wird oder aber sich in Alkohol z. Th. löst.

2) Dieselbe war aus Rohmaterial gewonnen, welches Herr Dr. Schuchardt darzustellen die Freundlichkeit hatte.

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

werden — bis dato liessen sich in allen Spuren nachweisen, die jedoch wohl von den Materialien herrühren können, denn selten ist wohl ein Zink und eine Salzsäure ganz frei davon. Auch die verwendeten Filter enthalten meist etwas Eisen. Man muss sich daher durch sorgfältige Auswaschung gereinigter Filter bedienen.[1])

Da Eisen überall in kleinen Mengen vorkommt und wie ich mich überzeugte, selbst der Staub der Laboratorien, wo viel mit eisernen Geräthen gearbeitet wird, eisenhaltig ist, so ist bei den auf Lösung dieser Frage gerichteten Arbeiten ganz besondere Sorgfalt nöthig.

An sich wäre es ja gar nicht so sehr auffallend, wenn Eisen im Chlorophyll fehlte, ist es doch sehr wohl denkbar, dass Eisen zwar zur Chlorophyllbildung nothwendig ist, aber dennoch nicht in das Molekül selbst eintritt. Kalium beispielsweise ist, wie Nobbe nachgewiesen hat, zur Stärkebildung nothwendig und tritt doch nicht in das Stärkemolekül ein. —

Auch das sog. Alkalichlorophyll habe ich einer erneuten Untersuchung unterzogen, musste doch noch der vollgiltige Beweis erbracht werden, dass der in demselben vorhandene Aschengehalt nicht etwa von Verunreinigungen herrühre, sondern der Verbindung eigenthümlich sei. Ich selbst habe nur wenige Versuche in der Richtung gemacht, (dieselben bestätigten meine schon früher ausgesprochene Vermuthung, dass wir es mit Alkaliverbindungen zu thun haben) — da, wie ich erfuhr, in einem chemischen Laboratorium eingehende Untersuchungen über den gleichen Gegenstand angestellt wurden. Diese von Herrn Wollheim jetzt beendeten Versuche haben, wie mir der genannte Forscher noch vor meiner Abreise freundlichst mittheilte, zu dem gleichen Resultate geführt, und ich bin durch die Güte des genannten Herrn in der Lage versetzt Ihnen auch eine Probe des von ihm dargestellten Präparates vorzulegen. Gleichzeitig kann ich mittheilen, dass auch dieser Forscher zu demselben Resultate bezüglich der Darstellungsmethode des Alkalichlorophylls gekommen ist, wie ich. Eine Verseifung der bereits stets etwas oxydirten Chlorophylltinktur führt immer zu Produkten, die in dünnen Schichten durch Auftreten eines schwachen Bandes bei $\lambda = 50$ ihre partielle Zersetzung verrathen, auch wenn ihre Lösungen noch so schön smaragdgrün sind. Die Alkalisirung muss im Blatte selbst bei der Extraktion vorgenommen werden, wenn man sich vor Zersetzungen schützen will. Ferner fand auch Herr Wollheim, dass der genannte Körper einen konstanten Aschengehalt besitzt, also eine Alkaliverbindung darstellt. So hat denn auch den chemischen Theil der Arbeiten über das „Chlorophyllgrün“ das gleiche Schicksal ereilt wie den spektralanalytischen. Uebrigens war auch Herr Woll-

1) Ich bemerke hierzu, dass auch Hoppe-Seyler im Chlorophyllan Eisen nicht gefunden zu haben scheint. Es fehlt in der aufgeführten Analyse. (Zeitschrift für physiolog. Chemie. 3.)

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

heim, wie früher schon Wegscheider[1]), in der Lage die Uebereinstimmung der Spektren des Alkalichlorophylls und Chlorophyllgrüns bezüglich der Lage und Intensität der Bänder zu konstatiren und damit — hoffentlich endgiltig — den Irrthum zu beseitigen, dass diese beiden Chlorophyllfarbstoffe Spektren besitzen, die von dem des Blattes nicht abweichen.[2])

Bei all' diesen Versuchen, sowohl bei Darstellung des Alkalichlorophylls als das Kyanophyllinbaryums, gewinnt man stets das Xanthophyll als Nebenprodukt und lag es daher nahe auch diesen Körper, den man unschwer erhalten kann, einer erneuten spektralanalytischen Untersuchung zu unterwerfen. Ich kann jedoch nur die früher gewonnenen Ergebnisse in allen Punkten bestätigen. Alle diese gelben Farbstoffe besitzen nur 2 Bänder im Blau und Absorption des Violett, wie dies schon durch G. Kraus und Dippel festgestellt wurde. Es liegen, um einige eigene Angaben zu reproduziren (ich habe in meiner Abhandlung keine Daten darüber aufgenommen),

	γ-Xanthophyll	δ-Xanthophyll
Band I bei	$\lambda = 494$ — $\lambda = 470$	$\lambda = 485$ — $\lambda = 476$
„ II „	$\lambda = 461$ — $\lambda = 439$	$\lambda = 454$ — $\lambda = 445$
Endabsorption von	$\lambda = 436$	von $\lambda = 433$.

Wesentliche spektralanalytische Differenzen bestehen also zwischen diesen Farbstoffen nicht.[3]) Ein drittes Band ist nirgends zu sehen.[4])

Das Schema der 4 wichtigsten Körper gestaltet sich jetzt also folgendermassen:

(Die die gleichen Zahlen tragenden Verbindungen besitzen das gleiche Spektrum.)

1. Chlorophyllan. (Hoppe-Seyler.)	1. Phyllocyaninsäure. (Fremy ex parte, Tschirch).
= Hypochlorin (Pringsheim).	= Chlorophyll (Berzelius, Mulder, Pfaundler, Morot, Harting).
(?) Chlorophyllkrystalle (Borodin).	(?) Chlorophyllansäure (Hoppe-Seyler).
Reines Chlorophyll (Jodin).	Melanophyll (Hartsen).
Krystallisirtes Chlorophyll (Gautier, Rogalski).	Phyllocyanin (Schunck).
? Phaeophyll (Sorby).	
Filhol's Niederschlag durch Zu-	

1) Berichte d deutsch. botan. Ges. II. 498.

2) Diese irrige Ansicht wird auch wieder in einer Arbeit von Guignet (extraction de la matière verte des feuilles etc. Comptes rend. 1885, No. 7, p. 434) vertreten, welche übrigens ein seltsames Gemisch längst bekannter Thatsachen und irriger Annahmen ist. Ausser den Fremy'schen Arbeiten sind Guignet keine anderen über das Chlorophyll bekannt! Er giebt eine Darstellungsmethode des Alkalichlorophylls und einiger Derivate desselben.

3) Wie ich schon in meiner Hauptabhandlung betonte, sind α, β, γ, δ, ε Xanthophyll wahrscheinlich identische Körper.

4) Vergl. auch Wegscheider a. a. O.

©University Heritage Project, Vienna, Austria. www.biologiezentrum.at

satz organischer Säuren zu Chlorophylltinktur entstehend.

Farbstoff, die Verfärbung der immergrünen Gewächse im Winter bedingend (Haberlandt, G. Kraus, Askenasy).

Farbstoff, die Missfärbung saurer Blätter im Dunkeln bedingend (Frank).[1])

Hierher gehören:

a) Modifizirtes Chlorophyll (Stokes) durch mehr oder weniger (halbmodifizirtes Chl.) Chlorophyllanbildung veränderte Chlorophylltinktur.
b) Säurechlorophyll der Autoren, durch Chlorophyllanbildung (in Folge Säurezusatzes) veränderte Chlorophylltinktur.
c) Acidoxanthin (C. Kraus) = Chlorophyllan mit etwas Xanthophyll.
d) Gelbes Chlorophyll (Sorby) sowie
e) Half acid chlorophyll der Engländer, sowie
f) die dritte Chlorophyllmodifikation des Berzelius sind modifizirtes Chlorophyll.
g) Herbstliche Gelbfärbung durch viel Xanthophyll mit wenig Chlorophyllan gebildet.[2])

2. Reinchlorophyll (durch Behandlung von Chlorophyllan mit Zinkstaub).

2. β-Chlorophyll (durch Behandlung von Phyllocyaninsäure mit Zinkstaub).

Pflanzenphysiologisches Institut der Königl. landwirthschaftlichen Hochschule in Berlin.

---

1) Chlorophyllan enthält auch das von einigen chemischen Fabriken (z. B. Gehe & Co. in Dresden) in den Handel gebrachte „Chlorophyllum purum."

2) Vergl. im Uebrigen meine Tabelle a. a. O., p. 106.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft

Jahr/Year: 1885

Band/Volume: 3

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

Artikel/Article: Untersuchungen über das Chlorophyll. XLIII-LIV