

Hüttenbetrieb einer Soda-fabrik wird vielfach wissenschaftlich geprüft und überwacht. Es kommen hauptsächlich Titrilmethoden und Gasanalysen, welche von Chemikern controllirt, von Empirikern ausgeführt werden, zur Anwendung, und belaufen sich diese täglichen Untersuchungen in einer Fabrik von mässigem Umfange auf einige Hundert pro Tag. Werden die Leistungen der deutschen chemischen Industrie gerade in neuester Zeit auch im Auslande rühmend hervorgehoben, so bezieht sich diese Anerkennung auf die Fortschritte in der Herstellung von Fabricaten aus der organischen Chemie. Indessen hat sich auch die Soda-fabrication bei uns in den letzten Jahren dem Auslande gegeüber unverkennbar mehr hervorgethan, als es früher der Fall war. Die Production ist von 42500 t im Jahre 1877 auf ca. 210000 t im Jahre 1895 gestiegen. Die Ammoniaksoda-fabrication, sowie die elektrolytische Darstellung von Chlorkalk hat sich in Deutschland mehr als anderwärts selbstständig entwickelt, und während früher die meisten Verfahren und Apparate vom Auslande stammten, sind in den letzten 20 Jahren auch hier eine Reihe von Apparaten construirt worden, welche von ausländischen Fabriken gerne eingeführt wurden.

Aachen, den 15. November 1896.

---

538. M. Nencki: Ueber die biologischen Beziehungen des Blatt- und des Blutfarbstoffes.

(Eingegangen am 27. November.)

Im Anschluss an die im vorigen Hefte mitgetheilte Untersuchung über das Häm in M. Bialobrzeski<sup>1)</sup>, sei es mir gestattet, die biologische Bedeutung des vor Kurzem von Schunck und Marchlewski<sup>2)</sup> gelieferten Nachweises, dass ein Derivat des Chlorophylls — das Phylloporphyrin — zu dem von mir und N. Sieber dargestellten Hämatoporphyrin in naher genetischer Beziehung steht, hervorzuheben. Die Untersuchungen der genannten Autoren ergaben, dass das Phylloporphyrin,  $C_{16}H_{18}N_2O$  zu dem Hämatoporphyrin,  $C_{16}H_{18}N_2O_3$  vielleicht in einem ähnlichen Verhältniss steht, wie beispielsweise Purpurin zum Oxyanthrachinon, das heisst, dass beide Körper verschiedene Oxydationsstufen einer und derselben Kernsubstanz sind. Die Spectra der beiden Farbstoffe in ätherischer, saurer und alkalischer Lösung, ebenso wie der Lösungen der respektiven Zinksalze sind identisch; nur sind die Bänder des Hämatoporphyrins eine Spur nach Roth hin verschoben. Diese Aehnlichkeit in den Absorptionsbändern erstreckt sich nach den photographischen Auf-

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2842.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 290, 306.

nahmen von Tschirch mit dem Quarzspectrographen auch auf das ultraviolette Spectrum. In neutralen Lösungsmitteln zeigen beide Körper die gleiche Farbe und Fluorescenz und werden, in ätherischer Lösung in zugeschmolzenen Probirröhren aufbewahrt, schon durch das zerstreute Tageslicht nach einigen Monaten vollkommen farblos. Hervorheben möchte ich die Aehnlichkeit im chemischen Verhalten der Muttersubstanzen der beiden Farbstoffe — des Hämins und des Phyllotaonins. — Bei der Einwirkung von Salzsäure, Bromwasserstoff-säure oder Essigsäure<sup>1)</sup> auf das Hämaglobin werden die respectiven Hämine,  $C_{32}H_{31}O_3N_4FeCl$ ,  $C_{42}H_{31}O_3N_4FeBr$  und  $C_{32}H_{31}O_3N_4FeO$ .  $COCH_3$  d. h. Ester des Hämatins erhalten, aus welchen durch Verseifen das Hämatin,  $C_{32}H_{31}O_3N_4FeOH$  entsteht. Durch gleich leichte Esterbildung ist auch das Phyllotaonin ausgezeichnet. Aus dem Alkachlorophyll,  $C_{52}H_{57}N_7O_7$  entstehen nach Schunck und Marchlewski, je nach dem die Zersetzung mittels Salzsäure, in Aethyl- oder Methylalkohol vorgenommen wird, die respectiven Ester des Phyllotaonins, welche beim Verseifen das freie Phyllotaonin,  $C_{40}H_{39}N_6O_5OH$  liefern. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Phyllotaonin wurde von den genannten Autoren auch die Acetylverbindung,  $C_{40}H_{39}N_6O_5 \cdot O \cdot COCH_3$  erhalten.

Hämatin resp. Hämochromogen, mit verschiedenen Eiweissstoffen verbunden, giebt die Hämaglobine der verschiedenen Blutarten. Vor Kurzem machten H. Bertin-Sans und J. Moitessier<sup>2)</sup> die Mittheilung, dass es ihnen gelungen sei, aus Eiweiss und Hämatin in alkalischer Lösung Metbämaglobin darzustellen. Durch Einwirkung von Schwefelammonium hätten sie daraus Hämaglobin und aus diesem das Oxyhämaglobin erhalten. Leider fehlt der wichtigste Beweis für ihre Angabe, nämlich die Darstellung der Krystalle der betreffenden Hämaglobine. Andererseits gelang es Hrn. W. Küster<sup>3)</sup>, das Hämatinmolekül ziemlich weit abzubauen. Durch Einwirkung von Chromsäure in essigsaurer Lösung erhielt er daraus zwei stickstoffreie, verhältnissmässig einfach zusammengesetzte Säuren von der Formel:  $C_8H_{10}O_6$  und  $C_8H_{10}O_6$ , deren Constitution wohl bald aufgeklärt sein wird. In welcher Form und an welche Stoffe das Chlorophyll in den Pflanzenzellen gebunden ist, wissen wir nicht; auch sind die chemischen Beziehungen des Chlorophylls zu Phylloporphyrin lange nicht so einfach, als wie die des Hämatins zu Hämatoporphyrin.

Die Entdeckung von Schunck und Marchlewski ist für die biologische Chemie deshalb von so capitaler Bedeutung, weil sie uns einen Einblick in die entfernteste Vergangenheit der Entwicklungsgeschichte organisirter Wesen gestattet und auf die Stammverwandt-

<sup>1)</sup> Beiträge zur Kenntniss des Hämatins von W. Küster. Tübingen 1896.

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. Paris, Mai 1893.

<sup>3)</sup> loc. cit.

schaft der so verschiedenen Organismen, wie der pflanzliche und thierische sind, hinweist. Die Theorie Darwin's über die Entstehung der Arten ist wesentlich auf Veränderlichkeit der Formen unter verschiedenen Lebensbedingungen im Kampfe um's Dasein begründet. Die Verschiedenheit der Organismen aber ist nicht allein durch die Form und den Bau der Organe, sondern auch durch die chemischen Verbindungen, aus welchen die lebendigen Zellen bestehen, bedingt. Von der Natur dieser Verbindungen hängt der Modus des Stoffwechsels ab, und je nach dem Stoffwechsel richtet sich die Gestalt der Zellen und ihre Differenzirung zu einzelnen Organen. Mit anderen Worten, die Form der Zellcomplexe, welche die einzelnen Organe bilden, wird beeinflusst von dem Stoffwechsel, an welchen sich die einzelnen Organismen, je nach den äusseren Lebensbedingungen im Kampfe um's Dasein, einpassen. Parallel mit der Aenderung der Lebensbedingungen ändert sich nicht nur die Form, sondern gleichzeitig auch die chemische Zusammensetzung der Zellen und ihr Stoffwechsel. Ein tieferes Verständniss der Entwicklungsgeschichte der Organismen ist daher nicht allein vom Vergleich der Formen, sondern auch vom Vergleich der chemischen Zusammensetzung des Zelleibes und des Stoffwechsels zu erwarten. Von diesem Gesichtspunkte aus ist die Entdeckung von Schunck und Marchlewski, dass der Blatt- und Blutfarbstoff, welche so verschiedene Function haben, stammverwandt sind, von ganz hervorragender Bedeutung.

Dank der intensiven bakteriologischen Forschung der letzten zwei Decennien sind unsere Kenntnisse über die einzelligen Organismen und ihren Stoffwechsel wesentlich gefördert, wodurch auch die Lebenserscheinungen der pflanzlichen und der thierischen Organismen uns in einem neuen Lichte erscheinen. Durch die Untersuchungen von S. Winogradsky wissen wir, dass die chlorophylllosen Nitritbakterien nur aus Kohlensäure, Ammoniak und anorganischen Salzen complexe organische Verbindungen aufbauen, wachsen und sich vermehren. Es findet hier, gleich wie in grünen Pflanzen, eine Reduction der Kohlensäure und Bildung organischer Substanz statt. Der Unterschied besteht nur darin, dass der Sauerstoff nicht gasförmig entweicht, sondern das Ammoniak von der Nitritbakterie zu salpetriger Säure oxydiert wird. Eine Anzahl anderer Spaltpilze ernährt und vermehrt sich, wenn ihnen Ammoniaksalze verhältnissmässig einfach zusammengesetzter Säuren wie Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure oder Kohlehydrate als Nahrung geboten werden. Andere Spaltpilze ernähren sich ähnlich den thierischen Organismen von complexen Eiweisssubstanzen, wobei sie den zur Oxydation nöthigen Sauerstoff entweder aus der Luft oder aus dem Nährsubstrat selbst entnehmen.

Wir finden bei diesen chlorophyll- und hämoglobinlosen Organismen die grösste Mannigfaltigkeit im Stoffwechsel, einerseits nach dem

Typus der pflanzlichen, andererseits nach dem Typus der thierischen Organismen, mit allen möglichen Zwischenformen, unter welchen die Anaërobiose — das charakteristische Kennzeichen aller echten Gährungen — mit die interessanteste Form des Stoffwechsels ist. Hervorheben möchte ich noch, dass die chemische Zusammensetzung der Leibessubstanz dieser Organismen nicht allein bei verschiedenen Species sehr verschieden ist, sondern auch bei einer und derselben Species je nach den verschiedenen äusseren Lebensbedingungen sehr variiert. Auch ist in keiner Klasse der organischen Wesen der Wechsel der Form so gross, als wie bei diesen sogenannten niederen Organismen. Ich erinnere nur z. B. an das von Szpilman studirte verschiedene Wachsthum der Milzbrandbacillen in verschiedenen Gasen; an das von Koch entdeckte Auswachsen dieser Bacillen zu sporenführenden Mycelfäden und an den asporogenen Milzbrand von Roux. Solcher Beispiele giebt es hunderte. Sie zeigen alle, dass die Bildung neuer Arten hier viel leichter stattfindet als wie bei den in späteren Zeitsperioden entstandenen, complicirter gebauten Organismen. Wir haben Grund anzunehmen, dass diese Lebewesen, welche relativ mit den einfachsten Mitteln die organische Materie aus Kohlensäure, Wasser und Ammoniak aufzubauen, mit zu den ältesten Bewohnern unserer Erde gehören. Es ist interessant zu sehen, wie die pflanzlichen Organismen eines besonderen Stoffes, nämlich des Chlorophylls, bedürfen, um unter Mitwirkung der Sonnenstrahlen die Kohlensäure in Stärke umzuwandeln. Aus der Muttersubstanz des Chlorophylls entsteht dann in einer viel späteren Periode im Thierkörper der Blutfarbstoff, dessen Function eine viel beschränktere ist, da er nur dazu dient, den Luftsauerstoff locker zu binden und ihn den Zellen der einzelnen Organe zu überbringen. Das Chlorophyll ist übrigens nicht nur den Pflanzen eigen. Wir finden es bei vielen Protozoen und niederen Thieren. Bekanntlich fand K. Brandt bezüglich der in zahlreichen Protozoen, einigen Coelenteraten, sowie mehreren Planarien abgelagerten chlorophyllhaltigen Körper, dass dieselben nicht vom Thiere selbst erzeugt sind, sondern als besondere Organismen, einzellige Algen, aufgefasst werden müssen, die morphologisch und physiologisch unabhängig von ihren Wirththieren sind. Die grünen Zellen solcher Thiere besitzen die Fähigkeit, nach dem Tode ihres Wirthes in isolirtem Zustande fortzuleben. Brandt nennt diese Algen Zoochlorellen. Sie ernähren ihren Wirth vollständig. Wenn der Wirth wenig oder gar keine Zoochlorellen enthält, so ernährt er sich als echtes Thier durch Aufnahme organischer Stoffe. Sobald die Wirths genügende Mengen dieser grünen Algen enthalten, dann ernähren sie sich vermöge derselben wie echte Pflanzen durch Assimilation von anorganischen Körpern. Brandt folgert daraus, dass die grünen Körper der Thiere

ihrer physiologischen Bedeutung nach den Chlorophyllkörnern der Pflanzen entsprechen, während sie in morphologischer Hinsicht von denselben scharf zu unterscheiden sind.

Die Untersuchungen Brand's wurden von anderen Forschern wie: Geza Entz, G. Kessler, O. Hamann, P. A. Daugeard und Remy Saint-Loup bestätigt. Dagegen bemerkt Th. W. Engelmann<sup>1)</sup>, dass er schon vor vielen Jahren grüne Vorticellinen aufgefunden habe, welche nicht durch Chlorophyllkörner gefärbt, sondern diffus grün waren, und zwar war der Farbstoff auf die Cuticula und subcuticulare Schicht beschränkt. Engelmann konnte nachweisen, dass diese Vorticellinen durch ihren diffus vertheilten, nach mikrochemischen Reactionen höchst wahrscheinlich mit Chlorophyll identischen Farbstoff im Lichte Sauerstoff produciren, woraus hervorgeht, dass es unzweifelhaft auch Thiere giebt, welche mittels eines an ihr eigenes lebendiges Protoplasma gebundenen, von Chlorophyll nicht unterscheidbaren Farbstoffs im Lichte wie grüne Pflanzen Kohlensäure zu assimiliren vermögen. Nach den späteren Untersuchungen Engelmann's giebt es auch Bakterien, von ihm Purpurbakterien genannt, deren Protoplasma durch einen rothen Farbstoff, das Bakteriopurpurin, diffus gefärbt ist, welche ähnlich wie die grünen Pflanzen im Lichte Sauerstoff ausscheiden. Die Sauerstoffausscheidung ist absolut gebunden an die Gegenwart des Bakteriopurpurin im Protoplasma und ist Entwicklung, Wachsthum und Vermehrung der Purpurschizomyzeten auf die Dauer nur im Lichte möglich.

Wie es chlorophylllose Pflanzen, so giebt es bekanntlich im Thiereiche ganze Klassen, die kein rothes Blut haben. Bei den Insecten, wo die Luft in den Tracheen den ganzen Körper durchdringt, ist der Sauerstoffüberträger überflüssig. Das Blut des Rückengefäßes ist farblos und enthält in grosser Zahl farblose Körperchen. Bei den Coelenteraten, Ascidien und acephalen Mollusken finden wir statt rothen Blutes eine farblose Flüssigkeit, mehr oder weniger gelöste Eisweissstoffe und zellige Elemente enthaltend. Bei vielen Cephalopoden, Gastropoden und Crustaceen enthalten die Blutgefäße einen farblosen Eiweisskörper, der an der Luft bläulich wird, — das Hämocyanin —, und welchem Körper respiratorische Bedeutung zugeschrieben wird. Ueber seine Zusammensetzung, sowie über die Zusammensetzung des von Ray-Lankester bei einigen Anneliden aufgefundenen Chlorocruocins wissen wir trotz der Analysen und Formeln von Griffiths so gut wie gar nichts. Mac Munn in Uebereinstimmung mit anderen Autoren giebt an, dass das Hämocyanin im Spectrum keinen Absorptionsstreifen zeigt, dagegen zeichnet sich das Chlorocruocin durch Ab-

<sup>1)</sup> Pflüger's Archiv Bd. 32, 1863.

<sup>2)</sup> ibid. Bd. 42, S. 183, 1888.

sorptionsbänder aus und steht dem Hämatin nahe. Vom letzteren Autor wurde in der Perivisceralflüssigkeit von *Echinus* noch ein anderer respiratorischer Farbstoff gefunden, den er *Echinochrom* nennt. Erst bei den Würmern und bei allen Wirbelthieren finden wir rothes, hämoglobinhaltiges Blut.

So weit wir die Rolle der rothen Blutzellen kennen, ist ihre Aufgabe eine recht beschränkte. Sie besorgen den Transport des Sauerstoffs zu den Geweben, während die Aufgabe der weissen Blutzellen der Transport an bestimmte Orte der in thierischen Säften unlöslichen Nahrungsstoffe und anderer Substanzen, wie Fett, einzelne Farbstoffe. Fremdkörper, Bacterien u. s. w., ist. Je höher und mehr differenzierter ein Organismus ist, um so grösser ist die Arbeitsteilung zwischen den verschiedenen, den Organismus zusammensetzenden zelligen Elementen.

Aus dem Mitgetheilten geht also hervor, dass es in der organisierten Welt zahlreiche Beispiele giebt, wonach die Reduction der Kohlensäure zu organischer Materie und die Oxydation der letzteren zu Kohlensäure ohne Chlorophyll resp. Hämoglobin geschieht; dass ferner bei den extremen Repräsentanten des Pflanzenreichs, den Blattpflanzen, und andererseits den rothen Blut führenden Thieren aus einer und derselben Muttersubstanz einerseits das Chlorophyll, andererseits das Hämoglobin aufgebaut werden. Es wäre zu verfrüht, allzu weite Consequenzen aus diesen Thatsachen zu ziehen. Ich hielt es aber für zweckmässig, dieselben hier anzudeuten, um die Aufmerksamkeit der Chemiker auf dieses wichtige Forschungsgebiet zu lenken. Sowohl das Hämoglobin-, wie das Chlorophyll-Molekül sind ziemlich weit abgebaut worden, und auf den Abbau eines Moleküls wird bekanntlich bei den Chemikern der Wunsch nach seiner Synthese bald rege. Dass dabei eine Reihe neuer Gesichtspunkte sich eröffnen wird, ist selbstverständlich.

Die Frage, woraus das Hämatoporphyrin im Thierkörper entsteht, habe ich vor Kurzem in diesen Berichten erörtert und darauf hingewiesen, dass bei der Spaltung des Eiweisses durch das pankreatische Ferment eine schon von Gmelin beobachtete, mit Brom ein rothes Substitutionsproduct liefernde Substanz entsteht, die von Stadelmann Proteinochromogen genannt wurde. Ich zeigte, dass die procentische Zusammensetzung des Hämatoporphyrins, namentlich aber der thierischen Melanine ziemlich nahe der procentischen Zusammensetzung des Proteinochromogens steht, und dass möglicherweise aus dieser Substanz im Thierkörper der Blutfarbstoff, der Gallenfarbstoff und die melanotischen Pigmente entstehen. Sollte sich diese Hypothese bestätigen, dann wäre es auch für das Chlorophyll wahrscheinlich, dass in der

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 566.

Pflanzenzelle erst durch Hydrolyse des Eiweissmoleküls die chromogene Gruppe entsteht, aus welcher dann weiter das Chlorophyllmolekül aufgebaut wird.

Petersburg, im November 1896.

**539. Hermann Schultze: Ein neuer Rührer.**

(Eingegangen am 27. November.)

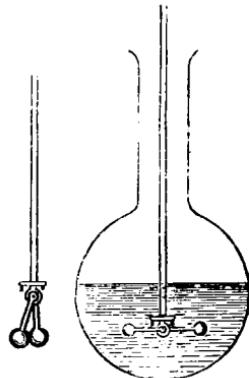
Vor kurzer Zeit habe ich einen Rührer construirt, der intensive Rührwirkung mit der Möglichkeit vereinigt, ihn durch die engsten Kolbenhälse einzuführen.

An einem beliebig langen Glasstabe, der ähnlich wie der Wittsche<sup>1)</sup> Rührer in Umdrehung versetzt werden kann, hängen an einem starken Platin-Iridiumdraht zwei Glasklöppel, die sich beim Eintauchen in die Flüssigkeit durch den Auftrieb horizontal einstellen. Die Anwendung des Rührers erweist sich von besonderem Vortheil, wenn das Flüssigkeitsniveau ein niedriges ist, wenn durch ausgeschiedenen Niederschlag die Flüssigkeit breiig wird, wenn es, wie beim Zutropfen, auf eine lebhafte Bewegung der Oberfläche ankommt, oder wenn ein auf Wasser schwimmendes Oel zur Emulsion gebracht werden soll.

Den Vertrieb des Rührers, der, wie ich hoffe, allen Fachgenossen gute Dienste leisten wird, habe ich Hrn. C. Gerhardt, Marquarts Lager chemischer Utensilien, Bonn a. Rh., übertragen; gesetzlicher Musterschutz ist angemeldet.

Bonn. Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1696.



D. R. G.-M. 67273.