III. Ueber das Absorptionsvermögen des reinen und des unreinen Chlorophylls für die Strahlen der Sonne; von P. Harting.

(Vorgetragen in der Versammlung der naturwissenschaftlichen Section der Utrecht'schen Gesellschaft für Künste u. Wissenschaften, am 25. Juni 1855.)

Die merkwürdige Art, in welcher alkoholische Infusionen grüner Pflanzentheile einige Strahlen des Spectrums durchlassen und andere absorbiren, ist schon von mehreren Physikern beschrieben worden.

Nach dem zuerst Brewster ¹⁾ den Einfluß einer solchen Infusion auf durchgehende Lichtstrahlen untersucht, und Stokes ²⁾ die von demselben erlangten Resultate nicht allein bestätigt, sondern auch durch neue, vorzüglich die innere Dispersion betreffende Untersuchungen erweitert hatte, hat neuerdings Ångström ³⁾ aus seinen Versuchen über den ähnlichen Gegenstand den Schluß gezogen, daß der grüne Farbstoff der Phanerogamen Pflanzen einen bestimmten optischen Unterschied zeige von dem grünen Farbstoff der Algen und einiger Infusorien.

Wenn man indeß bedenkt, daß solche alkoholische Infusionen keineswegs reines Chlorophyll enthalten, sondern ein Gemisch von verschiedenen Substanzen in wechselnder relativer Menge, so ist einleuchtend, daß man, selbst wenn Ångström's Beobachtungen ganz richtig sind, daraus noch gar nicht schließen darf, daß das reine Chlorophyll der Algen und der grünen Infusorien verschieden sey von dem, welches in den Blättern der Phanerogamen vorkommt.

Weder die morphologischen Eigenschaften des grünen Farbstoffs, so wie sie aus mikroskopischer Beobachtung

1) *Edinburgh Transact.* 1834. *Fol. XII*, p. 538.

2) *Phil. Transact.* 1852, p. 460 und diese Ann. Ergänzbd. IV, S. 218.

3) *Öfversigt of Kongl. Vet. Acad. Förhandl.* 1853 p. 246 und diese Ann. Bd. 93, S. 475.

hervorgehen, noch seine chemische Natur, soweit wir sie kennen, noch auch seine physiologischen Wirkungen, geben Anlaß, einen so durchgreifenden Unterschied zwischen dem Chlorophyll in Luft- und Wasserorganismen für wahrscheinlich zu halten; vielmehr darf man vermuthen, daß, wenn einige Verschiedenheit gefunden wird, diese der Unreinheit der zur Untersuchung genommenen farbigen Infusionen zuzuschreiben sey.

Diese Betrachtungen führten mich zur Anstellung der folgenden Untersuchung, wobei mein Kollege Prof. R. van Rees und Dr. N. W. P. Rauwenhoff die Güte hatten mich zu unterstützen.

Alle Versuche wurden mit Sonnenlicht in einem dunklen Zimmer angestellt. Das auf bekannte Weise durch zwei Glasprismen und eine große achromatische Linse gebildete Spectrum wurde auf einen feststehenden, weißen Schirm geworfen. Ich erwähne hier ausdrücklich der Anwendung des Sonnenlichts, weil beide, Stokes und Ångström, Kerzen- oder Lampenlicht angewandt haben, und die Verschiedenheit der Resultate vielleicht diesem Umstande zugeschrieben werden mag. Die Anwendung des Sonnenlichts zu dergleichen Untersuchungen hat den großen Vortheil, daß man die Grenzen der Absorptionsstreifen nach den auf dem Schirme wahrnehmbaren Fraunhoferschen Linien mit größter Sicherheit bestimmen, und auf einen dagegen gehaltenen Bogen weißen Papiers übertragen kann. Dagegen kann freilich nicht geläugnet werden, daß dieses Bild des Spectrums lichtschwächer ist als das unmittelbar durch ein Prisma gesehene, so daß im ersten Fall kleine Verschiedenheiten, welche von einer geringen Absorption abhängen nur schwierig wahrzunehmen sind, während sie bei directer Beobachtung mit dem Auge durch das Prisma sich deutlich zeigen. Vielleicht mag es davon herrühren, daß wir in den meisten Fällen den freilich immer sehr schwachen Absorptionsstreifen No. 3, nach Stokes'scher Ordnung, im gelben oder grünlich gelben Lichte nicht beobachtet haben.

Damit der Gang der Absorption bei Schichten von verschiedener Dicke untersucht werden könnte, wurde die Flüssigkeit in einen aufrechten, dreiseitig prismatischen Glasbehälter gegossen. Die Basis des Prismas ist 4 Centimeter lang. Ein solcher, mit der Flüssigkeit gefüllter Behälter wurde mit einer seiner langen Seiten vor die Spalte gestellt, durch welche das Sonnenlicht einfiel; man hatte es dann in seiner Macht, die Absorption einer Schicht von beliebiger Dicke, von 0,5 bis 4,0 Centim., zu prüfen. Auf dem Schirm wurden nun die Gränzen der Absorptionsstreifen bei Schichten von verschiedener Dicke mit einem Bleistift angezeichnet und alsdann auf eine in gleiche Theile getheilte Scale übertragen, somit also der Gang der Absorption graphisch vorgestellt.

In dieser Weise sind die Figuren 12 bis 17 Taf. IV gezeichnet worden. Die fünf ersten erläutern den Absorptionsgang in alkoholischen Infusionen und zwar

Fig. 12 der Blätter von *Syringa vulgaris*

„ 13 „ „ „ *Fraxinus excelsior*

„ 14 „ „ „ *Senecio Doria*

„ 15 „ „ „ *Vitis vinifera*

„ 16 von Süßwasseralgen, mehrentheils *Vaucheria clavata*

„ 17 stellt den Absorptionsgang in einer aetherischen Infusion der Blätter von *Syringa vulgaris* vor.

Im Allgemeinen bestätigen diese Abbildungen nur den aus Untersuchungen Anderer bekannten Absorptionsgang der Chlorophyllösungen. Auch halte ich es für ganz überflüssig eine weitere Beschreibung davon zu geben; nur einige Bemerkungen möchten hier an ihrer Stelle seyn.

Stokes und Ångström Beide haben gesagt, daß schliesslich, aufser dem rothen Lichtstreifen, zu beiden Seiten von *B* noch zwei andere Lichtstreifen übrig bleiben, nach dem Ersten beide im Grün, nach dem Letzten einer im Grün und einer im Gelb. Diefs kann nur dadurch erklärt werden, daß die von ihnen untersuchten Infusionen nicht concentrirt genug waren und das angewandte Licht

nicht hinlängliche Intensität besaß. Bei Anwendung einer sehr concentrirten Infusion, oder, was dasselbe bewirkt, einer sehr dicken Schicht der Flüssigkeit, bleibt von dem durchgehenden Sonnenlicht schliesslich nur ein anfangs noch ziemlich breiter rother Lichtstreif übrig, wie aus Fig. 12 Taf. IV erhellt. Aus der geringen Neigung der diesen Lichtstreifen begrenzenden Kante folgt deutlich, daß die Flüssigkeitsschicht noch fast die doppelte Dicke erreichen könnte, ehe der rothe Lichtstreif ganz absorbiert, und folglich die Flüssigkeit undurchsichtig geworden wäre.

Wenn man die Figuren 12 bis 17 Taf. IV mit einander vergleicht, so erkennt man darin einige Verschiedenheiten. Schließt man aber diejenigen aus, welche eine Folge sind des ungleichen Concentrationsgrades der Infusionen, der in den Gränzen der Absorptionsstreifen eine schnellere oder langsamere Neigung bewirkt, so sieht man, daß diese Verschiedenheiten wirklich gering sind und hauptsächlich nur die an jeder Seite von *F* liegenden Strahlen treffen, die in dem einen Fall etwas schneller als in dem anderen absorbiert werden. Auch ist zwischen der alkoholischen Infusion der *Vaucheria* (Fig. 16) und der Phanerogamen - Blätter kein wesentlicher Unterschied im Absorptionsgang wahrnehmbar.

Daß auch andere Algen das nämliche Resultat gewähren, ersieht man aus der Vergleichung der Fig. 17, 18 und 19 Taf. IV. Fig. 17 stellt den Absorptionsgang in einer ätherischen Infusion der Blätter von *Syringa vulgaris* dar. Dieser Gang ist im Ganzen der nämliche wie in der alkoholischen Infusion, Fig. 12. Nur ist hier der bereits erwähnte Streif zwischen *D* und *E*, der sich bei der alkoholischen Infusion schwer wahrnehmen läßt, deutlich zu sehen. Fig. 18 und 19 sind die Abbildungen zweier Spectra, gebildet nach Durchlassung des Lichts durch eine ätherische Infusion von *Syringa vulgaris* (Fig. 18) und von *Spirogyra maxima* (Fig. 19). Die Farben-Intensität dieser beiden Infusionen und die Dicken der angewandten Schicht waren ganz gleich. Beide Spectra stimmen, wie

man sieht, nahe überein. Nur erstreckt sich im ersteren das Band im Blau etwas weiter, und der Streif im Gelb nähert sich etwas mehr dem brechbareren Theil des Spectrums. Allein solche Verschiedenheiten sind zu gering, um daraus auf einen wirklichen Unterschied des Chlorophylls zu schliessen, sie finden ihre genügende Erklärung in der Thatsache, dafs mit dem reinen Chlorophyll auch andere Substanzen in die Auflösung übergegangen sind. So z. B. kann die Verschiedenheit der Spectra, welche man mit alkoholischen und mit ätherischen Infusionen der nämlichen Blätter bekommt, namentlich das stärkere Hervortreten der Streifen im Gelb bei Anwendung der letztgenannten Infusion, erklärt werden durch die Wirkung des Aethers auf die in den Blättern enthaltene wässrige Flüssigkeit, indem er sie gröfstentheils ausscheidet, so dafs sie sich unter demselben mit braungelber Farbe (wahrscheinlich von *Xantheïn* herrührend) ansammelt. Diese in Wasser auflösliche Substanz geht dagegen in die alkoholische Infusion über, und daher kann es nicht Wunder nehmen, dafs man bei dieser etwas andere Resultate bekommt als bei der ätherischen.

Aufser dieser braungelben Substanz enthält die alkoholische Infusion, wie die Untersuchungen von Morot gelehrt haben ¹⁾, noch mehrere andere Substanzen, die zum Theil auch in der ätherischen Infusion befindlich sind, und deren Gesamtgewicht dasjenige des reinen Chlorophylls sogar bei weitem übersteigt. Diese Substanzen, von denen Morot vier gesondert dargestellt hat, sind alle mehr oder weniger gefärbt, und sie üben daher sowohl auf die Farbe der Infusion, wie auf deren Absorptionsvermögen, ein Einflufs aus.

Es war deshalb von einigem Interesse, die optischen Eigenschaften derjenigen Substanz zu untersuchen, die man gewöhnlich als reines Chlorophyll betrachtet.

Ich habe dieselbe nach der Berzelius'schen Methode

1) *Ann. de sciences naturelles, Bot. Ser. III. T. XIII. p. 178.*

dargestellt, die auch Mulder, dem wir eine Elementar-Analyse des Chlorophylls verdanken ¹⁾, angewandt hat.

Eine Quantität Blätter der *Syringa vulgaris* wurde mit Aether ausgezogen, die klare Infusion abgegossen, und der Aether abdestillirt. Der Rückstand wurde in siedendem absoluten Alkohol gelöst. Beim Erkalten setzte sich eine ziemliche Quantität Wachs oder Fett ab, welche durch Filtration abgesondert wurde. Der Alkohol wurde abgedampft und der Rückstand abermals in siedendem Alkohol gelöst, aus dem sich beim Erkalten wiederum Fett absonderte. Die alkoholische Lösung wurde aufs Neue abgedampft, und der Rückstand mit rauchender Chlorwasserstoffsäure in der gewöhnlichen Temperatur behandelt. Diese färbte sich nach und nach dunkel blaugrün. Nach Verlauf von zwei Tagen ward die saure Flüssigkeit abgegossen und durch Asbest filtrirt. Es wurde nun eine neue Quantität Salzsäure auf den Rückstand gegossen und diefs so oft wiederholt, bis die Säure sich nicht mehr färbte. Dennoch bleibt dabei immer eine ziemlich grofse Quantität einer bräunlich grünen Substanz übrig, die sich mit dieser Farbe auch wieder in Alkohol löst.

Die gesammelten Chlorophylllösungen in Salzsäure behalten ihre Farbe unverändert. Morot ²⁾ hat eine dergleichen Auflösung länger als ein Jahr unverändert aufbewahrt. In dieser Hinsicht unterscheidet sich also diese Auflösung sehr wesentlich von den alkoholischen und den ätherischen Infusionen, die bekanntlich ihre Farbe und folglich auch ihr Absorptionsvermögen sehr schnell ändern, vorzüglich unter dem Einflufs des Lichts.

Das durch Marmor aus der Auflösung niedergeschlagene Chlorophyll hat eine schmutzig schwärzlich grüne Farbe, welche sehr verschieden ist von der des grünen Farbestoffs, wie er in den Pflanzen sich befindet. Durch Auflösung in Salzsäure wird die schöne blaugrüne Farbe freilich wieder hergestellt, allein auch diese stimmt keineswegs überein mit

1) *Scheikundige Onderzoekingen Bd. II. p. 482.*

2) *l. c. p. 187.*

der der alkoholischen und ätherischen Infusion. Sie hat einen mehr blauen Anstrich und namentlich fehlt ihr ganz die bekannte rothe Dispersion.

Der Absorptionsgang ist dargestellt in Fig. 20 Taf. IV. Wenn man diese Figur mit den anderen Abbildungen vergleicht, so sieht man, daß der Hauptunterschied in der weit geringeren Absorption der brechbarsten Strahlen besteht. Während bei den alkoholischen und ätherischen Infusionen die Absorption schon bei dünner Schicht sich bis über *F* ausbreitet, zeigt sie hier diese Linie noch nicht, obschon ein viel größerer Theil des rothen Lichts verschwunden ist als bei alkoholischen Infusionen von gleicher Intensität der Farbe. Noch in zweierlei Hinsicht unterscheidet sich dieser Theil des Spectrums von den übrigen. Erstens ist der zweite Absorptionsstreif mehr nach dem brechbarsten Ende des Spectrums gerückt, und zweitens zeigt die äußere Gränzlinie des Absorptionsstreifens im Roth eine merklich größere Neigung. Auch dieser Theil des Roth wird also schneller absorbirt als es bei den Infusionen der Fall ist, und man sieht deutlich, wenn man die Seitenlinien der Absorptionsstreifen verlängert, daß die Lichtstreifen im Roth und im Grün fast gleichzeitig verschwinden. Dennoch zeigt sich das Licht einer Kerze, durch eine dicke Schicht der Flüssigkeit betrachtet, roth. Diefs rührt aber her von der viel größeren Lichtstärke der rothen Strahlen, und auch wohl von dem bekannten Unterschied zwischen Kerzen- und Sonnenlicht.

Der einzige Absorptionsstreif, der in diesem wie in allen übrigen Fällen unveränderlich die nämliche Stelle behauptet, ist der in der unmittelbaren Nähe von *E*. Wirklich verdient die Standhaftigkeit, mit welcher dieser Streif immer an der nämlichen Stelle anfängt und nach beiden Seiten gleichmäfsig sich ausbreitet, eine besondere Erwähnung.

Als Resultat dieser Untersuchung kann also angenommen werden:

- 1) Daß zwischen dem grünen Farbstoff der *Phanero-*

gamen und dem der Algen kein wesentlicher optischer Unterschied besteht, sondern die beobachteten kleinen Verschiedenheiten von der Vermischung des Chlorophylls mit anderen Substanzen in wechselndem Verhältnisse herrühren.

2) Dafs das reine Chlorophyll, in Salzsäure gelöst, sich in mehrfacher Hinsicht von den grünen Pflanzenfarben optisch unterscheidet, und dafs also die optischen Eigenschaften dieser letzteren zum Theil auf Rechnung der mit dem Chlorophyll vermischten fremdartigen Substanzen gesetzt werden müssen.

IV. *Ueber die verschiedenen Methoden die schwach und stark-basischen Eigenschaften eines Oxyds zu bestimmen; von Heinr. Rose.*

(Schlufs.)

Verhalten der verschiedenen Basen gegen die Lösung von Quecksilberchlorid.

Während man durch die Lösungen von Salmiak, durch kohlensaure Baryterde und durch andere schwach-basisch wirkende Substanzen die verschiedenen Oxyde hinsichtlich ihrer schwach- oder stark-basischen Eigenschaften nur in zwei Abtheilungen bringen kann, lassen sich die Basen durch ihr Verhalten gegen eine Quecksilberchloridlösung in drei Abtheilungen bringen, und man hat hierbei den grossen Vortheil, sogleich, nämlich durch die Farbe des hierbei entstehenden Niederschlags, zu erkennen, zu welcher von diesen drei Abtheilungen die durch Quecksilberchloridlösung geprüfte Base gehört.

Die stärksten Basen nämlich, sie mögen im Wasser leicht- oder schwer-löslich oder selbst unlöslich seyn, bringen, wenn sie in einem Uebermaasse zu einer Quecksilberchloridlösung gesetzt werden, eine Fällung von gelber Farbe