

## Beiträge zur Hypochlorinfrage.

Von

A. Tschirch.

Nach den Erfahrungen, die ich auf makrochemisch-spektroskopischen Wege über die Zusammengehörigkeit des  $\alpha$ -Hypochlorins und des Chlorophyllans gesammelt hatte (vergl. d. kurze Resumé in den Sitzungsberichten d. Bot. Ver. d. Prov. Brandenburg April 1882 sowie Botan. Centralblatt No. 29) und die darauf hinausliefen, dass man es in beiden Fällen mit Producten der Säurewirkung auf den Chlorophyllfarbstoff zu thun habe, schien es vor allem wünschenswert die mikrochemischen Grundlagen zu prüfen, auf denen Herr Prof. Pringsheim seine Hypochlorinthorie aufbaut, besonders da nach den neulich (a. a. O.) im Auszuge mitgetheilten Untersuchungen das Vorhandensein einer farblosen Grundlage des  $\alpha$ -Hypochlorins bez. Chlorophyllans nicht ausgeschlossen war.

Bevor ich jedoch zu der Behandlung der vier Cardinalpunkte, die Pringsheim als die wesentlichen Stützen seiner Theorie anführt<sup>1)</sup>, schreite, wird es notwendig sein die Hypochlorinreaction noch einmal in ihren wesentlichen Punkten zu beleuchten und die einzelnen Phasen zu verfolgen, in denen die Reaction verläuft.

Pringsheim fasst unter dem Namen der Hypochlorinreaction die durch Behandlung der Chlorophyllkörper mit Säuren an ersteren entstehenden Ausscheidungen weicher, fettartig-schmieriger, gelbbrauner Tropfen und Massen, welche nach und nach von ihrer Oberfläche aus gerinnen und aus denen in späteren Stadien oft, jedoch nicht immer krystallinische Bildungen mannichfacher, aber sehr charakteristischer Form entstehen (Sep.-Abdr. S. 12 u. ff. Taf. VI, VIII, X, XI), zusammen, rechnet aber auch, wie aus S. 112 hervorgeht, die durch Wärme aus den Chlorophyllkörnern hervorquellenden rein grünen oder blau- bis olivengrünen Tropfen (a. a. O. S. 7) zu der Hypochlorinreaction im weitesten Sinne. Da Pringsheim (S. 15) sagt: Nur diejenige Substanz dieses Gemenges<sup>2)</sup> nun, welche aus demselben in Form von

<sup>1)</sup> Untersuchungen über Lichtwirkung und Chlorophyllfunktion in der Pflanze. Pr. Jahrb. XII S. 301 (Separatabdr. S. 16 u. ff.) und namentlich: Ueber Chlorophyllfunktion und Lichtwirkung in der Pflanze, Offenes Schreiben etc. Separatabdr. S. 113.

<sup>2)</sup> Oel- und harzartiger Stoffe.

Nadeln, Fäden u. s. w. herauskrystallisirt oder vielmehr ihre präexistirende Grundlage in den Chlorophyllkörpern bezeichne ich als „Hypochlorin“, wobei ich vorläufig davon absehe, ob jene präexistirende Grundlage während ihrer Abscheidung durch die Salzsäure noch eine Veränderung erleidet oder nicht“ — dieser farblose hypothetische Körper aber zunächst noch nicht hat dargestellt werden können — ich nenne die gefärbte Substanz daher auch  $\alpha$ -Hypochlorin —, so kann ich mich im folgenden nur an die Hypochlorinreaction, die gut definirt ist, halten und lasse die Frage offen ob die Vermutung Pringsheims begründet ist, dass den gefärbten Nadeln eine farblose Substanz — das eigentliche Hypochlorin — zu Grunde liege.

Verfolgt man die Reaction in ihren Phasen, so bemerkt man zunächst folgendes. Sobald die Säure das Korn z. B. einer *Elodea*-Zelle erreicht und die Hyaloplasmahaut, die jeden Chlorophyllkörper wie ich gezeigt habe<sup>1)</sup> umgibt, durchdrungen hat, färbt sich (und das ist die erste sichtbare Veränderung) das grüne Korn sofort gelbgrün. Noch ist nichts von irgend einer Structur am Korn zu bemerken: dasselbe erscheint als eine homogene Masse. Bald jedoch treten die Wirkungen der Quellung, die die Säure an dem Plasmagerüst des Kornes hervorruft, dadurch klar hervor, dass das Maschenwerk des Gerüsts deutlich sich von den Balken abhebt. Bekanntlich rührt die schöne und für das Verständnis der Gascondensation im Assimilationsprocess so fruchtbare Beobachtung, dass alle Chlorophyllkörper, wenigstens an der Oberfläche, Schwammstructur besitzen, ebenfalls von Pringsheim her.<sup>2)</sup> Durch sie wird der Process der Tropfenausscheidung verständlich. Denn nicht nur das ganze Korn quillt, wie sich durch Messung leicht constatiren lässt, sondern auch jeder einzelne Balken, und da die Plasmahaut der Quellung in radialer Richtung ein Ziel setzt, so werden jene Balken des Plasmagerüsts vornehmlich in tangentialer Richtung quellen. Dadurch werden notwendig die Maschen verengert und die Masse, welche den Schwamm durchtränkt, das Lipochlor Pringsheims wird herausgepresst werden. Es ist demnach auch diese Erscheinung, wie die Ausscheidung der Tropfen durch Wärme, auf einen Quellungsvorgang im Plasmagerüst zurückzuführen.

In dem eben beschriebenen Stadium sieht man deutlich wie auf der Oberfläche der Chlorophyllkörper eine grosse Anzahl kleiner Tröpfchen erscheinen, die sich sofort durch ihr ganz anderes Lichtbrechungsvermögen — sie erscheinen im medianen Durchschnitt gelbgrün, von oben gesehen bräunlich — von den Maschen des Schwammes unterscheiden lassen. Ihr Zahl und Grösse ist an den einzelnen Körnern variabel, bald sind es viele kleine, bald mehrere oder nur ein grös-

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. Botan. Ver. d. Prov. Brand. April 1882.

<sup>2)</sup> A. a. O. S. 28.

seres. Lässt man das Präparat einige Zeit liegen, so fließen die Tropfen an einzelnen Stellen zu grösseren Massen zusammen, aber nur an den grössten derselben, nie an den ganz kleinen ist die Bildung der vielbesprochenen charakteristischen Krystallformen zu beobachten. Es ist dies erklärlich, da zur Krystallbildung eben mehr Material nötig ist, als in den kleinen Tröpfchen enthalten ist. Nichtsdestoweniger muss man nach allem diese kleinen Tröpfchen nicht minder zu den Hypochlorinausscheidungen rechnen, da ihre Löslichkeit, ihr Lichtbrechungsvermögen, sowie ihre Farbe die gleiche ist wie die der Nadeln. Die Bildung von Krystallen ist aber nicht nur von dem Zusammenfliessen der kleinen Tröpfchen zu grösseren abhängig, sondern ist erst dann überhaupt möglich, wenn die Tropfen die Hyaloplasmahaut durchbrochen haben und in den Zellraum austreten. So sieht man bisweilen schon ziemlich grosse, unregelmässig geformte Massen innerhalb der Hyaloplasmaschicht liegen, an denen krystallinische Structur noch keineswegs zu bemerken ist. Die Unregelmässigkeit der Form, die Pringsheim als charakteristisches Unterscheidungsmerkmal der Hypochlorinbildungen im engeren Sinne im Gegensatz zu den grünen Tropfen angiebt, rührt eben davon her, dass die Ausscheidungen ihrer Form nach von den unregelmässig gequollenen Maschenräumen des Plasmaschwammes bestimmt werden.

Nach diesen einleitenden Worten gehe ich zu den Beweisen Pringsheims für die Existenz des Hypochlorins als selbständigen Körpers neben dem Chlorophyllfarbstoff über.

Das erste Argument lautet (Chlorophyllfunction und Lichtwirkung, Offenes Schreiben etc. S. 113).

„Zwei neben einander liegende Chlorophyllkörper derselben Zelle, die man doch beide entweder als gleich lebendig oder als gleich tot betrachten darf, zeigen in überaus häufigen Fällen, der eine Hypochlorin-Reaction, der andere nicht.“

Betrachtet man die auf Hypochlorin zu prüfenden Gewebe, nachdem sie einige Zeit in Salzsäure gelegen haben, mit einer mittelstarken Linse, so ist der unmittelbare Eindruck vollständig der Beschreibung Pringsheims und den gegebenen Abbildungen (Taf. IX—XI des Separatabzuges) entsprechend. In der That scheint es in jeder Zelle eine Anzahl Körner zu geben, die ganz und gar keine Hypochlorinreaction zeigen. Allein schon bei Anwendung mässig starker Immersionen, z. B. L. von Zeiss, gewahrt man deutlich, dass alle Körner mit Hypochlorinausscheidungen versehen sind, dieselben jedoch in sehr verschiedenem Grade ausgebildet haben. Die einen nämlich besitzen eine grosse Anzahl sehr kleiner, über die ganze Oberfläche verstreuter Tröpfchen, andere zeigen neben kleineren einige grössere, andere nur einen oder mehrere grosse Tropfen, die die Plasmamembran noch nicht

durchbrochen haben, noch andere endlich sind mit den beschriebenen krystallinischen Formen ausserhalb der Plasmamembran versehen.

Nur überaus selten findet sich ein Korn, welches wirklich völlig frei von allen Ausscheidungen zu sein scheint. Diese Körner fallen auch schon sofort durch ihre Kleinheit gegenüber den anderen auf. In ihrem Gerüste ist Quellung nicht eingetreten und konnten daher Tröpfchen nicht herausgepresst werden. Ich halte diese Körner für tot. Dennoch ist die Hypochlorinreaction auch bei diesen in ihrem ersten Stadium deutlich erkennbar: das Korn ist gelb gefärbt. Oft kommt es jedoch vor, dass diese Körner überhaupt von vornherein farblos erscheinen; entweder war in diesem Falle, wie sich bei einigen nachweisen liess, die Stärkebildung schon so weit vorgeschritten, dass die gebildeten Amylummassen das ganze Korn erfüllten, oder der Plasmaschwamm war zusammengefallen: ein sicheres Todeszeichen. Denn wenn man die Todeserscheinungen an Chlorophyllkörnern verfolgt<sup>1)</sup>, so findet man meist, dass der Tod mit dem Erscheinen der Schwammstructur am Korn beginnt, das Zusammenfallen des Schwammes und die Bildung homogener Körner die letzte, dem so häufigen Zusammenfliessen der Körner zu Massen unmittelbar vorhergehende Erscheinung der Degeneration ist.

Manche der besagten Körner, die keine Ausscheidungen zu besitzen scheinen, mögen deren vielleicht doch besitzen. Wenn schon dieselben weder an den Seiten noch auf der Oberseite liegen, so wäre es noch denkbar, dass sie auf der Unterseite lägen und so sich der Beobachtung entzögen.

Eine grosse Anzahl kleiner Tröpfchen an den Körnern findet man auch in allen den Fällen, wo die Säurewirkung eine sehr langsame und gelinde war, also an alten Präparaten. Ich habe eine Anzahl von Schnitten, die schon 3—4 Jahre in Glycerin lagen, durchmustert und an den Chlorophyllkörnern die herrlichsten Tröpfchenausscheidungen beobachtet. Hier ist die Säure des Zellsaftes das wirksame Agens gewesen<sup>2)</sup>. Die Säure des Zellsaftes ist es auch, die an Schnitten durch saure Blätter an den Chlorophyllkörnern schon nach kürzester Zeit die Schwammstructur und die Hypochlorintröpfchen zum Vorschein bringt. Blätter von *Pelargonium* sind für diesen Fall sehr instructiv. Hier sieht man höchst selten völlig unveränderte Chlorophyllkörner, da, sobald die Zelle durch den Schnitt getötet ist, der sehr saure Zellsaft seine verändernde Wirkung ausübt.

<sup>1)</sup> Ich beabsichtige, da ich über diesen interessanten Process einige Erfahrungen gesammelt habe, später einmal ausführlicher darauf einzugehen.

<sup>2)</sup> Die Schnitte stammten von Pflanzen, deren Zellsaft entschieden sauer ist (*Tradescantia*, *Ancimia*, *Hyacinthus*). Wasserpflanzen, deren Zellsaft kaum sauer reagirt (*Spirogyra*, *Chara*), waren frei oder so gut wie frei von solchen freiwilligen Hypochlorinausscheidungen. — Die Säure des Zellsaftes ist es ja auch, wie ich neulich (a. a. O.) versucht habe zu erweisen, durch welche die Chlorophyllanbildung bewirkt wird.

Dass die alternden Chlorophyllkörper in demselben Masse wie sie reicher an Stärke an Hypochlorin ärmer werden kann ich ebenfalls bestätigen. Ich glaube nur, dass dies nicht auf eine Umwandlung des Hypochlorins in Stärke zurückzuführen ist, sondern darauf, dass in demselben Masse, wie die Stärke zu- der Chlorophyllfarbstoff abnimmt — ältere Körner von *Nitella* z. B. sind stets sehr auffallend blassgrün — und dass, da die Hypochlorinreaction an das Vorhandensein von Chlorophyll geknüpft ist, dieselbe an chlorophyllarmen Körnern auch ungleich schwächer auftreten muss.

Uebrigens ist, wie Herr Prof. Frank gefunden hat, ein Zusatz von etwas Alkohol sehr geeignet die Hypochlorinreaction schöner hervortreten zu lassen. Es liegt dies offenbar daran, dass der Alkohol das Zusammenfliessen der einzelnen kleinen Ausscheidungen zu grösseren Tropfen befördert, da er das Hypochlorin auch in der Kälte etwas löst. Thatsächlich sind in Geweben, die mit durch Salzsäure angesäuertem verdünnten Alkohol behandelt wurden, die Drusen und Nadeln viel häufiger. Die Benutzung dieses Kunstgriffes ist sehr geeignet das allgemeine Vorkommen von Hypochlorin an allen lebenden Chlorophyllkörnern der Zelle zu zeigen, man braucht in diesem Falle oft gar nicht einmal Immersion anzuwenden, um die Ausscheidungen an allen Körnern mehr oder weniger stark zu sehen.

Noch möchte ich bemerken, dass häufig die Ausscheidungen mehrerer Körner, wenn sie die Plasmamembran durchbrochen haben, zusammenfliessen und so grössere Massen bilden und an diesen Stellen dann meist die schönsten Krystallbildungen entstehen. Uebrigens lösen sich die abgeschiedenen Hypochlorinmassen oft von den Körnern ab und schwimmen im Zellsaft umher.

Dass die Krystalle sogar den Plasmanschlauch der ganzen Zelle durchbrechen ist schon auf Pringsheims Tafeln abgebildet (XIII, Fig. 6. XVI, Fig. 2. 3. 4. XXI, Fig. 1 und 2 u. and.).

Als zweiten Grund dafür, dass das Hypochlorin „in den Chlorophyllkörpern selbst schon als ein besonderer Körper neben dem Farbstoff bestehen muss“, führt Pringsheim an (S. 113 des offenen Schreibens):

„In denjenigen Fällen, in welchen der Chlorophyllkörper grössere Dimensionen gewinnt — Chlorophyllbänder, Platten u. s. w. — kann man sich leicht überzeugen, dass das Hypochlorin nicht überall erscheint, wo überhaupt Farbe vorhanden ist, sondern nur an bestimmten, gleichsam ausgewählten Stellen lokalisiert ist.“ —

Auch hier kann ich bestätigen, dass der erste Eindruck, den man von den Präparaten empfängt, den Beschreibungen und Abbildungen Pringsheims im allgemeinen entspricht. Allein das Studium der Entwicklungsgeschichte der Ausscheidungen hat mich zu einer anderen Deutung des Vorganges geführt.

Legt man einen Spirogyrenfaden in Salzsäure, so ist auch hier, wie bei den Körnern, nächst der Gelbfärbung des Bandes das Hervortreten der Schwammstructur das erste Symptom der Wirkung. Bald treten über das ganze Band hin verteilt eine grosse Masse Tröpfchen auf, die herausgepresst aus den Maschen des Schwammes hie und da zu grösseren Tropfen zusammenfliessen. Betrachtet man das Präparat nach einiger Zeit, etwa einem Tage, wieder, so sind schon bisweilen da und dort Krystallbildungen zu finden, die allerdings oft an den Stärkeherden liegen — daneben sieht man jedoch das ganze Band mit kleinen Ausscheidungen übersät. Jetzt treten auch schon an den Rändern des Bandes, zwischen den Stärkeherden Krystalldrusen auf, und nach einigen Tagen ist der Befund etwa folgender:

Grössere Krystalldrusen an den Stärkeherden zahlreich, doch auch an den dazwischen liegenden Partien häufig, meist am Rande des Bandes;<sup>1)</sup> kleine Tröpfchen über das ganze Band verteilt.

Von einer strengen Localisation konnte ich nichts beobachten. Ich glaube nun, dass der Grund, weshalb so zahlreiche Ausscheidungen gerade an den Stärkeherden und am Rande des Bandes liegen, ein rein mechanischer ist. Die Stärkeherde sind bekanntlich runde oder mannichfach gestaltete Hohlräume, die in dem flachen Bande eingebettet liegen<sup>2)</sup>, das Chlorophyllband legt sich daher allseitig um denselben herum. Der radiale Längsschnitt des Bandes giebt demnach ein Bild, welches aussieht wie eine Reihe von Kugeln, die in mehr oder weniger grosser Entfernung von einander an einer Schnur aufgereiht sind. Daraus ergibt sich, dass erstlich um den Stärkeherd eine relativ grosse Menge Chlorophyll angehäuft ist, und sodann dass, trotzdem das Band sich möglichst dem Primordialschlauche anschmiegt, zu beiden Seiten der Herde dasselbe etwas von dem Primordialschlauche abgehoben sein wird. Nun sehen wir aber, dass die Hypochlorinkrystalle überall nur da entstehen, wo genügend Raum vorhanden ist — sie fehlen ja selbst grossen Ausscheidungen, die die Plasmamembran noch nicht durchbrochen haben, ganz, — so wird der Rand des Bandes, der an den Zellraum grenzt, z. B. sehr auffällig bevorzugt, während auf dem Bande selbst, d. h. zwischen Band und Primordialschlauch, nur selten sich schon ausgebildete Krystalle finden. Ausser an dem Rande des Bandes ist also vorzugsweise um die Stärkeherde Raum für Krystallisationen vorhanden. Hier fliessen dann auch die Tröpfchen bald zu grösseren Massen, die dann die eigentümlichen

<sup>1)</sup> An mehreren Präparaten fand ich gerade umgekehrt die Ausscheidungen in den Partien zwischen den Herden ausgebildet, die Herde selbst frei davon.

<sup>2)</sup> Die Leisten, die man häufig bei Spirogyren senkrecht zur Fläche des Bandes verlaufend beobachten kann, dienen, wie ich glaube, zur Versteifung desselben, sind also von mechanischer Bedeutung.

krystalloiden Formen annehmen, zusammen. Zudem ist ja, wie schon erwähnt, der Chlorophyllfarbstoff um die Stärkeherde in relativ grosser Menge vorhanden, was sich ausser durch die Beobachtung — die Herde zeigen immer einen dunkleren grünen Ring — ja auch schon aus den oben angeführten theoretischen Gründen folgern lässt. Noch mehr. In vielen Fällen kann man deutlich beobachten, dass nach Behandlung mit dem Reagens der Farbstoff sich gegen die Stärkeherde hinzieht, so dass die Mitte zwischen zwei Herden oft völlig farblos erscheint, während um die Herde selbst eine intensiv gefärbte Zone liegt.

Ein weiterer Grund für die Anhäufung des Farbstoffes und seiner Zersetzungsproducte an den Herden liegt in einer eigentümlichen Todeserscheinung, die viele Bänder zeigen. Sie werden nämlich, sobald sie die Schwammstructur verloren haben und collabirt sind, von der Fläche gesehen immer schmaler, das Plasma fliesst an den Stärkeherden zusammen und lässt zwischen denselben oft nur ganz dünne fädige Streifen zurück. Diese Erscheinung ist überaus häufig. Das Band ist dann fast völlig verschwunden, die Herde sind durch schmale Plasmastreifen mit einander verbunden. In allen diesen Fällen sind dann ausschliesslich an den Stärkeherden die Hypochlorinbildungen anzutreffen; in denen jedoch, wo die Bandstructur sich lange erhält — und bei vorsichtigem Operiren kann man nicht nur die Anordnung der Bänder überhaupt, sondern auch die Structur derselben lange erhalten —, sind die Ausscheidungen durchaus nicht, wie ich nochmals hervorheben möchte, auf die Herde beschränkt, sondern finden sich über das ganze Band zerstreut, grössere Krystallaggregate namentlich an den Rändern bildend. Uebrigens finden sich auf Pringsheims Tafeln mehrere Figuren, bei denen ebenfalls von einer Localisation an den Stärkeherden nicht gesprochen werden kann, so Taf. XVI, 1. 3. XVII, 1. 2. 3. XXII, 2.

Auch bei anderen Objecten, *Mesocarpus*, Draparnaldien, Zygmenen etc. konnte ich entweder eine Localisation in der angeführten Weise überhaupt nicht beobachten, oder ich musste dieselbe in der ange deuteten Weise interpretiren.

Gleichfalls nicht möglich war es mir einen Zusammenhang der Oelvacuolen an den Rändern der Spirogyrenbänder (Pringsh. Hauptabhandlung S. 21 des Separatabdr.) mit den Hypochlorinbildungen aufzufinden; es treten an besagten Stellen ebenso oft Hypochlorinausscheidungen auf, als sie daselbst fehlen, ebensowenig fand ich diese Vacuolen vorwiegend an den Stärkeherden. Sie liegen bald hier, bald da im Bande. Wie auch eine Abbildung Pringsheims (Taf. XXIII Fig. 1) zeigt.

Der dritte Grund Pringsheims ist folgender (S. 113 des offenen Schreibens):

„In Finsterkeimlingen, die vorsichtig bei geringen Lichtintensitäten beleuchtet werden, bleibt die Hypochlorinreaction aus, obgleich die Chlorophyllkörper morphologisch ausgebildet und grün sind.“ —

Bevor ich an die Prüfung dieser, wie mir schien, Hauptstütze ging, musste naturgemäss festgestellt werden, ob wirklich, wie alle bisherigen Beobachter (Pringsheim, Wiesner, Frank) behaupteten, das Etiolin keine Hypochlorinreaction zeigt. Es war mir dies von vornherein unwahrscheinlich, da Etiolin gegen stärkere Säuren durchaus nicht unempfindlich ist, wie schon Wiesner und Sachs fanden, sondern einer Reihe von Veränderungen unterworfen ist, die sehr interessante Streiflichter auf seine Beziehungen zum Chlorophyll werfen, ja dass dasselbe sogar durch ganz schwache Säuren schon Veränderungen, auf die ich in einer noch nicht ganz abgeschlossenen Arbeit eingehender zurückkomme, erleidet, die sehr bemerkenswert und höchst charakteristisch sind. Als ich diese Frage nun auch von der mikrochemischen Seite in Angriff nahm, zeigte sich denn auch bald, dass auch an den Etiolinkörnern Hypochlorintröpfchen zu beobachten sind. Ich bediente mich dabei der oben beschriebenen Alkoholmethode und benutzte Erbsen, Hafer, Bohnen und Gurken als Versuchsobjecte. Es liessen sich, allerdings nur mit Immersion, an den Etiolinkörnern dieser Pflanzen deutlich gelbgrüne Tröpfchen nachweisen, deren Farbe und Lichtbrechungsvermögen denen der kleinen Hypochlorintröpfchen überaus ähnlich war. Die Reaction ist durchaus deutlich, und es unterliegt für mich keinem Zweifel, dass wir es auch hier mit einem Säureproduct des Farbstoffes zu thun haben. Die Frage, ob wir es mit demselben Körper, wie bei der eigentlichen Hypochlorinreaction an den Chlorophyllkörnern zu thun haben, ist eine andere, die nur dann von Wichtigkeit wäre, wenn der Hypochlorinreaction ein wohl charakterisirter Körper zu Grunde läge. Ich unterscheide daher wohl zwischen der Hypochlorinreaction, einer wohl definirten analytischen Reaction und dem Nachweis des Hypochlorins, jenes von Pringsheim angenommenen hypothetischen Körpers, der noch nicht dargestellt ist.

Die Hypochlorinreaction ist an den Etiolinkörnern unverkennbar: es treten an denselben deutlich eine Anzahl kleiner Tröpfchen auf, deren Löslichkeitsverhältnisse und Lichtbrechungsvermögen das Gleiche ist, wie das der Hypochlorintröpfchen. Dass ich sie bisher nicht krystallinisch erhalten konnte, liegt eben an ihrer Kleinheit — die kleinen Hypochlorintropfen krystallisiren ja auch nicht. Dass der Körper, der bei schwacher Einwirkung von Säuren auf das Etiolin gebildet wird, dem  $\alpha$ -Hypochlorin (Chlorophyllan) zum mindesten sehr nahe steht, ergiebt sich aus der spektralanalytischen Untersuchung. Streifen III und IV sind erheblich verstärkt und sehr dunkel<sup>1)</sup>, Strei-

<sup>1)</sup> Bekanntlich Kriterien des Chlorophyllspectrum vergl. diese Sitzungsber. April 1882.



fen II ist gegen blau hin gerückt, das ganze Spektrum demnach dem Chlorophyllanspektrum sehr ähnlich geworden, Streifen V allein war bisher deutlich nicht zu erhalten. Der zunächst gebildete Körper ist, wie ich glaube, nicht völlig identisch mit dem  $\alpha$ -Hypochlorin, welches man aus Chlorophyll erhält. Er ist eben das erste Säureproduct des Etiolins, das noch nahezu die rein gelbe Farbe des Etiolins besitzt. Wenigstens erscheint es nur wenig grünlich. Ein Grund wohl weshalb es übersehen wurde. Die weiteren Producte der Säurewirkung sind dann grün und gelbbraun.

Bei der Einwirkung von Säuren auf das Chlorophyll und seine Verwandten erhält man jedoch ebenfalls durchaus nicht stets denselben Körper. Ich habe vielmehr eine ganze Anzahl wohlcharakterisirter Verbindungen nachweisen können, die alle in die Chlorophyllangruppe gehören. Das  $\alpha$ -Hypochlorin scheint das Endproduct dieser Reactionen zu sein. Auch auf diese Körper komme ich eingehender später zurück, hier möchte ich nur noch erwähnen, dass z. B. die blaugrünen Ausscheidungen, die Pringsheim durch Wärme an Chlorophyllkörnern erhielt (S. 7 der Hauptabhandlung), sehr wahrscheinlich ebenfalls hierher gehören, nicht minder die grünen und gelben Tropfen, die man häufig neben dem Hypochlorin bei der Reaction erhält.

Da es mir, trotzdem ich wiederholt Finsterkeimlinge an diffusum Licht ergrünen liess, nicht möglich war, genügend scharfe Unterscheidungsmerkmale für die Etiolin-Hypochlorin- und die Chlorophyll-Hypochlorin-Reaction aufzufinden, so konnte ich auch das Voraneilen des Ergrünes vor der Hypochlorinbildung nicht constatiren. In allen Fällen sah ich nur ein progressives Wachsen der ausgeschiedenen Tröpfchenmengen. Doch betrachte ich die Versuche als noch nicht abgeschlossen und hoffe, dass es gelingen wird, der Sache auf einem anderen Wege beizukommen.

Bei der grossen Anzahl von Körpern der Chlorophyllgruppe, die ich kennen gelernt und von denen einige ebenfalls, wie das Rohechlorophyll eine grüne Farbe besitzen, ist die Möglichkeit durchaus nicht ausgeschlossen, dass zwischen Etiolin und Chlorophyll Zwischenstufen existiren. Da kann eben nur das Spektroskop entscheiden. Pringsheim scheint bei den Versuchen über das Ergrünen der Finsterkeimlinge nur nach dem Aussehen beurteilt zu haben, ob Ergrünen eingetreten war oder nicht. Bei Uebergängen von gelb in grün ist es aber überaus schwer zu sagen, wo das Gelb aufhört und Grün anfängt, da zwischen beiden sehr ähnliche Mischfarben liegen. Ich konnte wenigstens nie eine scharfe Grenze finden. Ferner muss erst eine weitere Untersuchung zeigen, ob der so bei diffusum Licht gebildete Farbstoff wirklich Chlorophyll ist und nicht ein demselben nahestehender anderer Körper der individuenreichen Chlorophyllgruppe, der dem Etiolin näher stehend eine Reaction mit Säuren giebt, die der Etiolin-Hypochlorin-Reaction ähnlicher ist als der des Chlorophyll-Hypochlorins.

Als letzten Grund führt Pringsheim an (a. a. O. S. 113):

„Die Hypochlorin-Bildungen zeigen sich gleich bei ihrem ersten Hervortreten als farblose krystalloide Niederschläge und auch dort, wo sie zuerst noch gefärbt sind, sieht man sie häufig nach längerer Zeit von der Spitze her erbleichen.“

Dass die Hypochlorinbildungen gleich bei ihrem ersten Hervortreten als farblose krystalloide Niederschläge erschienen, konnte ich in keinem Falle beobachten. Ich habe die Hypochlorinnadeln anfangs stets gefärbt gesehen und die später farblos erscheinenden Spitzen beweisen mir nur, dass die Zersetzung des Farbstoffes durch Licht an der dünnsten Schicht, d. h. an der Spitze beginnt. Alle Körper der Chlorophyllgruppe werden durch Licht nach und nach entfärbt — sie bleichen. Verfolgt man das spektroskopische Verhalten während des Bleichens, so sieht man, dass die Streifen bis zuletzt ihre Lage behalten, nur immer matter und matter werden, bis sie schliesslich ganz verschwinden. Dann ist die Lösung farblos geworden. Auch hier erweist sich Streifen I am resistantesten.

Diese Eigentümlichkeit im Licht zu bleichen teilt das  $\alpha$ -Hypochlorin mit sehr vielen Farbstoffen, um nur einen aus der Chlorophyllgruppe anzuführen, sei das rubinrote Erythrophyll genannt, dessen Krystalle auch von der Spitze her erbleichen. — Sowie man nun diese als wohl charakterisirte Verbindungen auffasst und auffassen kann, glaube ich kann man dasselbe für das  $\alpha$ -Hypochlorin (Chlorophyllan) annehmen.

Ich schliesse, wie gesagt, die Möglichkeit der Darstellung einer farblosen Grundsubstanz für das  $\alpha$ -Hypochlorin nicht ganz aus, halte es jedoch für unwahrscheinlich, dass eine solche vorhanden ist, denn wenn die den Chlorophyllfarbstoff begleitenden anderen Bestandteile der Chlorophyllkörner, die mit dem Farbstoff gemengt das Gerüst durchtränken und die ebensogut wie öl- und fettartige auch eiweissartige Stoffe aus der Gruppe der alkohollöslichen sein können, ein so lebhaftes Tinctionsbestreben dem Chlorophyllfarbstoffe gegenüber besässen, so würden alle Krystallisationen, die man aus auch nur noch irgend gefärbten Lösungen erhalte, gefärbte Krystalle liefern. Das ist aber durchaus nicht der Fall, neben den tiefbraungefärbten  $\alpha$ -Hypochlorindrüsen liegen anders gestaltete, völlig farblose Krystallaggregate von Eiweisskörpern, Wachs u. and. Nun könnte ja allerdings das Hypochlorin in ganz besonders hervorragender Weise jenes Tinctionsbestreben besitzen — so energisch dürfte es jedoch den Farbstoff nicht zurückhalten, dass selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren stets die gleich tiefbraun gefärbten Krystalle resultiren.

Ein rein chemischer Grund spricht ausserdem noch gegen die Annahme, dass jene  $\alpha$ -Hypochlorinaggregate nur von verändertem Farbstoff tingirt, nicht dieser selbst seien. Das Chlorophyllan, dessen

Identität mit dem  $\alpha$ -Hypochlorin mir ausser Zweifel erscheint, liefert nach Hoppe-Seylers Untersuchungen<sup>1)</sup> beim Schmelzen mit Kali die Dichromatinsäure, einen Körper, dessen Zugehörigkeit zur Chlorophyllgruppe aus spektroskopischen Gründen sicher ist. Die Ausbeute daran beträgt  $\frac{2}{3}$  des angewandten Chlorophyllans, der neue Farbstoff, ein prachtvoll roter Körper, das Hauptproduct der Einwirkung, wird seinen Ursprung wohl nicht einem tingirenden Farbstoff, sondern der Hauptmasse des Chlorophyllans verdanken. Man muss demnach das Chlorophyllan ( $\alpha$ -Hypochlorin) für einen homogenen Körper halten, der in inniger Beziehung zum Chlorophyll stehend seine Farbe nicht einer färbenden Beimengung verdankt. Zudem wäre es nicht wohl denkbar, wie Verbrennungen dieses Körpers stets die gleichen Resultate liefern würden, wenn wir es mit Gemengen zu thun hätten.

Trotz alledem ist die Hypochlorinfrage durch obige Untersuchungen durchaus nicht als gelöst zu betrachten.

Die Ansicht Pringsheims, dass das primäre Assimilationsproduct ein O-ärmerer Körper sein muss, als alle, welche bisher dafür in Anspruch genommen wurden, erscheint mir zweifellos richtig, auch die Vorstellung Pringsheims über die Natur dieses Körpers hat sehr vieles für sich. Es würde von höchster Wichtigkeit sein, wenn es sich bewahrheitete, dass wirklich das Hypochlorin, dem eine Anzahl von Eigenschaften zukommen, die der gesuchte Körper besitzen wird, die fragliche Substanz wäre. Nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse erscheint es mir jedoch unwahrscheinlich, dass wir es bei dem Hypochlorin mit etwas anderem als einem Zersetzungsproducte des Chlorophyllfarbstoffes zu thun haben, welches erst durch Zusatz des Reagens gebildet wird und vorher nicht neben dem Farbstoff im Chlorophyllkorn vorhanden war. Wenn sich die mikrochemischen Gründe Pringsheims als stichhaltig erweisen liessen, so wäre die Wahrscheinlichkeit gross, dass das Hypochlorin wirklich ein neben dem Farbstoff im Korn enthaltener Körper sei — nach dem oben mitgetheilten Untersuchungen scheint es fast, als ob dieselben theils einer Correctur bedürften, theils auch andere Deutungen zuliessen. Jedenfalls muss nach weiteren Stützen für die Hypochlorintheorie gesucht werden, wenn sie acceptabel werden soll. Ich selbst suche darnach, da ich ursprünglich davon ausging für die Theorie neue Stützen zu finden.

Pflanzenphysiol. Institut d. Königl.  
landwirthschaftlichen Hochschule  
Berlin, Juni 1882.

---

<sup>1)</sup> Zeitschrift für physiolog. Chemie. IV. S. 195.

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

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen des Botanischen Vereins Berlin Brandenburg](#)

Jahr/Year: 1883

Band/Volume: [24](#)

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

Artikel/Article: [Beiträge zur Hypochlorinfrage. 124-134](#)