

Trennung ungenau, weil erstere beim Harze bleibt. Man könnte aber vielleicht diese Methoden gebrauchen, um Oelsäure bei Abwesenheit von Harz von Stearin- und Palmitinsäure zu trennen. Bei Gegenwart kleinerer Mengen Oelsäure kann das Harz nach c) bestimmt werden. Denn, wenn auch etwas Oelsäure mit dem Harz niederfällt, so bleibt sie nach Zersetzung der Kalkverbindung mit Salzsäure in der Flüssigkeit suspendirt, während das Harz zusammenballt und sich absetzt. Die Oelsäure kann aus der vom Harzniederschlage getrennten Flüssigkeit durch Aether ausgeschüttelt werden.

Am besten gelingt die Harzbestimmung bei Gegenwart von Oelsäure nach d), man muss aber vor Einwirkung des Aethers gut trocknen, fein pulvern und den Aetheralkohol aus wasserfreiem Alkohol und Aether mischen. 1 Gewth. ölsaures Natron braucht 935 Th. Aetheralkohol, 1 Gewth. harzsaures Natron 7,9.

Chlorophyll und verwandte Körper.

§ 132. Ich sprach in § 20 zunächst vom Chlorophyll als von einem homogenen Körper, trotzdem die Frage nach der chemischen Natur desselben noch ziemlich wenig geklärt ist. Dass die Chlorophyll-Körner, welche wir unter dem Mikroskop in Pflanzenzellen nachweisen, Complexe sind, in denen feste Eiweisssubstanzen, Stärkemehl etc. neben Blattgrün vorkommen, ist allerdings gleichfalls dort schon angegeben.

Die Erfahrungen Fremy's¹⁾ und anderer Chemiker, denen zufolge Blattgrün durch Salzsäure und Aether oder Benzin in einem blauen in Aether und Benzin löslichen Farbstoff — Cyanophyll oder Phyllocyanin — und eine gelbe in Aether nicht übergehende Substanz — Xanthophyll oder Phylloxanthin — geschieden werden kann, steht fest. Haben wir aber ein Recht, mit Fremy und einigen Anderen anzunehmen, dass beide Farbstoffe im Chlorophyll neben einander vorkommen, oder sollen wir mit Pringsheim²⁾ und Anderen darauf bestehen, dass sie erst durch Spaltung desselben gebildet werden? — Sollen wir weiter die Existenz ganz bestimmter chemischer Individuen, „Chlorophyll“ oder „Phyllocyanin“ oder „Phylloxan-

¹⁾ Compt. rend. T. 50 p. 405 (1860), T. 61 p. 188 (1865) und Journ. f. prakt. Chem. B. 87 p. 319 (1862). Siehe ferner Kromayer u. Ludwig im Arch. f. Pharm. B. 156 p. 164 (1861), Aé im Arch. f. Pharm. B. 192 p. 163 (1870), Kraus, Zur Kenntn. des Chlorophyllfarbstoffes. Stuttgart 1872, desgl. Wiesner im Chem. Centrbl. Jg. 1874 p. 353, Filhol in den Compt. rend. T. 61 p. 371, T. 79 p. 612 (1874), Hartsen in den Annal. der Phys. B. 146 p. 158 (1874), „Neue chem. Untersuchungen“, Nordhausen, Forstemann 1875 und Arch. f. Pharm. 3. Reihe B. 7 p. 136 (1875).

²⁾ Chem. Centrbl. Jg. 1880 p. 299, p. 316 u. p. 331.

thin“, behaupten, oder mit Sorby¹⁾ erwarten, dass alle diese 3 Substanzen nur Repräsentanten ganzer Gruppen von Verbindungen sind? — Sollen wir weiter annehmen, dass die von Filhol, Sachsse²⁾ u. A. dargestellten grünen Farbstoffe, welche nach Angabe der Autoren in ihrem spektroskopischen Verhalten vom gewöhnlichen Blattgrün etwas abweichen, nur künstlich gewonnen werden oder auch in der Pflanze entstehen können? Wie sollen wir die Stellung dieses Farbstoffes und des „gereinigten Chlorophylls“ oder Chlorophyllans zum Cyanophyll, wie diejenige des Xanthophylls zum (krystallinischen) Chrysophyll Hartsens, zum Hypochlorin Pringsheim's uns denken? Alles dieses sind Fragen, auf welche es schwer fällt, ja fast unmöglich erscheint, schon augenblicklich eine Antwort zu schaffen.

Ich beschränke mich deshalb darauf, hier über das „Chlorophyll“ anzugeben, dass es z. Th. aus den dasselbe führenden Pflanzentheilen, nachdem diese mit Wasser erschöpft worden sind, durch siedenden Alkohol extrahirt werden kann, dass aber bei dieser Gelegenheit wohl stets noch ein kleiner Rest im Pflanzenrückstande bleibt, so dass Benzin aus diesem noch grünen Farbstoff mit allen Eigenschaften des Chlorophylls auszieht³⁾. Aus dem mit etwas Salzsäure angesäuerten und mit etwas Wasser verdünnten weingeistigen Auszuge kann man das Chlorophyll mit Benzin aus-

¹⁾ *Proced. of the royal society* Vol. 21 p. 441 (1873), erschien auch unter dem Titel „On comparative vegetable Chromatology.“ London im Separat-
abdruck.

²⁾ *Chem. Centrbl.* Jg. 1878 p. 121.

³⁾ Die Erfahrung, dass bei successiver Erschöpfung von Pflanzentheilen mit verschiedenen Lösungsmitteln, wie Petroläther, Benzin, Aether etc. diese sämmtlich Chlorophyll in Lösung bringen, dass also z. B. Petroläther allmählig für die Extraction den Dienst versagt, während Benzin noch namhafte Mengen ausziehen kann, macht es wahrscheinlich, dass das Chlorophyll in ungleicher Weise in den Pflanzen gebunden ist. Dieses Gebundensein könnten wir uns als ein mechanisches denken, bei welchem z. B. Protoplasmasubstanz etc. eine Rolle spielen könnte, wie wir ja wissen, dass auf mechanische Weise Thonerdehydrat das Blattgrün fixirt. Es könnte aber auch wohl zu der Frage anregen, ob nicht das Chlorophyll, dem man nach der Ansicht mancher Autoren den Charakter einer schwachen Säure zusprechen darf, in Pflanzen nicht an verschiedene Basen gebunden vorkommt, ja ob nicht, wie Fremy künstlich in Wasser lösliche (basische) Alkaliverbindungen dargestellt hat, dergleichen auch schon in einigen Pflanzen sich finden. Wer sich häufiger mit der Ausführung von Pflanzenanalysen beschäftigt hat, dem ist es gewiss schon aufgefallen, dass man oft durch Wasser aus Blättern etc. Auszüge erhält, welche — gut filtrirt — nach dem Ansäuern beim Ausschütteln mit Aether oder Benzin Massen liefern, die nach dem Verdunsten mehr oder minder deutlich grün erscheinen und mit den charakteristischen Eigenschaften des Chlorophylls ausgestattet sind. Allerdings wäre ja auch denkbar, dass der Wasserauszug ein farbloses Chromogen enthalten habe, welches erst unter unseren Händen zu Blattgrün geworden ist, aber für unmöglich kann ich vorläufig auch die erstere Anschauung nicht halten. Jedenfalls scheint mir diese ganze Angelegenheit weiterer Beobachtung würdig zu sein.

schütteln, wobei Xanthophyll im Weingeist bleibt. Leider wird aber bei dieser Gelegenheit mit dem Blattgrün auch Fett und dergl. isolirt.

§ 133. Will man den Versuch machen, Chlorophyll weiter für den Zweck der Wägung zu isoliren (vergl. auch § 37), so könnte man vielleicht von der Erfahrung Sachsse's¹⁾ Gebrauch machen, derzufolge in den Benzinausschüttelungen desselben bei mehrtägigem Stehen mit etwas Natrium sich eine grüne schmierige Masse abscheidet, welche von der goldgelben Flüssigkeit abfiltrirt werden kann. Enthält dieselbe auch nicht mehr völlig unverändertes Blattgrün, so scheint sie doch in den wichtigeren Eigenschaften mit diesem übereinzustimmen, natürlich abgesehen von dem Natriumgehalte. Die Verbindung ist in Wasser löslich, beim Zumischen von Kupfersulfat zu solcher Lösung soll der Farbstoff vollständig als Kupferverbindung niedergeschlagen werden, die allerdings durch Carbonat verunreinigt sein kann. Aus dem in Alkohol suspendirten Kupferniederschlage macht Schwefelwasserstoff den Farbstoff wieder frei, den man nach Verdunstung des Alkohols wägen könnte.

§ 134. Aus unverändertem Chlorophyll, mittelst heissen Alkohols extrahirt aus Grasblättern, denen zuvor durch Aether das Wachs entzogen worden, hat übrigens Hoppe-Seyler²⁾ einen in Alkohol schwerlöslichen grünlichweissen Farbstoff isolirt, welcher in vierseitigen Tafeln erhalten werden kann und welcher im durchfallenden Lichte roth erscheint. Er scheint mit dem Erythrophyll von Bougarel³⁾ identisch zu sein. Als zweiten Bestandtheil hat H. das in heissem Alkohol leichter lösliche, aus diesem und aus Aether und Chloroform in Nadeln krystallisirende, im auffallenden Lichte dunkelgrün, im durchfallenden braun erscheinende Chlorophyllan gewonnen, welches mit dem sog. Chlorophyll in den meisten Eigenschaften, namentlich auch in dem spektroskopischen Verhalten, ziemlich gut übereinstimmt. Nur die Absorptionsstreifen in Gelb und Grün fand H. S. beim Spektrum des Chlorophyllan etwas stärker als bei dem des gewöhnlichen Chlorophylls. (§§ 148 und 20.) H. S. glaubt, dass man im Stande sei, annähernde Bestimmungen des Chlorophylls in Pflanzentheilen durch eine Titirung mit spektroskopischer Endreaction auszuführen⁴⁾. Auch Gautier⁵⁾ hat aus Blättern von Dicotylen ein „krystallisirtes Chlorophyll“ erhalten, in welchem H. S. ein Gemenge von Erythrophyll, Chlorophyllan und Wachs vermuthet. Die von

¹⁾ A. a. O. und Ch. Ctrbl. Jg. 1880 p. 741.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. B. 12 p. 1555 (1879) u. B. 13 p. 1244 (1880).

³⁾ Bullet. de la Soc. chim. T. 27 p. 442 (1877).

⁴⁾ Ueber das Blattgrün einiger Florideen vergl. Pringsheim a. a. O., über den Farbstoff einiger blaugrüner Algen, Sachsse „Chem. u. Phys. d. Farbstoffe, Kohlehydrate u. Proteinsubst.“ Leipzig 1877.

⁵⁾ Bullet. de la Soc. chim. T. 28 p. 147 (1879).

Gautier mitgetheilte Elementaranalyse stimmt ziemlich gut mit der des H. S.'schen Chlorophylls überein.

§ 135. Das Blattgelb oder Xanthophyll (Phylloxanthin), auf dessen Vorhandensein die gelbe Herbstfärbung vieler Blätter zurückgeführt wird, ist, soweit aus den bisherigen Angaben ersichtlich, in Wasser nicht, in kaltem Aether, Petroläther und Benzin schwer, leichter in Alkohol, auch in Aether-Alkohol löslich und wird, verunreinigt mit Fett etc., nach dem Concentriren der alkoholischen Auszüge als in der Kälte gelbe körnige Abscheidung erhalten (Berzelius). Von verdünnter Säure, verdünnter Kalilauge und Ammoniakflüssigkeit soll es nur schwierig aufgenommen werden und man soll letztere Flüssigkeiten zur theilweisen Abscheidung von Fett etc. verwerthen können. Es wird von Schwefel- und Salzsäure nur schwach blau gefärbt. Hätte man die in § 132 beschriebene Ausschüttelung des Alkoholauszuges mit Benzin vorgenommen, so würde man nach Verdunstung der weingeistigen Flüssigkeit versuchen können, eine Reinigung des zurückbleibenden Xanthophylls mit Hilfe der angegebenen Löslichkeitsverhältnisse, namentlich unter Anwendung von Petroläther, auszuführen¹⁾. Hartsen hält es für möglich, dass sein Chrysophyll mit dem Phylloxanthin identisch ist.

Von dem gleichfalls gelben Hypochlorin giebt Pringsheim²⁾ an, dass dasselbe an den Chlorophyllkörnern als gelbe Tropfen entstehe, welche später eine Umlagerung zu Krystallen erfahren. Es sei unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Salzlösungen, werde aber in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, ätherischen Oelen leicht aufgenommen. Von conc. und verdünntem Alkohol werde es bald leichter, bald schwerer gelöst. Möglicherweise verflüchtigte es sich beim Erhitzen mit Wasserdämpfen.

Es würde wohl voreilig sein, nach den bisher ermittelten Thatsachen die Identität des Hypochlorins und Xanthophylls zu behaupten. Nicht identisch mit dem letzteren ist das Etiolin, der gelbe Farbstoff in etiolirten Pflanzen. Derselbe färbt sich allmählig in Alkohollösung grün und nach einiger Zeit dann auch mit Salzsäure blau.

Auch das Anthoxanthin, der gelbe Farbstoff vieler Blumenblätter, differirt vom Xanthophyll. Dasselbe kommt in zwei Varietäten vor, deren eine (Anthochlor, Xanthein) in Wasser löslich ist, während die andere nur von Aether und von Alkohol auf-

¹⁾ Ueber die Beziehungen des Xanthophylls (Etiolins) zum Chlorophyll siehe Wiesener in den *Annal. d. Phys. u. Chem.* B. 153 p. 622 (1874) u. *Ch. Centrbl.* Jg. 1874 p. 353, desgl. „Die Entsteh. d. Chloroph. in der Pflanze.“ Wien, Hölder, 1874.

²⁾ *Chem. Centrbl.* Jg. 1880 p. 9, p. 27, p. 299, p. 316 u. p. 331. Vergl. auch *Jahrb. f. wissensch. Bot.* Jg. 1874.

genommen wird (Xanthin, Lutein). Diese wird mit Salzsäure grün und blau.

Aetherische Oele, flüchtige Säuren etc.

§ 136. Zur Erläuterung des in § 22 Gesagten will ich hier aus der Osse'schen Arbeit einige Controlanalysen reproduciren.

I. 0,277 g Terpentinöl wurden mit soviel Petroläther gemengt, dass 10 CC. erhalten wurden und 1 CC. dieser Mischung im beschriebenen Apparate verdunstet. Das Gewicht des Rückstandes betrug 0,046 g. Nach weiterer eine Minute dauernder Einwirkung der Luft wog der Rückstand 0,026 (Diff. 0,02), bei der dritten Wägung nach einminutenlangem Exponiren an die Luft 0,0205 (Diff. 0,0055), bei der vierten Wägung 0,017 (Diff. 0,0035), bei der fünften 0,0135 g (Diff. 0,0035). Es ist demnach das Gewicht der dritten Wägung = 0,0205 g hier zu Grunde zu legen und demselben hinzuzuaddiren $2 \times 0,0035$, demnach wurde gefunden ätherisches Oel = 0,0275 g für 1 CC., also 0,275 statt 0,277 g für 10 CC. der Mischung. Ein zweiter Versuch mit derselben Mischung ergab 0,267 anstatt 0,277 g. Mittel 0,271.

II. 0,1268 g Citronenöl in 5 CC. Mischung mit Petroläther, davon 1 CC. verarbeitet

Wägung 1	=	0,0505	
" 2	=	0,0250	Diff. 0,0255
" 3	=	0,0185	" 0,0025
" 4	=	0,0165	" 0,002
" 5	=	0,0145	" 0,002.

Zum Resultat der Wägung 3 = 0,0185 ist zuzurechnen $3 \times 0,002$, demnach gefunden 0,0245 g oder in 5 CC. 0,1225 anstatt 0,1268 g. Ein zweiter Versuch ergab 0,1275 g. Mittel 0,125 g.

III. 0,166 g Zimmtöl auf 10 CC. Mischung, davon 1 CC.

Wägung 1	=	0,0317	
" 2	=	0,0171	Diff. 0,0146
" 3	=	0,0163	" 0,0008
" 4	=	0,0160	" 0,0003
" 5	=	0,0157	" 0,0003

demnach 0,0163, da bei dem Verdunstungscoefficient unter 0,001 keine Correction angebracht wird. In 10 CC. also 0,163 g anstatt 0,166 g Oel gefunden.

§ 137. Osse hat auch versucht anstatt des Petroläthers den von Hager¹⁾ zur quantitativen Bestimmung des Camphors empfohlenen Schwefelkohlenstoff, desgl. Mischungen dieses und des Petroläthers anzuwenden, ohne dass dadurch wesentlich bessere Resultate erzielt worden sind. Aus diesem Grunde ent-

¹⁾ Pharm. Centrbl. Jg. 13 p. 449 (1873).