

669. A. B. Griffiths: Die Pigmente des Geraniums und anderer Pflanzen.

(Eingegangen am 19. October 1903.)

Die durch Bacterien erzeugten Pigmente sind sowohl von der Natur des Mediums, als auch von den specifischen Eigenschaften der Organismen abhängig. Besonders die Fungi sind bemerkenswerth durch die übergrosse Anzahl von chemischen Substanzen (Pigmenten, Ptomainen etc.), welche sie während ihrer Thätigkeit erzeugen.

Die in dieser Arbeit zu beschreibenden Pigmente sind krystallinische Substanzen, die geruchlos sind und die charakteristischen Farben der Blumen besitzen, von denen sie abstammen. Diese Pigmente können in versiegelten Röhren aufbewahrt werden. Die Analysen ergaben Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel. Das Pigment des Geraniums enthält jedoch weder Stickstoff noch Schwefel. Die Blüten des Geraniums, des Helianthus und der rothen Verbena wurden für einige Stunden in 90-procentigem Alkohol erweicht, dann erwärmt, filtrirt und die Filtrate endlich im Vacuum zur Trockne verdampft.

Die Pigmente wurden mit absolutem Alkohol behandelt und dann wiederum in Vacuum zur Trockne verdampft. Sie bleiben dann in fester Form zurück. Jedes von ihnen besitzt ein specifisches Absorptionsspectrum. Die untersuchten Lösungen waren in jedem Falle 10-procentig; die Schichtlänge betrug 1 cm. Das Spectrum des Helianthus besteht aus einem vollständigen Absorptionsbande von F nach H' und aus einem theilweisen Absorptionsbande von b nach F. Das Spectrum des Geraniums besteht aus einem vollständigen Absorptionsbande am rothen Ende, einem theilweisen Absorptionsbande von A nach B, einem vollständigen Absorptionsbande links von D, einem vollständigen Absorptionsbande von E nach b und einem Absorptionsbande von F nach H'. Das Spectrum der Verbena besteht aus einem vollständigen Absorptionsbande links von A, theilweisen Absorptionsbändern bei D, E und b und einem vollständigen Absorptionsbande von F nach H'.

Das Pigment des Geraniums enthält, wie gesagt, keinen Stickstoff und kann daher nicht als Proteid bezeichnet werden, obgleich es ein Derivat eines solchen sein kann.

Eine alkoholische Lösung des rothen Pigments giebt, zur Trockne verdampft, eine krystallinische Substanz, die analysirt wurde.

0.2162 g Sbst.: 0.5006 g CO₂, 0.069 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₆. Ber. C 62.93, H 3.49.

Gef. » 62.85, » 3.53.

Das rothe Pigment hat die Formel $C_{15}H_{10}O_6$. Das Acetylderivat, erhalten durch Erhitzen des Pigments mit 1 Theil trockenem Natriumacetat und 2 Theilen Essigsäureanhydrid, krystallisirte aus Methylalkohol in rothen Nadeln. Schmp. 125° . Sie erstarren beim Abkühlen ohne Gewichtsverlust. Fügt man essigsäures Kalium zur kochenden alkoholischen Lösung des Pigments, so erhält man orangefarbige Prismen, die bei 120° getrocknet wurden.

0.5844 g Sbst.: 0.1567 g K_2SO_4 .

$C_{15}H_8O_6K_2$. Ber. K 21.51. Gef. K 21.50.

Eine Diacetylverbindung wurde erhalten:

1.2144 g gaben 0.7297 g $C_{15}H_{10}O_5 = 77.18$ pCt. $C_{15}H_{10}O_6$, $C_{15}H_8O_6$ (C_2H_3O)₂ erfordern $C_{15}H_{10}O_6 = 77.29$ pCt.

220 g Blumen (Blütenblätter) gaben 2.8 g Pigment oder 1.27 pCt. Das spezifische Drehungsvermögen der alkoholischen Lösung des Pigments wurde bestimmt.

$$[\alpha]_D = \frac{100.3.2}{2.2.13.1.002} = - 74.97^{\circ}.$$

Die chemische Zusammensetzung der Pigmente des Helianthus (Sonnenblume) und der Verbena sind nicht bestimmt worden, sie sind jedoch stickstoffhaltige Substanzen.

Das spezifische Drehungsvermögen ihrer alkoholischen Lösungen ist bestimmt worden.

$$\text{Verbena: } [\alpha]_D = \frac{100.4.5}{2.2.6112.1.0032} = - 85.39^{\circ}.$$

$$\text{Helianthus: } [\alpha]_D = \frac{100.3}{2.2.52.1.004} = - 59.28^{\circ}.$$

Die elektrischen Widerstände des Selens mit der Wheatstone'schen Brücke bestimmt und dann den alkoholischen Lösungen der Pigmente von Helianthus, Verbena und Geranium für 15 Minuten bei einer Entfernung von 5 ccm ausgesetzt, ergaben die folgenden Resultate:

Pigmente	Widerstände des Selens (Ohm) vor Aussetzung	Widerstände des Selens (Ohm) nach Aussetzung
Helianthus	420000	415000
Verbena	340000	290000
Geranium	462000	320000

Da Licht, Radiumstrahlen und Röntgenstrahlen eine Verminderung des Widerstandes des Selens verursachen, so scheinen diese Untersuchungen zu zeigen, dass auch Lösungen der Pigmente Strahlen ausstrahlen.

Phosphorescenz ist an vielen Pflanzen und an einzelnen Thieren beobachtet worden (z. B. *Pyrophorus Noctilucus*). T. A. Edison hat bewiesen, dass Chlorophyll, Curcumin (von kurfumeric)¹⁾ und Daturin (von *Datura Stramonium*) Phosphorescenzerscheinungen aufweisen.

670. E. Rupp: Ueber die Titration kleinster Mengen.

(Eingegangen am 11. November 1903.)

Als Erwiderung auf eine Kritik des auf der Reaction $\text{AuCl}_3 + 3 \text{KJ} = \text{AuJ} + 2 \text{J} + 3 \text{KCl}$ basirenden Goldtitrationsverfahrens von Gooch und Morley²⁾, das ich im Anschlusse an eine jodometrische Bestimmung des Goldes mit As_2O_3 ³⁾ als ungenau gekennzeichnet hatte, ist die aus dem gleichen Laboratorium hervorgegangene Arbeit von Ralph N. Maxson zu betrachten, in der bewiesen werden soll, dass »für die Bestimmung sehr kleiner Goldmengen« — darunter werden Zehntel- und Hundertstel-Milligramme verstanden —, das Verfahren von Gooch und Morley zuverlässigere Resultate liefere als das von mir angegebene. Da ich die untere Grenze der Substanzmengen eigens durch die Bemerkung festlegte, dass mit der As_2O_3 -Methode »Mengen von wenigen Milligrammen noch mit einer innerhalb 1 pCt. liegenden Genauigkeit bestimmbar sind« und Maxson keineswegs den Versuch macht, die Ungenauigkeit des Verfahrens von Morley oder die Genauigkeit meiner Methode bei Anwendung normaler Substanzmengen zu bestreiten, so könnte ich mich hierbei völlig beruhigen. Die Sache berührt jedoch die Principienfrage der minimalen Substanzmengen in der Titriranalyse. Hier liefern nun sowohl die von Morley wie die von Maxson ausgeführten Versuchsreihen ein Material an die Hand, welches schlagend beweist, dass es bei einem Maassflüssigkeitsverbrauch wie im vorliegenden Falle ein absolutes Unding ist, Zehntel- oder gar Hundertstel-Milligramme von Substanz an Hand der üblichen Hilfsapparatur titrimetrisch bestimmen zu wollen, — mag es sich um eine auch noch so exacte Methode handeln. Von den fehlerhaften Abänderungen, die Maxson in meine Methode hineinträgt, und die sein Beweismaterial total unbrauchbar machen, sehe ich hierbei zunächst vollkommen ab.

Die nachstehende Tabelle enthält eine Berechnung der procentischen Fehler der Versuche von Morley, die Maxson wiederholt und bestätigt.

¹⁾ von *Curcuma longa*.

²⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 22, 200.

³⁾ Diese Berichte 35, 2011 [1902].