

Ueber die nächste Ursache
der
spontanen Bläuung einiger Pilze.

Von
C. F. Schoenbein.

Aus den Abhandlungen der k. bayer. Akademie d. W. II. Cl. VII. Bd. III. Abth.

München 1856.
V e r l a g d e r k. A k a d e m i e ,
in Commission bei G. Franz.

Ueber die nächste Ursache
der
spontanen Bläuung einiger Pilze.
Von
C. F. Schoenbein.

Es ist den Pflanzenkennern wohl bekannt, dass die Stiele und Hüte einiger Pilze, wenn zerbrochen der Einwirkung der atmosphärischen Luft dargeboten, rasch grünblau werden und mehrere Boleti, namentlich *Boletus luridus*, diese Erscheinung in sehr augenfälliger Weise zeigen.

Meines Wissens ist die Ursache besagter Färbung bis jetzt noch nicht erkannt und sind darüber nur unbestimmte, zum Theil ganz unrichtige Vermuthungen geäußert worden, wesshalb ich neuerlichst dieser Erscheinung meine besondere Aufmerksamkeit geschenkt und eine Reihe von Versuchen in der Absicht angestellt habe, den nächsten Grund des Phänomens zu ermitteln. Hierbei habe ich einige Thatsachen aufgefunden, von denen ich glaube, dass sie neu und der Mittheilung nicht unwerth seien, leider stand mir aber bei dieser Arbeit nicht so viel Material zu Gebot, als nothwendig gewesen wäre, sie zu dem gewünschten Abschlusse zu führen. Es sind jedoch, wie aus Nachstehendem erhellen wird, die erhaltenen Ergebnisse so ausgefallen, dass sie den Chemikern, welche diesen keinesweges ganz uninteressanten Gegenstand aufzunehmen die Lust fühlen sollten, als sichere Anhaltspunkte dienen können.

Dass die fragliche Erscheinung von der Oxydation einer in den Pilzen vorhandenen eigenthümlichen Materie herrühre, bewerkstelliget durch den atmosphärischen Sauerstoff, ist eine sehr nah liegende Vermuthung und von ihr ausgehend, wie auch der von mir zu seiner Zeit ermittelten Thatsache eingedenk, dass manche organische Substanzen mit Sauerstoff sich vergesellschaften können so, dass sie anfänglich mit diesem Elemente keine eigentliche chemische Verbindung eingehen, dasselbe leicht auf andere oxydirbaren Materien sich übertragen lässt, wie diess z. B. mit dem an das Guajak gebundenen Sauerstoff der Fall ist, so hielt ich es für möglich, dass die erwähnte Färbung mancher Pilze ganz den gleichen Grund habe, wesshalb das Guajakharz unter dem Einfluss einer Anzahl oxydirender Agentien sich bläut.

In wie weit diese Vermuthung eine gegründete war, werden nachstehende Angaben zeigen und bevor ich dieselben mittheile, will ich noch bemerken, dass alle meine Versuche mit *Boletus luridus* angestellt worden sind.

Wird der Stiel oder Hut des besagten Pilzes in einzelne Stücke zerbrochen, so färben sich diese rasch grünblau und bringt man ein so verändertes Pilzstück in eine Flasche, die Schwefelwasserstoffgas oder gasförmige schweflichte Säure enthält, so entbläut es sich beinahe augenblicklich, um sich wieder zu färben, wenn nur kurze Zeit in eine schwache Atmosphäre von Chlor, Brom, Jod oder Untersalpetersäure-Dampf gebracht; und es wird wohl kaum der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dass die gebläuten Pilzstücke auch durch wässrige Schwefelwasserstoff- oder schweflichte Säure sofort entfärbt werden.

Lässt man die in der Luft blau gewordenen Pilzstücke längere Zeit liegen, so entbläuen sie sich von selbst, werden schmutzigbraun und haben die Fähigkeit verloren, durch irgend ein Mittel sich wieder bläuen zu lassen.

Zerquetscht man einen frischen Pilz unter Weingeist, so färbt sich dieser sofort gelbgrün, um jedoch bald wieder eine blassgelbe Färbung anzunehmen. Lässt man den zertrümmerten Pilz 24 Stunden mit dem Weingeist unter Ausschluss der Luft zusammenstehen und presst man dann das breiartige Gemenge durch Leinwand, das hierbei Durchgelaufene durch Papier filtrierend, so wird eine klare tiefbraungelb gefärbte Flüssigkeit erhalten, welche wir künftighin der Kürze halber Pilztinctur nennen wollen.

Diese Tinctur ändert ihre Färbung bei der Berührung mit atmosphärischer Luft durchaus nicht, bringt man aber mit ihr eine Anzahl oxydirender Agentien zusammen, so färbt sie sich sofort blaugrün und ich will gleich hier bemerken, dass alle Substanzen, welche die Pilztinctur färben, es auch wieder sind, welche das in Weingeist frisch gelöste Guajak bläuen.

Schwache Lösungen von Chlor, Brom, Jod, Uebermangansäure und Hypochloriten verursachen augenblicklich eine blaugüne Färbung der Pilztinctur, und es wird die gleiche optische Wirkung hervorgebracht durch die Superoxyde des Mangans, Bleies, Kobaltes, Nickels, Wismuthes, Silbers, wie auch durch die Oxyde des letztgenannten Metalles, Goldes und Platins.

Benetzt man die Innenseite einer Porzellanschale mit Pilztinctur und lässt man einige Untersalpetersäure-Dämpfe hinzutreten, so tritt augenblicklich eine blaugüne Färbung ein. Auch die Schalen roher Kartoffeln, in Berührung mit atmosphärischer Luft gesetzt, färben unsere Tinctur ziemlich rasch grün. Es ist nun wohl bekannt, dass die frisch-bereitete Guajaktinctur durch alle die genannten und namentlich auch durch das letzterwähnte Mittel gebläut wird.

Als bequemstes Mittel zur Färbung der Pilztinctur dient mir das Bleisuperoxyd, welches nur in geringer Menge zugefügt und kurze Zeit mit ihr geschüttelt oder zusammengerührt zu werden braucht, um sie bis zur Undurchsichtigkeit zu färben. Durch welches der angeführten Mittel die Pilztinctur aber auch grünblau gemacht worden seyn mag, immer verliert sie ihre Färbung wieder unter folgenden Umständen.

1. *Von selbst.* Ueberlässt man die grünblaue Tinctur ab- oder unausgeschlossen von der Luft bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so verliert sie allmählig, d. h. im Laufe weniger Stunden ihre Farbe und wird wieder braungelb, welche Entfärbung im Sonnenlichte jedoch merklich rascher, als in der Dunkelheit unter sonst gleichen Umständen erfolgt. Eben so verhält sich nach meinen Beobachtungen die gebläute Guajaklösung.

Bei ihrem Siedpunkte entfärbt sich die grünblaue Pilztinctur in wenigen Sekunden, was die blaue Guajaklösung bei weitem nicht so schnell thut.

2. *Durch desoxydirende Materien.* Mit gasförmiger oder in Wasser gelöster Schwefelwasserstoff- oder schweflichter Säure zusammengebracht entfärbt sich unsere grünblaue Tinctur augenblicklich; etwas langsamer, wenn geschüttelt mit Arsenwasserstoffgas; beinahe augenblicklich beim Vermischen mit wenig Gerbestoff- oder Gallussäurelösung. Nach meinen Erfahrungen wird die gebläute Guajaklösung durch die gleichen Mittel entfärbt.

3. *Durch unorganische Säuren und Alkalien.* Kleine Mengen verdünnter Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Arsensäure, Salzsäure, Kali-, Natron- und Ammoniaklösung bewirken augenblickliche Entfärbung der grünblauen Pilztinctur, durch welche Mittel die gebläute Guajaklösung ebenfalls sofort entfärbt wird.

Färbt man die Pilztinctur z. B. mittelst Bleisuperoxydes oder Uebermangansäurelösung grünblau und wartet man ab, bis sie von selbst sich entfärbt hat, so kann sie durch wiederholte Behandlung mit den erwähnten Substanzen aufs Neue gebläut werden, um natürlich abermals diese Färbung von selbst zu verlieren; nach mehreren solcher Operationen büsst jedoch die Pilztinctur das Vermögen ein, sich durch irgend ein Mittel wieder blaugrün färben zu lassen und ganz so verhält sich auch die Guajaklösung.

Was die grünblaue Färbung betrifft, welche die Pilztinctur unter dem Einflusse der erwähnten oxydirenden Agentien annimmt, so entsteht sie unstreitig aus der Vermischung einer gelben in der Tinctur schon enthaltenen Materie mit der reinblauen Substanz, welche aus der Vereinigung des eigenthümlichen im *Boletus luridus* farbelos vorhandenen Stoffes mit Sauerstoff hervorgeht.

Aus voranstehenden Angaben erhellt nach meinem Dafürhalten zur Genüge, dass in dem *Boletus luridus* eine Substanz enthalten ist, welche hinsichtlich ihres Verhaltens zum Sauerstoff mit dem Guajakharz eine so grosse Aehnlichkeit hat, dass nicht leicht zwei andere Materien gefunden werden dürften, welche sich in ihren Eigenschaften mehr als die beiden besprochenen Substanzen gleichen, wesshalb mir auch die Annahme nicht gewagt zu seyn scheint, dass die nächste Ursache der Färbung besagter Materien eine und eben dieselbe sei.

Was nun das durch verschiedene oxydirende Agentien gebläute Guajak betrifft, so glaube ich, dass meine vielfältigen mit diesem Körper angestellten Versuche zu dem Schlusse berechtigen: es sei dasselbe eine lockere Verbindung des ursprünglichen Harzes mit ozonisirtem oder activem Sauerstoff, durchaus vergleichbar mit derjenigen, welche die Stärke mit dem Jod eingeht. Es ist nemlich in dem blauen Harze

oder in dessen geistiger Lösung dieser Sauerstoff so enthalten, dass er sich auf eine Anzahl oxydirbarer Materien so leicht übertragen lässt, wie das Jod aus der Jodstärke auf eine Reihe von Substanzen, weshalb auch gewisse Körper das blaue Guajakharz in gleicher Weise entfärben, wie sie die Jodstärke entbläuen. Indem z. B. SO^2 die gebläute Guajaktinctur entfärbt, vereinigt sich Jenes mit dem in dieser enthaltenen $\overset{\circ}{\text{O}}$ zu Schwefelsäure und indem HS ebenfalls entbläuernd auf die blaue Harzlösung einwirkt, tritt sein H mit dem $\overset{\circ}{\text{O}}$ der Tinctur zu Wasser zusammen u. s. w.

Gründe der Analogie, den oben mitgetheilten Thatsachen entnommen, bestimmen mich daher die Vermuthung auszusprechen, dass im *Boletus luridus* eine eigenthümliche Materie enthalten sei, welche die Fähigkeit besitzt, mit $\overset{\circ}{\text{O}}$ eine lockere blaugefärbte Verbindung einzugehen, in ihrem chemischen Verhalten dem ozonisirten Guajak so ähnlich als möglich. Da überdiess die fragliche Materie nicht mit Wasser, wohl aber mit Weingeist aus dem Pilze sich ausziehen lässt, so gibt diese Thatsache der weitem Vermuthung Raum, dass sie mit dem Guajak auch die harzartige Natur theile. So lange freilich die im *Boletus luridus* enthaltene eigenthümliche Materie nicht isolirt ist, lässt sich über ihren chemischen Bestand nichts Sicheres sagen; ihrer merkwürdigen Eigenschaften halber scheint es mir aber wohl der Mühe werth zu seyn, sie im Zustande der Reinheit darzustellen, was beim Besitze eines hinreichend grossen Materiales von frischem *Boletus* keine so schwierige Arbeit seyn dürfte.

Ich habe oben erwähnt, dass in Berührung mit atmosphärischer Luft die Pilztinctur eben so wenig als die Guajaklösung sich bläut, was auffallen muss, wenn damit die Raschheit verglichen wird, mit welcher der zerbrochene *Boletus* an der Luft selbst in der Dunkelheit sich färbt. Dass das Guajak in der beleuchteten Luft sich allmählig von selbst

grünt, ist eine wohl bekannte Thatsache, und meine Versuche haben gezeigt, dass eine frisch bereitete verdünnte Guajaklösung, im kräftigen Sonnenlichte mit atmosphärischer Luft geschüttelt, sich etwas bläut, woraus erhellt, dass unter diesen Umständen einiges ozonisirte Guajak entsteht. Mit der Pilztinctur konnte ich keine solche Reaction erhalten, und eben dieses ihr indifferentes Verhalten gegen beleuchteten Sauerstoff zusammen genommen mit der selbst in dunkler Luft so rasch erfolgenden Bläuung des zerstückten Pilzes lässt mich vermuthen, dass in dem Boletus noch eine andere Substanz enthalten sei, mit dem Vermögen begabt, gerade so erregend auf den atmosphärischen Sauerstoff zu wirken, wie diess die Materie oder Materien thun, welche in der Schale roher Kartoffeln und in gewissen Theilen noch vieler anderen Pflanzen sich finden und die Eigenschaft besitzen, in Berührung mit atmosphärischer Luft die Guajaklösung zu bläuen.

Es ist weiter oben der Thatsache Erwähnung geschehen, dass die Pilztinctur, mit Kartoffelschalen und atmosphärischer Luft in Berührung gesetzt, sich grüne, d. h. ähnlich sich verhalte, wie der frische zerbrochene Pilz selbst. In diesem Falle ist es gewiss, dass die Färbung oder die Sauerstoffaufnahme der eigenthümlichen Pilzmaterie durch die Kartoffelschalen vermittelt wird und ohne die Anwesenheit der letztern besagte Reaction nicht stattfinden würde. Nehmen wir nun an, der Weingeist vermöge aus dem Pilze zwar die guajakartige Materie, nicht aber auch die den Kartoffelschalen ähnlich wirkende, d. h. Sauerstoff erregende Substanz aufzunehmen, so begreift sich, wesshalb die Pilztinctur nicht mehr wie der Boletus selbst an der Luft sich bläut.

Was die spontane Entfärbung der gebläueten Pilztinctur betrifft, so verhält es sich wohl mit derselben wie mit derjenigen der gebläueten Guajaklösung: das in diesen Flüssigkeiten enthaltene O wirkt nach und nach wirklich oxydirend auf die Grundbestandtheile der harzartigen

Materien ein, dadurch den chemischen Bestand derselben wesentlich verändernd, was daraus erhellt, dass diese Tincturen durch wiederholte Färbung und Selbstentfärbung die Fähigkeit verlieren, mittelst oxydirender Agentien sich bläuen zu lassen.

In gleicher Weise muss auch die Thatsache gedeutet werden, dass der zerbrochene und an der Luft blau gewordene Pilz allmählig diese Färbung wieder verliert und braun wird, damit aber auch die Fähigkeit einbüsst, durch irgend ein Mittel sich wieder bläuen zu lassen.

Bevor ich diese Mittheilung schliesse, kann ich nicht umhin, auf die chemisch-physiologische Bedeutung der Thatsache wiederholt aufmerksam zu machen, gemäss welcher es organische Materien gibt, mit dem so merkwürdigen Vermögen ausgestattet, gewöhnlichen Sauerstoff aus der Atmosphäre aufzunehmen und in einen solchen Zustand zu versetzen, dass er befähigt wird, in andern organischen und auch unorganischen Substanzen Oxydationswirkungen hervorzubringen, welche er für sich allein nicht zu bewerkstelligen vermöchte. Derartige Materien sind wirklich mit dem Stickoxyd oder Eisenoxydul zu vergleichen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur begierig atmosphärischen Sauerstoff aufnehmen und so modificiren, dass er unter geeigneten Umständen sich leicht auf oxydirbare Substanzen übertragen lässt, d. h. befähigt wird, Oxydationswirkungen zu verursachen, welche er in seinem gewöhnlichen isolirten Zustande nicht hervorbringen könnte. Ein solches Vermögen besitzen, wie ich schon vor Jahren zeigte, die Camphenöle nebst noch manchen andern Stoffen, und ich zweifle kaum daran, dass die zahlreichen Oxydationswirkungen, welche der atmosphärische Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur in vielen organischen Materien hervorbringt, keine unmittelbaren, sondern vermittelte sind, in ganz ähnlicher Weise bewerkstelliget wie die Ueberführung von SO_2 in SO_3 durch NO_2 beim Zutritte der atmosphärischen Luft, oder wie die Oxydation des metallischen

Silbers durch atmosphärische Luft, welche mit Phosphor in Berührung steht.

In manchen Fällen kann die organische Materie selbst, welche durch den atmosphärischen Sauerstoff eine Oxydation erleidet, die Rolle eines Erregers spielen: erst modificirt sie diesen Sauerstoff und nimmt ihn als solchen unverbunden auf und später erleidet sie die oxydirende Wirkung desselben, wie diess zum Beispiel beim Terpentinöl geschieht.

In andern Fällen, und diese dürften in der Natur zahlreich vorkommen, erhält eine organische Materie von einer andern den durch letztere zum Oxydationswerke tauglich gemachten Sauerstoff. Einen derartigen Fall haben wir z. B. im Terpentinöl und in dem in Schwefelsäure gelösten Indigoblau. Setzen wir diese miteinander gemengten Substanzen der Einwirkung der atmosphärischen Luft aus, so nimmt aus dieser das Oel Sauerstoff auf, ihn später dem Indigo abgebend, wodurch dieser zu Isatin oxydirt und deshalb entfärbt wird.

Bei der noch so grossen Unvollkommenheit unserer Kenntnisse über die Art und Weise, in der die Oxydation organischer Materien durch den atmosphärischen Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur bewerkstelliget wird, und bei der in theoretischer Hinsicht so eminenten Wichtigkeit dieser Vorgänge sollten die Chemiker einem Felde von Erscheinungen, das so oft in das physiologische Gebiet hinüberstreift, mehr Aufmerksamkeit schenken, als bisher geschehen ist. Die sorgfältige und umsichtige Bearbeitung dieses Forschungsgebietes kann nicht fehlen, eine reiche Ausbeute an interessanten Ergebnissen zu liefern, und es will mir scheinen, als ob gerade Thatsachen, wie die in voranstehender Mittheilung besprochenen es sind, in einer nahen Beziehung zu dem fraglichen Gegenstande stünden, und an dieselben deshalb auch ein allgemeineres Interesse sich knüpfte.