

Sitzungsberichte

der

mathematisch - physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu **München.**

Band IX. Jahrgang 1879.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1879.

In Commission bei G. Franz.

Sitzung vom 4. Januar 1879.

Herr Vogel trägt vor:

„Ueber Säurereaktion der Blüthen“.

Nach den Angaben von Fremy u. Cloez ¹⁾ zeigen die Säfte aller rothen oder rosarother Blüthen saure Reaktion, während die Säfte der blauen Blüthen immer neutral, mitunter sogar schwach alkalisch reagiren. Zu diesem Resultate sind sie durch die Untersuchung der meisten im Pariser Museum gezogenen rothen und blauen Blumen gelangt, — eine Ansicht, die in die Lehrbücher der Agri-
culturchemie übergegangen ist.

Hiedurch habe ich Veranlassung genommen, eine grössere Menge verschieden gefärbter Blüthen in dieser Hinsicht zu untersuchen, zunächst nur desshalb, um mich von der Richtigkeit der behaupteten Thatsache durch persönliche Anschauung zu überzeugen. Auf mein Ansuchen hat Herr Professor Dr. L. Raab eine grössere Reihe verschieden gefärbter Blüthen auf ihre Reaktionsverhältnisse geprüft.

1) Journal für praktische Chemie B. 62. S. 269.

Im Ganzen sind 100 Arten nämlich 39 blaue, 44 rothe, 6 violette und als ergänzend oder zufällig 8 gelbe und 3 weisse Blüten untersucht worden. Die Resultate der Beobachtungen finden sich im Folgenden übersichtlich zusammengestellt. Hiezu mag noch bemerkt werden, dass ungefähr die Hälfte (alle mit * bezeichneten) Blüten Gartenpflanzen sind, die übrigen dagegen der Flora angehören. Was die sauren Reaktionen betrifft, so ist zu erwähnen, dass dieselben nicht in allen Fällen immer gleich entschieden deutlich auftreten; die Röthung des empfindlichen blauen Lakmuspapieres zeigt sich in sehr wechselnden Abstufungen. Am auffallendsten und stärksten erscheint die saure Reaktion bei hochrothen und mennigrothen Blüten, nicht minder bei den nebenbei in den Kreis der Untersuchung gezogenen gelben und weissen Blüten. Die saure Reaktion der blauen, theilweise auch der violetten, besonders der blauvioletten Blüten ist bedeutend schwächer, als der hochrothen, aber immer noch deutlich. Eine vollkommen neutrale oder sogar schwach alkalische Reaktion haben wir in allen hier aufgeführten Proben vorzugsweise nur an blauen Blüten zu beobachten Gelegenheit gehabt, und zwar in 10 Beispielen. Dagegen aber auch bei drei violetten und rothen Blüten, nämlich bei *Campanula repunculoides* (hellviolett), *Prismatocarpus Speculum* (purpurviolett) und was das Auffallendste ist bei den hochrothen Flügeln von *Pisum sativum*.

Es folgt nun die übersichtliche Zusammenstellung der bisher ausgeführten Versuchsproben.

Blaue Blüten.

(Reaktion sauer.)

- **Aconitum Napellus* (dunkelblau).
- **Ageratum imperial dwarf* (blau).
- **Borago officinalis* (lasurblau).
- **Campanula pyramidalis* (himmelblau).

Campanula persicifolia (hellblau).
Cichorium Intybus (himmelblau).
**Gineraria hybrida* (dunkelblau).
Contaurea lyanus (himmelblau).
**Convolvulus Mauritianus* (hellblau).
Cynoglossum officinale (lasurblau).
Delphinium Consolida (blau).
**Delphinium formosum* (dunkelblau) schwach sauer.
Echium vulgare (blau).
**Heliotropium peruvianum* (blau).
Medicago sativa (blau).
Myosotis palustris (himmelblau).
**Nigella damascena* (hellblau).
Polygala amara (blau).
Prunella vulgaris (blau).
Salvia pratensis (veilchenblau).
Succisa pratensis (blau).
**Tradescantia virginica* (blau).
Veronica triphyllos (blau).
**Viola cornuta* (hellblau).
**Viola tricolor maxima* (hellblau).
**Vinca minor* (hellblau).
Veronica Chamaedrys (schön blau).
Veronica agrestis (weiss und blau).

Violette Blüten.

(Sauere Reaktion.)

**Hesperis matronalis* (lila).
Linaria Cymbalaria (hellviolett).
Solanum Dulcamara (violett).
**Viola tricolor maxima* (dunkelviolett).

Rothe Blüthen.
(Sauere Reaktion.)

- Achillea Millefolium Varietät: rosa.
Anagallis arvensis (mennigroth).
*Azalea pontica (roth).
*Celosia cristata (dunkelroth).
Centaurea Scabiosa (purpurroth).
*Clarkia pulchella (roth).
Convolvulus arvensis (rosa).
Coronilla varia (rosa und weiss).
*Cuphea miniata (roth).
*Cyclamen europaeum (rosa).
Dianthus Carthusianorum (blutroth).
*Diclytra spectabilis (rosa).
*Digitalis purpurea (roth).
*Epacris purpurascens (rosa).
*Fuchsia (roth).
Fumaria officinalis (rosa).
Geranium Robertianum (rosa).
*Impatiens Balsamine (roth).
Lamium purpureum (roth).
Lamium maculatum (roth).
*Lantana (roth).
Lychnis Flos cuculi (fleischroth).
Lychnis Githago (purpurroth).
*Lychnis chalconica (feuerroth).
Lycium barbarum (purpurroth).
Malva rotundifolia (rosa).
*Metrosideros semperflorens (roth).
Papaver Rhoeas (blutroth).
Papaver somniferum (roth).
Onobrychis sativa (rosa).
Phaseolus multiflorus (hochroth).
*Pelargonium Scarlet (roth).

- **Rosa centifolia* (roth).
- **Silene Armeria* (roth).
- Symphytum officinale* (purpurroth) schwach sauer.
- Stachys palustris* (purpurroth).
- Stachys sylvatica* (purpurroth).
- Thymus Serpyllum* (hellroth).
- Trifolium agrestis* (purpurroth).
- **Tropaeolum coccineum* (mennigroth.)
- **Verbena hybrida* (roth).
- Verbena officinalis* (lieblich blassroth).
- **Zinnia elegans* (roth).

Blau e B l ü t h e n.

(Alkalische oder neutrale Reaktion.)

- Campanula glomerata* (veilchenblau).
- Campanula rotundifolia* (hochblau).
- **Convolvulus bicolor* (blau und weiss).
- **Hyssopus officinalis* (blau).
- **Linum perenne* (blau).
- **Linum Syriacum* (blau).
- **Lobelia erinus* (blau).
- **Salvia nobilis* (blau).
- **Verbena hybrida* (blau).
- **Viola tricolor maxima* (dunkelsammetblau).

Violette B l ü t h e n.

(Alkalische oder neutrale Reaktion.)

- Campanula rapunculoides* (hellviolett).
- Prismatocarpus Speculum* (purpurviolett).

R o t h e B l ü t h e n.

(Alkalische oder neutrale Reaktion.)

- Die rothen Flügel von *Pisum sativum*.

Gelbe Blüthen. (Reaktion sauer.)

Anthemis tinctoria.

**Calceolaria* (schwach sauer).

Galium verum.

Lysimachia numularia.

Lotus corniculatus.

Potentilla reptans.

**Rosa centifolia* (gelb).

Verbascum nigrum.

Weisse Blüthen. (Reaktion sauer.)

**Borago officinalis.* Varietät.

**Rosa centifolia.*

Spiraea Ulmaria.

Die vorliegenden Versuche bestätigen die bisher gemachten Erfahrungen, dass man nicht berechtigt ist, die rothe Färbung der Blüthen durch Einwirkung von Säuren resp. saueren Salzen auf blauen Farbstoff herzuleiten oder umgekehrt letzteren dem Einflusse von Alkalien auf rothen Farbstoff zuzuschreiben, obwohl nicht in Abrede gestellt werden kann, dass zwischen gewissen rothen und blauen Pflanzenfarben eine entschiedene Verwandtschaft obwaltet.

Diessbezügliche Versuche lehren vielmehr, dass rothe Blütenfarbstoffe durch Alkalien nicht in's Blaue sondern ebenso wie die blauen in grüne Nuancen verändert werden. Beispiele hiefür geben: *Rosa centifolia*, *Digitalis purpurea*, *Pelargonium Scarlet* u. a.¹⁾ Uebrigens lässt sich nach Schübler²⁾ manches rothe Blütenpigment in blaues umändern, wenn man die erhaltene Blüthentinktur zuerst mit verdünnter Salz-Säure und dann mit einer Lösung von Ka-

1) Zu vergl.: A. Vogel, Ueber die Veränderung einiger Blumen- und Blütenfarben durch Ammoniakgas. Sitzungsberichte der kgl. Akademie d. W. 1870. 8. Jannar S. 14

2) Schweiggers Jahrbuch 1826 Bd. I, S. 285 - 321.

liumkarbonat versetzt. Als Beispiele solcher Blütenfarben führt derselbe *Pelargonium inquinans*, *Dahlia pinnata* und *Lotus tetragonolobus* an.

Bei seinen weiteren Versuchen über die Blumenfarben fand er, dass durch Einwirkung von Alkalien auf die einfachen und mit Säuren versetzten Blüthentinkturen verschiedene Farbenstufen erhalten werden können, und dass sich auf diese Weise gewisse vegetabilische Farbenspektren darstellen lassen, welche trotz einer Aehnlichkeit mit dem prismatischen Spektrum sich dennoch wesentlich von diesem unterschieden. Schübler stellte zunächst zwei von einander ganz verschiedene Farbenreihen unter den Blüten auf; dasselbe thaten Decandolle und Macaire. Er liess nemlich sämtliche Farben aus neutralem Chlorophyll entstehen. Durch Oxydation des Blattgrüns entstand dann die oxidierte oder positive Farbenreihe, welche die gelben Farben in allen Nuancen bis zu gelbroth umschloss (xanthische Farbenreihe); durch Desoxydation wurde die negative Reihe erzeugt, welche die blauen Blütenfarben in allen Abstufungen bis zum violettroth enthielt. Ferner nahm er an, dass die positive Reihe nie in die negative und diese nie in jene übergehen könne.

Diese an sich geistreiche Theorie wurde ebenso wie die Ansicht Marquart's, nach welcher das Blütenblau aus dem Blattgrün durch Wasserentziehung und das Blütengelb durch Wasseraufnahme entstehen sollte als unhaltbar verworfen, wie man überhaupt und mit Unrecht von Seite der Pflanzenphysiologen und Chemiker jede Metamorphose des Chlorophylls in andere Farbstoffe der Blätter und Blüten läugnete.

So blieb denn auch unser Wissen über die prächtigen und mannigfaltigen aber auch sehr vergänglichen Blütenfarben äusserst mangelhaft. Soviel war bekannt, dass die rothen und blauen Farbstoffe sich mehr in den äusseren,

der Luft zugänglicheren Zellschichten und für gewöhnlich in wässriger Lösung, als gefärbter Zellsaft befinden, weshalb man sie auch extractive (in Wasser lösliche) Farbstoffe nannte; die meisten gelben Pigmente dagegen und in Anschluss an diese manche rothe Farben von harziger Natur sind vorzüglich in den tieferen Zellschichten der Blumenblätter, in körniger und ungelöster Form abgelagert.

Auf Grund der Resultate der neueren Untersuchungen in dieser Richtung wird nun mehr Licht in dieses Dunkel gebracht.

Pringsheim¹⁾ wurde durch die Resultate seiner spektroskopischen Untersuchungen zu der Ueberzeugung gebracht, dass das Chlorophyll nicht aus zwei Farbstoffen zusammengesetzt sei, und dass Etiolin, Anthoxantin und Xanthophyll sowie das Phycoerythrin also die gelbe Farbe der Blüten und Blätter dem Chlorophyll sehr nahe verwandt sind und daher mit dem Blattgrün in eine Gruppe, nemlich in die der Chlorophyllfarbstoffe gehören.

Auf die Umbildung des Chlorophylls in Xanthophyll (Erythrophyll) machte bereits Mohl aufmerksam, indem ausdauernde Blätter mit jedem Winter einen periodischen Farbenwechsel zeigen und die saftgrüne Farbe einen gelblichen Farbenton annehme.

Die Ursache hievon ist zwar unbekannt, sie hängt jedoch bestimmt mit veränderten Lebensverhältnissen der Pflanzen oder Pflanzentheile zusammen; daher findet sich der (vielleicht durch Reduktion entstandene) gelbe Farbstoff auch an der Stelle der Chlorophyllkörner und ist wie diese unlöslich und harziger Natur.

Berzelius hat ebenfalls nachgewiesen, dass die schön grünen Lösungen des reinen Blattgrüns im Sonnenlichte bald gelb gefärbt werden, indem das Blattgrün sich in ein gelbes Harz umwandle.

1) Chem. Centr. 1876, 217.

Ebenso schliesst Liebermann¹⁾ aus seinen mit dem Spektralapparate gemachten Beobachtungen: dass das Chlorophyll der verschiedenen Pflanzen keine nennenswerthe optische Verschiedenheit zeigt, dass es ein salzartiger Körper sei, aus Chlorophyllsäure und einem basischen Körper bestehend; dass der basische Bestandtheil — das Phyllochromogen — durch Oxydations- und Reduktionsmittel die verschiedenen Farben annehmen kann und die Muttersubstanz der Blumenfarbstoffe sei. Die Bildung des Blüthenfarbstoffes lässt sich so erklären, dass in irgend einer Weise das Chlorophyll gespalten wird und dass das Phyllochromogen durch Oxydation in violetten, blauen oder rothen Blumenfarbstoff verwandelt wird.

Es wird also trotz gegentheiliger Ansichten an der Theorie festzuhalten sein, dass das Chlorophyll mit den Blüthenfarben in engem Zusammenhange stehe.

Die Blumenfarbstoffe erscheinen demnach theils als direkte Erzeugnisse des Pflanzenlebens — Chlorophyllfarbstoff —, theils als Spaltungsprodukte und ihr Hauptcharakter liegt eben in diesem pflanzlichen Ursprung und in der ausgezeichneten Farbe, die sie durch bestimmte Einflüsse annehmen können und welche von der Einwirkung des Sauerstoffes bedingt zu sein scheint.

Die Farbstoffe finden sich auch gewöhnlich an der Oberfläche der Pflanzen in den mit der Luft am meisten in Berührung stehenden Geweben. Möglicher Weise finden sie sich im Innern der Pflanzen bereits als eigene Verbindungen vor, denen nur der nöthige atmosphärische Sauerstoff fehlt, um ihre eigenthümliche Färbung zu erhalten. Persoz wenigstens fand, dass Balsaminenpflanzen eine durch ihre Wurzeln aufgenommene Indigolösung im Innern entfärben und sie erst wieder in den Blättern mit blauer Farbe

1) Wien. Akad. Ber. 72, 599.

erscheinen lassen. Hiemit stimmen auch einige mit Eosin angestellte Versuche überein, über welche ich demnächst Näheres zu berichten hoffe. Die durch Spaltungen von Chlorophyll aus Phyllochromogen entstandenen Pigmente — Extraktiv-Farbstoffe — reihen sich entweder den Glykosiden (Quercitrin, Quercetin u. a.) oder jenen der Gerbsäuren (Carminsäure) an. Vergleich doch Sachsse den von Baeyer aus Furfurol und Pyrogallussäure dargestellten chlorophyllähnlichen Farbstoff mit Chlorophylllösungen und konstatirte auch eine gewisse Aehnlichkeit in den Absorptionsspektren beider.

Repräsentanten hiefür gewähren uns die Blüthen von *Ruta graveolens*, *Sophora japonica*, *Aesculum Hippocassanum*, *Carthamus tinctorius* und *Monarda didyma*, welche letztere nach Belhomme Kochenillefarbstoff enthält.

Wie diese so verhalten sich die meisten pflanzlichen Pigmente und Chromogene in der Art schwacher Säuren. Nach Preisser sollen alle Farbstoffe im gefärbten als farblosen Zustande deutlich sauer reagiren. Im Gegensatze zu den Chlorophyllfarbstoffen finden sich die durch Spaltung des Blattgrüns entstandenen „Extraktiv“-Farbstoffe in der Regel im Zellsafte gelöst und zwar meist in Chlorophylllosen Zellen und sind ziemlich unbeständig.

Es ist dabei natürlich nicht zu verkennen, dass manche Farbstoffe unter bestimmten Einflüssen gewisse Veränderungen im Farbentone oder in der Farbe überhaupt annehmen. Beispiele hiefür gewähren uns die Hortensien und Rosen. Erstere nehmen in eisenhaltiger Erde schön blaue Färbung an, letztere erhalten in Erde, der Russ beigemischt ist, bedeutend lebhafteres Colorit, weshalb Blumenzüchter hievon praktische Anwendung machen.

Ausser den chemischen Einflüssen, welche pflanzliche Pigmente umzuändern vermögen, haben auf die Entwicklung der mancherlei Blütenfärbungen lebender Pflanzen noch

ganz besonders Licht und wie bereits oben erwähnt atmosphärischer Sauerstoff Einwirkung. Die Blüten verschiedener Arten aus der Familie der Boragineen (*Cynoglossum officinale*, *Palmonaria offic.*, *Myosotis palustris*, *Symphytum offic.*) zeigen diess in ausgeprägter Weise.

Manche Blumenblätter sind, solange sie in der Blütenknospe eingehüllt, grün, erhalten aber bei ihrer Entfaltung im Sonnenlichte allmählig ihre eigenthümliche Farbe.

Aus den mitgetheilten Versuchen ergibt sich ferner als Resultat, dass die bisherige Ansicht, wonach überhaupt alle Pflanzensäfte, auch die Mehrzahl der Blüthensäfte, saure Reaktion zeigen, ziemlich zutreffend sei. Die wenigen Beispiele neutraler oder alkalischer Reaktion der Blüten dürften beinahe als Ausnahmefälle zu bezeichnen sein. Unter den 100 untersuchten Blüthensorten finden sich nur 12, welche nicht sauer reagiren. Dagegen lässt es sich nicht als Regel aufstellen, wie Fremy behauptet, dass die Säfte der blauen Blüten immer neutral reagiren; aus der Zusammenstellung ergibt sich eine grosse Reihe blauer Blüten mit saurer Reaktion, wenn dieselbe auch im Allgemeinen etwas minder deutlich ist, als die saure Reaktion der rothen Blüten. Von den untersuchten 38 blauen Blüten zeigen 28 entschieden saure Reaktion. Einige der rothen Blüten ergaben, wie aus dem Verzeichniss ersichtlich, sogar neutrale und schwach alkalische Reaktion. Von den untersuchten 53 rothen Blüthensorten reagirten 50 deutlich sauer, 3 neutral oder sogar schwach alkalisch.

Es dürfte von Interesse sein, die Menge des Säuregehaltes der verschiedenen Blüten durch Titiren zu bestimmen, — eine Arbeit, die auch den Unterschied zwischen Frühlings- und Herbstblüthen herausstellen wird, da die letzteren vorläufig allein zur Untersuchung gelangten. —

Herr v. Jolly theilt folgenden Nachtrag mit zu Kundt's Abhandlung über Drehung der Polarisations-ebene in Schwefelkohlenstoff-Dampf.

Nach Veröffentlichung der vorstehenden Versuche haben wir den benutzten Apparat dadurch noch verbessert, dass wir dem Eisenrohr (aa in der Figur) eine Länge von 2,4 Meter gaben. Die Glasplatten dd waren nun soweit von den Enden der 6 Drahtrollen entfernt, dass dieselben bei Schluss eines Stromes von 70 grossen Bunsen'schen Elementen eine sichtbare Drehung nicht bewirkten. Eine Wiederholung der Versuche mit Schwefelkohlenstoffdampf gab auch jetzt eine deutliche Drehung der Polarisations-ebene.

Ebenso gelang es uns die electromagnetische Drehung in gasförmiger schweflicher Säure bei 100° C. und einem Druck von circa 20 Atmosphären, und in Schwefelwasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur und etwa 20 Atmosphären zu beobachten.

Bei Luft bis zu 25 Atmosphären konnten wir bisher keine Drehung wahrnehmen. Wir wollen nicht unterlassen zu bemerken dass für die Untersuchung der Drehung in Luft, sich abgesehen davon dass man sehr hohe Drucke anwendet, noch der Weg bietet, die Beobachtungen anzustellen mit polarisirtem Sonnenlicht, welches mit Hülfe von Heliotropen in der Richtung des erdmagnetischen Meridians durch eine lange Strecke der Atmosphäre gesendet wird.