

К.А. Тимирязев

**Спектральный анализ
хлорофилла**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 57
ББК 28
К11

К11 **К.А. Тимирязев**
Спектральный анализ хлорофилла / К.А. Тимирязев – М.: Книга по Требова-
нию, 2022. – 78 с.

ISBN 978-5-458-59379-3

ISBN 978-5-458-59379-3

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2022

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2022

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

ОГЛАВЛЕНИЕ.

ПРЕДИСЛОВІЕ

І. ИСТОРИЧЕСКІЙ ОЧЕРКЪ.

Пелтье и Каванту.—Махеръ-Приисепъ.—Кламоръ-Марквартъ.—Берцеліусъ.—Мульдеръ.—Моро.—Вердель.—Рислеръ.—Филсонъ.—Салсъ.—Пауидлеръ.—Фреми (первое изслѣдованіе).—Фильоль.—Кромайеръ.—Фреми (второе изслѣдованіе).—Микели.—Жоденъ.—Мюллеръ.—Спектральныя изслѣдованія.—Брюстеръ.—Стоксъ.—Ангстрёмъ.—Гартингъ.—Аскенази.—Микели.—Шёнъ.—Дуневскій. стр. 1—12

ІІ. СОБСТВЕННЫЯ ИЗСЛѢДОВАНІЯ.

Приборъ и способъ наблюденія.—Количественное опредѣленіе.—Первый способъ Фреми.—Филлоціанинъ и филлоксантеинъ.—Филлоксантинъ.—Сочетанный спектръ филлоксантина и филлоксантеина.—Два способа осажденія филлоціанина.—Безцвѣтное тѣло, сопровождающее филлоціанинъ.—Несостоятельность элементарныхъ анализовъ.—Ничтожныя количества хлорофилла въ растеніи.—Различіе спектровъ нормальнаго хлорофилла и хлорофилла, измѣненнаго кислотами.—Изслѣдованіе по второму способу Фреми.—Полученіе чистаго филлоксантина.—Полученіе филлоціановой кислоты.—Спектръ ея.—Превращеніе ея спектра при дѣйствіи щелочей.—Филлоціанинъ и филлоціановая кислота не одно и то же тѣло.—Ихъ взаимное отношеніе.—Размѣженіе органическою кислотой.—Хлорофиллинъ.—Непостоянство его растворовъ.—Хлорофиллеинъ.—Предлагаемая номенклатура.—Другіе способы раздѣленія хлорофиллина и хантофилла.—Происхожденіе филлоксантеина изъ филлоксантина, хлорофиллеина изъ хлорофиллина.—Сомнѣнія насчетъ однородности состава филлоксантеина и хлорофиллеина.—Превращеніе филлоксантина въ хлорофиллинъ.—Происходитъ ли это превращеніе путемъ окисленія?—Превращеніе хлорофиллина происходитъ ли путемъ восстановленія?—Значеніе окис-

ловъ желѣза и цинка. — Дѣйствіе свѣта на хлорофиллъ. — Состоитъ въ превращеніе хлорофиллина въ филлоксантинъ. — Обратное превращеніе инсолированного хлорофилла въ зеленый. — Дальнѣйшее дѣйствіе свѣта на хлорофиллъ. — Отношеніе филлоксантина къ окиси углерода. — Выводы. стр. 13—42

III. ФИЗИОЛОГИЧЕСКІЕ ВЫВОДЫ.

Значеніе желѣза для растительности. — Физиологическое отправленіе хлорофилла въ процессъ усвоенія углерода растеніями стр. 43—54

IV. ЛИТЕРАТУРА стр. 55—65

ОБЪЯСНЕНІЕ ТАБЛИЦЪ.

ПРЕДИСЛОВІЕ.

Въ изслѣдованіи, могущемъ разсчитывать только на ограниченный кругъ читателей спеціалистовъ, излишне, даже неумѣстно было бы распространяться о важномъ физиологическомъ значеніи хлорофилла, а слѣдовательно о томъ глубокомъ интересѣ, который представляетъ изученіе этого тѣла.

Въ настоящее время не подлежитъ сомнѣнію, что зерно хлорофилла—тотъ органъ, въ которомъ неорганическое вещество, углекислота и вода, превращаются въ органическое, что зерно хлорофилла тотъ фокусъ, та точка въ міровомъ пространствѣ, въ которой живая сила солнечнаго луча, превращаясь въ химическое напряженіе, слагается, накапливается для того, чтобы въ послѣдствіи исподволь освобождаться въ тѣхъ разнообразныхъ проявленіяхъ движенія, которыя намъ представляютъ организмы, какъ растительные такъ и животные. Такимъ образомъ, зерно хлорофилла—исходная точка всякаго органическаго движенія, всего того, что мы разумѣемъ подъ словомъ жизнь.

Но если, благодаря новѣйшимъ успѣхамъ физики и химіи, мы на столько подвинулись въ общемъ пониманіи этого процесса—усвоенія углерода растеніями, то самый механизмъ этого процесса для насъ и теперь почти такъ же теменъ, какъ онъ былъ за сто лѣтъ предъ симъ *). Здѣсь не мѣсто вдаваться въ объясненія причины этого непонятнаго застоя физиологіи растеній. Очевидно, что для разъясненія сущности этого процесса необ-

*) Великому открытію Пристлиа въ настоящемъ году мнѣтъ ровно сто лѣтъ—оно сдѣлано 18 августа 1771 года.

ходимо вполне изучить физическія условія, при которыхъ онъ происходитъ (т. е. вліяніе свѣта, теплоты и проч.) и ближе ознакомиться съ веществомъ, присутствіемъ котораго онъ обусловливается, т. е. съ хлорофилломъ.

Между тѣмъ изученіе этого тѣла сопряжено съ непреодолимыми трудностями: во первыхъ, оно встрѣчается въ почти неизмѣримо малыхъ количествахъ, не кристаллизуется, не летуче и т. д., словомъ не обладаетъ ни однимъ изъ физическихъ свойствъ, необходимыхъ для полученія тѣла въ чистомъ состояніи. Химическая функція его также неизвѣстна. Этихъ условій достаточно, чтобы показать всю бесплодность попытокъ установить его формулу. И дѣйствительно, произведенные элементарные анализы полны противорѣчія. По мнѣнію однихъ изслѣдователей, хлорофиллъ содержитъ азотъ; по мнѣнію другихъ, не содержитъ его. Содержаніе углерода колеблется въ различныхъ анализахъ между 48% и 76%, содержаніе водорода между 5% и 11%. Наконецъ бесплодность элементарныхъ анализовъ становится окончательно очевидной, когда узнаемъ, что даже относительно ближайшаго состава существуетъ полное разногласіе: по мнѣнію однихъ, это однородное тѣло, по мнѣнію другихъ — соединеніе или смѣсь двухъ, трехъ, четырехъ или пяти тѣлъ.

Такимъ образомъ, первый вопросъ, который предстоитъ разрѣшить, это вопросъ о ближайшемъ составѣ хлорофилла, но этотъ то вопросъ, въ виду указаннаго отсутствія опредѣленныхъ физическихъ свойствъ, и представляется крайне затруднительнымъ. Значительнымъ пособіемъ въ этомъ отношеніи однако могутъ служить извѣстныя оптическія свойства хлорофилла, открытыя Брюстеромъ и подробнѣ описанныя Стоксомъ, именно своеобразное поглощеніе свѣта и флуоресценція. Эти признаки драгоцѣнны особенно въ томъ отношеніи, что они позволяютъ намъ слѣдить за изслѣдуемымъ тѣломъ во всѣхъ операціяхъ, которымъ оно подвергается, и несомнѣнно указываютъ тотъ моментъ, когда оно начинаетъ измѣняться, т. е. терять тѣ свойства, которыми оно отличалось въ самомъ организмѣ, напр. въ живомъ листѣ. Такимъ образомъ, благодаря этому методу изслѣдованія, устраняется одинъ важный источникъ ошибокъ, становится невозможнымъ смѣшивать продукты измѣненія или разрушенія съ дѣйствительными ближайшими составными началами. Плодо-

творность этого метода изслѣдованія съ избыткомъ доказывается примѣромъ его примѣненія къ изученію пигментовъ крови.

Примѣненіе спектральнаго анализа къ опредѣленію ближайшаго состава хлорофилла составляетъ предметъ настоящаго изслѣдованія. *)

Мнѣ казалось, что подобнаго рода изслѣдованіе представляетъ необходимый и самый логическій приступъ къ изученію хлорофилла, но само собою понятно, что его слѣдуетъ разсматривать только какъ первый шагъ, который опредѣлитъ направленіе дальнѣйшихъ изслѣдованій.

Изслѣдованіе раздѣлено на три части: въ первой приведенъ сжатый очеркъ предшествовавшихъ изслѣдованій, предпринятыхъ для разъясненія ближайшаго состава хлорофилла. Очеркъ этотъ дополняется, по возможности, полнымъ сводомъ литературы, приведеннымъ въ концѣ. Во второй части изложены собственные наблюденія и опыты; въ ней приведены только факты и умышленно опущено всякое отношеніе ихъ къ фізіологическимъ явленіямъ. Эти выводы и заключенія составляютъ предметъ третьей части.

Считаю необходимымъ сказать нѣсколько словъ объ этой послѣдней части. По самой сущности своей, она имѣетъ совершенно гипотетическій характеръ; это, на сколько мнѣ извѣстно, первая попытка, первое приближеніе къ объясненію фізіологической роли хлорофилла. Многіе, быть можетъ, найдутъ ее преждевременной и неумѣстной, но мнѣ кажется, что въ фізіологіи, какъ наукѣ по преимуществу дедуктивной, гипотеза имѣетъ вполне законное право на существованіе, лишь бы пользующіеся этимъ орудіемъ изслѣдованія, знали ему цѣну, не смѣшивали гипотезы съ доказанной теоріей.

Гипотеза должна быть только попыткой объяснить явленіе на основаніи имѣющихся на лицо данныхъ. Она представляетъ только связанное изложеніе паличнаго, въ данный моментъ, запаса фактовъ, слѣдовательно, по самой своей природѣ измѣнчива. Вѣроятныхъ объясненій факта много, возможныхъ еще болѣе, истина одна. Умѣніе изъ массы возможныхъ объясненій факта сразу выхватить единственное ис-

*) Изслѣдованіе это произведено главнымъ образомъ въ 1869 году, въ лабораторіи Бунзена, и отчасти въ 1870 году, въ лабораторіи Вертло.

тинное, даръ немногихъ избранныхъ умовъ; масса научныхъ дѣятелей достигаетъ истины болѣе копотливымъ путемъ исключенія возможныхъ и вѣроятныхъ объясненій до тѣхъ поръ, пока не наткнется на истину. Это единственный вѣрный путь, каждый шагъ на которомъ составляетъ пріобрѣтеніе.

Такимъ образомъ гипотеза, даже ложная, приноситъ свою долю пользы: въ случаѣ ея опроверженія, остается однимъ возможнымъ объясненіемъ менѣе, ограничивается число остающихся объясненій, суживается кругъ, приближающій насъ къ единственному центру—къ истинѣ. Въ томъ заслуга всякой гипотезы, въ томъ ея оправданіе.



I. ИСТОРИЧЕСКІЙ ОЧЕРКЪ.

Первое основательное изслѣдованіе зеленаго начала листь- Пелтье и
евъ принадлежит Пелтье и Каванту. Эти изслѣдователи Каванту.
назвали его хлорофилломъ. Подъ хлорофилломъ они разумѣли
вещество, извлекаемое алкоголемъ изъ свѣжихъ частей расте-
ній и обработанное кипящей водой. Они вѣрно описали нѣко-
торыя его свойства, отношеніе къ растворителямъ, осажденіе
гидратомъ глинозема, известковой водой и т. д. Имъ было из-
вѣстно, что уксусная кислота не измѣняетъ хлорофилла, а ми-
неральныя кислоты измѣняютъ; впрочемъ, по непонятной при-
чинѣ, они дѣлають исключеніе для сѣрной кислоты, которая,
по ихъ мнѣнію, не измѣняетъ хлорофилла.

Слѣдующее, въ хронологическомъ порядкѣ, изслѣдованіе Макеръ-
принадлежитъ Макеръ-Принсепу. Его занималъ собственно во- Принсепъ.
просъ о переходѣ зеленаго вещества въ желтое и красное ве-
щество осеннихъ листьевъ и въ пигменты цвѣточныхъ покровъ.
Онъ не сомнѣвался въ происхожденіи всѣхъ этихъ тѣлъ
изъ хлорофилла Пелтье и Каванту, который онъ называлъ, по
примѣру Декондала, «Chromulle». Превращеніе зеленаго веще-
ства въ желтое онъ считалъ окисленіемъ и описалъ обратное
превращеніе желтаго вещества осеннихъ листьевъ въ зеленое,
при дѣйствіи щелочей. Впрочемъ, фактъ этотъ былъ опровер-
гнутъ Кларморъ-Марквартомъ. Кларморъ-Марквартъ получилъ Кларморъ-
хлорофиллъ тѣмъ же способомъ, какъ Пелтье и Каванту, за Марквартъ
тѣмъ исключеніемъ, что выпаривалъ спиртовой растворъ и ра-
створялъ остатокъ въ эфирѣ, для отдѣленія нѣкоторыхъ экс-
трактивныхъ веществъ. Онъ желалъ преимущественно опредѣ-
лить отношеніе хлорофилла къ синимъ и желтымъ пигментамъ

цвѣточныхъ покрововъ и пришелъ на основаніи своихъ опытовъ къ заключенію, что хлорофиллъ, соединяясь съ водою (при продолжительномъ соприкосновеніи съ нею), превращается въ желтое тѣло антоксантинъ, а теряя воду въ прикосновеніи съ сѣрной кислотой, образуетъ синее тѣло, антоціанъ.

Берцеліусъ. Берцеліусъ изучилъ хлорофиллъ основательнѣе своихъ предшественниковъ и даже позднѣйшихъ изслѣдователей. Онъ предполагалъ возможнымъ различать три видоизмѣненія этого тѣла, но должно сознаться, что способъ ихъ полученія и характеристика весьма неопредѣленны. Вотъ, вкратцѣ, результатъ его изслѣдованій.

Матеріаломъ служили листья *Crataegus Aria*, содержащіе, судя по темному цвѣту, много хлорофилла. Изъ одной порціи хлорофиллъ былъ немедленно извлеченъ эфиромъ и полученный растворъ изслѣдованъ по прошествіи полугода. Другая порція была засушена и подвергнута обработкѣ эфиромъ чрезъ нѣсколько мѣсяцевъ. Она дала менѣе хлорофилла и цвѣтъ его былъ желтоватый. Растворы были изслѣдованы отдѣльно.

Отгнавъ часть эфира и сливъ оставшуюся (а) съ полученнаго осадка, онъ подвергъ этотъ остатокъ обработкѣ алкоголемъ, который извлекъ изъ него часть (b) высокаго зеленого цвѣта и оставилъ черноватый остатокъ (с).

Растворъ b далъ *первое видоизмѣненіе*, цвѣта *свѣжихъ листьевъ*; эфирный растворъ a и нерастворимый въ алкоголѣ осадокъ c—*второе видоизмѣненіе*, цвѣта *сухихъ листьевъ* *).

Первое видоизмѣненіе, *цвѣта свѣжихъ листьевъ*. Спиртовой растворъ b былъ выпаренъ и остатокъ растворенъ въ хлористоводородной кислотѣ. Кислый растворъ изумрудно-зеленаго (синеvато-зеленаго?) цвѣта, при разбавленіи водою, давалъ зеленый, при насыщеніи мраморомъ—бурый осадокъ. Зеленый осадокъ, промытый водою, растворялся въ алкоголѣ, съ черновато-сѣрымъ оттѣнкомъ, но послѣ 12 часовой обработки концентрированнымъ растворомъ ѣдкаго кали, далъ растворъ травянисто-зеленаго цвѣта.

Уксусная кислота осаждаетъ изъ этого раствора хлорофиллъ въ видѣ зеленыхъ хлопьевъ. Промытый и высушенный, онъ пред-

*) Берцеліусъ не опредѣляетъ яснѣе, какой именно цвѣтъ онъ подъ этимъ разумѣетъ.

ставляетъ настоящий хлорофиллъ, растворимый въ алкогольѣ, эфирѣ, соляной кислотѣ и щелочахъ.

Онъ несомнѣнно соединяется со щелочами и алкоголь не извлекаетъ его изъ этихъ соединений. Съ баритомъ и известью даетъ нерастворимые осадки. Отъ азотной кислоты принимаетъ желтый цвѣтъ (о подобномъ дѣйствіи другихъ кислотъ Берцеліусъ не упоминаетъ). Въ толстомъ слоѣ, на свѣтъ не представляется краснымъ.

Второе видоизмѣненіе, цвѣта сухихъ листьевъ. Эфирный остатокъ *a* и не растворившаяся въ алкогольѣ часть *c* были смѣшаны съ дымящеюся соляною кислотою, поглощенный эфиръ замѣненъ новымъ, смѣсь взболтана и, по отдѣленіи слоевъ, ярко-желтый эфирный слой слить съ сине-зеленаго кислаго раствора; кислый растворъ осажденъ водою и мраморомъ, полученный осадокъ снова растворенъ въ соляной кислотѣ, при чемъ остался черный нерастворимый остатокъ (см. ниже, третье видоизмѣненіе). Полученный кислый растворъ болѣе не осаждается водою—это главная его характеристическая черта *)—и потому былъ осажденъ мраморомъ, въ видѣ бурныхъ хлопьевъ. Цвѣтъ спиртоваго раствора грязно-бурый; въ толстомъ слоѣ, при свѣчахъ—*высокій красный*. Остальные свойства тѣ же, что у перваго видоизмѣненія.

Въ щелочахъ растворяется съ той же краской. Продолжительное дѣйствіе атмосфернаго воздуха, при значительной поверхности, ни при обыкновенной температурѣ, ни при нагрѣваніи, не превращаетъ этихъ растворовъ въ первое видоизмѣненіе.

Эфирный растворъ, слитый съ кислаго раствора втораго видоизмѣненія, содержитъ желтое вещество—*ксантофиллъ*.

Третье видоизмѣненіе. Это тотъ нерастворимый въ соляной кислотѣ осадокъ, о которомъ было упомянуто выше. Онъ отличается грязнымъ цвѣтомъ и слабою растворимостью въ соляной кислотѣ, алкогольѣ и эфирѣ; болѣе растворимъ въ щелочахъ.

За тѣмъ Берцеліусъ обратилъ вниманіе на дѣйствіе солнечнаго свѣта. Онъ полагалъ, что въ осеннихъ листьяхъ хлорофиллъ превращается въ ксантофиллъ, хотя говоритъ, что вся-

*) Этого факта я не могу подтвердить - вѣроятно растворъ былъ очень слабой концентраціи, и потому не осаждался.

ей хлорофиллъ содержитъ желтое тѣло ксантофиллъ, слѣдовательно могъ бы сдѣлать и другое предположеніе, что осенью хлорофиллъ разрушается и остается одинъ ксантофиллъ. Онъ полагалъ, что это превращеніе—возстановленіе, на томъ основаніи, что сходное измѣненіе вызываетъ соляная кислота съ цинкомъ. Впрочемъ онъ высказывается по этому поводу весьма осторожно, со всевозможными оговорками.

Мульдеръ. Слѣдующее послѣ Берцеліуса и очевидно сдѣланное подъ его вліяніемъ, изслѣдованіе принадлежитъ Мульдеру. Мульдеръ придерживался метода Берцеліуса, но осаждалъ кислый растворъ мраморомъ, а не водой. Онъ первый сдѣлалъ элементарный анализъ, показалъ, что хлорофиллъ содержитъ азотъ и старался доказать, что хлорофиллъ превращается въ ксантофиллъ посредствомъ возстановленія.

Моро. Моро также придерживался методовъ Берцеліуса, за чистый хлорофиллъ принималъ осажденный мраморомъ хлористоводородный растворъ, а въ спиртовомъ растворѣ различалъ до пяти веществъ, которыя означалъ просто буквами А—Е. Въ изслѣдованіи Моро, какъ и въ изслѣдованіяхъ Берцеліуса, достойно замѣчанія, что вещество, осаждавшееся изъ раствора, становится отчасти нерастворимымъ въ своемъ растворителѣ. Объясненіе этому факту мы найдемъ ниже. Главныя вещества, найденныя Моро были хлорофиллъ Берцеліуса и желтое вещество (жиръ, по мнѣнію Моро)—ксантофиллъ. Въ желтыхъ, этилированныхъ и осеннихъ листьяхъ Моро нашелъ слѣды вещества, принимавшаго отъ дѣйствія кислотъ синій цвѣтъ.

Вердель. Вердель первый нашелъ, что хлорофиллъ содержитъ желѣзо и указалъ на аналогію его въ этомъ отношеніи съ пигментомъ крови. Свой чистый хлорофиллъ онъ получалъ, осаждая спиртовой растворъ известковой водой, разлагая осадокъ соляной кислотой и взбалтывая кислый растворъ съ эфиромъ, который отнималъ у него часть раствореннаго вещества. По поводу

Рисслеръ. присутствія желѣза въ хлорофиллѣ, Рисслеръ составилъ цѣлую, болѣе или менѣе фантастическую теорію. Онъ объяснялъ зеленый цвѣтъ растений одновременнымъ присутствіемъ синевато-зеленой закиси и желтой окиси желѣза и предполагалъ, что эти два окисла желѣза образуютъ гальваническую пару, которая разлагаетъ воду и углекислоту.