

2. Franz Schütt: Ueber Peridineenfarbstoffe.

(Mit Tafel I u. II.)

Eingegangen am 15. Januar 1890.

Eine grosse Zahl der marinen Peridineen zeichnet sich durch eine mehr oder minder dunkle, gelbe bis rothe Färbung aus, die von den verschiedenen Bearbeitern¹⁾ der Gruppe beschrieben und zum Theil auch schon auf verschiedenartige Elemente der Zelle zurückgeführt worden sind.

Bezüglich dieser gefärbten Zelltheile unterscheidet BERGH²⁾ einen carminrothen, in Tropfen vorkommenden Farbstoff, den er für ein Stoffwechselprodukt hält, und einen braunen, den er mit dem Diatomin für identisch hält und der diffus vertheilt sein soll. Zu ihm sollen ausserdem noch Chlorophyllkörner hinzukommen. Der Farbstoff der letzteren soll aber durch braunen Farbstoff verdeckt sein und erst bei Behandlung mit Alkohol zu Tage treten.

POUCHET³⁾, bei dem sich der bei BERGH scharf ausgesprochene physiologische Gegensatz der chlorophyllhaltigen und der chlorophyllfreien Formen wieder verwischt, und der BERGH sogar tadelt, dass er zuviel Gewicht auf die Farbe lege, sagt, dass der Farbenton sich bei derselben Art modificiren kann von gelbgrün (chlorophyllgrün) bis purpur, indem es durch orange hindurch geht, wovon das Braun (Diatomin) nur eine abgeblasste Nuance sei.

KLEBS⁴⁾ bestätigt die Angaben von BERGH indem er den physiologisch (für die Assimilation) wichtigen Farbstoff, das Diatomin, von den andern Farben scharf trennt. Er leugnet aber bestimmt das Vorkommen diffusen Diatamins, welches BERGH behauptet hatte, und erklärt das „Diatomin“, wie dies ja auch nach den heutigen An-

1) Vergl. hierüber BÜTSCHLI, Protozoa I, pag. 965 u. f. in BRONN's Klassen und Ordnungen des Thierreichs, wo das bis 1885 über diesen Gegenstand bekannt gewordene eine vorzügliche Darstellung erfahren hat.

2) R. S. BERGH, der Organismus der Cilioflagellaten. Morphologisches Jahrbuch, Bd. VII, 1882.

3) POUCHET, Journal de l'anatomie et de physiologie. Paris 1883, 1885, 1887.

4) GEORG KLEBS: Ueber die Organisation einiger Flagellatengruppen und ihre Beziehungen zu Algen und Infusorien. Untersuchungen aus dem botanischen Institut zu Tübingen. I. Bd. 1881—1885, (1883). — KLEBS: Ein kleiner Beitrag zur Kenntniss der Peridineen. Bot. Zeitg. 1884, pag. 741. — KLEBS: Organisation und Stellung der Peridineen. Biolog. Centralblatt IV. 1885.

schauungen über Chromatophoren nicht anders zu erwarten war, als stets gebunden an bestimmt geformte „Diatominträger“ (Chromatophoren).

In seinen neueren Arbeiten legt POUCHET mehr Gewicht auf den Farbstoff, auch tritt der physiologische Charakter der farbigen Bildungen als Chromatophoren klarer zu Tage, aber noch in der letzten Arbeit von 1887¹⁾ theilt er von einem *Gymnopinium Helix* mit, dass die gelbe Färbung gleichmässig in dem ganzen Protoplasma verbreitet sei. Wenn er damit sagen will, dass der gelbe Farbstoff das gesammte Cytoplasma gleichmässig durchtränken soll, also nicht an bestimmt geformte, vom übrigen Cytoplasma differenzirte, Bildungen gebunden sei, so wird dadurch der Charakter des Farbstoffes als eines Angehörigen der Chlorophyllgruppe in Frage gestellt.

Die Natur des Farbstoffes bleibt bei diesen widersprechenden Angaben immer noch zweifelhaft und ebenso auch das Wesen seiner Träger. Da aber die Deutung derselben im Wesentlichen die Grundlage bildet für die von BERGH und KLEBS besonders vertretene Auffassung der Stellung der Peridineen zum Pflanzenreich, so wird es sich vor allen Dingen darum handeln, zu erkunden, ob die Peridineen wirkliche Chromatophoren besitzen, also Zellorgane, welche der überwiegenden Mehrzahl der Pflanzen eigen sind, während sie dem ganzen Thierreiche, abgesehen von wenigen noch zweifelhaften Fällen, fehlen.

Dass charakteristisch gefärbte braune Körper in der Peridineenzelle vorkommen, geht aus den Arbeiten von BERGH und besonders von KLEBS zur Genüge hervor. Die Angabe von KLEBS, dass der Farbstoff stets an diese organisirten Gebilde gebunden sei, macht es noch viel wahrscheinlicher, dass es sich hier um einen wirklichen Chromatophoren-Farbstoff handelt.

Einen Beweis dafür, dass dies aber sicher der Fall ist, bringt KLEBS noch nicht, sondern er identificirt ihn einfach nach dem Aussehen mit dem „Diatomin“, also einem bestimmten, bei einer bestimmten Algengruppe (Diatomeen) vorkommenden Körper.

Bei Lebewesen von so zweifelhafter Stellung, wie die Peridineen, die vielfach noch zu den typischen Thieren gerechnet werden, ist es misslich, von einer ähnlichen, nicht einmal gleichen Färbung gewisser protoplasmatischer Gebilde mit den Chromatophoren der Diatomeen sogleich auf funktionelle und substantielle Gleichheit dieser Gebilde zu schliessen. Nur eine kritische Prüfung kann uns sicherstellen, ob wir in diesen Gebilden wirkliche Chromatophoren, also unzweifelhafte Analoga specifischer Pflanzenzellorgane, vor uns haben.

Zur Entscheidung dieser Frage habe ich einige Versuche angestellt,

1) Journ. de l'an. 1887, pag. 94: La coloration est d'un jaune serin clair. Elle est repandue également dans tout le cytoplasme.

die ich im Nachfolgenden mittheilen möchte. Auf die morphologischen Verhältnisse dieser als Chromatophoren angesehenen Gebilde kann ich an diesem Ort nicht näher eingehen, ich hoffe jedoch in einiger Zeit genauere Mittheilungen über dieselben machen zu können. Ich werde mich also hier wesentlich auf den Farbstoff derselben beschränken und nur soweit morphologische Fragen berücksichtigen, als dieses zum Verständniss der anderen Fragen nöthig ist.

In erster Linie müssen wir die schon oben erwähnten intensiv karminrothen Tropfen oder Kugeln mancher Peridineen von dem braunen Farbstoff der protoplasmatischen Farbstoffträger scharf trennen. Die Angaben über das Vorkommen dieser Kugeln kann ich vollkommen bestätigen, insofern, als ich eine sehr reichliche Ausbildung dieses Farbstoffes konstatiren konnte bei lebenden Peridineen, welche ich in Nordsee, Mittelmeer und Atlantischem Ocean zu beobachten Gelegenheit hatte. Die in der Kieler Bucht gefangenen Peridineen zeigen jedoch diese reichliche Ausbildung des rothen Pigmentes nur selten. Dasselbe kommt, da es dem den Versuchen zu Grunde liegenden Material fehlte, für die vorliegende Arbeit nicht in Betracht. Die nachfolgenden Versuche beziehen sich also ausschliesslich auf den braunrothen resp. rothbraunen Farbstoff der sogenannten Chromatophoren.

Den braunen Farbstoff habe ich ebenso wie KLEBS, bei allen denjenigen Arten, die ich bisher genauer studirt habe, niemals diffus in der Zelle vertheilt gefunden, sondern stets gebunden an protoplasmatische Gebilde, die so bestimmt geformt, und vom übrigen Plasma so scharf differenzirt waren, wie dies die Chromatophoren der Pflanzenzellen sind. Dieselben sind häufig so dicht gedrängt, dass die ganze Zelle davon gelb gefärbt erscheint und dadurch leicht der Irrthum erweckt werden kann, als sei das ganze Plasma diffus gefärbt. Dazu kommt noch, dass die Formen der Chromatophoren häufig so complicirt sind, dass es eines eingehenden Studiums bedarf, um vollständige Klarheit über dieselben zu gewinnen. Indessen giebt es auch in Bezug auf die äussere Form andere Pflanzen, die in dieser Beziehung bemerkenswerthe Analogien zeigen. Ich erinnere an die von OTTO MÜLLER beschriebenen wunderbaren Formen mancher Diatomeen-Chromatophoren. Diese Aehnlichkeit mit Diatomeen-Chromatophoren deutet KLEBS in seiner Bezeichnung „Diatominträger“ an. Die Aehnlichkeit bezüglich der Diatomeen ist jedoch auf gewisse Formähnlichkeit der Farbstoffträger beschränkt. Die Farbe selbst ist bei Diatomeen und Peridineen verschieden, bei ersteren ist sie grünlichgelb bis gelbbraun, bei letzteren mehr röthlich gelbbraun. Die Farbe ist so verschieden und so typisch für jede der beiden Gruppen, dass man in einer Flüssigkeit, in der lebende Diatomeen resp. Peridineen vertheilt sind, ohne mikroskopisches Studium aus der Farbe allein schon erkennen kann, ob dieselbe vorwiegend Diatomeen oder Peridineen enthält.

Da der weitere Verlauf der Untersuchung zeigen wird, dass der Peridineenfarbstoff stofflich ein ganz anderer ist, als der Diatomeenfarbstoff, so werde ich im Folgenden den Namen „Diatomin“ für den Farbstoff der Peridineen streng vermeiden.

Wenden wir uns zu den weiteren Angaben der früheren Autoren, so sind besonders bemerkenswerth die Notizen über den grünen Farbstoff. Die bestimmtesten Angaben macht hierüber BERGH, der grüne Chlorophyllkörner beschreibt, deren Farbe durch den diffusen braunen Farbstoff verdeckt sein soll.

Auch PENARD¹⁾ erwähnt bei Süßwasser-Ceratiem grüne Chlorophyllkörner. Dergleichen grüne Chlorophyllkörner habe ich in lebenden Peridineen der Ostsee nicht gefunden. Freilich muss man bei der Beobachtung ganz lebenskräftige Individuen vor Augen haben, weil die Farbstoffträger ausserordentlich sensible Organe sind, die schon bei geringen schädlichen Einflüssen ihre Form und Farbe ändern, so dass die bestimmten Grenzen und scharfen Umrisse der gesunden Chromatophoren kaum noch oder gar nicht mehr zu erkennen sind und von der rothbraunen Farbe nur noch ein gelblichgrüner Rest übrig bleibt.

Dieser Umstand scheint mir der Grund zu sein, weshalb BERGH von diffus vertheiltem braunem Farbstoff spricht und vielleicht ist er auch der Grund, weshalb STEIN²⁾ und POUCHET die Farbe so inkonstant gefunden haben. Wenn man annimmt, dass diese Beobachter todte oder nunmehr minder lebenskräftige Individuen vor Augen hatten, so erscheinen diese Angaben begreiflich. Eine direkte Bestätigung meiner Annahme bringt die Angabe von POUCHET, dass die grösste Zahl der ihm zur Untersuchung kommenden Ceratiem unbeweglich war. Meine Versuche haben mir nun gezeigt, dass *Ceratium tripos* keineswegs geringere Beweglichkeit besitzt, als die anderen Formen, und dass diese Beweglichkeit nur sehr leicht eingebüsst wird. Bei dieser grossen Empfindlichkeit war es nicht zu verwundern, wenn Beobachter, denen die grosse Veränderlichkeit der Farbe mit dem Absterben noch nicht so bekannt war, mit nicht lebenskräftigen Individuen arbeitend, zu differirenden Resultaten kamen.

Damit soll aber keineswegs behauptet werden, dass alle bisher gefundenen Farben-Verschiedenheiten der Peridineen-Chromatophoren auf pathologische Zustände zurückzuführen seien, vielmehr mögen gern auch verschiedene Peridineen etwas verschieden gefärbte Chromatophoren besitzen, aber die hier und da geschilderten anomalen, mit der Chromatophorennatur der Gebilde nicht vereinbaren, Vorkommnisse finden darin leicht ihre Erklärung und hören damit auf, als Beweis gegen die Chromatophorennatur der betreffenden Plasmabildungen zu sprechen.

1) EUGÈNE PENARD: Recherches sur le *Ceratium macroceros*. Genève 1888.

2) STEIN, der Organismus der Infusionsthierc III.

Ein exakter Beweis ist damit aber doch noch nicht erbracht, dass wir es hier mit assimilationsfähigen Chromatophoren zu thun haben. Dies würde jedoch geschehen sein, wenn wir einen Zusammenhang nachweisen zwischen diesem Peridineenfarbstoff und dem für die pflanzlichen Assimilationsorgane typischen Chlorophyllfarbstoff. Eine experimentelle Untersuchung des Farbstoffes wird also die Grundlage geben für das weitere Studium der Peridineen.

Für dieses Studium des Peridineenfarbstoffes ist es Bedingung, dass man die Peridineen in grosser Menge und Reinheit zur Verfügung hat. Nun sind zwar während des ganzen Jahres Peridineen in der Ostsee zu finden, aber in solcher Menge und Reinheit, um ein erfolgreiches Studium des Farbstoffes zu ermöglichen, fand sich das Material nur während einiger Tage oder höchstens Wochen des Jahres. Die kurze Zeit, die mir während einer solchen günstigen Periode das nöthige frische Material zur Verfügung stand, reichte zwar nicht aus zu einer vollkommenen Untersuchung des Farbstoffes, doch konnte ich sie benutzen, um wenigstens die Grundlage für eine erfolgreiche Untersuchung zu gewinnen.

Das Material wurde aus der Kieler Bucht genommen mittelst eines feinen Batistnetzes, welches durch ein Ruderboot so durch das Wasser gezogen wurde, dass es sich einen oder höchstens wenige Decimeter unter der Oberfläche hielt.

Der Fang bestand aus *Ceratium tripos*, *Ceratium fusus*, *Ceratium furca*, *Peridinium divergens*. Davon machte *Ceratium tripos* die Hauptmenge aus, daneben kam jedoch *Ceratium fusus* noch in ziemlich grosser Menge vor. In recht geringer Anzahl waren schon *Ceratium furca* und *Peridinium divergens* vertreten. Dazu kamen noch Exemplare von *Prococton micans*, *Dinophysis acuta*, *Dinophysis laevis*, *Glenodinium spec.* Einige andere zwischengesprengte Peridineen können wegen ihrer im Vergleich zu den erwähnten Formen sehr geringen Masse für vorliegenden Zweck unberücksichtigt bleiben.

Diatomeen kamen in dem Fang fast gar nicht vor. Die wenigen zwischengestreuten Exemplare kommen, da ihre Zahl nur eine ausserordentlich geringe war, für diese Arbeit nicht in Betracht.

Der in einem Glase befindliche Fang, der die Peridineen in Meerwasser aufgeschwemmt enthält, ist, so lange die Peridineen am Leben sind, rothbraun gefärbt, beim Absterben der Zellen ändert sich diese Farbe, indem sie in ein unbestimmtes Grünlich-gelb umschlägt. Gleichzeitig mit diesem, durch die Verfärbung der Chromatophoren bedingten, Farbumschlag geht eine schwache Rothfärbung der Flüssigkeit einher. Der im Leben einheitlich erscheinende Farbstoff trennt sich also beim Absterben in zwei, einen röthlichen, ins Wasser hinausdiffundirenden, und einen gelblichgrünen, in den Chromatophoren zurückbleibenden.

Phycopyrrin.

Den in Wasser löslichen Farbstoff, den ich in Analogie zum wasserlöslichen Farbstoff der Florideen und Phaeophyceen, dem Phycoerythrin und dem Phycophaein, als Phycopyrrin¹⁾ bezeichnen will, kann man durch Anrühren der abfiltrirten Peridineen mit sehr wenig destillirtem Wasser in concentrirter Form erhalten.

Durch mehrstündiges Stehenlassen der mit destillirtem Wasser zu einem Brei angerührten Peridineen erhielt ich eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit, welche den weiteren Untersuchungen über den wasserlöslichen Farbstoff der Peridineen, dem Phycopyrrin, zu Grunde gelegt wurde.

Für die spektroskopische Untersuchung wurde der Farbstoff soweit verdünnt, dass das ganze Spektrum bei derselben Concentration untersucht werden konnte.

Die Untersuchung wurde mit dem GLAN'schen Photometer ausgeführt und zwar in derselben Weise wie meine früheren, in diesen Berichten publicirten, photometrischen Arbeiten²⁾.

Die photometrische Analyse der Lösung ergab folgende Werthe:

Tabelle 1.

Sc. (Scalentheile)	λ (Wellenlängen)	E. ³⁾ (Extinctions- coefficienten)
65—70	729—702	0,076
70—75	702—680	0,183
75—80	680—658	0,310
80—85	658—638	0,183
85—90	638—620	0,199
90—95	620—603	0,199
95—100	603—588	0,245
100—105	588—574	0,260
105—110	574—562	0,326
110—115	562—551	0,442
115—120	551—540	0,585
120—125	540—530	0,703
125—130	530—521	0,810
130—135	521—512	0,951
135—140	512—503	1,000

Kurve Fig. 4 Taf. I giebt die Extinctionscoefficienten E. in ihren Ordinaten.

An der Kurve fällt sofort auf das Absorptionsband zwischen den FRAUNHOFER'schen Linien B. und C. Eine Vergleichung desselben

1) *πυρόδς* rothbraun.

2) FRANZ SCHÜTT, Ueber das Phycophaein. Ber. d. D. bot. Ges. 1887, pag. 259. FRANZ SCHÜTT, Ueber das Phycoerythrin. Ber. d. D. bot. Ges. 1888, pag. 36 und pag. 305.

3) cf. REINKE. Der Farbstoff der Penicillioipsis. Ann. du Jardin botanique de Buitenzorg. VI pag. 77.

mit den Chlorophyllkurven von REINKE¹⁾ und TSCHIRCH²⁾ und mit der von mir in diesen Berichten³⁾ gegebenen Kurve des Florideengrüns, ergibt, dass dies Absorptionsmaximum zwischen B. und C. in seiner Lage ganz dem Absorptionsbande I des Chlorophyllspektrums entspricht. Ausser in diesem Bezirke im Roth findet noch eine starke Absorption im grünen und blauen Theile des Spektrums statt, eine Eigenschaft, die dieser Farbstoff ebenfalls mit den Chlorophylllösungen gemein hat. Bei stärkerer Concentration zeigte der Farbstoff noch ein weiteres Band bei λ 605—625, welches bedeutend schwächer als Band I, in der quantitativen Untersuchung zu Grunde gelegten Flüssigkeit, wegen ihrer geringen Concentration nicht mehr zum Ausdruck kommen konnte. Dieses zweite Band entspricht dem Bande II des Chlorophyllspektrums in seiner Lage.

Die beiden wichtigsten Eigenschaften des Chlorophyllspektrums, das „stabile Band“ im Roth und die starke Endabsorption im Blau deuten auf eine nahe Verwandtschaft des Phycopyrrins zum Chlorophyllfarbstoff. Verstärkt wird dieses noch durch das Auftreten des schwächeren Absorptionsbandes II.

Dass die Kurve bei den übrigen Absorptionsbändern nichts zeigt, kann uns bei der geringen Concentration der angewandten Lösung nicht Wunder nehmen, und zwar um so weniger, als nach REINKE¹⁾ diese Absorptionsbänder durchaus nicht immer je einem Absorptionsmaximum entsprechen, wie dies auch die früher gegebene Kurve des Florideengrüns zeigte. Obwohl diese bei viel stärkerer Concentration bestimmt ist, zeigt sie doch, ausser Band I, keines von dem im subjektiven Chlorophyllspektrum sichtbaren Bändern. Die Voraussetzung als geltend angenommen, dass gleiche oder ähnliche optische Eigenschaften Aufschlüsse über die Aehnlichkeit der zu Grunde liegenden Substanzen zu geben vermögen, erscheint die Vermuthung durchaus gerechtfertigt, dass der in Wasser lösliche Farbstoff der Peridineen ein dem Chlorophyllin ähnlich gebauter Farbstoff (cf. „natürliche Chlorophyll-Modificationen“ im Sinne PRINGSHEIM's⁴⁾) sei.

Ein sehr wesentlicher Unterschied dieses gefundenen Farbstoffes vom Chlorophyllin liegt jedoch in seiner Löslichkeit in Wasser, in dem das Chlorophyllin nicht löslich ist, und ferner in der Verschiedenheit der Lokalkonstanten beider Stoffe. Ein weiteres Studium dieses wasserlöslichen Farbstoffes wird uns aber ausser den rein optischen Analogien auch noch chemische geben, welche die Meinung, es hier mit einer Chlorophyllmodification zu thun zu haben, weiter bestätigen.

1) REINKE: Photometrische Untersuchungen. Botan. Zeit. XLIV. 1886. Taf. II Fig. 11.

2) TSCHIRCH: Untersuchungen über das Chlorophyll.

3) Ber. d. D. botan. Ges. 1888. Taf. III Fig. 5 u. 1890 Taf. II Fig. 7.

4) PRINGSHEIM: Ueber natürliche Chlorophyllmodificationen. Mon. Ber. d. Berl. Akademie. 1875 pag. 745.

Es gehört hierher namentlich die Löslichkeit des rothen Farbstoffes in Alkohol, Aether und Benzol. Ich mache auf dieses Verhalten hier besonders aufmerksam, weil sich der Körper, der sich in diesem Punkte ganz analog dem Chlorophyllfarbstoff verhält, darin von den durch gleiche Behandlung von Florideen und Fucaceen erhaltenen wasserlöslichen Farbstoffen, dem Phycoerythrin und Phycophaein, unterscheidet.

Versetzt man die bräunlichrothe Lösung des Phycopyrins mit etwas Alkohol, so wird sie nicht wesentlich verändert, schüttelt man sie alsdann mit Benzol, so geht fast die ganze Menge des Farbstoffes ins Benzol über, während der wässrig-alkoholische Theil farblos wird. Die Benzollösung zeigt jedoch nicht die rothe Farbe der wässrigen Lösung, sondern sie ist gelb gefärbt. Der Farbstoff ist also durch das Benzol in seinen optischen Eigenschaften bedeutend verändert worden. Die am meisten charakteristischen optischen Eigenthümlichkeiten desselben, das stabile Band im Roth und die Endabsorption im blauen Theile des Spektrums sind in der Benzollösung noch vollkommen erhalten. Das stabile Band im Roth ist sogar trotz der schwächeren Färbung der Benzollösung noch verstärkt gegenüber der wässrigen Lösung. Die Lokalkonstanten sind durch das Lösen in Benzol verändert, jedoch nur in der Weise, dass die in der ursprünglichen Lösung stark absorbirten Theile in der veränderten Lösung noch stärker absorbirt werden, so dass also die Absorptionsdifferenz der schwach und der stark absorbirten Theile vergrößert worden ist.

Ich lasse die Zahlen der photometrischen Analysen der Benzollösung folgen:

Tabelle 2.

Sc. (Scalenteile)	λ (Wellenlängen)	E. ¹⁾ (Extinctions- coefficienten.)
65—70	729—702	0,038
70—72	702—693	0,083
72—74	693—684	0,293
74—76	684—676	0,723
75—77	679—670	0,975
76—78	676—667	1,000
77—78	670—667	0,876
78—79	667—661	0,703
78—80	667—658	0,604
79—80	661—658	0,495
80—82	658—650	0,425
82—84	650—642	0,207
84—86	642—634	0,191
86—90	634—620	0,215
90—93	620—610	0,253
93—96	610—601	0,230
96—99	601—592	0,165

1) Conf. Taf. I Fig. 5.

In sehr verdünnter Lösung gab dieselbe Substanz die photometrische Analyse:

Tabelle 3.

Sc.	λ	E. ¹⁾
65—70	729—702	0,000
70—72	702—693	0,023
72—74	693—684	0,030
74—76	684—676	0,076
76—78	676—667	0,107
78—80	667—658	0,076
80—84	658—642	0,007
84—90	642—620	0,000
90—96	620—601	0,015
96—102	601—583	0,000
102—110	583—562	0,000
110—120	562—540	0,053
120—130	540—521	0,135
130—140	521—503	0,350
140—150	503—488	0,495
150—160	488—474	0,548
160—170	474—461	0,548

Tabelle 2, Taf. I, Fig. 5 stammt von einer concentrirten Lösung, direkt wie sie durch Ausschütteln der wässrigen Lösung mit Benzol gewonnen wurde. Tabelle 3, Taf. I, Fig. 6 ist von derselben Lösung, die mit viel Benzol verdünnt wurde, gewonnen, um die Absorption im Blau studiren zu können. Beide Extinctionscoefficienten-Kurven, die diesen Lösungen entsprechen, zeigen das stabile Band des Chlorophyllspektrums im Roth zwischen den FRAUNHOFER'schen Linien B. und C.

Entsprechend der stärkeren Concentration ist in Taf. I Fig. 5 das Band II des Chlorophyllspektrums zwischen λ 600—620 deutlich sichtbar. In der verdünnten Lösung erscheint dies als eine kaum merkliche Hebung der Kurve, die so gering ist, dass sie in die Grösse der Beobachtungsfehler fällt, die Vergleichung mit der concentrirteren Lösung genügt jedoch vollkommen, um zu constatiren, dass wir es hier mit einem wirklichen Absorptionsmaximum zu thun haben. Von dem Chlorophyllbande III und IV ist in dieser verdünnten Lösung nichts bemerkbar.

Wenn man die dunkelrothe wässrige Lösung des Phycopyrins zum Sieden erwärmt, so entsteht anfangs eine feine gelbliche Trübung, die sich bald dichter zusammenballt und beim ruhigen Stehen als bräunlichrothes Pulver zu Boden senkt, während die darüber stehende Flüssigkeit farblos ist. Der Farbstoff wird also aus der wässrigen Lösung durch Kochen ausgefällt.

1) Conf. Taf. I Fig. 6.

Auf dem Filter getrocknet bildet dieses Pulver einen braunrothen Belag, der sich, im Dunklen aufbewahrt, monatelang unverändert erhält. Dieser Niederschlag löst sich leicht in Alkohol mit orange gelber Farbe, die der Farbe der vorhin erwähnten Benzollösung sehr ähnlich ist.

Die photometrische Analyse dieser Lösung gab folgende Werthe:

Tabelle 4.

Sc. (Scalentheile)	λ (Wellen- längen)	E. (Extinctions- coefficienten)	C. ¹⁾ (constante Extinctions- coefficienten)
65—70	729—702	0,007	0,005
70—72	702—693	0,060	0,042
72—74	693—684	0,141	0,097
74—76	684—676	0,387	0,267
76—78	676—667	0,585	0,403
78—80	667—658	0,557	0,383
80—82	658—650	0,305	0,210
82—84	650—642	0,195	0,134
84—86	642—634	0,133	0,092
86—90	634—620	0,144	0,099
90—93	620—610	0,183	0,162
93—96	610—601	0,156	0,108
96—99	601—592	0,152	0,105
99—102	592—583	0,144	0,099
102—105	583—574	0,171	0,118
105—110	574—562	0,211	0,145
110—115	562—551	0,358	0,247
115—120	551—540	0,588	0,405
120—125	540—530	0,951	0,656
125—130	530—521	1,428	0,985
130—140	521—503	2,028	1,398
140—150	503—488	2,199	1,517
150—160	488—474		
160—170	474—461		

Zeichnen wir hiernach die constante Kurve d. h. die Kurve der constanten Extinctionscoefficienten²⁾, Taf. II Fig. 2, so sehen wir auch hieraus wieder mit derselben Sicherheit das „stabile Band“ im Roth hervortreten. Auch das Absorptionsband II tritt mit gleicher Deutlichkeit auf als in der Benzollösung. Von Band III und IV ist hier nichts zu erkennen, aus demselben Grunde, wie in des wässrigen und in der Benzollösung: es beginnt die Absorption des brechbareren Spektraltheiles sogleich hinter der Linie D sehr stark zu wachsen, so dass Band III und IV durch die Endabsorption verschlungen wird. Dieses plötzliche Steigen der Endabsorption im Gelbgrün ist jedenfalls bemerkenswerth für die in Frage kommende Lösung (Phycopyrrin) gegenüber der gewöhnlichen Chlorophylllösung, bei der die Endabsorption erst im Grünblau zu einer steilen Kurve sich erhebt.

1) Conf. Taf. II Fig. 2.

2) Conf. Diese Berichte 1887 pag. 270.

Die alkoholische Lösung des beim Erhitzen gefällten Farbstoffes zeigt in ihrer Absorptionskurve noch die wesentlichen Charaktere des wässrigen Extraktes ebenso wie die Benzollösung desselben. Das Fällen durch Erhitzen muss den Farbstoff also in der gleichen Weise verändert haben.

Eine gleiche Lösung wie durch Lösen des gefällten Phycopyrrins in Alkohol erhält man auch durch Schütteln der wässrigen braunrothen Lösung mit Aether. Die wässrige Flüssigkeit entfärbt sich dabei, der Aether nimmt die gelbe Farbe des Benzol-Phycopyrrins an.

Wir müssen hiernach zwei Phycopyrrinspektren unterscheiden: das Spektrum des wässrigen braunrothen Extraktes einerseits und das Spektrum der alkoholischen, ätherischen und der Benzollösung andererseits. Letzteres unterscheidet sich von ersterem durch stärkere Absorptions-Differenzen.

β -Phycopyrrin.

Kocht man die Peridineen, welche unter theilweiser Abgabe des braunrothen Farbstoffes an kaltes destillirtes Wasser gelbbraun geworden sind, anhaltend mit Wasser, so färbt sich dieses Wasser braungelb, während die Peridineen ihren braunen Farbenton immer mehr verlieren und eine grünlich-gelbe Farbe annehmen.

Die hiervon abfiltrirte klare gelbbraune Lösung ist dem Augenscheine nach nicht identisch mit der durch kaltes Wasser extrahirten Lösung. (Die ich hier zur Unterscheidung der kürzeren Bezeichnung wegen als α -Phycopyrrin von dem durch heisses Wasser gewonnenen β -Phycopyrrin trennen will.) Trotzdem glaube ich, dass letzteres durch geringe Veränderung aus dem Ersteren entstanden ist, oder vielleicht Beide Umbildungsprodukte desselben Farbstoffes sind. Beide Körper zeigen nämlich gleiches Verhalten gegen Lösungsmittel und sehr ähnliche optische Eigenschaften. In gleicher Weise wie das α -Phycopyrrin lässt sich nämlich auch das β -Phycopyrrin mit Aether der wässrigen Lösung entziehen. Die goldgelbe ätherische Lösung gab folgendes Spektrum:
(Siehe Tabelle 5 Seite 20.)

Die constante Kurve Taf. II Fig. 1, gestattet es, die optischen Eigenschaften dieses Farbstoffes mit denen der vorigen sehr genau zu vergleichen, indem diese, wie in der Abhandlung über das Phycophaein ausgeführt¹⁾, beide Farbstoffe so darstellt, als ob sie in gleicher Concentration untersucht wären. Diese Kurven des α - und des β -Phycopyrrin zeigen im rothen Theile des Spektrums wesentliche Uebereinstimmung. Das stabile Band im Roth ist vorhanden, ebenso das Band II. Sie unterscheiden sich aber dadurch von einander, dass

1) Ber. d. D. bot. Ges. 1887, pag. 259.

Tabelle 5.

Sc. (Scalentheile)	λ (Wellen- längen)	E. (Extinctions- coefficienten)	C. ¹⁾ (constante Extinctions- coefficienten)
69—72	707—693	0,144	0,049
72—74	693—684	0,233	0,079
74—75	684—680	0,333	0,131
75—76	680—676	0,539	0,184
76—78	676—667	0,865	0,295
78—79	667—663	0,854	0,291
79—81	663—654	0,615	0,210
80—82	658—650	0,447	0,152
82—85	650—638	0,342	0,117
85—90	638—620	0,306	0,104
90—95	620—603	0,326	0,111
95—98	603—594	0,314	0,107
98—102	594—583	0,293	0,100
102—105	583—574	0,301	0,103
105—110	574—562	0,314	0,107
110—115	562—551	0,342	0,117
115—120	551—540	0,429	0,146
120—125	540—530	0,576	0,196
125—130	530—521	0,624	0,213
130—135	521—512	0,820	0,280
135—140	512—503	0,975	0,333
140—147	503—492	1,143	0,390
147—155	492—480	1,311	0,447
155—165	480—467	1,555	0,531
165—175	467—456	1,602	0,547
175—185	456—445	1,602	0,547

Band I in der Lösung des β -Phycopyrrin etwas schwächer ist, namentlich aber Band II bedeutend abgeschwächt ist. Die Abschwächung des Bandes II macht diese Lösung derjenigen des gewöhnlichen Alkoholchlorophylls noch ähnlicher. Man vergleiche z. B. dieses Spektrum der wässrigen Lösung des β -Phycopyrrin mit dem einer Chlorophylllösung. Taf. II Fig. 7.

Bemerkenswerth ist ferner die geringere Absorption des Grün in dieser Lösung. Auch dies entspricht mehr der gewöhnlichen Alkoholchlorophylllösung.

Bevor ich weiter gehe, muss ich noch einen Einwand zurückweisen, den man mir event. machen könnte, wenn ich nicht noch einige Details angebe.

Bei der Frage, ob die von mir als Chlorophyllmodification in Anspruch genommene Phycopyrrinlösung auch zuverlässig ein Chlorophyllverwandter sei, ist es Voraussetzung, dass die untersuchte Lösung nur gelösten Farbstoff, aber keine suspendirte Chromatophorenfragmente enthalte. Da die Lösung durch Filtriren sehr schwer völlig klar zu

1) Conf. Taf. II Fig. 1.

erhalten ist, und die klare Flüssigkeit sich ausserordentlich leicht wieder trübt, so ist es schwer mit voller Sicherheit zu behaupten, dass die Opalescenz, welche die Flüssigkeit schwer ganz verliert, weil sie sich fortwährend wieder neu bildet, nicht von suspendirten Chromatophorenstückerhen herrührt, wie dies die ungenügend filtrirte Phycoerythrinlösung zeigt. Zwischen dieser letzteren und der Phycopyrrinlösung zeigte sich jedoch ein bedeutender Unterschied, indem der wasserlösliche rothe Florideenfarbstoff durch mehrmaliges Filtriren durch dasselbe Filter frei von dem Chlorophyllbande I erhalten werden konnte, der gelbrothe Peridineenfarbstoff, das Phycopyrrin aber keineswegs.

Um jedoch ganz sicher zu gehen, dass die Phycopyrrinlösung nicht aus einer gelben Lösung ohne Chlorophyllcharaktere bestehe, wie etwa das Phycophaein, welche nur durch darin schwimmende Chromatophorenfragmente die Chlorophylleigenschaften der Lösung vortäusche, habe ich die Flüssigkeit durch einen sehr umständlichen Filtrationsprocess vor der Untersuchung geklärt. Ich habe sie dazu 50 Mal durch ein Filter von schwedischem Filtrirpapier und darauf noch 25 Mal durch ein DÜRENSchen Analysenfilter filtrirt und von dieser Lösung, die dem Auge ganz klar erschien, bei starker Concentration einige Extinctionscoefficienten bestimmt und folgende Werthe erhalten.

Tabelle 6.

Sc.	λ	E.
70—75	703—680	0,135
75—77	680—671	0,604 Band I
85—90	638—620	0,230
100—105	589—574	0,326
115—120	551—540	3,000

Das Band I erscheint in dieser Lösung, bei der an ein Vorhandensein von Chromatophorenfragmenten in der Flüssigkeit nicht mehr zu denken ist, vollkommen ungeschwächt.

Vergleichen wir jetzt, nachdem wir die Eigenschaften des Phycopyrrins kennen gelernt haben, damit die in den früheren Abhandlungen bearbeiteten Farbstoffe: das Phycophaein und das Phycoerythrin einerseits und das Chlorophyllin andererseits. Phycophaein: Optische Eigenschaften: Absorption gleichmässig langsam, vom rothen zum blauen Ende des Spektrums zunehmend, ohne Absorptionsbänder. Reaktion: leichtlöslich in heissem, löslich in kaltem Wasser; unlöslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff; fällbar durch Säuren, Salze der Erden und alkalischen Erden, durch Natronlauge, nicht fällbar durch Ammoniak.

Phycoerythrin: Absorption im Roth sehr schwach, beim Fort-

schreiten nach der blauen Seite langsam ansteigend. Bei λ 640—630 Treppenabsatz in der Absorptionskurve, aber kein Maximum (= Band Ia nicht entsprechend dem Absorptionsmaximum I des Chlorophyllins). Zwischen C und D = λ 60—63 geringes Maximum der Absorption (Lage von Chlorophyllband II). Schroffes Ansteigen im Gelbgrün, sehr breites, sehr dunkles Maximum im Grün λ 58—53. Diesem Maximum entsprechend 2 Bänder des subjektiven Spektrums. (Lage von Chlorophyllanband III und IVa.) Starkes Absorptionsmaximum im Blau zwischen b und F λ 49—51. (Lage von Chlorophyllanband IVb.) Schwache Absorption im Blau.

Reaktionen: Löslich in kaltem Wasser, durch heisses Wasser zerstört. Unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Fällbar durch Alkohol (β -Phycocerythrin), durch Säuren (γ -Phycocerythrin), durch Alkalien farblos gefällt und im Ueberschuss zerstört, durch alkalische Erden farblos gefällt.

Phycopyrrin: Absorption im äussersten Roth sehr schwach, sehr starkes Absorptionsmaximum im Roth zwischen B und C λ 69—65 (entsprechend Absorptionsmaximum I des Chlorophyllins). Schroffer Abfall bei λ 63, sehr geringe Absorption des Orange bis D, darin das Absorptionsmaximum λ 62—60 (entsprechend Chlorophyllinband II), sehr starkes Ansteigen der Absorption im Grün ohne bis λ 48 ein Maximum zu erreichen: Endabsorption (cfr. Endabsorption des Chlorophyllins. Dieselbe tritt aber erst im Blau auf, die starke Absorption des Grün fehlt.).

Reaktionen: Löslich in kaltem Wasser, fällbar durch heisses Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Wird durch Säuren und Alkalien verändert.

Chlorophylllösung: Absorption im äussersten Roth sehr schwach, sehr starkes Absorptionsmaximum im Roth zwischen B und C λ 69 bis 64, stetig verlangsamter Abfall der Absorptionsgrösse zum Orange bis λ 60. Dann stärkerer Abfall (Treppenstufe der Kurve) (event. hier schwaches Absorptionsmaximum) Band II. Darauf wieder abnehmende Absorption bis Grün cr. λ 57.

Bei λ 58 zweite Knickung der Kurve: subjektives Band III. Von E an starkes Ansteigen der Absorption bis zum Ende. Im Chlorophyllan ist hier vorhanden Band IVa und IVb.

Reaktionen: Unlöslich in kaltem und heissem Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff. Durch Säuren verändert (Chlorophyllanbildung), weniger löslich gemacht. Durch Alkalien Bildung von wasserlöslichem Alkalichlorophyll.

Das Phycopyrrin unterscheidet sich hiernach von dem Chlorophyllin nur unbedeutend: Die Absorptionsspektren beider Körper sind sich sehr ähnlich. Das starke Absorptionsband im Roth ist vorhanden, auch ein schwaches (subjektives oder objektives) Band im Orangeroth

(Band II) und Endabsorption. Doch ist das Phycopyrrin ausgezeichnet durch starke Absorption im Grün, während beim Chlorophyllin die Endabsorption erst im Blaugrün beginnt. (Grund der Verschiedenheit der Totalfarbe beider Lösungen.) Auch in Bezug auf die Löslichkeit unterscheiden sie sich nur wenig: Das Phycopyrrin ist in allen Lösungsmitteln des Chlorophyllins löslich, ausserdem aber auch in Wasser.

Hiernach kann die Berechtigung zu der Annahme, dass das Phycopyrrin eine wasserlösliche Chlorophyllmodification sei, wohl nicht mehr bestritten werden. Dieses als sicheres Resultat der Untersuchung festgestellt, bildet uns die Brücke zu weiteren Schlüssen.

In den beiden Arbeiten über das Phycoerythrin habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass die bisherigen Untersuchungen dieses Körpers nicht ausreichten, um ihn in sichere Beziehung zum Chlorophyll zu bringen. Haben wir jedoch das Phycopyrrin als Zwischenglied zwischen Beiden, so erscheint ihr Unterschied nicht mehr so gross. Vor allen Dingen ist die Schranke, welche die ganz verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse beider Körper der Annahme einer näheren Verwandtschaft entgegenstellte, gehoben und es erhalten dadurch die schwachen Beziehungen zwischen den optischen Eigenschaften der beiden Körper ein neues Gewicht, so zwar, dass wir keineswegs sicher behaupten können in dem Phycoerythrin eine wasserlösliche Chlorophyllmodification vor uns zu haben, doch so, dass wir eine gewisse Wahrscheinlichkeit für diese Annahme wohl in Anspruch nehmen können.

Hinsichtlich des in der ersten Abhandlung besprochenen Phycophaeins ist jedoch auch nach diesen Untersuchungen die Wahrscheinlichkeit, dasselbe als einen mit dem Chlorophyllin in genetischem Zusammenhang stehenden Farbstoff nachzuweisen, zur Zeit noch so gering, dass es ein nutzloses Spielen mit Hypothesen wäre, darüber weitere Vermuthungen aufzustellen.

Bezüglich der Beziehungen des Chromatophorenfarbstoffes der Peridineen, zu dem damit früher gewöhnlich identificirten Diatomin, dem Farbstoff der Diatomeen, habe ich hier einen Versuch anzufügen. Während der lebhaftesten Vegetationszeit der *Rhizosolenia alata*¹⁾, einer feinen stabförmigen pelagischen Diatomee, kommt es manchmal vor, dass diese Art in so ungeheuren Mengen auftritt, dass sie alle anderen, neben ihr vorhandenen pelagischen Lebewesen überwuchert. Eine solche Wucherungsperiode, wo alle anderen Pflanzen, wie Thiere, gegenüber der erdrückenden Masse der *Rhizosolenia* so sehr in den Hintergrund getreten waren, dass sie für die vorliegende Untersuchung nicht mehr in Betracht kommen konnten, benutzte ich zur Gewinnung fast ganz reinen Diatomeenmaterials, das ich in derselben Weise be-

1) cf. FRANZ SCHÜTT: Ueber die Auxosporenbildung von *Rhizosolenia alata*. Diese Berichte. 1886, pag. 8.

handelte, wie das oben erwähnte Peridineenmaterial zur Gewinnung des Phycopyrrins.

Wenn die Farbe der Peridineen, wie früher immer angenommen wurde, von Diatomin herrührt, so müssten die Diatomeen bei der gleichen Behandlung auch denselben Farbstoff ausgeben als die Peridineen, ich hätte also bei dem Versuche eine dem Phycopyrrin entsprechende Lösung aus den Diatomeen erhalten müssen. Dieses geschah jedoch nicht. Die zerriebenen Diatomeen gaben ebenso wie zerriebene Chlorophyceen und Phaeophyceen an destillirtes Wasser nur einen unmerklich gelblich gefärbten Saft ab. Damit ist der Nachweis geführt, dass der Chromatophorenfarbstoff der Diatomeen und der Peridineen ein verschiedener ist, und dass füglich von einer Färbung der Peridineen durch „Diatomin“ nicht mehr die Rede sein kann.

Peridinin.

Durch das Phycopyrrin haben wir den Uebergang von den wasserlöslichen zu den alkohollöslichen Chlorophyllfarbstoffen gewonnen. Wenden wir uns nun weiter zu den rein alkohollöslichen Farbstoffen der Peridineen.

Die zur Gewinnung des Phycopyrrins mit Wasser ausgezogenen Peridineen wurden mit Alkohol zu einem dicken Brei angerührt. Sie gaben nach kurzem Digeriren eine portweinrothe Lösung, die frei war von dem grünlichen Farbenton, den sonst alle alkoholischen Chlorophylllösungen, selbst die der braunen Fucaceen, zeigen.¹⁾

Die spektroskopische Prüfung dieser Flüssigkeit ergab ein von dem gewöhnlichen Chlorophyll vollständig verschiedenes Spektrum. Es fehlte vor allen Dingen die starke Absorption zwischen λ 65—68, d. h. das Band I. Nur in dicker Schicht war andeutungsweise ein geringer feiner Streifen an der Stelle des stabilen Bandes vorhanden. Ich gebe unter Taf. I, Fig. 1 das mit dem ZEISS'schen Spektralocular aufgenommene Spectrum dieser Lösung.

1) Durch Extrahiren mit Alkohol aus den Peridineen so reines Peridinin zu erhalten, wie das der Analyse Tabelle 20 unterworfenen, gelingt nicht leicht. Da nämlich das Peridinin sich von dem später zu erwähnenden Peridineen-Chlorophyllin nur durch eine etwas grössere Löslichkeit in Alkohol unterscheidet, so darf man kaum erwarten, durch Lösen in Alkohol ein chlorophyllinfreies Peridinin zu erhalten. Je weniger Alkohol man auf die gleiche Peridineenmasse verwendet, und je kürzere Zeit man diesen einwirken lässt, um so reineres Peridinin wird man im Allgemeinen wohl erhalten. Ich muss es als einen ganz besonders günstigen Zufall betrachten, dass es mir durch einmaliges Extrahiren mit Alkohol gelungen ist, eine Lösung zu erhalten, die kein Absorptionsmaximum im Roth (Band I) Tabelle 7 aufweist, und die demgemäss chlorophyllinfrei sein muss, oder dasselbe doch nur in so geringer Menge enthalten kann, dass es durch die quantitative Analyse nicht mehr bestimmbar ist.

In demselben tritt das Chlorophyllband I so sehr zurück und ist so schmal und unbedeutend geworden gegenüber den übrigen Absorptionen, dass ich der Meinung bin, dass dieses Rudiment eines Streifens nur von einer sehr geringen Beimengung des bei den weiteren Extracten zu Tage tretenden Chlorophyllfarbstoffes herrühren wird.¹⁾ Band II des Chlorophyllspektrums fehlt. Dafür tritt bei λ 63—64 ein in sehr concentrirter Lösung ziemlich scharfes Band hervor, das wir bisher noch nicht gesehen haben.

Die Endabsorption beginnt schon im Gelb und rückt erst bei ziemlich starker Verdünnung etwas weiter nach rechts, so dass das wesentlichste Charakteristikum dieses Farbstoffes die starke Absorption des stärker brechbaren Spektraltheiles ist.

Ich werde diesen Farbstoff in Analogie mit dem Diatomin, dem braunen Farbstoff der Diatomeen, als Peridinin bezeichnen.

Die quantitative optische Analyse dieses Farbstoffes ergab folgende Werthe:

(Siehe Tabelle 7 Seite 26.)

Die vier unter E. gegebenen Kolumnen entsprechen verschiedenen Concentrationen. Wegen des sehr starken Anwachsens der Absorption im Grün und Blau, war es nöthig, um genaue Resultate zu erhalten, das Spektrum in mehrere Stücke zu zerlegen und jedes für sich bei der passenden Concentration zu untersuchen. Die Kurve der constanten Extinctionscoefficienten giebt, wie dies beim Phycophaein²⁾ auseinander-gesetzt, die vier Reihen als eine zusammenhängende Kurve wieder.

Charakteristisch für die constante Kurve ist die ausserordentlich grosse Absorptionsdifferenz des stärker und des schwächer brechbaren Spektraltheiles, indem Roth und Gelb nur sehr wenig absorbt wird, im Gelb die Absorption schon stark zu wachsen beginnt um im Grün und Blau rapid zuzunehmen.

Beim Eindunsten der Lösung des Peridinins scheiden sich kleine Tröpfchen eines gelbbraunen Oeles aus. Dieses Oel ist schwer löslich in Petrol-Benzin, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether, Steinkohlen-Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Beim Schütteln der alkoholischen Lösung mit Benzin bleibt letzterer fast farblos. Da-

1) Ich halte es durchaus nicht für unmöglich, dass dieser schmale schwache Streif an der Stelle von Band I mit dem Bande I gar nichts zu thun hat. Die später zu erwähnende quantitative Analyse giebt nämlich an der Stelle dieses Bandes in der constanten Kurve kein Maximum der Absorption, sondern nur einen schwachen Treppenabsatz. Da nun nach REINKE (cf. „Photometr. Untersuchungen“) solche Knickungen der Absorptionskurve das subjektive Bild von Absorptionsbändern geben, so ist es sehr wohl möglich, dass der schwache Schatten zwischen B und C nur ein Absorptionsband II Ordnung ist, womit die Analogie zum Band I des Chlorophyllins ganz hinfällig würde.

2) Ber. d. D. bot. Ges. 1887, pag. 259.

Tabelle 7.

Sc. (Scalentheile)	λ (Wellen- längen)	E. (Extinctions- coefficienten)	E. (Extinctions- coefficienten)	E. (Extinctions- coefficienten)	C. ¹⁾ (constante Extinctions- coefficienten)
69—72	707—693	0,015	—	—	0,005
72—74	693—684	0,026	—	—	0,008
74—76	684—676	0,031	—	—	0,010
76—78	676—667	0,037	—	—	0,027
78—80	667—658	0,103	—	—	0,032
79—81	663—654	0,118	—	—	0,037
80—82	658—650	0,129	—	—	0,040
82—85	650—638	0,156	—	—	0,048
85—90	638—620	0,171	—	—	0,053
90—95	620—603	0,171	—	—	0,053
95—98	603—594	0,203	—	—	0,063
98—102	594—583	0,322	—	—	0,100
102—105	583—574	0,404	—	—	0,125
105—110	574—562	0,581	—	—	0,180
110—115	561—551	0,947	—	—	0,294
115—120	551—540	1,538	0,305	—	0,477
120—125	540—530	—	0,489	—	0,766
125—130	530—521	—	0,679	—	1,063
130—135	521—512	—	0,947	—	1,483
135—140	512—503	—	1,194	—	1,869
140—147	503—492	—	1,462	0,459	2,290
147—155	492—480	—	—	0,536	2,674
155—165	480—467	—	—	0,585	2,918
165—175	467—456	—	—	0,653	3,272
175—185	456—445	—	—	0,673	3,357

gegen kann man durch wiederholtes Schütteln mit Benzol der alkoholischen Lösung den Farbstoff fast vollständig entziehen.

Das Peridinin scheint bei den Peridineen die Stelle zu vertreten, die bei den Phanerogamen das Xanthophyllin einnimmt.

Peridineen-Alkoholchlorophyll.

Die weitere Behandlung der Peridineenmasse, von der das Peridin als erstes Extrakt gewonnen wurde, mit kaltem Alkohol giebt eine gelbbraune Lösung, die schon einen grünlichen Farbenton hat. Das Spektrum dieser Lösung zeigt schon ein deutlich hervortretendes Band zwischen B und C. Bei wiederholtem Extrahiren verstärkt sich der grüne Farbenton der Lösung mit jedem Extrakt mehr und gleichzeitig auch das Chlorophyllband I zwischen B und C. Dies deutet darauf, dass wir es hier mit der Mischung zweier Farbstoffe zu thun haben, von denen der eine (Peridineen - Chlorophyllin) Chlorophyllcharaktere (als solche wesentlich das stabile Band im Roth des Spektrums angesehen) besitzt, der andere (Peridin) dieselben nicht erkennen lässt.

1) Die zugehörige constante Kurve cf. Taf. II Fig. 4.

Es wäre wünschenswerth, um die Eigenschaften des Peridineen-chlorophyllins kennen zu lernen, das Peridinin von den späteren alkoholischen Extrakten zu trennen.

Die Benzol-Scheidungs-Methode, die in dem gleichen Fall zur Trennung des Chlorophyllins vom Xanthophyllin der Alkohol-Chlorophyll-Lösungen phanerogamer Blätter angewandt wird, ist in diesem Falle, wegen der grossen Löslichkeit des Peridinins in Benzol nicht verwendbar. Wir müssen uns also nach anderen Mitteln umsehen, um den Chlorophyllfarbstoff möglichst rein in seinen Eigenschaften vom Peridinin getrennt studiren zu können.

Am einfachsten geschieht dies nun, indem wir die aufeinanderfolgenden Extrakte in ihren Eigenschaften vergleichen, und verfolgen, nach welcher Richtung die Veränderung ihrer Eigenschaften mit abnehmendem Peridiningehalt verläuft.

Bei diesem Verfahren, das wir als fractionirte Spektralanalyse oder als Spektralanalyse der fractionirten Lösung bezeichnen könnten, sind wir sicher, dass wir nicht Produkte der Einwirkung des Benzols auf die Farbstoffe erhalten.

Es ist mehrfach, wenn auch in vielen Fällen mit Unrecht, der bei den Chlorophylluntersuchungen angewandten Benzol-Scheidungs-methode der Vorwurf gemacht worden, dass die zwei Farbstoffe, die sich durch dieselbe nachweisen und, wenn auch nicht quantitativ, trennen lassen, nicht in der ursprünglichen Chlorophylllösung vorhanden seien, sondern erst durch Einwirkung der Lösungsmittel gebildet seien. Dieser Vorwurf wird für den vorliegenden Fall entkräftet, denn das einfache Vergleichen der aufeinander folgenden alkoholischen Lösungen der Peridineen, wo von einer verändernden Einwirkung des Benzols nicht die Rede sein kann, zeigt mit Sicherheit das Vorhandensein von zwei getrennten Farbstoffen nebeneinander an.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend gebe ich die Analysen von zwei aufeinander folgenden Extrakten, dem fünften und sechsten, die schon ziemlich peridinfrei waren. Dieselben waren grünlichgelb gefärbt, doch so, dass der grüne Farbenton im letzten Extrakt noch stärker ausgesprochen war als im fünften.

Tabelle 8.

Sc.	λ	E.	E.	E.	C. ¹⁾
69—72	707—693	0,066	—	—	0,036
72—74	693—684	0,129	—	—	0,070
74—76	684—676	0,314	—	—	0,171
76—78	676—667	0,591	—	—	0,321

1) Constante Kurve conf. Taf. II Fig. 8.

Sc.	λ	E.	E.	E.	C.
78—80	667—658	0,629	—	—	0,342
79—81	663—654	0,510	—	—	0,277
80—82	658—650	0,385	—	—	0,209
82—85	650—638	0,254	—	—	0,138
85—90	638—620	0,226	—	—	0,123
90—95	620—603	0,213	—	—	0,116
95—98	603—594	0,163	—	—	0,089
98—102	594—583	0,184	—	—	0,100
102—105	583—574	0,209	—	—	0,114
105—110	574—562	0,245	—	—	0,133
110—115	562—551	0,338	—	—	0,184
115—120	551—540	0,460	—	—	0,250
120—125	540—530	0,673	—	—	0,366
125—130	530—521	0,903	—	—	0,491
130—135	521—512	1,180	0,548	—	0,641
135—140	512—503	—	0,693	—	0,811
140—147	503—492	—	0,830	—	0,971
147—155	492—480	—	0,968	—	1,133
155—165	480—467	—	1,086	—	1,272
165—175	467—456	—	1,208	0,799	1,414
175—185	456—445	—	—	0,890	1,575

Tabelle 9.

Sc.	λ	E.	E.	C. ¹⁾
69—72	707—693	0,094	—	0,050
72—74	693—684	0,156	—	0,084
74—76	684—676	0,338	—	0,182
76—78	676—667	0,628	—	0,338
78—80	667—658	0,680	—	0,366
79—81	663—654	0,560	—	0,301
80—82	658—650	0,433	—	0,233
82—85	650—638	0,290	—	0,156
85—90	638—620	0,255	—	0,137
90—95	620—603	0,240	—	0,129
95—98	603—594	0,217	—	0,117
98—102	594—583	0,186	—	0,100
102—105	583—574	0,193	—	0,104
105—110	574—562	0,209	—	0,112
110—115	562—551	0,241	—	0,130
115—120	551—540	0,311	—	0,167
120—125	540—530	0,424	—	0,228
125—130	530—521	0,501	—	0,269
130—135	521—512	0,650	—	0,349
135—140	512—503	0,799	0,301	0,429
140—147	503—492	—	0,367	0,524
147—155	492—480	—	0,408	0,582
155—165	480—467	—	0,486	0,693
165—175	467—456	—	0,673	0,960
175—185	456—445	—	0,755	1,077

1) Constante Kurve conf. Taf. II Fig. 6.

Taf. I Fig. 2 giebt das mit dem ZEISS'schen Spektralapparat aufgenommene subjektive Spektrum vom 5. Extrakt, von dem die Kurve, Taf. II Fig. 5, die entsprechende constante Kurve darstellt. Taf. II Fig. 6 giebt die gleiche Kurve vom 6. Extrakt der Tab. 9 entsprechend.

Die Kurve Fig. 5 Taf. II zeigt das charakteristische Band I im Roth schon vollkommen ausgebildet. In nur wenig verstärkter Form erscheint es in Kurve Fig. 6 Taf. II wieder. Wir müssen daraus schliessen, dass der Peridingehalt beim fortwährenden Extrahiren stetig abgenommen hat. Damit in Einklang steht das Weiterrücken der Endabsorption des stärker brechbaren Theiles nach Rechts.

Das Band II zeigen diese Kurven so wenig wie die Kurven des Peridins: Taf. II Fig. 4, doch sehen wir an der Stelle des Bandes II eine Knickung der Kurve der Peridineenchlorophyllins.

Um einen Vergleich zu ermöglichen mit dem gewöhnlichen grünen Chlorophyllfarbstoff anderer Algen, gebe ich unter Tabelle 10 die Analyse einer alkoholischen Chlorophylllösung, die aus den durch Wasser erschöpften Thallomen von *Dumontia filiformis* durch Extrahiren mit kaltem Alkohol gewonnen wurde.

Tabelle 10.

Sc.	λ	E.	C. ¹⁾
69—72	707—693	0,103	0,050
72—74	693—684	0,163	0,079
74—76	684—676	0,314	0,153
76—78	676—667	0,557	0,272
78—80	667—658	0,913	0,445
79—81	663—654	0,797	0,389
80—82	658—650	0,673	0,328
82—85	650—638	0,417	0,203
85—90	638—620	0,297	0,145
90—95	620—603	0,248	0,121
95—98	603—594	0,237	0,115
98—102	594—583	0,205	0,100
102—105	583—574	0,207	0,101
105—110	574—562	0,191	0,093
110—115	562—551	0,191	0,093
115—120	551—540	0,206	0,100
120—125	540—530	0,216	0,105
125—130	530—521	0,227	0,111
130—135	521—512	0,289	0,141
135—140	512—503	0,333	0,162
140—147	503—492	0,417	0,203
147—155	492—480	0,604	0,294
155—165	480—467	0,891	0,435
165—175	467—456	1,086	0,530
175—185	456—445	1,225	0,597

1) Conf. Taf. II Fig. 7.

Ein vergleichender Blick auf die Kurven 4, 5, 6 und 7 führt uns in sehr anschaulicher Weise die Veränderungen mit abnehmendem Peridiningehalt vor Augen. Kurve 4 und 7 als Endpunkte betrachtet, erscheinen die Kurven 5 und 6 als Zwischenstufen, von denen sich 5 mehr dem Peridinin, 6 mehr dem Chlorophyllin zuneigt. Es erscheinen namentlich die Kurven 5, 6 und 7 als eine fortlaufende Reihe nach derselben Richtung sich entwickelnder Veränderungen. In 6 erscheint der Endpunkt noch nicht erreicht, aber es ist daraus schon ersichtlich, dass das ganz peridinin-freie Peridineen-Chlorophyllin von dem durch Fig. 7 charakterisirten Florideen-Chlorophyllfarbstoff nicht wesentlich abweichen kann. Das Peridineen-Chlorophyllin ist demnach als ein dem Florideen-Chlorophyllin und damit auch dem Chlorophyllin anderer Pflanzen, falls nicht ganz gleicher, so doch ausserordentlich ähnlicher Farbstoff aufzufassen.

Wir können also nach diesen Untersuchungen, auch ohne die Farbstoffe vollkommen rein isolirt zu haben, doch schliessen aus dem Vergleichen des Spektra, dass wir aus dem Chromophyll der Peridineen drei Farbstoffe gewinnen können, welche denen aus Algen und aus Phanerogamen gewonnenen analog sind. Dies sind: 1. Phycopyrrin: der in Wasser mit rother Farbe lösliche, in Alkohol, Aether, Benzol mit gelber Farbe lösliche Farbstoff. 2. Peridinin: der in Alkohol leichter als 3. lösliche gelbe Farbstoff ohne das Chlorophyllmaximum I. 3. Peridineen-Chlorophyllin: der mit dem Peridinin vergesellschaftete, aber in Alkohol etwas schwerer lösliche gelbgrüne Farbstoff mit ausgesprochenen Chlorophyllcharakteren.

Mit Hülfe der Bestimmung der Lokalkonstanten der successive gewonnenen alkoholischen Extrakte, welche also, gemäss der verschiedenen grossen Löslichkeit der drei Farbstoffe, diese Stoffe in verschiedenen Mengenverhältnissen enthalten müssen, lassen sich die Lokalkonstanten der einzelnen Farbstoffe berechnen.

Alkoholchromophyll. Bei den bisherigen Untersuchungen wurden die einzelnen Lösungsmittel um eine möglichst vollständige Trennung der verschiedenen Körper zu erzielen, nach einander angewandt. Da alle diese Farbstoffe in Alkohol löslich sind, so muss eine direkt durch Extrahiren der lebenden Peridineen mit Alkohol gewonnene Lösung die Summe der Eigenschaften aller drei erwähnten Farbstoffe enthalten. Die Analyse dieser Lösung muss uns also die Probe geben, ob die vorigen Schlüsse richtig sind.

Die Analyse der dunkelbraunen, von frischen Peridineen gewonnenen alkoholischen Lösung ergab folgende Werthe:

Tabelle 11.

Sc.	λ	E.	E.	C. ¹⁾
69—72	707—693	0,086	—	0,093
72—74	693—684	0,218	—	0,084
74—76	684—676	0,624	—	0,240
76—78	676—667	1,208	—	0,464
78—80	667—658	1,311	—	0,504
79—81	603—654	0,979	—	0,376
80—82	658—650	0,693	—	0,266
82—85	650—638	0,345	—	0,133
85—90	638—620	0,264	—	0,101
90—95	620—603	0,380	—	0,146
95—98	603—594	0,310	—	0,119
98—102	594—583	0,260	—	0,100
102—105	583—574	0,285	—	0,110
105—110	574—562	0,416	—	0,160
110—115	562—551	0,653	—	0,251
115—120	551—540	1,041	0,241	0,400
120—125	540—530	—	0,339	0,563
125—130	530—521	—	0,433	0,718
130—135	521—512	—	0,576	0,957
135—140	512—503	—	0,753	1,251
140—147	503—492	—	0,854	1,419
147—155	492—480	—	0,975	1,619
155—165	480—467	—	1,041	1,729
165—175	467—456	—	1,105	1,835
175—185	456—445	—	1,198	1,990

Taf. II Fig. 3 giebt die constante Kurve, Taf. I Fig. 3 die entsprechende qualitative Kurve derselben Lösung. In den qualitativen Spektren Taf. I Fig. 2 und 3 (Peridineen-Chlorophyllin und Alkohol-Chromophyll) bietet das Band I keine bemerkenswerthen Verschiedenheiten. Dagegen erscheint Band II in Taf. I Fig. 3 bedeutend stärker als in Taf. I Fig. 2. Noch bemerkenswerther ist die Helligkeit zwischen Band I und II beider Kurven. In Taf. I Fig. 3 ist die scheinbare Lichtstärke zwischen Band I und II grösser als zwischen Band II und der Endabsorption, in Taf. I Fig. 2 ist dies umgekehrt. Dementsprechend Taf. I Fig. 3 bei abnehmender Schichtdicke der helle Streif zwischen Band II und der Endabsorption auch früher als der helle Streif zwischen Band I und II, während dies in Taf. I Fig. 3 nicht der Fall ist.

Die quantitative Kurve giebt die Erklärung für diese Unterschiede. Das Band II ist in Taf. II Fig. 3 ein Absorptionsmaximum, wie in der Kurve der Benzollösung des Phycopyrins, während es in Taf. II Fig. 5 und 6 nur ein Band II Ordnung ist. Das Band III und IV sind in der Alkoholchromophylllösung nicht zu sehen, weil das Grün schon in die Endabsorption hineingezogen ist.

1) Conf. Taf. II Fig. 3.

Zusammenfassung: Fassen wir noch einmal kurz die charakteristischen Merkmale der drei erwähnten Peridineenfarbstoffe zusammen: Aus dem Pyrrophyll, dem Farbstoff der lebenden Chromatophoren der Peridineen lässt sich durch Extrahiren mit Wasser und Alkohol gewinnen:

1. Phycopyrrin: braunroth in Wasser löslich, gelb in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig löslich. Besitzt starkes Absorptionsband im Roth λ 65—68 (Chlorophyllband I), Absorptionsmaximum λ 60 bis 62 (Chlorophyllband II), Endabsorption im Blau.

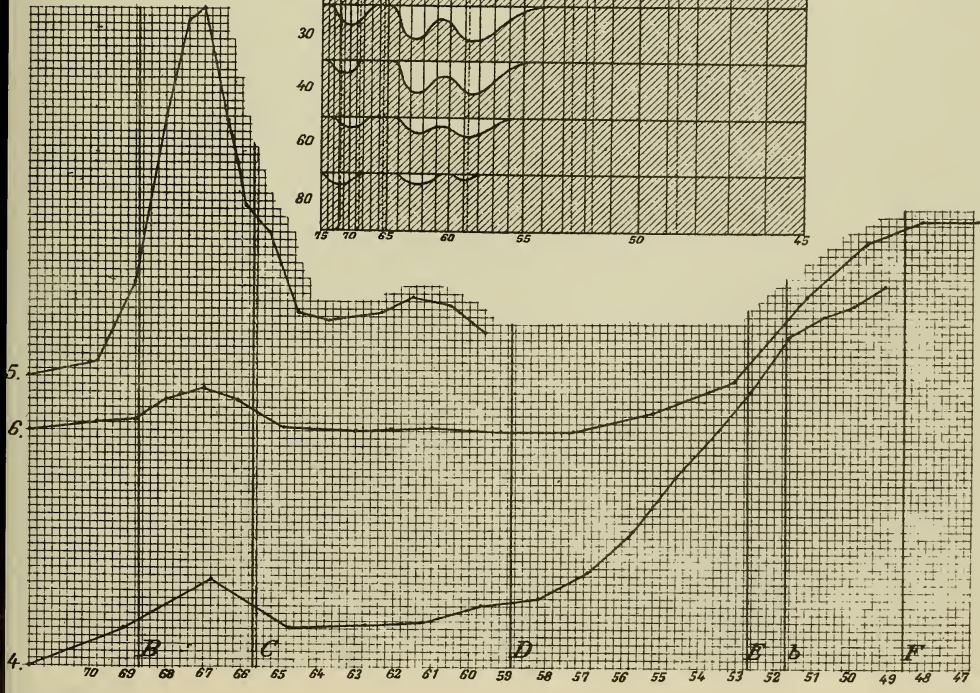
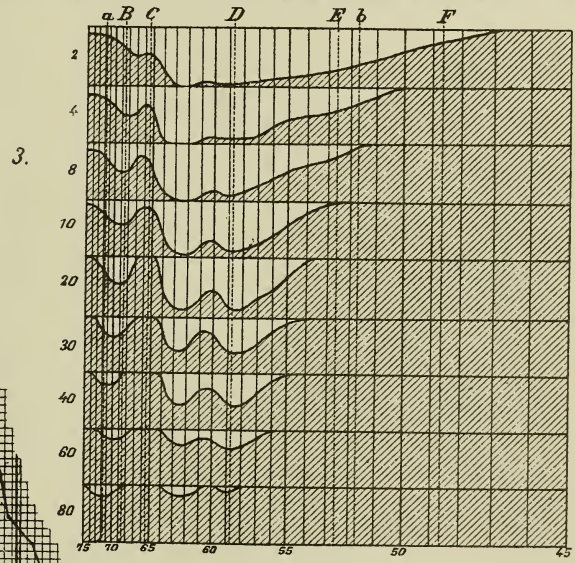
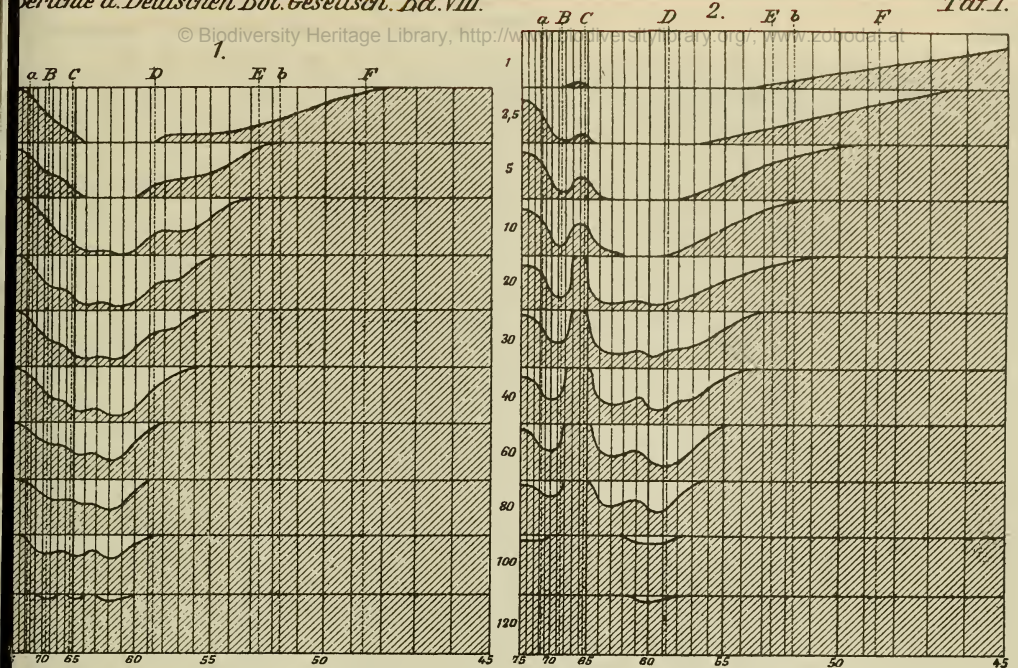
2. Peridinin: nicht löslich in Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol; leicht löslich in Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Eisessig; wenig löslich in Benzin. Charakterisirt durch sehr steiles Anwachsen der Absorption in Grüngelb. Schwaches Band im Orange. λ 64. Absorptionsmaximum im Roth zwischen B und C (Band I) ist vorhanden.

3. Peridineen-chlorophyllin: nicht löslich in Wasser; löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig; schwerlöslich in Benzin. Besitzt starkes Absorptionsband im Roth (Chlorophyllband I). Band II Ordnung (subjektives Absorptionsband = Chlorophyllinband II), geringe Absorption des Grün, Endabsorption im Blau.

Die aus den Peridineen gewonnene Farbstoffe enthalten nach den vorliegenden Untersuchungen also sicher Chlorophyllverwandte. Der Farbstoff der lebenden Peridineenzellen ist demnach unter die „Chromophylle“ einzureihen. Damit ist die Eigenschaft der Träger dieses Farbstoffs als Chromatophoren sichergestellt. In diesen Chromatophoren besitzen die Peridineen Zellorgane, welche durchweg nur specifisch pflanzlichen Zellen zukommen, den thierischen Zellen aber, wenn wir von einigen wenigen noch zweifelhaften Fällen absehen, fehlen. Dies ist für uns ein Grund mehr die mit gelben Farbstoffträgern versehenen Peridineen unter die Thallophyten ins Reich der Pflanzen einzureihen.

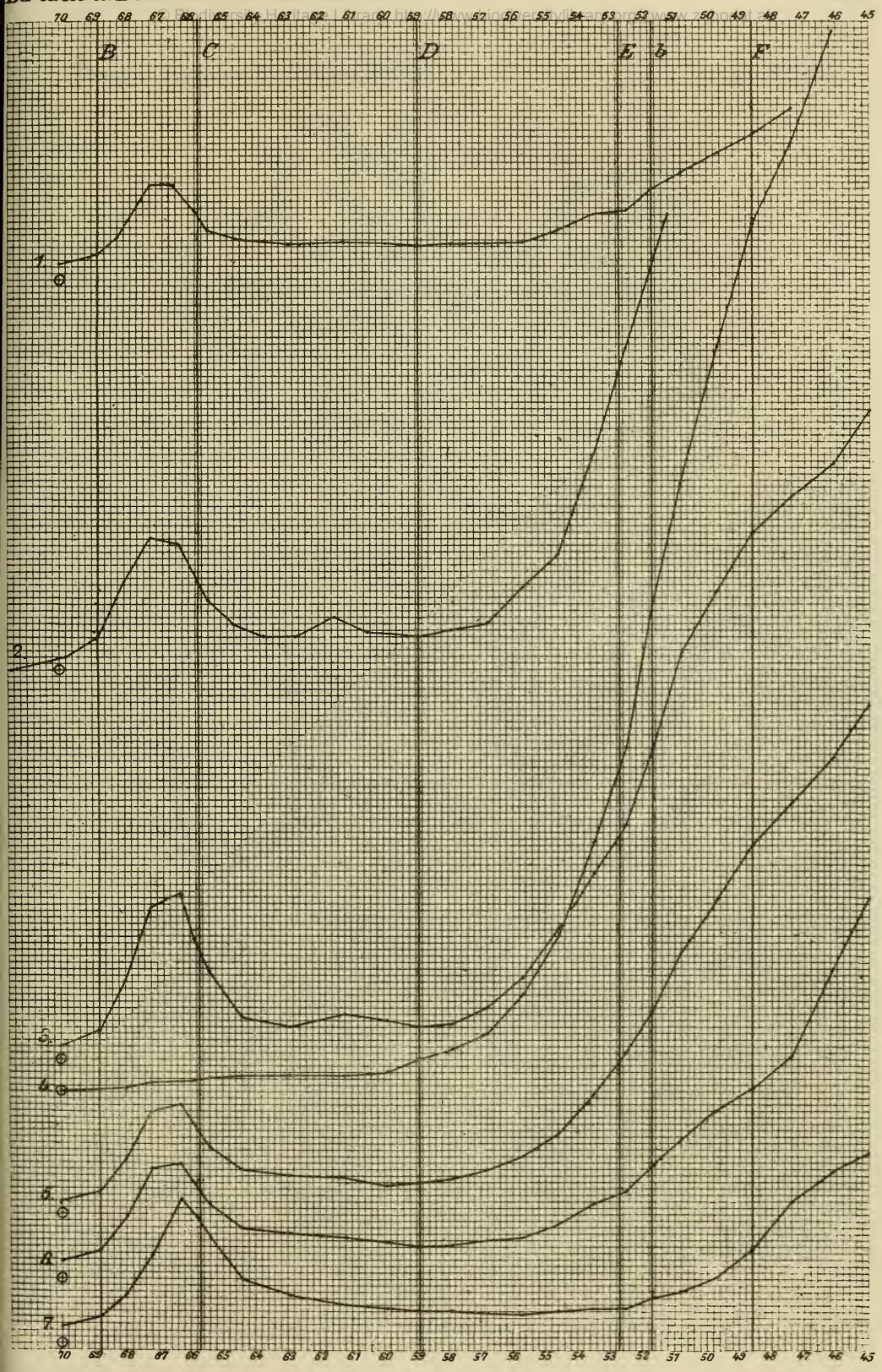
Botanisches Institut der Universität Kiel.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/view/10100/



F. Schmitt del.

C. I. Ioué lith.



ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1890

Band/Volume: [8](#)

Autor(en)/Author(s): Schütt Franz

Artikel/Article: [Ueber Peridineenfarbstoffe 9-32](#)