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

Die Bedeutung der Farbstoffe im Haushalte der Natur.

Eine farbenchemisch biologische Studie.

Von

Rudolf Nietzki.

Bei einem Blick in unsere Umgebung sehen wir, dass die meisten Gegenstände eine mehr oder weniger ausgesprochene Färbung zeigen, forschen wir aber nach der Ursache dieser Färbung, so werden wir finden, dass dieselbe durch die Beimengung verhältnissmässig geringer Mengen gefärbter Stoffe veranlasst wird, welche wir als Farbstoffe im weiteren Sinne bezeichnen. Wenn wir von der sehr geringen Färbung absehen, welche auch die sogenannten farblosen Körper, wie Wasser und Luft, in dicken Schichten zeigen, so kommen wir zu der Überzeugung, dass die Hauptmasse der Körper farblos ist. So verdanken die meisten Mineralien ihre Färbung einer Beimengung von Eisen, Mangan und anderen Schwermetallen sowie von organischen Substanzen.

Noch auffallender aber ist diese Erscheinung in der organischen Welt. Die Materialien, aus denen die einfachsten Zellen und Gefässe der Pflanzen und Tiere aufgebaut sind, die Zellulose, die Eiweisstoffe, etc. sind ungefärbt, und deshalb finden wir bei den niedrigen Organismen die Färbung nur ausnahmsweise, bei den höheren aber wird sie zur Regel und ist dort durch das Vorhandensein ganz charakteristischer Farbstoffe bedingt. Es kommen hier namentlich zwei solcher Farbstoffe in

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

Betracht: der Blutfarbstoff, der in allen warmblütigen Tieren, und das Chlorophyll, welches in allen höheren Pflanzen eine wichtige Rolle spielt.

Beide gehören den organischen Farbstoffen an, sie bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, denen sich in beiden Fällen noch das Eisen hinzugesellt.

Wenn auch in den letzten 25 Jahren die Forschungen in der organischen Chemie die Konstitution der künstlichen Farbstoffe und eines grossen Teils der natürlichen, aufgeklärt haben, so müssen wir doch eingestehen, dass unsere Kenntnisse über diese beiden wichtigsten Farbstoffe fast auf dem Nullpunkt stehen. Die wichtigsten sind sie jedenfalls, denn der Blutfarbstoff unterhält den Atmungsprozess der Tiere, das Chlorophyll vermittelt die Kohlenstoffassimilation in der Pflanze, ohne die Beiden ist daher ein höheres Tier- und Pflanzenleben undenkbar.

Es drängt sich uns nun die Frage auf: Warum sind diese Körper Farbstoffe? Ist die Färbung hier eine ganz zufällige Beigabe, oder steht sie in einem gewissen Zusammenhang mit der Eigenschaft der Substanzen und ihren Funktionen? Die Erfahrung scheint diese Frage im letzteren Sinne zu beantworten.

Das Chlorophyll wird in verschiedenen Algen, Diatomeen und Flagellaten durch andere Farbstoffe ersetzt, und trotzdem findet Kohlenstoffassimilation statt. Farbstoffe aber müssen es sein, darüber scheinen die Botaniker einig zu sein, ja, sie ziehen sogar aus der Gegenwart von Farbstoffen den Schluss auf das Vorhandensein von Assimilation. Erklärungen für diese Thatsache sind von botanischer Seite versucht worden. Man betrachtet die Wirkung der Farbstoffe als eine rein physikalische und nimmt an, dass sie gewissermassen als

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

Lichtfilter wirken und nur diejenige Lichtgattung absorbieren, welche gerade für den Assimilationsprozess am wirksamsten ist. Ich muss sagen, dass mich diese Erklärung niemals befriedigt hat, und dass ich mich deshalb bemühte eine Erklärung zu suchen, welche die chemischen Eigenschaften der Farbstoffe in Rechnung zieht und ihnen eine chemische Rolle in diesem Prozess anweist.

Zum Verständnis des nachfolgenden wird es nötig sein, dass wir auf die chemischen Eigenschaften der grossen Körpergruppe, die wir als organische Farbstoffe betrachten, etwas näher eingehen. Dass die Färbung keine zufällige Eigenschaft organischer Kohlenstoffverbindungen ist, sondern mit der chemischen Konstitution im engen Zusammenhang steht, ist schon lange erkannt worden, und zwar war es eine allen Farbstoffen gemeinsame Reaktion, welche zuerst zu der Ansicht führte.

Alle Farbstoffe gehen durch nascenten Wasserstoff, also durch Behandlung mit Reduktionsmitteln bei Gegenwart von Wasser, in farblose Substanzen über, aus denen sie durch Oxydation, also durch Entziehung von Wasserstoff, wieder hergestellt werden können.

Als klassisches Beispiel kann hier die schon seit Jahrhunderten bekannte Indigoküpe angeführt werden. Das Indigoblau, ein aus Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehender Farbstoff ist in den meisten indifferenten Lösungsmitteln unlöslich. Setzt man es jedoch in irgend einer Weise der Wirkung des nascierenden Wasserstoffs aus, indem man es mit reduzierenden Mitteln, wie Zucker, arseniger Säure, Eisenoxydul, Zinkstaub etc. bei Gegenwart von Alkalien behandelt, so geht es in eine farblose alkalilösliche Substanz über, „das Indigweiss,“ welches sich, der Luft ausgesetzt, leicht wieder in unlösliches Indigoblau verwandelt. Unter dem Namen Indigoküpe ist die Indigweisslösung

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

ein uraltes und noch heute wichtiges Färbemittel, denn auf der damit getränkten Zeugfaser schlägt sich durch oxydierenden Einfluss der Luft unlösliches Indigoblau nieder, und diese wird gleichmässig und echt blau gefärbt.

Die chemische Untersuchung hat gelehrt, dass Indigweiss sich von Indigblau nur durch den Mehrgehalt zweier Wasserstoffatome unterscheidet, welche ihm bei der Oxydation wieder entzogen werden.

Bei seinen klassischen Untersuchungen der ersten künstlichen Farbstoffe fand A. W. Hofmann, dass alle Farbstoffe der Rosanilinreihe sich dem Indigo durchaus analog verhalten. Mit dem Namen „Leukanilin", welchen Hofmann der aus Rosanilin dargestellten farblosen Substanz gab, führte er den Namen Leukokörper oder Leukoverbindungen in die organische Chemie ein.

Heutzutage betrachtet man es als ganz selbstverständlich, dass zu jedem Farbstoff der entsprechende Leukokörper gehört, und wenn es nicht gelingt denselben darzustellen, suchen wir die Ursache nur in unseren ungenügenden experimentellen Mitteln. Gräbe und Liebermann haben zuerst den Satz aufgestellt, dass die Reduktionsfähigkeit eine integrierende Eigenschaft aller organischen Farbstoffe sei. Zum ersten Mal wiesen sie auf die Analogie mit dem lange bekannten Chinon hin, welches, lebhaft gelb gefärbt, durch Reduktion unter Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen in das farblose Hydrochinon übergeht.

Gräbe und Liebermann waren daraufhin geneigt im Chinon den Prototyp sämmtlicher Farbstoffe zu erblicken. Später trat O. N. Witt mit seiner ausführlichen Farbstofftheorie an die Öffentlichkeit, und wies darauf hin, dass in allen Farbstoffen bestimmte Atomgruppen vorhanden seien, die er als Chromophore bezeichnet, und deren Wirkung durch andre Radikale, die Auxochrome, gesteigert würde. Bei der weiteren

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

Durchführung dieser Theorie hat sich gezeigt, dass allerdings ein grosser Teil der Chromophore (wenn auch nicht alle) anolog der Chinongruppe konstituiert ist, dass aber alle als ungesättigte Radikale anzusehen sind. Sie haben alle das Bestreben sich durch Addition von Wasserstoff zu sättigen. Durch diese Sättigung aber wird die Färbung aufgehoben, und der Farbstoff geht in den Leukokörper über.

Nicht alle Leukokörper sind so leicht oxydierbar, dass sie schon durch den Luftsauerstoff in Farbstoffe verwandelt werden, es müssen vielmehr zur Erreichung dieses Zweckes Oxydationsmittel angewandt werden; andre dagegen oxydieren sich so leicht, dass die Leukoverbindungen überhaupt nicht fassbar sind. Andrerseits sind unsere Farbstoffe ausserordentlich widerstandsfähig gegen Reduktionsmittel, während viele andre durch die Reduktion völlig zersetzt werden. Leukokörper können gleichzeitig noch Farbstoffe sein, wenn ursprünglich mehrere Chromophore vorhanden und nur ein Teil davon reduziert war.

Aus dem hier gesagten aber geht hervor, dass Farbstoffe als Oxydationsmittel, und da sie immer wieder regeneriert werden, als Sauerstoffüberträger dienen können. In umgekehrter Weise aber fungieren die Leukokörper als Wasserstoffüberträger.

Die sauerstoffübertragende Wirkung lässt sich leicht durch einen Versuch zeigen, der zuerst, in etwas andrer Form, von A. W. Hofmann[1]) angestellt wurde. Bringt man in eine Kochflasche eine nicht zu konzentrierte Lösung von Safranin in verdünntem Alkohol, fügt einige Tropfen Ammoniak und etwas Zinkstaub hinzu, so wird nach einigem Erwärmen und Schütteln die intensiv rote Lösung entfärbt und bleibt farblos, wenn die Flasche

[1]) Hofmann bediente sich statt des hier verwandten Safranins, des Naphtalinrots, eines dem ersteren in seiner Konstitution verwandten Farbstoffes.

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

nach dem Austreiben der Luft mit einem gut schliessenden Stöpsel verschlossen wird. Ein blosses Lüften des Stopfens und Einlassen von Luft bewirkt momentane Rotfärbung, erneutes Schliessen und Schütteln aber Entfärbung.

Man kann nun diese Oxydation und Reduktion so lange wiederholen, bis alles vorhandene Zink zu Zinkoxyd oxydiert ist Da Zinkstaub durch verdünntes Ammoniak nicht angegriffen wird, so ist die Oxydation durch die übertragende Wirkung des Farbstoffes bewirkt worden. Letzterer hat das Wasser zersetzt, sich des Wasserstoffs bemächtigt und den Sauerstoff für das Zink disponibel gemacht. Bei der Oxydation des Leukokörpers aber hat dieser seinen Wasserstoff an den Luftsauerstoff abgegeben, ersterem kommt hier also die Rolle eines Wasserstoffüberträgers zu.

Im Grunde aber hat das beschriebene Experiment eine gewisse Ähnlichkeit mit dem tierischen Atmungsprozess. Es unterliegt wohl kaum einem Zweifel, dass das Venenblut zum Arterienblut in derselben Beziehung steht, wie der Leukokörper zum Farbstoffe.

Die blaue Farbe des Venenblutes kann vom Vorhandensein eines zweiten Chromophors oder von einem beigemengten nicht reduzierbaren Farbstoff herrühren. Wir haben in den Lungen die Oxydation des Leukokörpers zum Farbstoff, des Venenblutes zum Arterienblut, die Rolle des Zinkstaubes aber spielen alle kohlenstoffhaltigen Substanzen, welche vom Arterienblut oxydiert und schliesslich zu Kohlensäure verbrannt werden. Beiläufig unterscheidet sich diese Auffassung fast gar nicht von der bisher üblichen, der Chemiker ist so sehr daran gewöhnt Wasserstoffabspaltung und Oxydation einerseits, Wasserstoffaddition und Reduktion anderseits in eine Kategorie zu stellen, dass er kaum zwischen diesen Reaktionen unterscheidet. So ist es in vielen Fäl-

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

len ganz gleichgültig, ob wir eine Reaktion mit dem wasserstoffentziehenden Chlor oder mit der sauerstoffabgebenden Chromsäure ausführen. Mehr Schwierigkeiten macht die Anwendung dieser Hypothese zur Erklärung der Kohlenstoff-Assimilation in den Pflanzen.

Die Pflanze atmet Kohlensäure ein und scheidet Sauerstoff aus. Da der ganze Prozess bei Gegenwart von Wasser vor sich geht, so kann er in verschiedener Weise aufgefasst werden. Nach der meist üblichen Ansicht wird dem Kohlendioxyd direkt der Sauerstoff entzogen und durch Einwirkung von Wasser auf den nascenten Kohlenstoff entstehen dann die sogenannten Kohlenhydrate wie Zucker, Stärke etc. Dem Chemiker scheint der Sprung von der Kohlensäure zum Kohlenhydrat etwas zu gross, als dass er sich mit dieser Annahme befreunden könnte, und es ist denn auch von chemischer Seite eine andre Hypothese aufgestellt worden.

A. v. Baeyer spricht die Ansicht aus, dass zunächst Wasser zersetzt wird, und durch Einwirkung des nascenten Wasserstoffs auf die Kohlensäure Formaldehyd entstehe, welcher sich in der ihm eignen Weise weiter polymerisiert und kondensiert. Es wird dieser Ansicht entgegengehalten, dass Formaldehyd eine eiweissfällende, daher für alles Pflanzenleben giftige Substanz sei, deren Existenz im lebenden Organismus problematisch erscheinen muss.

Der Kernpunkt der Baeyerschen Hypothese liegt aber nicht in der Formaldehydbildung, sondern in der Annahme des nascenten Wasserstoffs als Reduktionsmittel für die Kohlensäure. Auch für diesen Prozess ist ein Farbstoff, das Chlorophyll, das unentbehrliche Reagenz.

Versuchen wir, uns die Wirkung desselben, mit Hilfe der bekannten Reaktionen der Farbstoffe klar zu machen, und kehren wir wieder zu dem Hofmannschen Versuch zurück. Bei der Reduktion des Farbstoffs mit

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

Zinkstaub wird ebenfalls Wasser zersetzt, der Wasserstoff tritt zu ersterem, während sich das Zink des Sauerstoffs bemächtigt. Der Farbstoff allein kann das Wasser nicht zersetzen, denn dieser Prozess erfordert die Zufuhr einer Energiemenge, welche der Verbrennungswärme des Wasserstoffs gleich ist, und wenn vielleicht die Reduktion des Farbstoffs Wärme erzeugt, so würde diese doch nicht ausreichen, wenn nicht gleichzeitig eine zweite Reaktion daneben herliefe, welche die für den Prozess nötige Energiemenge erzeugt: Die Verbrennung des Zinks zu Zinkoxyd.

Eine ähnliche Wirkung, wie sie hier dem Zink zukommt, müssen wir im Atmungsprozess der Tiere den verbrennenden Kohlenstoffverbindungen zuschreiben, diese unterhalten aber nicht allein die chemische Reaktion, sie liefern auch den nötigen Wärmeüberschuss für den Lebensprozess.

Betrachten wir nun die Kohlenstoffassimilation der Pflanze von diesem Standpunkte und nehmen an, dass das Chlorophyll Wasser zersetzt, sich mit dem Wasserstoff zum Leukokörper vereinigt und der Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird, so sehen wir, dass in dieser Reaktion ein wichtiger Faktor fehlt: Die durch die Nebenreaktion gelieferte Verbrennungswärme beziehungsweise Energiezufuhr. Für diese muss ein Ersatz vorhanden sein und ihn schafft das Sonnenlicht, ohne welches jede Kohlenstoffassimilation unmöglich ist.

Im weiteren Verlauf des Prozesses können wir annehmen, dass der Leukokörper seinen Wasserstoff auf die Kohlensäure überträgt, und damit sind die Bedingungen zum Aufbau der komplizierteren Kohlenstoffverbindungen gegeben, gleichgiltig ob wir den etwas bissigen Formaldehyd, die harmlosere Ameisensäure, oder etwas anderes als erstes Durchgangsprodukt annehmen wollen.

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

Jedenfalls aber wird das Chlorophyll regeneriert und der Prozess kann sich ad infinitum wiederholen. Über die Einwirkung des Sonnenlichtes auf organische Körper, speziell auf Farbstoffe, ist bis jetzt nicht viel bekannt, und es hätte seine Bedenken, wenn man aus dem Verhalten der toten Materie einen Schluss auf den Vorgang in der lebenden Pflanze ziehen wollte.

Die bisher vorliegenden Thatsachen aber stehen mit unsrer Auffassung in gutem Einklang. So ist Chlorwasser im Dunkeln haltbar, am Sonnenlicht wird Sauerstoff entwickelt, und das Chlor verbindet sich mit dem Wasserstoff zu Salzsäure. Organische Farbstoffe werden teilweise reduziert, und es lassen sich in vielen Fällen die Leukokörper unter dem Umwandlungsprodukte nachweisen. So bildet Chinon, in wässeriger Lösung dem Sonnenlicht ausgesetzt, stets Hydrochinon. Die Reaktion wird hier aber dadurch kompliziert, dass der abgeschiedene Sauerstoff, welcher stark aktiviert ist, seinen oxydierenden Einfluss auf einen Teil der Substanz ausübt und dadurch tiefer greifende Zersetzung eintritt. Wie Ciamician gezeigt hat, findet beim Belichten organischer Körper in alkoholischer Lösung eine Reduktion derselben statt, während gleichzeitig der Alkohol zu Aldehyd oxydiert wird.

Ich will hier nur noch an die photographische Reduktion des Ferrioxalats und an das Bleichen einer alkoholischen Eisenchloridlösung am Sonnenlicht erinnern!

Ich nehme es als selbstverständlich an, dass die Herren Botaniker zu meiner Hypothese die Köpfe bedenklich schütteln werden und bin darauf gefasst, dass man mir eine Anzahl von mehr oder weniger richtigen Beobachtungen zitiert, die ich bis dahin übersehen hatte, und welche mit der Theorie nicht in Einklang stehen! Ich bin jedoch der Ansicht, dass die Wissenschaft als

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

solche durch derartige Übergriffe nur gefördert werden kann und es im Interesse der Chemie nur zu wünschen wäre, dass sie ihrerseits öfters damit behelligt würde. Die langen Namen und Formeln, welche in der organischen Chemie üblich sind, scheinen besonders geeignet, unberufene Eindringlinge fern zu halten, und doch wäre der Fachchemiker jedem dankbar, dem es gelänge, diese Formeln entbehrlich zu machen und eine kürzere und geschmackvollere Nomenklatur zu schaffen. Da sich die organische Chemie bis jetzt nur mit relativ sehr einfachen Verbindungen beschäftigt, während gerade die im Haushalte der Natur so wichtigen Eiweissstoffe wegen ihrer komplizierten Beschaffenheit eine terra incognita sind, so ist begründete Aussicht vorhanden, dass Formeln und Nomenklatur im Lauf der Zeit eher komplizierter, als einfacher werden müssen.

Die organischen Chemiker haben sich bemüht die natürlichen Farbstoffe zu untersuchen und dieselben, sowie neue, synthetisch darzustellen. Sie haben den Zusammenhang zwischen Färbung und chemischer Konstitution zu ermitteln gesucht und sind dabei so weit gekommen, dass man bei einer Synthese die Nüance des darzustellenden Farbstoffs mit ziemlicher Sicherheit voraussagen kann.

Auch im übrigen gehören gegenwärtig die organischen Farbstoffe zu den am besten studierten organischen Verbindungen, damit ist aber die Aufgabe der Chemiker beendigt. Die eigentliche Ursache der Färbung ist immer noch ein ungelöstes Rätsel und die Lösung desselben muss dem Physiker, beziehungsweise einer physikalischen Chemie der Zukunft, vorbehalten bleiben.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel

Jahr/Year: 1903

Band/Volume: 16_1903

Autor(en)/Author(s):

Artikel/Article: Die Bedeutung der Farbstoffe im Haushalte der Natur 299-308