universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Physiologische Chemie

[in 4 Theilen]

Allgemeine Biologie

Hoppe-Seyler, Felix

Berlin, 1877

Lebenserscheinungen und Lebensprocesse

urn:nbn:at:at-ubi:2-5248

so specifisch, dass man sie wohl allgemein classificiren kann, aber ihre Schilderung nur dann gut verständlich sein wird, wenn sie im Zusammenhange mit den speciellen Veränderungen und Processen jedes Organs im speciellen Theile gegeben wird. Den Thieren allein eigen sind die Umwandlungen des Zelleninhaltes in Nerven und Muskeln, deren complicirter anatomischer Bau einer nicht weniger complicirten, schwer zu erforschenden chemischen Construction entspricht. Höchst mannigfaltig sind die Umwandlungen in den Drüsenzellen der Thiere sowie der Pflanzen; nach chemischen Principien sie zu ordnen, ist noch nicht möglich, man kennt sie noch zu wenig; es muss deshalb auch in dieser Beziehung auf die Schilderung bei den betreffenden Organen im speciellen zweiten Theile verwiesen werden.

Lebenserscheinungen und Lebensprocesse.

§ 55. Das Leben der Organismen ist so mannigfaltig in seinen Erscheinungen, dass es nicht leicht ist, sie nach allgemeinen Gesichtspunkten zu ordnen und zusammenzufassen. An Thieren fällt die periodische Formenänderung und mechanische Bewegung während des Lebens am meisten in die Augen, und wir beurtheilen nach ihnen gewöhnlich, ob ein Mensch oder Thier lebt. So lange die Glieder, die Augen u. s. w. bewegt werden, so lange die Respirationsorgane und das Herz ihre Bewegungen ausführen, halten wir den Organismus für lebend. Die Wimperbewegung bei niederen Thieren, die amiboiden Formänderungen von Protoplasmen sind ebensolche Erscheinungen, welche das Leben erkennen lassen. Bei vielen niederen Thieren und den meisten Pflanzen sind solche schnell direct mit dem Auge erkennbare Bewegungen nicht wahrzunehmen, und nur das allmälige Wachsthum, die Neubildung von Organen giebt uns hier sichere Anhaltspunkte für die Entscheidung.

Das Leben sämmtlicher Organismen beruht auf, — oder man kann fast sagen, ist identisch mit — einer Kette von chemischen Umwandlungen, die in ihrem Innern und an ihrer Oberfläche verlaufen, welche hervorgerufen und unterhalten werden durch äussere Einflüsse und welche selbst wieder die verschiedensten physikalischen und mechanischen Bewegungen veranlassen können. Direct den Sonnenstrahlen entnehmen Thiere und Pflanzen die Kräfte für ihr Leben, ihre chemischen Bewegungen, die nach einem complicirten

Kreislauf der betheiligten Stoffe als Wärme oder mechanische Bewegung, selten nur als phosphorescirendes Licht oder elektrische Einwirkung diese Kräfte der Umgebung wieder übertragen. In diesen Kreislauf der Lebensprocesse theilen sich vielfach mehrere Organismen, nur die höheren Pflanzen können ihn fast vollkommen allein durchmachen; die Thiere und alle niederen chlorophyllfreien Organismen leben insofern nur als Parasiten der grünen Pflanzen, als ihrem Leben nur ein Theil dieses Kreislaufs zukommt und ihre Existenz an die Arbeit der lebenden grünen Pflanze gebunden ist, indem ihre Processe mit der Umwandlung der Stoffe beginnen, welche in jenen gebildet sind.

Wir sind in der Kenntniss der Lebensprocesse nicht so weit vorgeschritten, dass wir von einer bestimmten Stelle des Cirkels beginnend eine Darstellung des ganzen chemischen Kreislaufs der Atome und ihrer wechselnden Verbindungen schon zu geben vermöchten; nur hier und da ist ein Einblick gelungen, aber wir wissen, dass die Lebensprocesse beginnen mit der Bildung von Sauerstoff und organischer Substanz aus CO_2, H_2O, NH_3, SO_4H_2 und dass der Kreislauf aufhört mit dem Wiedererscheinen dieser Stoffe unter Zerstörung organischer Substanz und Verbindung der Atome mit Sauerstoff. Den Anfangs- wie Endprocess würde man durch dieselbe Bilanzgleichung ausdrücken können, aber wie alle chemischen Gleichungen würde auch eine solche den wesentlichsten Punkt ausser Acht lassen, nämlich die Kräfte, welche zur Ueberführung der einen Seite der Gleichung in die andere erforderlich sind und welche bei der Zurückführung der zweiten in die erste wieder gewonnen werden. Führt man diesen Werth mit in die Gleichung ein, so ergiebt sich nicht allein ein Ausdruck für das Leben eines Organismus oder einer Reihe derselben, sondern es zeigt sich auch, dass die Kräfte, welche die Sonnenstrahlen liefern, in den chemischen Producten latent sind. Die schönen calorimetrischen Untersuchungen von *Berthelot* und von *Thomsen* haben in dieser Richtung bereits recht werthvolle Ergebnisse geliefert, welche auch für die physiologischen Processe bereits hier und da eine Berechnung der erforderlichen Kräfte gestatten, aber es haben nur die einfachsten organischen Körper bis jetzt dieser Untersuchung unterworfen werden können.

§ 56. Man ist im Ganzen gewöhnt, die Oxydationsprocesse als solche anzusehen, bei welchen Entwicklung von Wärme stattfinde, und die Reductionsprocesse auch in dieser Beziehung ihnen gegenüberzustellen. Diese Ansicht ist hinsichtlich der Oxydationsprocesse in

Thieren und Pflanzen auch richtig, aber häufig gehen Reduction und Oxydation Hand in Hand, und es ist entschieden unrichtig, die ganze Kraftentfaltung, die chemische Processe in Organismen ergeben, der Oxydation zuschreiben zu wollen.

Der einzige in Organismen bekannte Reductionsprocess, der, so viel man weiss, ohne gleichzeitige Oxydation verläuft, ist die Bildung organischer Substanz und freien Sauerstoffs in grünen Pflanzen, die übrigen, z. B. Reduction schwefelsaurer Salze zu Sulfiden,, Addition von Wasserstoff zu organischen Stoffen, Reduction der Salpetersäure zu NH_3 oder NH_2verbindungen sind oft nachweisbar verbunden mit Processen, bei welchen CO_2 gebildet und freie Wärme noch entwickelt wird. Solche Verbindung von Oxydation und Reduction ist auch ausserhalb der Organismen nicht selten. Bei trockener Destillation oder Verbrennung von Holz mit ungenügender Quantität von Sauerstoff bildet sich neben CO_2 und H_2O auch Kohle und andere Reductionsproducte.

Die ganze Kraftentwicklung, deren die Organismen fähig sind, ist begründet in dem moleculären Bau der in der grünen Pflanze gebildeten organischen Substanz und ihrer Affinität zum ebendort entstehenden freien Sauerstoff; die Existenz der Organismen ist aber zugleich nur dadurch ermöglicht, dass zur Auflösung dieses molecularen Baues und der Verbindung mit Sauerstoff Widerstände überwunden werden müssen, welche bewirken, dass diese Auflösung und Oxydation nur langsam und stufenweise erfolgen kann.

Wir finden, dass in sämmtlichen Organismen Stoffe eine bedeutende Rolle spielen, welche man mit vollem Rechte als Anhydride betrachten kann, *Bayer*[1] sowie *Nencki*[2] haben deshalb der Wasserentziehung in den Lebensprocessen eine besonders wichtige Mitwirkung zugetheilt. Stärkemehl, Cellulose, Glycogen, Rohrzucker, Fette, Hippursäure, Harnstoff sind Stoffe, die man als Anhydride auffassen kann, und deren Bildung in lebenden Zellen nicht bezweifelt werden darf.

Benzoesäure einem Menschen eingegeben verwandelt sich im Organismus in Hippursäure, Phenol einem Säugethiere innerlich oder auf die Haut applicirt erscheint nach *E. Baumann's*[3] Entdeckung im Harne als Phenylschwefelsäure. Es kann sonach scheinen, als sei

---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1870. S. 63.

[2] Ebendas. 1871. S. 890.

[3] Arch. f. d. ges. Physiol. Bd. XIII, S. 285. 1876.

der Organismus im Stande, dem Glycocoll und der Benzoesäure zusammen ein Molecül Wasser zu entziehen und sie hierdurch zu vereinigen. Noch viel wunderbarer erscheint die Bildung der Phenylschwefelsäure, denn *Baumann* fand auch, dass die eingegebene Schwefelsäure ganz in solche gepaarte Aetherschwefelsäure verwandelt werden kann. Es ist aber kein wasserentziehender Process bekannt, durch welchen diese Vereinigung:

$$C_6H_5, OH + SO_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases} = SO_2\begin{cases}O, C_6H_5\\OH\end{cases} + H_2O$$

bewirkt werden könnte. Ueberhaupt ist der Process der Bildung aller der als Anhydride bezeichneten Substanzen nicht bekannt und diese Benennung lediglich darauf basirt, dass sie unter Aufnahme von Wasser leicht verändert werden können. Wenn in den lebenden Organismen Stoffe mit wasserentziehenden Eigenschaften begabt enthalten wären, würden sie der Aufmerksamkeit nicht wohl entgehen können, um so weniger, als sie sich in allen Organismen finden müssten.

Processe, welche dieser Wasserentziehung gegenübergestellt werden, nämlich solche, durch welche unter Wasseraufnahme meist Spaltung in einfachere Molecüle geschieht, werden in Pflanzen und Thieren vielfach beobachtet, während die Processe der Oxydation, die in grossem Maassstabe in den Organismen verlaufen — hierüber lassen die entstehenden Producte keinen Zweifel — bis jetzt nur höchst unvollkommen in ihren Ursachen und ihrem Verlaufe verfolgt sind.

In den Wirbelthieren kann man die Aufnahme des Sauerstoffs in eine sehr lockere chemische Verbindung im rothen Blutfarbstoffe verfolgen, aber diese Verbindung dient nur als Vorrath an Sauerstoff, er wird von ihr leicht abgegeben bei sehr niedriger Tension des in der Flüssigkeit absorbirt enthaltenen Sauersoffs; diese Sauerstoffverbindung des Blutfarbstoffs wirkt durchaus nicht activ oxydirend.

§ 57. Die Excrete der Thiere bestehen zum grossen Theil aus Stoffen, die nicht leicht höher oxydirt werden können, CO_2, HO_2, Harnstoff, daneben finden sich aber auch Körper, welche leicht weiter oxydirt werden können, z. B. Harnsäure oder Stoffe, die offenbar durch Reductionsprocesse entstanden sind, z. B. der *Jaffé*'sche Harnfarbstoff, das Urobilin. Es ist nicht zweifelhaft, dass sehr schwer zu oxydirende Stoffe, wie Palmitin und Stearin, im menschlichen Körper vollständig unter Bildung von CO_2 und HO_2 zerlegt werden, dass eingegebenes Toluol $C_6H_5CH_3$ umgewandelt wird in Hippursäure C_6H_5, CO, NH, CH_2 CO_2H, so dass man die Bildung von CO_2H aus CH_3 hier annehmen muss, dagegen zeigt nicht allein

der Atomencomplex des Benzols in den weniger substituirten Verbindungen desselben, sondern auch in den gegen Oxydation höchst empfindlichen im thierischen Organismus grosse Beständigkeit. Nicht allein Phenol, sondern auch Brenzcatechin geht unverändert und nur an Schwefelsäure gebunden in den Harn über.[1] Es ist somit ersichtlich, dass nicht die Affinitäten des Sauerstoffs die Processe beherrschen, welche im thierischen Körper verlaufen, dass sein Eingreifen vielmehr in eigenthümlicher, aber noch unbekannter Weise geregelt ist.

Seit den denkwürdigen Arbeiten von *Lavoisier*, durch welche dieser grosse Chemiker den Grund gelegt hat für die wissenschaftliche Erforschung der Lebensprocesse, hat man im Allgemeinen, freilich meist ohne es direct auszusprechen, angenommen, dass die Oxydation in den Organismen in der Weise vor sich gehe, wie wir sie durch Ozon oder übermangansaures Kali u. s. w. ausführen können, dass nämlich der Sauerstoff direct in die organischen Stoffe eintrete, sie spalte und in immer höhere Oxyde verwandle, bis als Endproducte CO_2 und HO_2 und Harnstoff entstanden seien. Diese Idee ist mit den soeben geschilderten beobachteten Thatsachen nicht in Einklang zu bringen; es scheint vielmehr die Spaltung im Wesentlichen auf einer Einwirkung des Wassers zu beruhen, die an sich ausserordentlich träge, durch bestimmte organische Stoffe, die sogenannten Fermente, unter gewissen Verhältnissen sehr beschleunigt werden kann. Alle Organismen enthalten, bilden Fermente und von den höheren Organismen weiss man, dass sie zahlreiche verschiedene Fermente hervorbringen.

Die Fermente.

§ 58. Unter Gährungserregern oder Fermenten sind complicirte organische Stoffe zu verstehen, welche selbst leicht veränderlich und stets mit der Fähigkeit begabt, Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen, im Stande sind, unter Mitwirkung von Wasser andere organische Stoffe in der Weise zu verwandeln, dass Körper entstehen von zusammen geringerer Verbrennungswärme als diejenigen Stoffe, aus denen sie gebildet sind. Sie äussern diese Einwirkung nur innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen, werden sämmtlich bei oder schon unter 100°, meist schon unter 60° bei Gegenwart von Wasser zerlegt, scheinen aber beim Gährungsvorgange selbst nicht zersetzt zu werden. Mit vollem

[1] *E. Baumann*, Arch. f. d. ges. Physiol. Bd. XII, S. 69. 1875.

Recht hat *Liebig* die Einwirkung von fein vertheiltem Platin auf Wasserstoffsuperoxyd, auf ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff, auf Alkohol und Sauerstoff mit der Wirkung eines Ferments auf organische Stoffe verglichen. Eine eigentliche Theorie der Fermentwirkungen ist noch nicht möglich, besonders weil die Eigenschaften der Fermente selbst nicht genügend bekannt sind.[1]

Völlig rein dargestellt ist von den Fermenten wahrscheinlich nicht eins. Einigermaassen rein, wenigstens frei von Eiweissstoffen hat *Aug. Schmidt*[2] das Emulsin aus Mandeln erhalten und seine procentische Zusammensetzung zu C 48,76, H 7,13, N 14,16, S 1,25, O 28,70 im Mittel gefunden. Die Leichtveränderlichkeit und Schwierigkeit der Trennung der löslichen Fermente von den Eiweissstoffen und dem Mucin stehen der Isolirung sehr hinderlich im Wege. Manche wichtigen Fermente hat man von den lebenden Organismen eben so wenig trennen können als die contractile Substanz der Muskeln und der Protoplasmen; mit ihrem Tode werden auch diese Fermente wirkungsunfähig. Dies Letztere ist z. B. der Fall mit dem Fermente, welches Traubenzucker oder Fruchtzucker oder Galactose in Alkohol und Kohlensäure zerlegt. Seitdem nun *Schwann* und *Cagniard de Latour* die Eigenschaften der lebenden und zuckerzersetzenden Wein- und Bierhefe kennen gelehrt haben, ist von vielen Physiologen und Chemikern die Alkoholgährung als ein vom Leben dieser Organismen nicht zu trennender Act aufgefasst und *Pasteur*[3] hat unter fast allgemeiner Zustimmung der Physiologen, Chemiker, Zoologen und Botaniker fast jede Gährung einer bestimmten Species von Organismen als identisch mit ihrem Leben zugeschrieben und das Studium der Fermente ist hiermit zum grossen Theil ein zoologisches und botanisches geworden. Man spricht von organisirten Fermenten und stellt ihnen die löslichen Stoffe wie Diastase, Emulsin u. s. w. als nicht organisirte Fermente entgegen, und in Deutschland hat man meist vorgezogen (wohl in Anerkennung der Unzulässigkeit chemische Stoffe mit lebenden Organismen coordinirt unter einen Begriff, wenigstens ein Wort Ferment zu subsumiren) von geformten und

---

[1] Versuche in dieser Richtung sind angestellt von *M. Traube*, Theorie der Fermentwirkungen, Berlin 1858, ferner *G. Hüfner*, Chem. Centralbl. 1873, No. 28 und 29. — Journ. f. prakt. Chem. N. F. Bd. X, S. 148 und 385.

[2] *Aug. Schmidt*, Ueber Emulsin und Legumin. Inaug. — Diss. Tübingen 1871.

[3] Ann. de chim. et de phys. (3) t. LVIII, p. 323. t. LXIV, p. 1, 1862 und zahlreiche spätere Mittheilungen in den Compt. rend.

nicht geformten Fermenten zu reden. Es ist an sich einleuchtend, wie unpassend diese Bezeichnungsweise ist, da wir von der Form in keiner Weise die Wirkung ableiten können und wohl die Form der Hefezellen unterscheiden, aber im Ganzen die Formen so wenig charakteristisch sind, dass man die niederen Organismen wieder an ihren chemischen Umsetzungen zu erkennen sucht. Die Einwirkung eines Fermentes auf andere Stoffe unter chemischer Veränderung derselben kann nur auf seiner chemischen Structur beruhen; wenn man sagt, ein Ferment ist als ein Organismus aufzufassen, so kann ein solcher Ausspruch nicht wohl einen anderen Sinn haben, als dass man zwischen dem ganzen Organismus und seinen Bestandtheilen, ferner zwischen seinem ganzen Leben und den einzelnen Processen des Lebens nicht unterscheiden will, es ist aber einleuchtend, dass hierin die Negation der physiologischen Forschung liegt. So wie man das Ferment, welches Traubenzucker in Alkohol und Kohlensäure umwandelt, mit dem ganzen Organismus der Hefezelle identificirt, nimmt man auch die Bildung von Bernsteinsäure, Glycerin u. s. w. als demselben Processe der Alkoholbildung zugehörig an. Die Bierhefe bildet auch Fett, Cellulose und pflanzt sich fort, sie enthält und producirt ein Ferment, welches Rohrzucker in Trauben- und Fruchtzucker umzuwandeln vermag, es ist also nur ganz willkürlich, dass man eine Reihe von Lebensprocessen als zusammengehörig und untrennbar annimmt und die anderen trennen will. Der Begriff des organisirten Ferments, wie ihn *Pasteur* und seine Anhänger für Bierhefe u. s. w. aufstellen, passt mit demselben Recht auf jedes lebende Wesen, auch auf den Menschen.

Liebig[1] hat die Unhaltbarkeit und Schädlichkeit der *Pasteur*schen Anschauungen sehr klar dargelegt, dennoch fanden seine Deductionen wenig Gehör, wenn auch bezüglich einiger Fermente die Unabhängigkeit von der Fortdauer des Lebens nachgewiesen wurde.[2]

Durch die Processe der Gährungen selbst werden die Fermente, wie bereits erwähnt, nicht zerstört, aber offenbar unterliegen sie durch den Einfluss des Wassers u. s. w. manchen Veränderungen, die sie zur Unterhaltung der Gährung unfähig machen. Finden in den gährenden Flüssigkeiten die Organismen Alles was sie zur Nahrung bedürfen und die physikalischen Bedingungen für ihr Leben, so er-

[1] Ann. Chem. Pharm. Bd. CLIII, S. 1 und 137. 1870.

[2] *Hoppe-Seyler*, Med.-chem. Untersuchungen. Tübingen, Heft 4. 1871. S. 561. Derselbe, Arch. f. d. ges. Physiol. Bd. XII, S. 1. 1875. — *G. Hüfner*, Journ. f. prakt. Chem. N. F. Bd. V, S. 372. 1872.

zeugen sie fortdauernd neues Ferment und die Gährung geht schnell von statten; raubt man ihnen dieselben, so gehen die Gährungen langsamer vor sich oder hören durch Zerfall des Ferments ganz auf. Durch Alkohol werden sämmtliche einigermaassen bekannten Fermente gefällt, viele auch schnell, manche langsam beim Stehen unter Alkohol zersetzt. Durch Erhitzen in völlig trockenem Zustande bis über 100° werden einige Fermente, z. B. Emulsin und Pepsin nicht zersetzt; da sie nun bei Anwesenheit von Wasser schon weit unter 100° zerlegt werden, darf man schliessen, dass das Wasser sie in der Wärme angreift.

Gährungsprocesse.

§ 59. Alle fermentativen Processe verlaufen nur in hinreichend verdünnten wässerigen Lösungen ungestört und die chemische Mitwirkung des Wassers scheint für alle erforderlich zu sein. Die Gegenwart freier Säure aber bei starker Verdünnung derselben scheint nur nöthig zu sein für den Process der Verdauung von Eiweissstoffen durch Pepsin und das ihm ähnliche Ferment in den eiweissverdauenden Pflanzen Drosera, Dionaea, Pinguicula u. s. w. Schwach saure Beschaffenheit der Flüssigkeit ist ohne Nachtheil für die Einwirkung von Diastase auf Amylum oder Glycogen, auch für die fermentative Umwandlung des Milchzuckers in Milchsäure ist sie nur etwas hinderlich; viele stehen in sauren Lösungen ganz still. Aetzalkalien zerstören die Gährungen und bald auch die Fermente. Salze schwerer Metalle wie Eisen, Zink, Blei, Silber, Quecksilber hindern alle Gährungen vollständig; einige Fermente wie das der Alkoholgährung werden zerstört, wenn das Leben der Organismen, in denen sie enthalten sind, aufgehoben wird, sie werden schon unwirksam durch Behandlung mit Aether, Chloroform und vielen anderen organischen sonst durchaus nicht energisch wirkenden Stoffen.

Die fermentativen Processe können in folgender Weise classificirt werden:[1]

I. Umwandlung von Anhydriden in Hydrate.

A. Die Fermente wirken wie verdünnte Mineralsäuren in der Siedetemperatur.

---

[1] Die folgende Darstellung bis § 65 incl. stützt sich im Wesentlichen auf die vom Verf. im Arch. f. d. ges. Physiol. Bd. XII, S. 1 dargelegten Versuche und Schlussfolgerungen.

1) Uebergang von Amylum oder Glycogen in Dextrin und Traubenzucker, für Amylum wahrscheinlich nach der Gleichung:[1]

$$C_{24}H_{40}O_{20} + 3H_2O = \underset{\text{Dextrin}}{C_6H_{10}O_5} + 3\underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6}$$

2) Umwandlung von Rohrzucker in Traubenzucker und Fruchtzucker durch ein besonderes in Wasser lösliches Ferment, welches sich in der Bierhefe reichlich, aber auch in vielen höheren Pflanzen findet.

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Fruchtzucker}}{C_6H_{12}O_6}$$

Diese letztere Umwandlung geschieht auch durch Wasser bei 100° allmälig, die Zerlegung des Amylum dagegen durch Wasser nicht unter 170° und dann zersetzt sich der Zucker oder auch das Amylum sogleich weiter zu Brenzcatechin und Ameisensäure u. s. w. Durch Kochen mit verdünnter Säure wird die Zerlegung des Amylum langsam, die des Rohrzuckers schnell ausgeführt.

3) Umwandlung von verschiedenen Benzolglucosiden in Zucker und einfachere Benzolderivate durch Emulsin. Es sind eine grosse Zahl solcher Hydrationsprocesse bekannt, z. B.

$$\underset{\text{Salicin}}{C_{13}H_{18}O_7} + H_2O = \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Saligenin}}{C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\OH\end{cases}}$$

$$\underset{\text{Helicin}}{C_{13}H_{16}O_7} + H_2O = \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Salicylaldehyd}}{C_6H_4\begin{cases}COH\\OH\end{cases}}$$

$$\underset{\text{Glucosid der Salicylsäure}[2]}{C_{13}H_{16}O_8} + H_2O = \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Salicylsäure}}{C_6H_4\begin{cases}COOH\\OH\end{cases}}$$

$$\underset{\text{Arbutin}[3]}{C_{25}H_{34}O_{14}} + 2H_2O = 2\underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Hydrochinon}}{C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}} + \underset{\text{Methylhydrochinon}}{C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\OH\end{cases}}$$

---

[1] *Musculus*, Ann. de chim. et de phys. (3) t. LX, p. 203 u. (4) t. VI, p. 177 und mündliche Mittheilung.

[2] *Tiemann*, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 1875. S. 517.

[3] *Hlasiwetz* u. *Habermann*, Ann. Chem. Pharm. Bd. CLXXVII, S. 334.

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + 2H_2O = 2\underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Bittermandelöl}}{C_6H_5, COH}, \underset{\text{Blausäure}}{CNH}$$

$$\underset{\text{Coniferin}^1}{C_{16}H_{22}O_8} + H_2O = \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Coniferylalkohol}}{C_{10}H_{11}O_2, OH}$$

$$\underset{\substack{\text{Glucosid der}\\ \text{Vanillesäure}}}{C_{14}H_{18}O_9} + H_2O = \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Vanillesäure}}{C_8H_8O_4}$$

$$\underset{\text{Daphnin}}{C_{31}H_{34}O_{19}} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{19}H_{14}O_9$$

$$\underset{\text{Convolvulin}}{C_{31}H_{50}O_{16}} + 5H_2O = 3C_6H_{12}O_6 + C_{13}H_{24}O_3$$

$$\underset{\text{Jalappin}}{C_{34}H_{56}O_{16}} + 5H_2O = 3C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{30}O_3$$

Die sämmtlichen Zerlegungen, welche genannt sind, erfolgen im Wesentlichen in gleicher Weise durch Emulsin, wie durch Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure. Mit Ausnahme der letztgenannten drei Körper, deren Constitution nicht bekannt ist, zeigt sich in allen diesen Zerlegungen ausser der Aufnahme von Wasser das Gemeinsame, 1) dass Zucker gebildet wird, 2) eine oder mehrere aromatische Verbindungen entstehen. In den durch Emulsin spaltbaren Verbindungen können H atome der Benzolkerne substituirt und angefügte CH_3 atome oxydirt oder reducirt werden, ohne dass die Art der Spaltbarkeit durch Emulsin eine Aenderung erfährt. So kann Salicin zu Helicin und zu Salicylsäureglucosid oxydirt werden, und alle drei Körper werden, wie oben erwähnt ist, durch Emulsin in gleicher Weise gespalten. Das Coniferin kann zum Glucosid der Vanillesäure zersetzt werden, ohne dass dabei die Anordnung der Atomcomplexe, welche durch Emulsin unter Wasseraufnahme gespalten werden, eine Aenderung erfährt. Dagegen tritt eine solche ein bei der Behandlung des Salicin mit Benzoylchlorid, es bilden sich hierbei Mono-, Di- und Tribenzoyl-Salicin, ebenso beim Zusammenschmelzen von Benzoesäureanhydrid mit Salicin (das erstgenannte Monobenzoylsalicin ist identisch mit dem aus den Blättern und Rinde der Espe gewonnenen Populin); diese Substitutionsproducte werden durch Emulsin nicht zerlegt, offenbar weil die Substitution, wie es die Regel ist, die Festigkeit der Verbindung erhöht. Anhydride der

---

[1] *Tiemann*, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1875. S. 515, 1127, 1130, 1140.

Kohlehydrate werden durch Emulsin nicht angegriffen und die diastatischen Fermente greifen die Stoffe nicht an, welche durch Emulsin zerlegt werden. Das Emulsin scheint das Ferment der aromatischen Glucoside zu sein.

4) Spaltung von Schwefelverbindungen in Zucker, Schwefelsäure und ein Senföl durch Myrosin.

$$\underset{\text{Myronsaures Kali}}{C_{10}H_{18}NS_2O_{10}K} = \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} + SO_4HK + \underset{\text{Senföl}}{C_4H_5NS}$$

$$\underset{\text{Sinalbin}}{C_{30}H_{44}N_2S_2O_{11}} = C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{24}N,SO_4H + C_8H_7ONS$$

Diesen Processen werden auch diejenigen sich anreihen, welche zur Entstehung der übrigen flüchtigen Cruciferenöle führen, deren Untersuchung aber bis jetzt kaum begonnen ist. Die Spaltung der Myronsäure wird auch durch verdünnte Mineralsäuren in der Wärme ausgeführt. Eine Wasseraufnahme scheint nicht stattzufinden, doch ist der Vorgang noch zu wenig bekannt.

§ 60. B. Die Fermente wirken wie Aetzalkalien in höherer Temperatur. Fermentative Verseifung.

1) Spaltung der Aether, Fette u. dergl. in Alkohol und Säure; dieselbe geschieht durch Gährung nur in nahezu neutraler Lösung, z. B. bei Gegenwart von $CaCO_3$, ausserdem wirken alle in Wasser etwas löslichen Aether sehr hemmend auf Gährungen, wie es scheint, entsprechend ihrer Löslichkeit. Ein Ferment, welches die Fette spaltet, ist nach *Cl. Bernard* im Secret des Pankreas gelöst enthalten, wird aber leicht zerstört und ist noch nicht abgeschieden. Faulende Stoffe enthalten ein Ferment, welches die Fette bei Gegenwart von $CaCO_3$ und hinreichend hoher Temperatur schnell, unter 20° ziemlich langsam spaltet; durch dasselbe entsteht in begrabenen Leichen oder in Macerirkästen aus dem Fett das Leichenwachs, Adipocire, bestehend aus palmitin- und stearinsaurem Kalk. Die schnelle Umwandlung der Aetherarten von Früchten, Blumen, des Weins u. s. w. durch faulende Stoffe ist bekannt.

2) Zerlegung von Amidverbindungen unter Wasseraufnahme durch Fäulnissfermente.

$$\underset{\text{Harnstoff}}{CH_4N_2O} + 2H_2O = CO_3(NH_4)_2$$

$$\underset{\text{Hippursäure}}{C_9H_9NO_3} + H_2O = \underset{\text{Glycocoll}}{C_2H_5NO_2} + \underset{\text{Benzoesäure}}{C_7H_6O_2}$$

$$\underset{\text{Taurocholsäure}}{C_{26}H_{45}NSO_7} + H_2O = \underset{\text{Taurin}}{C_2H_7NSO_3} + \underset{\text{Cholalsäure}}{C_{24}H_{40}O_5}$$

Hierher gehören ohne Zweifel auch Zersetzungen der Eiweissstoffe, des Glutin, Chondrin u. s. w., welche durch Fäulniss oder durch Pankreasferment erfolgen.

Die einfachen Amide widerstehen der Spaltung unter Wasseraufnahme sehr hartnäckig, auch der Harnstoff wird nur langsam angegriffen ausser durch ein eigenthümliches, nur in neutraler Lösung wirkendes Ferment, welches von *Musculus*[1] aus Harn abgeschieden ist, und welches den Harnstoff sehr schnell in der bezeichneten Weise verändert. Hippursäure und Taurocholsäure werden durch Fäulnissferment schnell zerlegt, langsamer Glycocholsäure. Im Pankreassecret ist ein Ferment vorhanden, welches die Eiweissstoffe in der bezeichneten Richtung zerlegt. Isolirt ist noch keins von den hierher gehörenden Fermenten. Faulende Stoffe hören nicht auf, Eiweissstoffe und Hippursäure zu zerlegen, wenn die niederen Organismen darin durch Aether getödtet sind.

II. Fermentative Umwandlungen mit Uebergang von Sauerstoff vom Wasserstoff an Kohlenstoffatome.

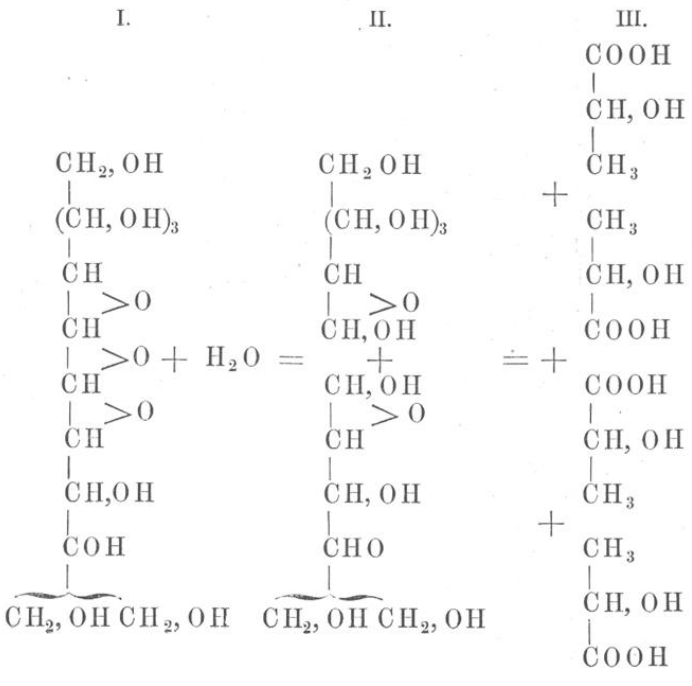
§ 61. 1) Milchsäuregährung. Spaltung von Milchzucker, Inosit und anderen Kohlehydraten in Milchsäure durch ein Ferment, welches in der Milch enthalten ist und sich in niederen Organismen wahrscheinlich sehr verbreitet findet. Näheres über das Ferment ist nicht bekannt.

Der Process selbst schliesst sich den Fäulnissvorgängen auf das Nächste an, denn, wie man auch die Constitution des Milchzuckers sich denken mag, sicherlich ist die Gährung mit der Bildung von Carboxyl und gleichzeitiger Reduction der anderen Endgruppe zu Methyl verbunden. Nach *Fittig*[2] hat der Milchzucker die in I bezeichnete Constitution, er wird bei der Gährung zunächst zu zwei Zuckermolecülen II zerfallen und dann in vier Molecüle Milchsäure III übergehen.

---

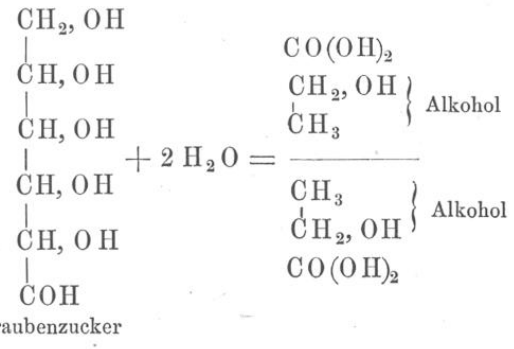
[1] Arch. f. d. ges. Physiol. Bd. XII, S. 214.

[2] *R. Fittig*, Ueber die Constitution der sog. Kohlenhydrate. Programm, Tübingen, Fues 1871, S. 28.



Verschiedene Zuckerarten, als Trauben-, Frucht-, Rohr-, Milchzucker werden durch Erwärmen mit nicht zu verdünnter Natronlauge gleichfalls unter Milchsäurebildung zerlegt. Die Aehnlichkeit der Wirkung von Ferment und Alkalihydrat ist eine weitgehende; es werden unten noch weitere Beispiele hierfür gegeben.

2) Alkoholgährung. Der Gährung, auf welcher die Wein-, Bier- und Branntweinbereitung beruht, sind, so viel bekannt, allein fähig der Traubenzucker, Fruchtzucker und die Galactose, nur indirect andere Zuckerarten, insofern sie durch andere Processe erst unter Bildung jener Zuckerarten zerlegt werden, wie es z. B. mit dem Rohrzucker der Fall ist. Der fermentative Process bei der Alkoholbildung stimmt mit dem der Milchsäuregährung insofern überein, als zunächst das Zuckermolecül in zwei gleiche Theile gespalten wird und Sauerstoff vom Hydroxyl in $C = O$ übergeht, aber es tritt hier noch weitere Anfügung von Sauerstoff ein, so dass sogleich $C = O(OH)_2$ gebildet wird.



Traubenzucker

Dass zunächst Milchsäure als Spaltungsproduct auftrete bei diesem Processe, ist nicht wahrscheinlich, weil milchsaures Salz mit Bierhefe und viel Wasser nicht zu Alkohol und Kohlensäure umgewandelt wird; aber auch die Bildung von Aethylkohlensäure ist nicht wahrscheinlich. Neben Alkohol und Kohlensäure bilden sich bei der Einwirkung von Hefe auf Zuckerlösung in geringer Menge Bernsteinsäure, Glycerin und andere Alkohole, die dem Aethylalkohol homolog, aber von höherem Moleculargewicht sind, hauptsächlich Amylalkohol, sehr wenig Propyl-, Butyl-, Capoyl-Alkohol u. s. w. Ihre Entstehung scheint mit dem eigentlichen Processe der Zuckerzerlegung nichts zu thun zu haben. Das Ferment, welches diese Gährung in neutraler, mässig saurer, sowie in schwach alkalischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft, bei 25 bis 30° dagegen sehr schnell veranlasst und zu Ende führt, hat man von der lebenden Bierhefe noch nicht zu trennen vermocht. Beim Erwärmen über 53°, ebenso durch Aether, Chloroform und viele andere Stoffe wird es schnell zerstört mit dem Leben der Hefezellen, während das gleichfalls in der Hefe enthaltene Rohrzucker spaltende Ferment hierbei unzersetzt bleibt. Die Alkoholgährung verläuft unter nicht geringem Freiwerden von Wärme.

§ 62. 3) Fäulnissprocesse. Ferment, welches Fäulnissprocesse hervorruft, findet sich in den niedrigsten Organismen, Micrococcen, Bacterien u. s. w. und findet sich vorgebildet auch in den Organen höherer Thiere, wahrscheinlich allgemein auch in den Pflanzen. Dasselbe wird, in wässerigen Flüssigkeiten mit Aether geschüttelt und stehen gelassen, nicht zerstört, obschon alle Organismen hierdurch getödtet werden. Beim Erhitzen mit Wasser auf oder über 53° wird es ebenso wie das der Alkoholgährung zerstört. In Wasser löslich scheint dies Ferment nicht zu sein, jedenfalls ist es nicht diffundir-

bar durch thierische Membranen oder Pergamentpapier. Die Fäulnissprocesse verlaufen am geschwindesten in Temperaturen zwischen 25 und 45°, gehen aber auch bei niedrigeren Temperaturen langsam von statten. Die schnellste Fäulniss scheint der Schlamm der Cloaken in Städten zu geben, derselbe also besonders reich an solchem Ferment zu sein. Zunächst einige Beispiele von Fäulnissprocessen:

1) $(CHO_2)_2\,Ca + H_2O = CO_3\,Ca + CO_2 + 2\,H_2$
Ameisensaurer Kalk

Hier sowie in den folgenden Beispielen ist zu suppliren, dass stets zunächst $(CO_3H)_2\,Ca$ entsteht, der sich dann in $CO_3\,Ca + CO_2$ zerlegt.

2) $(C_2H_3O_2)_2\,Ca + H_2O = CO_3\,Ca + CO_2 + 2\,CH_4$
Essigsaurer Kalk — Sumpfgas

3) Der Cloakenschlamm liefert mit Cellulose die Zersetzung 2, wahrscheinlich nach der Gleichung:

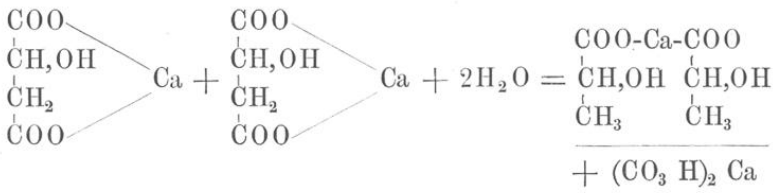
$$n\,C_6H_{10}O_5 + n\,H_2O = 3n\,CO_2 + 3n\,CH_4$$
Cellulose — Sumpfgas

4) Milchsaurer Kalk liefert buttersauren und kohlensauren Kalk neben Kohlensäure und Wasserstoff.

$$(C_3H_5O_3)_4\,Ca_2 = CO_3\,Ca + 3\,CO_2 + 4\,H_2 + (C_4H_7O_2)_2\,Ca$$

Bei dieser Gährung entstehen durch den Wasserstoff im Entstehungszustande leicht Reductionsproducte wie Propionsäure oder Butteressigsäure.

5) Aepfelsaurer Kalk liefert kohlensauren und milchsauren Kalk und der letztere zerfällt nach 4) zu buttersaurem und kohlensaurem Kalk u. s. w.



Durch den Wasserstoff im Entstehungsmomente wird bei diesem Processe ein Theil der Aepfelsäure in Bernsteinsäure reducirt.

6) Glycerin mit $CaCO_3$ und faulendem Fibrin liefert bei Abschluss der Luft keinen Alkohol, sondern Buttersäure, Butteressig-

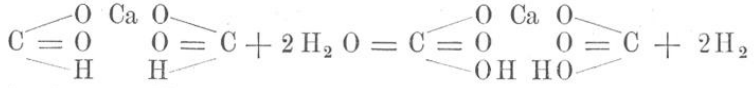
säure. Bernsteinsäure; wahrscheinlich bildet sich zunächst Milchsäure, die dann in CO_2 und Buttersäure zerfällt. Wasserstoff entwickelt sich nur sehr wenig. Die Butteressigsäure kann nur durch Reduction entstehen, die Bildung der Bernsteinsäure ist schwer zu verstehen, aber sicher nachgewiesen.

7) Die Eiweissstoffe werden sehr leicht durch Fäulnissferment zerlegt. Aus unlöslichen Eiweissstoffen, z. B. Fibrin, bildet sich zunächst eine dem Myosin ähnliche Globulinsubstanz, die in Lösung übergeht, zugleich entsteht ein amorpher flockiger Niederschlag, der sowohl in Sodalösung als auch in sehr verdünnter Salzsäure grösstentheils löslich ist. Dann bilden sich Peptone, Ammoniak, Kohlensäure, Leucin, Tyrosin, Indol, Buttersäure. Bei länger dauernder Fäulniss scheint das Pepton wieder zu verschwinden, die Lösung nimmt dabei mehr und mehr braune Farbe an. Wasserstoffentwicklung findet bei dieser Zersetzung nicht, Kohlensäurebildung dagegen reichlich statt.

Es könnten noch viele andere solche Processe aufgeführt werden, doch sind sie meist weniger genau untersucht und die angeführten Beispiele werden genügen.

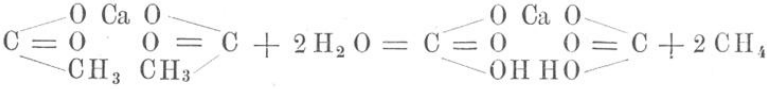
§ 63. Allen den genannten Processen gemeinsam ist die Entwicklung von Kohlensäure oder die Bildung von Carboxylverbindung, die vorher nicht vorhanden war: bei allen findet entweder Entwicklung von Wasserstoff statt oder eine dem entsprechende Reduction eines Theils der vorhandenen Stoffe. Diese Reduction ist weder selbst ein Gährungsprocess noch diesen Processen als solchen primär zugehörig, sondern lediglich ein secundärer Process, der insbesondere dann nicht stattfindet, wenn Sauerstoff in genügender Quantität zugegen ist. Die Reductionen aber, welche hier vorkommen, sind nur solche, wie sie Wasserstoff im Entstehungszustande auszuführen vermag. Sind Sulfate, z. B. $CaSO_4$ zugegen, so werden sie unter Entwicklung von SH_2 in Carbonate umgewandelt, aber nie wird durch einen Fäulnissprocess die Phosphorsäure angegriffen, nie entstehen phosphorhaltige Körper, in denen der Phosphor in einer anderen Verbindung als PO_4= wäre. Es ist ein Irrthum, der leider viel Glauben gefunden hat, dass PH_3 in faulenden Fischen sich bilden könne.

Um die Eigenthümlichkeit des Fäulnissprocesses zu erkennen, hält man sich am besten zunächst an die Zerlegung der Ameisensäure, Essigsäure, des Milchzuckers und der Milchsäure.



Ameisensaurer Kalk

Unter Abscheidung von 2 Mol. H_2 wandert der Sauerstoff von 2 Wassermolecülen mit je einer Affinität an den Kohlenstoff und bildet in dieser Weise sauren kohlensauren Kalk. Ebenso geschieht es beim essigsauren Kalk, aber hier verbindet sich jedes der beiden Wasserstoffatome, die aus dem Wasser heraustreten, mit CH_3 zu CH_4.



Diese Spaltung der Essigsäure findet sehr langsam statt, während die fermentative Zerlegung der Ameisensäure schnell verläuft; offenbar wird die Ablösung von CH_3 von CO_2Ca — schwieriger vollzogen als die des Wasserstoffs. Nach den calorimetrischen Bestimmungen von *Berthelot*[1] findet die Zerlegung von Essigsäure in CO_2 und CH_4 weder unter Entwicklung noch unter Aufnahme von Wärme statt, die homologen Säuren von höherem Cgehalte können die entsprechende Zersetzung aber nur unter Aufnahme von Wärme erleiden, während bei der Zerlegung von Ameisensäure in CO_2 und H_2 ziemlich reichlich Wärme frei wird. Hierdurch ergiebt sich eine einfache Erklärung für das verschiedene Verhalten der einzelnen fetten Säuren bei der Fäulniss, so dass man erkennen kann, warum in neutral-reagirenden faulenden und kalkhaltigen Lösungen sich Buttersäure, Capronsäure u. s. w. lange Zeit unzersetzt erhalten können, während Ameisensäure gar nicht, Essigsäure nur vorübergehend in ihnen bestehen können. Die Substitution von Wasserstoffatomen in den fetten Säuren durch OHgruppen hat den allgemein auch aus anderen Reactionen bekannten Einfluss, dass der Zusammengehalt gelockert wird. Während die Propionsäure wahrscheinlich an sich in neutraler Lösung gar nicht mehr der Fäulniss fähig ist (sie soll unter bestimmten Verhältnissen durch Fäulnissprocess aus dem Glycerin entstehen) ist die Milchsäure bekanntlich sehr leicht durch Fäulniss zu zerlegen. Wird in den fetten Säuren Wasserstoff durch NH_2 substituirt, so entstehen recht beständige

[1] Ann. de chim. et de phys. (4) t. XVIII, p. 44 u. 51.

Körper, wie Glycocoll, Leucin. Es scheint ferner, als seien die Verbindungen mit 2 oder 4 Atomen C viel beständiger als die entsprechenden mit 3 oder 6 Atomen C gehalt im Molecül; Erythrit wird durch Fäulniss nicht verändert. Die Spaltungen der Kohlehydrate führen schliesslich zur Bildung von Buttersäure oder Alkohol oder Sumpfgas, die der Eiweissstoffe unter Auflösung der $-CONH_2$- und $-CS, NH_2$ gruppen zur Bildung von CO_2, NH_3, SH_2, Amidosäuren, wie Leucin, Tyrosin, und ebenfalls zur Buttersäure; hiermit scheinen aber die Processe ihr Ende zu erreichen und somit eine vollständige Auflösung der organischen Stoffe zu CO_2, H_2O, NH_3, SH_2 nicht möglich zu sein. Es zeigt sich die Einwirkung von Wasser und Ferment schwächer als die von Wasser allein bei höherer Temperatur, weil zur Lösung der Ketten von $-CH_2 \ldots -CH_3$-gruppen eine Arbeit zu leisten ist, welche einer nicht unbedeutenden Wärmeaufnahme entspricht.

Bei dieser ganzen Betrachtung von Gährungsvorgängen sind die aromatischen Stoffe und die Verbindungen der $-CH=CH-$ gruppe unberücksichtigt geblieben, da diese Körper, wenn sie nur wenig Sauerstoff enthalten, im Benzol den Gährungen kräftig widerstehen und ihre Umsetzungen genauerer vergleichender Untersuchung in dieser Richtung noch kaum unterworfen sind; es hindern die hierher gehörigen Körper, wie bekannt, oft schon in kleinen Mengen die Fäulnissprocesse beträchtlich.

Fäulniss bei Gegenwart von Sauerstoff, verglichen mit den Processen lebender Organismen.

§ 64. Die bisher betrachteten Veränderungen werden nur dann im ungetrübten Bilde wahrgenommen, wenn der Zutritt von atmosphärischem Sauerstoff abgehalten ist; man stellt die Versuche am besten in Kolben an, deren Hals zu einer engen umgebogenen Röhre ausgezogen ist, deren Oeffnung tief unter Quecksilber erhalten wird. Ist der indifferente Sauerstoff der Atmosphäre zugegen, so hat er zunächst auf die Bewegung der Atome bei der Einwirkung von Wasser und Ferment keinen Einfluss, dagegen wird er stets dem Wasserstoff im Entstehungszustande zur Beute und es werden keine Reductionsproducte gebildet, sondern unter Wärmeentwicklung entsteht Wasser, zugleich nimmt das frei werdende Atom jedes Sauerstoff-Molecüls den Charakter des activen Sauerstoffs im Ozon an.

Aus den in den letzten Paragraphen geschilderten Fäulnissprocessen ergiebt sich, dass die Entstehung von Wasserstoffgas stets in der Weise erfolgt, dass jederseits in den beiden auf einander wirkenden Körpern, dem Wasser wie dem organischen Stoffe, ein Atom Wasserstoff frei wird; treten diese mit einem Atom Sauerstoff in Verbindung, so bleibt vom Molecül O_2 ein Atom übrig, der Sauerstoff ist also reducirt und das Atom O im Entstehungszustande ist stets der kräftigsten Oxydationen fähig. Die ganze Macht der Wirkung des Ozons O_3 liegt in dem Atom O, welches abgegeben wird, wenn das Molecül in den gewöhnlichen indifferenten Sauerstoff O_2 übergeht. Durch diese Betrachtungen wird eine vorläufige Erklärung gewonnen für die ganz sicher constatirte Thatsache, dass bei Zutritt von Sauerstoff zu faulenden Flüssigkeiten die kräftigsten Oxydationen ausgeführt werden. Die Bildung von Salpeter im Dünger, der Mangel an Wasserstoffgas und Sumpfgas in der Atmosphäre, der besteht, trotzdem dass Fäulnissprocesse an der Erdoberfläche in sehr grossem Maassstabe verlaufen, sind nur durch diese Betheiligung des Sauerstoffs an diesen Processen verständlich, denn an sich ist der Sauerstoff der Atmosphäre nicht im Stande, Oxydationen auszuführen, welche den beobachteten Erscheinungen entsprechen könnten.

Es ist schon seit längerer Zeit die Ansicht bei den Physiologen herrschend gewesen, dass neben den Oxydationen in den Thieren auch fermentative Processe allgemein verbreitet und den Lebensvorgängen nothwendig zugehörig seien. So wie aber die Abgrenzung und Charakteristik der Fermentationen nur ungenügend gegeben wurden, waren auch die Beziehungen der Gährungsprocesse zu den Einwirkungen des Sauerstoffs durchaus unklar geblieben.

Gestützt auf die Versuche von *Priestley*, *Scheele*, *Ingenhousz* und seine eigenen, wurden vor hundert Jahren von *Lavoisier*[1] die Sätze aufgestellt, dass in den thierischen Organismen, sowie im Menschen durch den mit der Lunge eingeathmeten Sauerstoff organische Substanz verbrenne und die thierische Wärme dieser Verbrennung ihre Entstehung verdanke, dass bei dieser Verbrennung nahezu eben so viel CO_2 dem Volumen nach ausgeschieden als Sauerstoff durch die Lunge aufgenommen werde, dass endlich mittelst des Sonnenlichtes in grünen Pflanzen CO_2 zerlegt und Sauerstoffgas ausgeschieden werde. *Lavoisier* rechnete diese Verbrennung zu der Abtheilung der Combustions obscures, welcher er auch die unvollkommene Verbren-

[1] Oeuvres de Lavoisier publ. 1862. t. II.

nung der Kohle im Wasserdampfstrom in hoher Temperatur zuzählt. In diesem Sinne kann man der Zusammenstellung zustimmen, aber es ist wichtiger, den Unterschied hervorzuheben, welcher zwischen der directen Verbrennung organischer Stoffe mit Sauerstoff einerseits und der fermentativen Entwicklung der CO_2 aus organischer Substanz unter Einwirkung des Wassers und nachfolgender Oxydation des Wasserstoffs und Ozonisirung des Sauerstoffs andererseits besteht. Offenbar ist dieser letztere Vorgang in den Organen lebender Thiere ebenso im Gange wie in Massen organischer Stoffe, welche an der Luft der Fäulniss unterliegen. Hiernach ist es auch verständlich, dass 1) im thierischen Organismus reducirte Stoffe wie Urobilin, Bernsteinsäure, Hippursäure bei Einnahme von Chinasäure u. s. w. entstehen und im Harne den Körper verlassen neben unzweifelhaften Oxydationsproducten, dass ferner 2) viele für die Oxydation sehr geneigte Stoffe durch den Organismus unoxydirt hindurchgehen können, dass 3) auch zwischen CO_2 ausscheidung und Sauerstoffaufnahme in den lebenden Organismen ein constantes Verhältniss sich nicht stets zeigt, dass endlich 4) obwohl sich im lebenden Körper Ozon nicht findet und nicht wohl finden kann,[1] doch eine vollständige Auflösung complicirter organischer Verbindungen zu CO_2 und H_2O stattfindet, während wir durch die kräftigsten Oxydationsmittel wie unterchlorigsaures Natron oder übermangansaures Kali oft nur langsam und unvollkommen solche Oxydationen künstlich auszuführen im Stande sind.

§ 65. Wenn nun hier die Fäulnissprocesse mit den Lebensvorgängen in durchgehende Parallele gestellt werden, soll doch damit durchaus nicht ausgesprochen sein, dass beide identisch seien, aber ein Unterschied ist bis jetzt nicht bekannt.

Es gehören den Organismen Stoffe zu und werden in ihren Zellen gebildet, deren Wichtigkeit für den thierischen Stoffwechsel nicht geleugnet werden kann und an deren Bildung durch fermentative Processe man nicht wohl denken kann, da sie die Eigenschaften von Anhydriden haben, z. B. Harnstoff, Glycogen, Fette, Hippursäure; durch Fäulnissprocesse würden diese Stoffe sämmtlich zerlegt werden; man kennt ihre Entstehung nicht näher, aber sie

[1] *Schönbein* schloss auf das Vorhandensein von Ozon im Blute aus der Thatsache, dass im Organismus Stoffe oxydirt werden, die durch den indifferenten Sauerstoff nicht angegriffen werden, aber er vermochte weder Ozon selbst noch eine ozonisirend wirkende Substanz im Blute aufzufinden. Vergl. *Pogg.* Ann. 1845. Bd. LXV, S. 171.

können nur durch Oxydation gebildet werden, weil ihre Bildung eine Arbeit erfordert, für deren Leistung die Affinität des Sauerstoffs zu Kohlenstoff und zu Wasserstoff unter den in Thieren obwaltenden Verhältnissen allein die erforderlichen Kräfte gewähren können. Hinsichtlich der Fettbildung kann man nachweisen, dass sie ohne Einwirkung von Sauerstoff nicht stattfindet, wenngleich nur wenig Sauerstoff bei ihrer Entstehung sich betheiligt. Dass der Sauerstoff im Stande ist, Condensationen und Anhydridbildungen zu veranlassen, davon giebt die chemische Erfahrung zahlreiche Beweise. So bildet sich Acetylen neben Wasser durch Einwirkung von Sauerstoff auf überschüssiges Sumpfgas oder Aethylen in hoher Temparatur.

$$4\,CH_4 + 3\,O_2 = 2\,C_2H_2 + 6\,H_2O$$
$$2\,C_2H_4 + O_2 = 2\,C_2H_2 + 2\,H_2O$$

Aus Alkohol entsteht durch Oxydation Aldehyd:

$$C_2H_6O + O = C_2H_4O + H_2O$$

Es sind stets kräftige Affinitäten, aber der verschiedensten Art, durch welche Anhydride und Condensationsproducte gebildet werden; die organische Chemie hat durch passende Benutzung derselben viele ihrer glänzenden synthetischen Resultate erreicht. Durch Benutzung der Affinitäten von Cl, J, Br zu Ag, Zn, K u. s. w. sind die verschiedenen Anhydride, Aminbasen, Aetherarten dargestellt, z. B.:

$$C_2H_5J + C_2H_5OK = (C_2H_5)_2O + KJ$$
$$C_2H_3OCl + C_2H_3OOK = (C_2H_3O)_2O + KCl$$
$$COCl_2 + 4\,NH_3 = CO(NH_2)_2 + 2\,NH_4Cl$$
$$C_2H_5J + 2\,NH_3 = C_2H_5NH_2 + NH_4J$$
$$C_2H_3Br + KOH = C_2H_2 + KBr + OH_2$$

Die einfachsten Beispiele der anorganischen Chemie zeigen, dass bei der Sättigung kräftiger Affinität Stoffe als Nebenproducte entstehen können von lebhafter Spannung, bei deren Zerspaltung kräftige Bewegungen, heftige Explosionen erzielt werden, z. B.:

$$HgO + 2\,Cl_2 = HgCl_2 + Cl_2O$$
$$4\,NH_3 + 3\,Cl_2 = 3\,NH_4Cl + NCl_3$$

So ist nun auch bei der Fäulniss der organischen Stoffe bei Gegenwart von Sauerstoff

$$HH + O_2 + n = H_2O + On$$

Der entstehende Wasserstoff mit seiner Sättigung durch Sauerstoff

ist als die Ursache anzusehen der Bildung irgend welcher Oxyde On, welche bei ihrer Spaltung Freiwerden von Wärme u. s. w. bewirken müssen, und die Kräfte, welche wir im Schiesspulver, im Manganhyperoxyd, dem Nitroglycerin und der Schiesswolle benutzen, sind wohl keine anderen als solche, die bei der Verwesung organischer Substanzen an der Erdoberfläche durch den nascirenden Wasserstoff in seiner Einwirkung auf den atmosphärischen Sauerstoff und dessen Combination mit NH_3 oder Manganverbindungen entstehen.

Wenn nun auch aus einer Bilanz der chemischen Kräfte und Vergleichen mit anderen einfacheren Vorgängen sich die Bildung der Fette, des Glycogen und anderer Anhydride in den Organismen in der angegebenen Weise mit grosser Wahrscheinlichkeit ergiebt, sind es doch immerhin nur Vermuthungen, die man hierüber aufstellen kann; die entscheidenden Beweise fehlen noch vollständig. Wir wissen nur, dass fermentative Processe nicht nur an der Oberfläche der lebenden Organismen, im Darmcanale u. s. w. verlaufen, sondern auch innerhalb der lebenden Zellen thätig sind. Wir wissen ferner 1) dass Sauerstoff im Blute jedes Wirbelthieres stets vorhanden ist, so lange sein Leben dauert, 2) dass Sauerstoff durch die Blutgefässwand in die Organe übergeht, denn es tritt Sauerstoff in der Placenta vom mütterlichen Blute in das des Kindes über. Die Tension des Sauerstoffs in den Organen ist eine geringe, aber dass von diesem geringen Zutritt von Sauerstoff zu den Organen die Function derselben abhängig ist, zeigt, wie *Pflüger*[1] vollkommen überzeugend nachgewiesen hat, die Erscheinung der Lichtentwicklung im Leuchtorgan der Lampyris u. s. w., welche nur so lange andauert, als diesem Organe Sauerstoff zukommt. Wir wissen aber nicht, ob in jedem Organe Sauerstoff im normalen Zustande thätig ist und in welchem Maasse; das Auftreten von entschiedenen Reductionsproducten im Harne lässt schliessen, dass er bei ihrer Bildung gar nicht oder wenigstens nur in geringem Grade thätig ist. Alle lebhaften Bewegungen, die in den Organismen vorkommen, die Bewegung der Muskeln, die Wärmeentwicklung in den Organen, die elektrischen Spannungen im elektrischen Organe der Fische, die in geringem Grade vielleicht bei allen Wirbelthieren eine Rolle spielen, sind unzweifelhaft verbunden mit Oxydationen, wenn auch wohl nicht alle verursacht durch dieselbe.

Die chemischen Processe in den Pflanzen sind in den bespro-

[1] Arch. f. d. ges. Physiol. Bd. X, S. 275. 1875.

chenen Beziehungen von denen der Thiere nicht wesentlich verschieden, nur betreffen sie theilweise andere Stoffe. Auch in den Pflanzenzellen verlaufen fermentative Processe und nachfolgende Oxydationen und beide zusammen stellen das Leben der Pflanze dar, so weit sie nicht Chlorophyll enthält und von der Sonne beleuchtet ist bei hinreichend hoher Temperatur. Auch die grünen chlorophyllhaltigen lebenden Pflanzen leben durch die genannten Processe so lange das Sonnenlicht fehlt, wahrscheinlich auch stets, während sie im Sonnenlicht am Chlorophyll Sauerstoff entwickeln. Die Bildung von Aetherarten in Blüthen und Früchten zeigt zum Theil sehr deutlich ihre Abhängigkeit von der Einwirkung des Sauerstoffs; auch die nicht unbedeutende Wärmeentwicklung in Blüthen ist eine Folge kräftiger Oxydation.

Die Zerlegung von CO_3H_2 unter Entwicklung von O_2 durch das Chlorophyll der lebenden Pflanzen.

§ 66. Bei der Schilderung der Lebensprocesse ist in den letzten Paragraphen mehrfach von Reductionsprocessen die Rede gewesen, die aber als secundäre insofern aufgefasst wurden, als der bei Gährung und Uebergang von Sauerstoff an den Kohlenstoff frei werdende Wasserstoff für die eigentliche Ursache aller dieser Reductionen angesehen werden konnte. Von diesen Processen durchaus zu trennen ist der wichtigste Reductionsprocess, der in grünen lebenden Pflanzen verläuft, wenn sie bei genügend hoher Temperatur von der Sonne bestrahlt werden und ihnen Kohlensäure zur Verfügung steht, die Umwandlung nämlich des Kohlensäurehydrats in Kohlehydrat und Sauerstoff. Der grüne Farbstoff der Pflanzen, der diese Umwandlung bewirkt, ist wohl zu unterscheiden von dem Farbstoff oder besser Stoffgemenge, welches man durch Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. den grünen Pflanzentheilen entziehen kann, denn weder eine solche Lösung noch der beim Verdunsten derselben erhaltene Rückstand besitzt die Fähigkeit, CO_3H_2 unter O_2 entwicklung zu zerlegen, ja es genügt, Aether- oder Chloroformdampf auf ein lebendes Blatt einwirken zu lassen, um ihm die Fähigkeit der CO_3H_2 zerlegung für immer zu rauben. Das active Chlorophyll ist stets eine in weichen Körnchen innerhalb lebender Zellen angeordnete Substanz, in welcher der Farbstoff sich in einer nicht bekannten Verbindung mit dem Protoplasma befindet, und alle chemischen und physika-

lischen Einflüsse, welche das Protoplasma tödten, wirken auch zerstörend auf die Fähigkeit des Chlorophyll, CO_3H_2 zu zerlegen.

Ueber die Einwirkung der grünen Pflanzen auf CO_3H_2 und ihre Sauerstoffentwicklung im Sonnenlichte wurden die ersten Ermittelungen von *Ingen-Housz*[1] gemacht, die dann durch *Th. Saussure*[2] bestätigt und erweitert sind. In neuerer Zeit ist der Vorgang vor Allen von *Boussingault*[3] sorgfältig und vielseitig untersucht worden. Aus *Boussingault's* Arbeiten ergiebt sich, dass durch lebende grüne Blätter, wenn sie der directen Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt sind, CO_2 aus der Luft aufgenommen und dafür das gleiche Volumen Sauerstoff ausgeschieden wird, dass auf diesen Process die Anwesenheit von Sauerstoff keinen Einfluss ausübt, dass Stickstoff dabei weder aufgenommen noch abgegeben, dass reine Kohlensäure bei 1 Atm. Druck nur sehr langsam zerlegt wird, dass aber eine Verdünnung mit atmosphärischer Luft nicht anders wirkt als eine Verdünnung mit Stickstoff oder reinem Wasserstoff, ebenso eine Verdünnung der Kohlensäure durch Erniedrigung des Druckes ohne Beimischung anderer Gase den Process beschleunigt. Nicht mit Unrecht vergleicht *Boussingault* die Einwirkung des Chlorophyll auf die Kohlensäure mit der des Phosphor auf reines Sauertoffgas bei 1 Atm. Druck im Gegensatz zur Einwirkung bei erniedrigtem Druck. So wie hier das Leuchten und die langsame Verbrennung des Phosphor nur in verdünntem Sauerstoffgas erfolgt, gleichgültig ob diese Verdünnung mit der Luftpumpe oder durch Zumischen indifferenter Gase geschieht, verhält es sich auch mit der Zerlegung der CO_3H_2 durch Chlorophyll in dem Sonnenlichte.

Durch Versuche hauptsächlich mit Oleanderblättern ausgeführt fand *Boussingault*, dass 1 Quadratcentimeter Blattfläche im directen Sonnenlichte im Durchschnitte von 6 Versuchen 1,14 CC. CO_2 in O_2 umzuwandeln vermag; in einem Versuche erhielt er in 3 Tagen 1,5 CC. für 1 □Cm. Blattfläche. Im Dunkeln zersetzten die Blätter nicht allein keine Kohlensäure, sondern wurden auch, wenn sie in reine CO_2 gebracht waren, mit der Zeit getödtet. Sie entwickeln in der Dunkelheit CO_2 unter Aufnahme von Sauerstoff, wie im vorigen

---

[1] *J. Ingen-Housz*, Versuche mit Pflanzen, übersetzt von Scherer. 3 Bde. Wien 1786—1790.

[2] *Th. de Saussure*, Recherches chimiques sur la végétation, Paris 1804.

[3] *Boussingault*, Économie rurale, Paris 1843—1844, vol. I. — Compt. rend. t. LX, p. 872; t. LXI, p. 493, 605, 657. 1865.

Paragraphen bereits erwähnt. Weder CO noch CH_4 wird durch Chlorophyll zersetzt. Beim Eintrocknen verlieren die Blätter allmälig ihre Fähigkeit, auch nach dem Einbringen in Wasser Kohlensäure zu zerlegen; beim hinreichenden Eintrocknen verlieren sie dieselbe ganz. Durch Quecksilberdampf büssen sie diese Fähigkeit gleichfalls ein. Blätter mit CO_2 oder CH_4, oder H_2 oder N_2 48 Stunden lang eingeschlossen aufbewahrt, haben dann ihre Fähigkeit CO_2 zu zerlegen eingebüsst; sie können Sauerstoff nicht lange entbehren.

§ 67. Da die Chlorophyllkörner eine grüne Farbe besitzen, ist ersichtlich, dass nicht alle Lichtstrahlen in gleicher Weise darauf einwirken. Lässt man im Mikrospectroskope Sonnenlicht auf Chlorophyllkörner wirken und zerlegt das Licht in sein Spectrum, so zeigt sich nach *G. Kraus*[1] ein Absorptionsstreif zwischen den Spectrallinien *B* und *C*, an letztere Linie kaum heranreichend, über *B* hingegen nach a hinübergreifend, ausserdem zeigt sich das ganze Violett und Blau, auch der grösste Theil vom Grün absorbirt. Ein lebendes Blatt von Deutzia scabra zeigt, ohne Mikroskop mit dem Spectralapparate untersucht, dieselbe Absorption bei *B* und *C*, ausserdem einzelne Absorptionsstreifen hinter *C*, hinter *D*, in der Mitte zwischen *D* und *E* und ein breites Band zwischen *b* und *F* über letztere Linie hinübergreifend und jenseits *F* bei genügender Dünnheit des Blattes ein helles Band, Blau und Violett im Uebrigen absorbirt.

Das complicirte Spectrum, welches das Sonnenlicht nach dem Hindurchgehen durch das lebende Deutzia-Blatt giebt, wird nicht durch die Einwirkung des Chlorophyll allein bewirkt, sondern durch sein Zusammenwirken mit anderen Farbstoffen; es sind deshalb bei der Untersuchung anderer Blätter diese Streifen theilweise gar nicht zu finden, dagegen findet sich bei allen ohne Ausnahme der bezeichnete intensive Absorptionsstreifen im Roth zwischen *B* und *C*, während zugleich Blau und Violett fehlen. Es liegt nun ohne Zweifel der Gedanke nahe, dass wenn das Sonnenlicht am Chlorophyll die Zerlegung der CO_3H_2 bewirkt, eine Zerlegung, welche einen grossen Kraftaufwand verlangt, dieser Zerlegung entsprechend Licht absorbirt werden müsse, und man muss dann auch annehmen, dass die Lichtarten, welche besonders kräftig absorbirt werden, auch die jene Function ausübenden sein werden. Es würde sonach das Licht zwischen *B* und *C* das in der lebenden grünen Pflanze vor allen anderen Lichtarten functionirende sein müssen. Dass dies der Fall sei,

[1] *G. Kraus*, Zur Kenntniss der Chlorophyllfarbstoffe u. s. w. Stuttgart 1872.

ist zuerst von *Lommel*[1] ausgesprochen und dann von *Müller*[2] durch directe Versuche bestätigt worden, während die Resultate zahlreicher früherer Untersuchungen hiermit nicht übereinstimmen. Nach den Untersuchungen von *Draper*[3] ist die stärkste Einwirkung auf das Chlorophyll lebender Blätter, resp. die stärkste CO_3H_2 zerlegung und O_2 ausscheidung zu finden im gelben und grünen Lichte, schon viel geringer im Roth und Orange. In Uebereinstimmung mit diesen Resultaten stehen die Angaben von *Pfeffer*,[4] nach welchen fast die Hälfte der gesammten zersetzenden Kraft des Sonnenlichtes den gelben Strahlen zukommt und mit der grössten Intensität des Lichtes auch die stärkste Wirkung in der CO_3H_2 zerlegung einer Stelle zwischen *D* und *F* im Sonnenspectrum, etwas näher nach *D* hin gelegen eigen ist. Manche andere Arbeiten[5] stimmen mit diesen in den Resultaten mehr oder weniger überein, geben aber wegen unzureichender Methoden der Untersuchung keine sichere Entscheidung. Auch die Versuche von *Müller*,[6] welche mit Sonnenlicht, das in ein Spectrum aufgelöst war, angestellt wurden, ergeben noch keine vollständige Schätzung der Wirksamkeit des Lichtes je nach seiner Wellenlänge. *Müller* findet zwar, dass die stärker brechbaren Strahlen von *E* ungefähr an keinen Sauerstoff mehr aus lebenden grünen Pflanzentheilen entwickeln, dass ferner die stärkste Wirkung durch das Licht zwischen den Spectrallinien *B* und *C* ausgeübt wird, dass nach dieser Lichtart ein mehr gebrochenes zwischen *C* und *D*, letzterer Linie etwas näher gelegenes gelbrothes Licht wirkt, dass aber alles zwischen *A* und bis über die Mitte zwischen *D* und *E* hinaus im Spectrum gelegene Licht das Chlorophyll zur CO_3H_2-spaltung befähigt; eigentliche quantitative Werthe würden sich aber est ableiten lassen, wenn die respectiven Lichtintensitäten jeder

---

[1] *Pogg.* Ann. Bd CXLIV, S. 582. 1871.

[2] *N. J. C. Müller*, Botanische Untersuchungen, I. Heft. Heidelberg 1872.

[3] Philos. Magaz. t. XVI, p. 82. 1840 und t. XXIII, p. 161. — Ann. de chim. et de phys. (3) t. XI, p. 214.

[4] *W. Pfeffer*, Arbeiten des Botan. Instituts in Würzburg, herausgeg. von *J. Sachs*, Heft 1, S. 1.

[5] Es sind hier noch zu beachten die Arbeiten von *Ad. Mayer*, Landwirthsch. Versuchsstation, herausgeg. von *Nobbe*, Bd. IX, 1867. S. 396. *A. von Wollkof*, Jahrb. f. wissensch. Botan., herausgeg. von *Pringsheim* 1866. Bd. V, S. 1. *Caillet*, Compt. rend. 1867. t. LXV, p. 322. *Timirjaseff*, Botan. Zeitung 1869. Nr. 11. Vorläuf. Mittheilung.

[6] A. a. O.

Spectralfarbe zu einer sicheren Vergleichung in dieser Richtung in Rechnung genommen werden könnten. Man weiss, dass die Lichtintensitäten von der Spectrallinie *D* nach *A* hin sehr steil fallen und muss deshalb annehmen, dass das von *Müller* angegebene Maximum in Wirklichkeit noch höher ist, als es sich nach seinen Resultaten darstellt. Ebenso wird zur genaueren Beurtheilung der Verhältnisse erforderlich zu bestimmen, in wie weit gleichzeitig die Temperatur von Einfluss auf die Zersetzung der CO_3H_2 durch das Chlorophyll ist;[1] es könnte bei höherer Erwärmung in einem schwächer gebrochenen Spectraltheil ein bedeutender Effect erreicht werden, trotzdem vielleicht die Wirkung der Lichtstrahlen nicht grösser wäre als die eines stärker gebrochenen Lichtes. Es ist endlich aus *Müller's* Versuchen noch nicht zu schliessen, dass die stärker gebrochenen Strahlen im Spectrum von *E* ab keine Einwirkung auf die CO_3H_2 zerlegung durch Chlorophyll ausüben. Da nämlich die Blätter in der Dunkelheit bei Anwesenheit von Sauerstoff CO_2 bilden, wird Entwicklung von O_2 erst dann eintreten können, wenn die Zerlegung der CO_3H_2 energischer vor sich geht als die Oxydation; es muss eine schwache Beleuchtung geben, bei welcher die lebende grüne Pflanze weder CO_2 noch O_2 ausscheidet. Die Intensitäten des blauen und violetten Lichtes im Spectrum sind schon sehr gering und deshalb ist ihre CO_3H_2 zerlegende Fähigkeit schwer zu messen.

Höchst wahrscheinlich kommt jedoch die Function der Bildung organischer Substanz unter CO_3H_2zerlegung und Entwicklung von freiem O_2 allein dem Lichte zu, welches die Brechbarkeit des rothen Lichtabschnitts zwischen *B* und *C* oder der Umgebung der Linie *B* besitzt. Hierfür sprechen vor Allem Erwägungen, welche sich an die Erscheinungen knüpfen, die über Lösungen von Chlorophyll in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. bekannt sind. Von Wasser wird der grüne Farbstoff der Blätter nicht aufgenommen, dagegen wird durch die genannten Flüssigkeiten der grüne Farbstoff den Blättern entzogen neben manchen anderen Stoffen, die zum Theil gleichfalls eine sehr bemerkbare absorbirende Einwirkung auf das Licht ausüben.

§ 68. Untersucht man nun spectroskopisch das Licht, welches durch eine frisch bereitete alkoholisch-ätherische Lösung des grünen

[1] Versuche in dieser Richtung sind von *Heinrich*, Versuchsstationen 1870, Heft 2, 3 angestellt.

Farbstoffs hindurchgegangen ist, so zeigt sich zunächst ein sehr dunkler starker Absorptionsstreif, der auch noch bei sehr bedeutender Verdünnung ganz schwarz erscheint, und welcher nahezu dieselbe Lage im Spectrum einnimmt wie der Absorptionsstreif, den bei der spectroskopischen Untersuchung die Chlorophyllkörner in dem lebenden Blatte hervorrufen, nur mit dem Unterschiede, dass der Streif, den die verdünntere Lösung zeigt, die Linie *B* bald freilässt und *C* einschliesst, während das lebende Blatt in seinem Spectrum *C* kaum berührt, *B* dagegen im Dunkel des Streifens verschwinden lässt. Dieser Unterschied ist erklärlich aus der bekannten Einwirkung der Lösungsmittel auf die Lage der Absorptionsstreifen bestimmter Farbstoffe. So zeigen sich nun auch andere schwächere Absorptionsstreifen im Spectrum der Lösung stets weiter nach dem Violett hingerückt, als in dem Spectrum des Lichtes, welches durch ein lebendes Blatt hindurchgegangen ist. Bei starker Verdünnung der Lösung verschwinden diese schwachen Streifen bald und es bleibt im Roth der Streif bei *B* und *C*, neue Streifen werden im Blau und Violett bemerkt, aber sie sind breit und diffus begrenzt.

In Fig. 1, No. 3 sind für die einzelnen Theile des Spectrums die Absorptionen derselben durch Chlorophylllösungen von verschiedener Verdünnung angegeben. Sehr concentrirte Chlorophylllösung erscheint im durchfallenden Lichte roth, weil sie alles Licht absorbirt ausser dem dunklen Roth bis in die Nähe von *B*, bei stärkerer Verdünnung erscheint sie grün, weil dann auch das Grün breit auftritt mit sehr verwaschenem Absorptionsstreif ungefähr in der Mitte der erhellten Partie. Bei weiterer Verdünnung bleibt das Gelb noch immer schwach beschattet, ein verwaschener Absorptionsstreif ungefähr in der Mitte zwischen *C* und *D* erscheint, verschwindet beim weiteren Verdünnen gleichfalls, während das dunkle Absorptionsband *B* bis *C* noch bei sehr starker Verdünnung deutlich erkennbar bleibt.

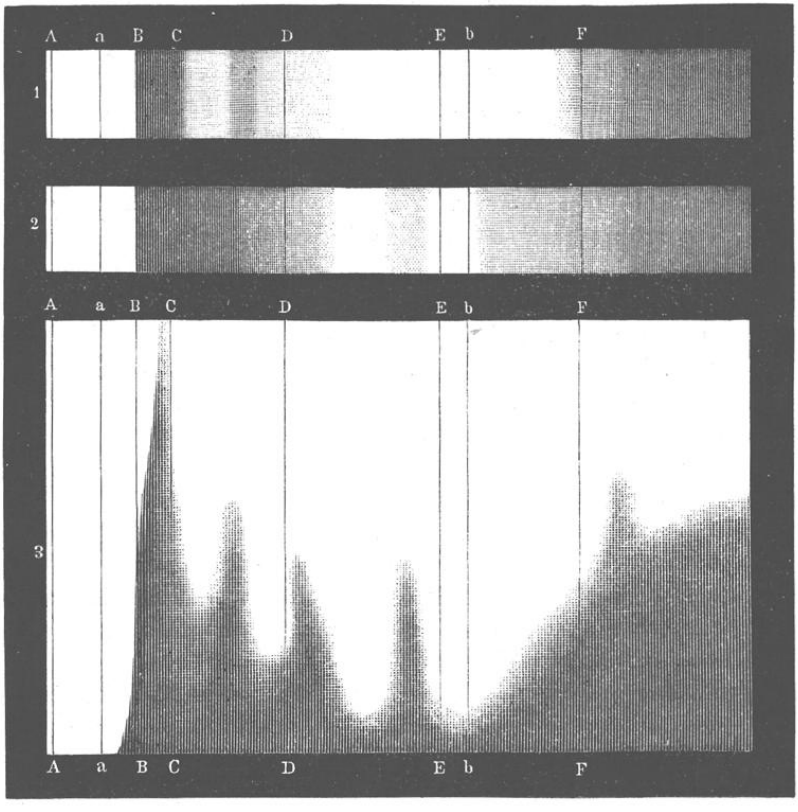
In Fig. 1, No. 1 ist das Spectrum der ziemlich verdünnten und in Fig. 1, No. 2 das Spectrum ziemlich concentrirter reiner Chlorophylllösung gegeben. Verdunklung des verwaschenen Absorptionsstreifens im Grün kennzeichnet Zersetzung des Chlorophylls, wie sie beim Eindampfen in der Hitze und Einwirkung von Alkalien und Säuren eintritt.

Beobachtet man eine concentrirte Chlorophylllösung im auffallenden Sonnenlichte, so sieht sie roth aus und trübe, wenn sie auch im durchfallenden Lichte ganz klar erscheint. Trübung und Fär-

bung rühren von einer Fluorescenz her, die ihresgleichen kaum mehr findet und die von *Stokes*[1] untersucht und beschrieben ist.

Lässt man vom Spiegel eines Heliostaten Sonnenlicht durch einen horizontalen Spalt im Fensterladen in ein dunkles Zimmer

Fig. 1.



fallen, fängt es mit einer in passender Entfernung aufgestellten achromatischen Linse von grösserer Focaldistanz auf und projicirt nach der Zerlegung durch ein horizontal gestelltes Prisma sein Spectrum auf die Oberfläche einer nicht zu verdünnten Chlorophylllösung, so erkennt man, wenn die spiegelnde Reflexion von den Oberflächen ver-

[1] Proceed. of the Royal Instit. March 4, 1864. Journ. of Chem. Soc. June 1864.

mieden wird, nur rothes Licht, welches von der Oberfläche ausgeht, am stärksten und ziemlich scharf begrenzt an dem Orte, wo das Licht von *B* bis *C* auf die Flüssigkeitsoberfläche fällt, welches aber auch im Gelb sehr deutlich ist, sich relativ stark endlich dort zeigt, wo das Blau und Violett die Flüssigkeit trifft, in der Gegend des Grün aber ganz zu fehlen scheint.

Lässt man directes Sonnenlicht von einer Linse concentrirt in eine Chlorophylllösung einfallen, so leuchtet der eindringende Lichtkegel lebhaft roth, und untersucht man dieses rothe Licht mit dem Spectroskope, so findet man, dass dasselbe die Brechbarkeit des Lichtes von *B* bis *C* besitzt und zwar genau entspricht dem scharfen dunklen Absorptionsstreifen, der, wie oben beschrieben ist, hier im durchfallenden Lichte gefunden wird. Da somit die Chlorophylllösung dasselbe Licht kräftig absorbirt, welches in ihr als fluorescirendes Licht entsteht, ist es selbstverständlich, dass man in einer nicht sehr verdünnten Lösung dies rothe fluorescirende Licht nur an der Oberfläche sieht, wenn man auch den Lichtkegel starken Sonnenlichtes in die Lösung hineinprojicirt. Ebenso ist hieraus erklärlich, dass man durch das elektrische Leuchten mit schön blauem und violetten Lichte in verdünnten Gasen in *Geissler*'schen Röhren keine erkennbare Fluorescenz in einer Chlorophylllösung erhält, wenn man durch diese Lösung selbst hindurchsieht. Durch diese Erscheinung, dass das fluorescirende Licht in der Chlorophylllösung gleiche Brechbarkeit hat mit den Lichtarten, die hauptsächlich von derselben Lösung absorbirt werden, unterscheidet sich das Chlorophyll von allen anderen bekannten fluorescirenden Stoffen; der Einfluss, den das Licht auf das Chlorophyll in der Lösung ausübt, gleicht dem Mittönen einer Claviersaite, wenn ihr Ton in der Luft erregt wird oder auch andere heftigere Stösse sie treffen.

§ 69. Vergleicht man nun die Einwirkung der Chlorophylllösung mit der von lebenden Blättern, so findet man im durchfallenden Lichte grosse Aehnlichkeit, aber das rothe fluorescirende Licht fehlt dem lebenden Blatte vollständig.[1] Lässt man die Chlorophylllösung eintrocknen, so verschwindet gleichfalls die Fluorescenz, dieselbe erscheint aber wieder, wenn dieser Rückstand in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. gelöst wird. Da Chlorophyll im reinen Zustande noch nicht gewonnen ist, so ist noch nicht zu entscheiden,

[1] Vergl. *Hagenbach*, Pogg. Ann. Bd. CXLI, S. 245.

ob die Fluorescenz dem festen Farbstoff wirklich fehlt. Es ist nun höchst wahrscheinlich, dass der Farbstoff in der lebenden Pflanze im Stande ist, Licht sehr verschiedener Brechbarkeit in Licht des Roth von *B* bis *C* im Spectrum zu verwandeln, d. h. durch seine Atome und ihre Bewegungen die ihm zukommenden Lichtschwingungen verschiedener Wellenlänge aufzuheben und mit ihrer lebendigen Kraft die eigenen Schwingungen von der Geschwindigkeit *B* bis *C* zu verstärken; es würde hiermit übereinstimmen, dass die Schwingung des Lichtes von gleicher Geschwindigkeit, nämlich *B* bis *C* am stärksten wirken. Diese Schwingungen, welche in dem Chlorophyllmolecül in der Lösung des Farbstoffes rothes Licht ausstrahlen, treten im Chlorophyll der lebenden Pflanze nicht auf, obwohl die nämliche Absorption von Licht erfolgt; es geht also nachweisbar lebendige Kraft aus der Schwingung des Lichtes in eine andere Bewegung über, und da liegt nun der Gedanke sehr nahe, dass diese hier verschwindende Lichtbewegung die Kraftquelle sei für die Zerlegung von CO_3H_2 unter Abscheidung von O_2 und organischer Substanz.

Da die Untersuchungen von *Boussingault* entschieden ergeben haben, dass das Volumen von Sauerstoff, welches die Pflanzen bei der Einwirkung des Lichtes auf sie bilden, gleich ist dem Volumen CO_2, das bei diesen Processen verschwindet, so kann nicht bezweifelt werden, dass der gebildete organische Stoff aus jedem Molecül zerlegter CO_3H_2 ein Atom C erhält. Nur die Kohlehydrate besitzen, abgesehen von Essigsäure und Milchsäure, von denen wir bestimmt annehmen dürfen, dass sie hier nicht gebildet werden, eine Zusammensetzung, welche einer solchen Entstehung entspricht.

$$6\,CO_3H_2 = C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2$$

Wollte man Ameisensäure zunächst entstehen lassen, so wäre das von *Boussingault* gefundene Sauerstoffvolumen zu gross, wollte man die Bildung von Fett, Eiweissstoff annehmen, so müsste noch mehr Sauerstoff entwickelt werden. Ueber den chemischen Vorgang der Bildung organischer Substanz durch Chlorophyll und Sonnenlicht ist kaum eine Vermuthung möglich; man weiss noch nicht einmal, ob bei diesem Processe das Chlorophyll selbst zersetzt wird. Am wahrscheinlichsten scheint mir nach einigen Versuchen, dass das Chlorophyll zunächst die Kohlensäure in eine lockere Verbindung aufnimmt, die dann durch Einwirkung des Sonnenlichtes unter Regeneration des Chlorophyll zerlegt wird.

Alle Versuche, reines Chlorophyll darzustellen, sind bis jetzt durchaus gescheitert. Man kann den Blättern von Gras u. s. w. die harzigen, fetten und Wachsbestandtheile durch Aether grösstentheils entziehen, ohne wesentliche Quantität von Chlorophyll zu verlieren. Wird nach dem Waschen mit Aether auch kurze Zeit mit Alkohol gewaschen, so geht alsbald etwas Chlorophyll in Lösung über. Lässt man dann die Blätter nach dieser Behandlung in einer Mischung von Alkohol und Aether stehen oder erwärmt sie in derselben, so erhält man eine sehr allmälig sich mehr und mehr sättigende Lösung, die nun beim Trocknen im Dunkeln einen gelben und grünen amorphen Rückstand hinterlässt, der sicherlich in vielen Fällen, je nach der Wahl der Pflanzen, noch sehr unrein ist. Behandlung mit Alkalien oder Säuren zersetzt den Farbstoff mehr oder weniger. Die immer wiederkehrenden Versuche, mehrere Farbstoffe aus dem farbigen Pflanzenauszuge zu unterscheiden oder gar zu trennen, haben bis jetzt entscheidende Resultate noch nicht gegeben[1] und sind solche nach den meisten bis jetzt angewendeten Methoden auch gar nicht zu erwarten. Es kommt für die Beurtheilung der Lichteinwirkung nicht viel darauf an, ob noch andere Farbstoffe sich in der Lösung befinden und Absorptionsstreifen bilden oder nicht, es handelt sich vielmehr darum, ob die eigenthümliche rothe Fluorescenz der Lösung von einem oder von mehreren Farbstoffen hervorgerufen wird und ob die chemischen Einwirkungen durch die Absorptionen erklärt werden können.

Diffusion tropfbarer Flüssigkeiten.

§ 70. Werden zwei Flüssigkeiten, die mischbar sind, mit einander in Berührung gebracht, so fliesst jede von ihnen in die andere allmälig ein, aber mit einer Langsamkeit, welche die tropfbaren

[1] Die Angaben von *Fremy*, Compt. rend. t. L, p. 405, 1860 u. t. LXI, p. 180, 1865, wurden von *Stokes* zuerst richtig beurtheilt, von *Fremy* dann auch nicht weiter festgehalten, dass das Chlorophyll aus einem gelben und blauen Farbstoff gemischt sei. *Stokes* unterschied, sowie früher schon *Brewster*, das Spectrum des zersetzten Chlorophyll (2 Absorptionsstreifen im Gelbgrün und Grün); im unzersetz-