

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften
zu München.

Jahrgang 1863. Band II.

München.

Druck von F. Straub (Wittelsbacherplatz 3).

1863.

In Commission bei G. Franz.

1333, 2

53 4

2. 1. 1863

nahme eines photographischen Papiere, wenn man es den Sonnenstrahlen so lang ausgesetzt hat, bis keine fernere Schwärzung mehr eintritt, eine sehr bemerkbare ist. Ein Stück photographisches Papier, welches nach dem vollständigen Trocknen im Dunkeln 1,120 Grm. wog, wurde mehrere Tage der Sonne ausgesetzt. Nach dem abermaligen Trocknen zeigte sich eine Gewichtsverminderung von 16 Milligrm. Selbstverständlich können diese Versuche durchaus kein Resultat ergeben, wenn nicht, wie es hier geschehen, auf das Trocknen des Papiere vor und nach der Exposition, auf das Genaueste Rücksicht genommen wird.

Herr Nägeli trug vor:

A. Ueber die chemische Verschiedenheit der Stärkekörner.

Es ist schon längst bekannt, dass die verschiedenen Stärkemehlarten bei der Kleisterbildung sich ungleich verhalten. Diese Thatsache war unerklärlich, so lange man glaubte, die Amylumkörner bestehen alle aus dem nämlichen chemisch-reinen Stoff. Seitdem ihre Zusammensetzung aus zwei verschiedenen Verbindungen feststeht, ist auch die Möglichkeit für eine chemische oder richtiger für eine Substanzverschiedenheit gegeben. Denn es können die beiden Verbindungen in ungleichen Mengenverhältnissen und in ungleicher Zusammenordnung der kleinsten Theilchen sich mit einander combiniren.

Ich will heute vorzugsweise die Verschiedenheit der Kartoffel- und der Getreidestärke besprechen und einige Bemerkungen über die Differenz zwischen jüngern und ältern Körnern der gleichen Stärkemehlart beifügen.

Verschiedenheit der Kartoffel- und Weizenstärke.

Meine Untersuchungen mit Speichel hatten mich früher zu dem Schlusse geführt, dass die Weizenstärke verhältnissmässig beträchtlich mehr Granulose und weniger Cellulose enthalte, als die Kartoffelstärke. Ich fand nämlich, dass aus dem Weizenstärkemehl schon bei der Körperwärme die Granulose von Speichel ausgezogen wird, während bei gleicher Behandlung das Kartoffelstärkemehl vollkommen unverändert bleibt, sowie ferner, dass die Celluloserückstände des erstern viel geringer sind als die des letztern.

Diese Schlussfolgerung verlangte indess eine nochmalige Prüfung, da einige seitdem gemachte Beobachtungen damit im Widerspruche zu stehen schienen und da es sich ferner zeigte, dass der Speichel offenbar nicht bloss die Granulose, sondern zugleich auch einen Theil der Cellulose auflöst.

Was vorerst den zweiten Punkt betrifft, so beobachtet man nach Einwirkung des Speichels nicht selten Körner, an denen einzelne Partieen, selbst die Hälfte und mehr, ganz verschwunden sind. Es ist diess Folge einer etwas zu hohen Temperatur, beweist aber, dass der Speichel sammt der Granulose auch die Cellulose auflösen kann. Wäre nun die letztere in dem Stärkekorn überall von gleicher moleculärer Beschaffenheit und somit auch von gleicher Löslichkeit, so müsste es leicht sein, die Temperaturgrenze zu bestimmen, unter welcher die Cellulose dem Speichel widersteht. Allein die Cellulose hat in den verschiedenen Schichten und wahrscheinlich auch in den verschiedenen räumlichen Punkten der nämlichen Schicht eine sehr ungleiche Weichheit; und es bleibt daher immer zweifelhaft, ob und wie viel derselben von dem Speichel mitgelöst worden sei.

Diese Vermuthung wird durch die Versuche mit Salzsäure und Schwefelsäure bestätigt. Da diese Mittel bei gewöhnlicher Temperatur angewendet werden, so ist es leicht, ihre Wirksamkeit durch beliebige Verdünnung ganz genau

zu reguliren und so langsam, als es nothwendig ist, eintreten zu lassen. In der That sind die Celluloserückstände nach Behandlung mit Salzsäure viel beträchtlicher als nach der mit Speichel. Aus dem Lichtbrechungsvermögen hatte ich früher geschlossen, dass der Speichel ungefähr $\frac{4}{5}$ der Substanz von Kartoffelstärkekörnern ausziehe und $\frac{1}{5}$ zurücklasse. Die Salzsäure lässt wohl wenigstens ein Dritttheil als eine durch Jod und Wasser nicht mehr zu färbende Masse zurück.

Mit Berücksichtigung des eben Gesagten verlor der frühere Schluss auf die Verschiedenheit in der chemischen Zusammensetzung der Weizen- und Kartoffelstärke seine zwingende Nothwendigkeit. Es wäre nämlich nicht unmöglich, dass das Weizenstärke Korn zwar eine geringere Menge Granulose enthielte, aber in der Art mit der Cellulose gemengt, dass jene bei Einwirkung des Speichels einen grossen Theil der letztern mit fort zöge, während in dem Kartoffelstärke Korn zwar eine grössere Menge Granulose sich befände, aber vermöge einer günstigen Anordnung durch den Speichel allein aufgelöst würde. Diese Zweifel wurden noch verstärkt durch die zwei andern Beobachtungen, erstlich die, dass die Kartoffelstärke durch Jod und Wasser einen reinen blauen Ton annimmt, und dass sie zweitens eine etwas stärkere Verwandtschaft zu Jod äusserst, als die Weizenstärke.

Ich habe schon bei einem frühern Vortrag darauf aufmerksam gemacht, dass die Weizenstärke, wenn sie ganz unter gleichen Umständen Jod aufnimmt, immer etwas mehr auf Violett oder Roth geht, als die Kartoffelstärke. Man überzeugt sich davon am leichtesten, wenn man Kartoffel- und Weizenstärkemehl auf dem gleichen Objektträger untereinander mengt, und dann in verschiedener Weise färbt und entfärbt. Da nun die Granulose der Grund ist, warum die Stärke mit Jod und Wasser eine blaue Farbe annimmt, so könnte man vermuthen, dass die Kartoffelstärke mehr Gra-

nulose enthalte, als die Weizenstärke, gleichwie die innere Masse eines Kartoffelstärkekorns sich reiner blau färbt, als die an Granulose ärmere Rinde.

Rücksichtlich der Verwandtschaft zu Jod besteht zwar nur eine sehr geringe Verschiedenheit zwischen Kartoffel- und Weizenstärke. Sie kann aber durch sorgfältige Versuche evident gemacht werden. Mischt man beide Stärkemehlarten und färbt dieselben äusserst langsam, so nehmen die Kartoffelstärkekörner das Jod immer etwas früher auf. Befindet sich das Präparat in einem Wassertropfen, so thut man am Besten, die Jodstückchen nur in die Nähe desselben zu bringen, und durch die Verdampfung wirken zu lassen. Man wird dann finden, dass von zwei Körnern, die unmittelbar nebeneinander liegen, das Kartoffelstärkekorn schon deutlich blau ist, ehe man an dem Weizenstärkekorn eine Färbung wahr nimmt, sowie dass jenes fortwährend intensiver gefärbt erscheint. Mit dieser Beobachtung stimmt der Versuch überein, dessen ich bei einer frühern Mittheilung (13. Dez. 1862) erwähnt habe. Wenn man nämlich durch Jod und Wasser gefärbtes Weizenstärkemehl mit Kartoffelstärkemehl und Wasser in einem verschlossenen Glase stehen lässt, so entzieht das letztere dem ersteren die grösste Menge des Jod. Das Kartoffelstärkemehl wird schwarzblau, das Weizenstärkemehl hell-violettblau. — Auch diese Thatsache könnte man versucht sein so zu deuten, dass das erstere mehr Granulose enthalte, als das letztere, gleichwie die mehr Granulose enthaltende innere Substanz eines Kartoffelstärkekorns zu Jod eine grössere Verwandtschaft hat, als die cellulosereichere Rinde.

Vergleichende Beobachtungen, die über das Quellungsvermögen des Kartoffel- und Weizenstärkemehls angestellt wurden, ergaben analoge Resultate. Wässerige Lösungen von Aetzkali, Schwefelsäure, Salzsäure oder Chlorzink wurden soweit verdünnt, dass die Stärkekörner in ihnen nicht aufquollen.

Dann wurden in einem auf dem Objektträger ausgebreiteten Tropfen die beiden Stärkemehlarten mit einander vermengt und das offene Präparat der Verdunstung überlassen. Mit der zunehmenden Concentration der Lösung fingen die Körner an vom Rande des Präparates aus aufzuquellen. Das Kartoffelstärkemehl eilte dabei immer etwas dem Weizenstärkemehl voraus, so dass von zwei nebeneinanderliegenden Körnern, die gleich oder ungleich gross waren, das Kartoffelstärkekorn schon ziemlich stark aufgequollen war, ehe man eine Veränderung an dem Weizenstärkekorn bemerkte. -- Bei Anwendung von Kupferoxydammoniak wurde das umgekehrte Verhalten beobachtet. In diesem Lösungsmittel quoll zuerst das Weizenstärkekorn und etwas später das Kartoffelstärkekorn auf, wenn beide gleichzeitig von der Flüssigkeit erreicht wurden. — Auch diese Thatsachen liessen sich recht gut durch die Annahme erklären, dass das Weizenstärkemehl verhältnissmässig mehr Cellulose enthalte, als das Kartoffelstärkemehl.

Wichtig sind die Beobachtungen, betreffend die Veränderungen, welche die Stärkekörner in verdünnten Säuren während sehr langer Dauer erfahren. Kartoffel- und Weizenstärkemehl wurde gemengt und in verschlossenen Gläsern mit Salzsäure von verschiedenen Verdünnungsgraden angesetzt.

A. Ein Glas, in welchem wasserhaltige Salzsäure von 1,047 spez. Gewicht, also mit 9,7 Prozent Säuregehalt sich befand, gab nach 5 Wochen folgende Resultate.

Die Kartoffel- und Weizenstärkekörner zeigten sich unter dem Mikroskop wenig verändert. Wenn ein Tropfen der Flüssigkeit auf den Objektträger gebracht und einige Stückchen Jod darauf gelegt wurden, so färbten sich zuerst alle Weizenstärkekörner violett, indess die Kartoffelstärkekörner noch ganz farblos blieben. Erst nach einiger Zeit fingen diese an sich zu färben, und zwar wurden diejenigen, welche unmittelbar neben den Jodsplittern sich befanden, gelb, nach-

her röthlich braun, die nächstfolgenden wurden fleischfarben, dann braunroth-violett, die entfernteren alle blass-rosenroth, dann rothviolett. Eine beträchtlichere Jodeinlagerung machte alle Körner undurchsichtig und schwarz.

Wenig Jod in verdünnter Jodzinklösung färbte ebenfalls die Weizenstärkekörner violett, die Kartoffelstärkekörner gelb. Zusatz von metallischem Jod verwandelte das Violett der ersten in Schwarz, das Gelb der zweiten durch Gelbbraun in Schwarzbraun.

Wenn ich einen Tropfen der Flüssigkeit auf einem vertieften Objekträger stehen liess, so verschwanden in der concentrirter werdenden Salzsäure zuerst die Weizenstärkekörner. Noch sicherer wurde dieses Resultat erzielt, wenn der Flüssigkeit nur wenig Schwefelsäure zugesetzt wurde, so dass die Körner anfänglich noch unverändert blieben und erst beim Verdunsten des Wassers die Wirkung der Säure erfuhren. — Auch Chlorzinklösung löste, wenn der Versuch in gleicher Weise angestellt wurde, die Weizenstärkekörner etwas früher.

Das entgegengesetzte Resultat ergab aber Kupferoxydammoniak. Wenn ein Tropfen der Flüssigkeit auf dem Objekträger ausgebreitet, mit Fliesspapier abgetrocknet und zu dem mit einem Deckglas versehenen Präparat von der einen Seite Kupferoxydammoniak zugesetzt wurde, so beobachtete man, wie mit dem Fortschreiten des letzteren die Körner aufgelöst wurden; und dabei zeigte sich deutlich, dass von mehreren nebeneinander befindlichen Körnern immer die aus der Kartoffel zuerst und etwas nachher die aus dem Weizen verschwanden.

B. Ein anderes Glas mit Salzsäure von 1,059 spez. Gewicht (= 12,2 Proz. Salzsäure) gab, ebenfalls nach 5 Wochen, folgende Resultate. Wenn ein Tropfen auf dem Objekträger ausgebreitet und metallisches Jod daraufgelegt wurde, so färbten sich zuerst die Weizenstärkekörner violett.

Darauf begann langsam die Färbung der Kartoffelstärkekörner. Die in der Nähe des Jod befindlichen wurden zuerst blass-gelblichfleischfarben, dann intensiver fleischfarben, aber mehr in Rothorange spielend; erst ziemlich später färbte sich die innere Masse rothviolett. An den weiter von den Splittern entfernten Kartoffelstärkekörnern wurde zuerst das Innere rothviolett; dasselbe war von einer farblosen, nachher von einer hellern Rinde umgeben. Bei längerer Einwirkung des Jod wurden die Weizen-, sowie die Kartoffelstärkekörner schwarz.

Ueberliess ich einen Tropfen der Flüssigkeit auf dem Objektträger der Verdunstung, so wurden in der concentrirter werdenden Säure weder die Weizenstärkekörner noch die Kartoffelstärkekörner gelöst, sondern beide trockneten ein.

Wurde das Stärkemehl aus der fraglichen Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure auf den Objektträger gebracht, so blieben sowohl die Weizen- als die Kartoffelstärkekörner in der durch die Verdunstung des Wassers concentrirter werden Säure ungelöst. Liess ich aber zu Präparaten in Salzsäure von dem einen Rande des Deckgläschens eine noch stärker concentrirte Schwefelsäure einwirken, so verschwanden in einer Gruppe beisammenliegender Körner immer zuerst die Weizenstärkekörner.

Wenn eine Probe des ausgezogenen Stärkemehlgemenges mittelst Wasser ausgewaschen und die Präparate dann mit verdünnter Chlorzinklösung der Verdunstung preisgegeben wurden, so verschwanden die Kartoffel- und die Weizenstärkekörner fast gleichzeitig; zuweilen schienen indess die erstern etwas länger zu widerstehen. Den gleichen Erfolg hatte der Versuch, wenn von dem Rande des Deckgläschens aus concentrirte Chlorzinklösung allmählich sich über das Präparat verbreitete.

Kupferoxydammoniak löste ebenfalls die beiden Stärkemehlarten fast gleichzeitig, doch deutlich die Kartoffelstärke-

körner etwas früher, so dass von mehreren beisammen liegenden Körnern immer diejenigen des Weizenmehls dem langsam vorrückenden Lösungsmittel am längsten widerstanden.

C. Vier Wochen später verhielt sich das Stärkemehl in dem ersten Glas, in welchem sich Salzsäure von 1,047 spez. Gewicht befand, folgendermaassen. Wenn ein Tropfen der Flüssigkeit mit einigen Stückchen Jod auf den Objektträger gebracht wurde, so färbten sich rasch alle Weizenstärkekörner violett. Die Kartoffelstärkekörner erschienen anfänglich während einiger Zeit noch ganz farblos, dann nahmen die dem Jodstückchen zunächst liegenden langsam etwas Jod auf und wurden blassgelblich. Erst unmittelbar vor dem Eintrocknen des Präparats färbten sich die Kartoffelstärkekörner rothviolett.

Wurde ein Tropfen der Flüssigkeit auf dem Objektträger unbedeckt stehen gelassen, so lösten sich in der concentrirter werdenden Salzsäure keine Körner; ebensowenig, wenn dem Tropfen der Flüssigkeit vorher ein Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure beigemengt wurde. Liess ich aber etwas concentrirtere Schwefelsäure Zutreten, so lösten sich in derselben die Weizenstärkekörner etwas früher, als die Kartoffelstärkekörner. In Kupferoxydammoniak dagegen verschwanden die letztern wenig früher, als die erstern.

D. Das zweite Glas mit Salzsäure von 1,059 spez. Gewicht gab zur nämlichen Zeit, also ebenfalls 4 Wochen nach der Beobachtung B. folgendes Resultat. Wurde ein Tropfen der Flüssigkeit mit metallischem Jod zusammengebracht, so färbten sich die meisten Weizenstärkekörner gar nicht mehr, einige wenige wurden blassviolett. Die den Jodstückchen zunächst liegenden Kartoffelstärkekörner wurden blassgelblich. Unmittelbar vor dem Eintrocknen nahmen die erstern einen violetten, die letztern einen rothvioletten Ton an. — In hinreichend concentrirter Schwefelsäure, ebenso in Kupferoxydammoniak, lösten sich beide Stärkemehlarten fast gleich-

zeitig; doch in beiden Mitteln die aus dem Weizen meist wenig früher, als die Körner der Kartoffel.

Es wurden noch verschiedene Versuche mit Weizen-, Gersten- und Kartoffelstärkemehl angestellt, welche die nämlichen Resultate ergaben, wie die eben angeführten, und wobei sich ferner zeigte, dass Weizen- und Gerstenstärkemehl sich vollkommen gleich verhalten. Ich erwähne noch eines dieser Versuche, um die Veränderungen in der Reaction auf Jod genauer darzulegen.

E. Ein Glas wurde mit Salzsäure von 1,05 spez. Gewicht (= 10,2 Proz. Salzsäure) angesetzt und in dasselbe Kartoffelstärkemehl und Weizenstärkemehl von ungefähr gleichem Gewicht gegeben. Von Zeit zu Zeit untersuchte ich die stattgehabte Einwirkung, indem ich einen Tropfen der Flüssigkeit auf den Objektträger brachte und einige Stückchen Jod darauf legte.

a. Beim Beginne des Versuches ergab sich die nämliche Färbung wie in Wasser. Die Kartoffelstärkekörner nehmen das Jod wenig früher auf, und lagern es mit indigoblauer Farbe ein, während die Weizenstärkekörner mehr violett werden.

b. Zwei Tage später. Die beiden Stärkemehlarten färben sich gleichzeitig; das Weizenstärkemehl wie anfänglich; das Kartoffelstärkemehl etwas weniger blau, als im unveränderten Zustande. Letzteres ist violett und blauviolett, theils ganz wie das Weizenstärkemehl, theils noch etwas blauer als dasselbe.

c. 3 Tage später. Das Weizenstärkemehl färbt sich merklich schneller und intensiver, als das Kartoffelstärkemehl. Ersteres wird violett, letzteres wird rothviolett.

d. 3 Tage später. Das Weizenstärkemehl wird violett, ehe das Kartoffelstärkemehl anfängt sich zu färben. Letzteres nimmt einen rothvioletten bis rothbraunen Ton an. Beobachtet man ein einzelnes Kartoffelstärkekorn, das in eini-

ger Entfernung von einem Jodstückchen sich befindet, so ist dasselbe zuerst blassblau; es wird, je mehr Jod es aufnimmt, immer violetter, dann rothviolett und zuletzt rothbraun.

e. 3 Tage später. Die Weizenstärkekörner haben schon eine intensiv violette Farbe angenommen, welche kaum verschieden ist von der Färbung im unveränderten Zustande, während die Kartoffelstärkekörner noch fast farblos erscheinen. Die letzteren werden dann blassblauviolett, darauf gehen sie durch Braunroth in Braunorange über.

f. 4 Tage später. Das Weizenstärkemehl ist intensiv violett, ehe das Kartoffelstärkemehl die geringste Farbe zeigt. Dieses nimmt dann zuerst einen hellrothvioletten Ton an, welcher später braunorange und fast braungelb wird. Lässt man das Präparat stehen, so geht das Braunorange unmittelbar vor dem Eintrocknen (wenn das Präparat bloss noch schwach angefeuchtet ist) in Violett über, welches bei vollständigem Eintrocknen etwas röther, bei Zusatz von Wasser aber deutlich blauer wird. Dieser Farbenwechsel rührt offenbar von der Bildung von Jodwasserstoffsäure her.

g. 10 Tage später. Das Weizenstärkemehl wird wie bei der letzten Beobachtung intensiv violett, ehe das Kartoffelstärkemehl die geringste Färbung erkennen lässt. Letzteres wird dann zuerst blass-fleischfarben, nachher hellbraun und fast braungelb. Nach dem Eintrocknen sind die Kartoffelstärkekörner violett. Nach dem Wiederbefeuchten mit Wasser werden sie blau; manche blättern sich ab und zerfließen in eine verschwindende Wolke.

h. 15 Tage später. Verhalten wie bei der letzten Untersuchung; die Kartoffelstärkekörner färben sich langsam blass-fleischfarben und später braungelb.

i. 20 Tage später, also 60 Tage nach dem Beginne des Versuches. Die Weizenstärkekörner färben sich intensiv violett, indess die Kartoffelstärkekörner vollkommen farblos bleiben. Von den letzteren sind, wenn dem Flüssigkeits-

tropfen eine hinreichende Menge Wasser beigelegt wird, selbst nach mehrstündiger Einwirkung nur diejenigen, welche sich in der nächsten Nähe der Jodsplitter befinden, braungelblich. Dieser blasse, braungelbliche Ton wird durch die Bildung von Jodwasserstoffsäure bedingt; er tritt um so früher ein, je mehr Jod und je weniger Flüssigkeit auf dem Objektträger sich befindet, und geht vor dem Eintrocknen durch Braunroth und Rothviolett in ein schönes Blauviolett über. Nach erfolgtem Eintrocknen ist die Farbe im Allgemeinen violett; ihre Nüance hängt von der Menge der gebildeten Jodwasserstoffsäure und davon ab, ob im Moment der Fixirung die Jodeinlagerung noch fort dauerte oder ob das eingelagerte Jod bereits zu entweichen begann. Nicht selten beobachtet man, dass der Ton der Kartoffelstärkekörner etwas blauer ist, als der des Weizenstärkemehls.

k. 30 Tage später, also nach 90-tägiger Versuchsdauer. In dem Verhalten des Kartoffelstärkemehls ist seit der letzten Beobachtung keine bemerkbare Aenderung eingetreten. Die violette Farbe, welche das Weizenstärkemehl annimmt, ist heller, schmutziger und geht mehr auf Roth als früher. Vor dem Eintrocknen des Präparats werden beide Arten von Stärkekörnern schön violett; nach dem Befeuchten des trocknen Präparates bleiben die Körner zuweilen ganz, nur dass sich manche Kartoffelstärkekörner etwas abblättern.

l. 45 Tage später, 4 $\frac{1}{2}$ Monate nach dem Anfange des Versuches. Das Weizenstärkemehl und das Kartoffelstärkemehl verhalten sich gegen Jod und Wasser ganz gleich. Nur die in der Nähe der Jodsplitter befindlichen Körner färben sich schwach braungelb, die übrigen bleiben farblos. Bei starker Abnahme der Flüssigkeit durch Verdunstung gehen alle durch Rothbraun in Blauviolett über. Hierbei beobachtet man aber, dass die Weizenstärkekörner diese Farbenreaction etwas früher zeigen. Man kann die Verschiedenheit auch durch Jodwasserstoffsäure oft sehr schön zur Anschauung

bringen. Eine starke Verdünnung derselben befähigt die Weizenstärkekörner durch Jod sich blauviolett zu färben, während die Kartoffelstärkekörner entweder überall blassrothbraun werden oder höchstens in ihrem Innern einen schmutzigvioletten Ton annehmen.

Vergleichen wir alle mitgetheilten Thatsachen miteinander, so ergeben sich für die Verschiedenheit der Kartoffel- und Weizenstärkekörner, rücksichtlich ihrer Zusammensetzung folgende Schlüsse:

1) Rücksichtlich des Gehaltes an Imbibitionsflüssigkeit scheinen die Weizenstärkekörner schon im unveränderten Zustand aus einer etwas weichern Masse zu bestehen, als die Kartoffelstärkekörner. Diess geht ziemlich sicher aus dem verhältnissmässig geringern Randschatten der erstern hervor, wobei natürlich die Form der Körner in Anschlag zu bringen ist. — Während der Einwirkung der verdünnten Salzsäure auf die beiden Stärkemehlarten wird die Verschiedenheit in der Weichheit ihrer Substanz immer grösser. Die Weizenstärkekörner bestehen zuletzt ganz deutlich aus einer viel weichern Masse. Die Salzsäure zieht also in gleicher Zeit mehr Substanz aus dem Weizenstärkemehl aus, als aus dem Kartoffelstärkemehl.

2) Aus der eben festgestellten Thatsache, dass die Salzsäure dem Weizenstärkemehl mehr entzieht, sowie aus den oben mitgetheilten Beobachtungen (A, B, C, E), dass das Weizenstärkemehl nach gleich langer Einwirkung der Salzsäure doch noch eine grössere Verwandtschaft zu Jod hat, dasselbe früher aufnimmt, und mit violetter Farbe einlagert, während die Kartoffelstärkekörner zuletzt bloss noch blass gelblich oder gar nicht gefärbt werden, folgt ferner, dass die Weizenstärke mehr Granulose und weniger Cellulose enthält, als die Kartoffelstärke. Der Schluss, den ich früher aus der Einwirkung des Speichels gezogen, hat sich somit doch als richtig bestätigt.

3) Die grössere Weichheit der Substanz und der grössere Reichthum an Granulose erklären aber nicht alle Differenzen, welche das Weizenstärkemehl gegenüber dem Kartoffelstärkemehl auszeichnen. Namentlich bleiben die beiden Thatsachen unerklärt, auf die ich schon Eingangs aufmerksam machte, nämlich einerseits die mehr violette Färbung, welche die unveränderte Weizenstärke mit Jod und Wasser annimmt, anderseits das leichtere Aufquellen des unveränderten Kartoffelstärkemehls in Säuren und Alkalien und das langsamere Aufquellen desselben in Kupferoxydammoniak. Es gibt für die Lösung dieser Frage nur zwei Möglichkeiten, da die fremden Einlagerungen in den Stärkekörnern äusserst gering sind und keine bemerkbare Wirkung auf Färbung und Quellungsfähigkeit zu äussern vermögen: Entweder haben die Granulose und Cellulose in der Kartoffel- und Weizenstärke die nämlichen Eigenschaften; dann muss die moleculäre Zusammenordnung der zwei Verbindungen in den beiden Stärkemehlarten verschieden sein. Oder es weichen Granulose und Cellulose selber durch ungleiche chemische Beschaffenheit von einander ab.

Die letztere Annahme ist sogleich als unwahrscheinlich zu bezeichnen. Wenn die Granulose oder Cellulose oder gleichzeitig beide im Kartoffel- und Weizenstärkemehl verschieden wären, so müsste es überdem noch andere Granulose- und Celluloseformen in mehreren anderen Stärkemehlarten geben, weil dieselben sich weder wie die Kartoffel- noch wie die Weizenstärke verhalten. Ferner müssten in der Kartoffelstärke selber (und ebenso in der Weizenstärke) mehrere Formen von Granulose vorkommen, da die ersten Mengen, die man auszieht, in ihrer Löslichkeit und in ihrer Reaction auf Jod sich anders verhalten, als die später ausgezogenen; denn das Kartoffelstärkekorn färbt sich im unveränderten Zustande blau, und wenn es mit verdünnter Salzsäure ausgezogen wird, so nimmt es nach kürzerer Einwir-

kung violette, nach längerer braune und gelbe Färbung an. Ebenso wären in dem Kartoffelstärkemehl verschiedene Formen von Cellulose vereinigt, denn, nachdem die Granulose ausgezogen ist, färbt sich die innere Masse eines Korns durch Jod und geringe Mengen von Jodwasserstoffsäure schon blauviolett, während die äussere Substanz erst blassrothbraun ist. Es scheint, dass man sowohl rücksichtlich der Zusammensetzung der verschiedenen Stärkesorten, als des einzelnen Korns, zu zahlreichen oder vielmehr zu zahllosen und allmählichen Abstufungen der Granuloseformen, sowie der Celluloseformen geführt würde. Der allmähliche Uebergang ist aber unverträglich mit dem Begriff der chemischen Verschiedenheit, und deutet darauf hin, dass die Erklärung in der physikalischen Beschaffenheit, also in der moleculären Anordnung zu suchen sei.

Betreffend die Molecularconstitution der organisirten Substanzen verweise ich auf frühere Erörterungen in den „Stärkekörnern“ und in der Mittheilung in der Sitzung vom 8. März 1862. — Es handelt sich zunächst darum, ob von den die Doppelbrechung des Lichtes veranlassenden, im imbibirten Zustande durch Wasser getrennten crystallinischen Theilchen, welche ich mit dem Namen Molecüle bezeichnete, die einen bloss aus Granulose-, die andern aus Celluloseatomen zusammengesetzt seien, so dass die Verschiedenheit der Substanz bedingt würde durch die verschiedene Menge, Grösse und Anordnung der Granulose- und Cellulosemolecüle. Diese Annahme kann aber ebenfalls als unmöglich bezeichnet werden. Denn da die Molecüle ziemlich lose neben einander liegen, so dass z. B. die grössere oder geringere Spannung zwischen denselben unvermögend ist, auf die optischen Erscheinungen einzuwirken, und was besonders in's Gewicht fällt, da die Imbibitionsflüssigkeit, welche der Träger des lösenden, aufquellenden oder färbenden Principis ist, zwischen die Molecüle eindringt und jedes einzelne um-

spült, so lassen sich durch ungleiche räumliche Combination der letztern die bestehenden Verschiedenheiten der Stärkearten nicht erklären.

Die ungleiche Gruppierung von Granulose- und Cellulosemoleculen reicht nicht aus, um nachzuweisen, warum die granulosereichere Weizenstärke durch Jod weniger blau gefärbt, durch Säuren und Alkalien weniger leicht, dagegen durch Kupferoxydammoniak leichter zum Aufquellen gebracht wird, während die nämliche Weizenstärke der lösenden Wirkung des Speichelferments, sowie der verdünnten Schwefel- und Salzsäure weniger Widerstand entgegensetzt.

Wenn die räumliche Combination von zweierlei Moleculen nicht ausreicht, um die Eigenschaften des Stärkemehls zu begreifen, so muss die Verschiedenheit in den Moleculen selbst liegen. Diess ist dann der Fall, wenn die Substanz des einzelnen Molecüls aus Granulose- und Celluloseatomen in allen möglichen Verhältnissen der Zahl und der Anordnung gemischt ist. Es leuchtet ein, dass dadurch alle verschiedenen Erscheinungen der Stärke sich erklären lassen. Was die Jodreaction betrifft, so wird, während die Cellulose farblos bleibt, Granulose allein oder in einer gewissen Verbindung mit Cellulose sich bläuen. Doch kann dieselbe auch so mit der Cellulose vereinigt sein, dass Jod eine violette, braune oder gelbe Farbe hervorruft. Ebenso können die Löslichkeit und Quellungsfähigkeit wesentlich davon abhängen, wie die Cellulose- und Granuloseatome sich gegenseitig schützen oder preisgeben. In der Weizenstärke z. B. muss die grössere Menge Granulose von der Cellulose mehr eingehüllt und somit vor der Wirkung der Säuren und Alkalien bewahrt sein, in der Kartoffelstärke dagegen ist die geringere Menge von Granulose diesen Quellungs- und Lösungsmitteln leichter zugänglich. Dass der Speichel dem Kartoffelstärkemehl bei einer gewissen Temperatur (35—37 ° C.) nichts anzuhaben vermag, während er das Weizenstärkemehl

bis auf einen geringen Celluloserückstand löst, hat darin seinen Grund, dass derselbe nur nach Maassgabe, als er die Granulose löst, in die Stärkekörner einzudringen vermag, und dass die Körner des Kartoffelmehls durch die dichtere cellulosereiche Rinde besser geschützt sind, als die des Weizenmehls. — Je nach der Art der Zusammenlagerung wird die Granulose bald ziemlich rein von den Lösungsmitteln entzogen werden, bald wird sie eine grössere oder geringere Menge Cellulose mit sich ziehen.

Ich habe bis jetzt vorausgesetzt, dass die Granulose und Cellulose zwei verschiedene chemische Verbindungen seien. Diess ist nun allerdings nicht bewiesen, und es wäre möglich, dass sie, soweit es sich um die Stärkekörner handelt, nur die extremen Glieder einer durch physikalische Einflüsse bedingten ununterbrochenen Formenreihe der nämlichen chemischen Verbindung darstellten. Dann würden die Molecüle möglicherweise jedes aus einer homogenen Substanz bestehen, aber alle unter einander verschieden sein.

Es ist einleuchtend, dass die bekannten Erscheinungen auf die eine und andere Art ihre genügende Erklärung finden. Wenn ich mich an die erstere Annahme halte, so geschieht es nur desswegen, weil sie sich mehr an die gangbaren Vorstellungen anschliesst. Das Hauptgewicht liegt vorerst darin, dass abgesehen von der moleculären Beschaffenheit, welche die Imbibitionsfähigkeit und somit die Weichheit bedingt, in dem Stärkemehl noch Verschiedenheiten vorkommen, welche zeigen, dass die Substanz der Molecüle selber mannigfaltig variirt, sie mag diess nun einer verschiedenen Mischung zweier chemischer Stoffe oder der allmählichen physikalischen Veränderung des nämlichen Stoffes verdanken.

Verschiedenheit zwischen kleinen und grossen Körnern des gleichen Stärkemehls.

Ueber die Verschiedenheit zwischen jüngern und älteren Stärkekörnern, abgesehen von der Gestalt und Schichtung, ist soviel wie nichts bekannt. Ich will daher einige beiläufig beobachtete Thatsachen mittheilen, welche ein ungleiches Verhalten grosser und kleiner Körner des Kartoffel- und Weizenstärkemehls betreffen, da namentlich bei dem erstern, wie aus der Entwicklungsgeschichte der Kartoffel sich ergibt, die kleinen Körner zugleich die jungen Zustände der grossen Körner sind.

Wenn man unverändertes Kartoffel- oder Weizenstärkemehl durch Jod färbt, so bemerkt man in der Regel keinen Unterschied rücksichtlich der Zeit und rücksichtlich der Farbe zwischen den verschiedenen Körnern, so dass es also scheinen möchte, als ob alle die gleiche Verwandtschaft zu Jod hätten. In einem Falle jedoch tritt eine Ungleichheit sehr deutlich zu Tage, wenn nämlich das Stärkemehl in einer sehr dickflüssigen Lösung sich befindet. Ich machte die Beobachtung bei concentrirter Dextrin- und Glycerinlösung. Wird ein Stückchen Jod auf das Präparat gelegt und dann letzteres mit einem Deckgläschen versehen, so breitet sich zuerst eine gelbe Färbung der Lösung um den Jodsplitter aus; einige Zeit nachher fangen die daselbst befindlichen Stärkekörner an, sich zu färben. In bestimmter Entfernung von dem Jod und darüber hinaus färben sich dagegen die Stärkekörner vor der Flüssigkeit, in der sie liegen. Unter den Stärkekörnern selbst nehmen zuerst die kleinsten das Jod auf, dann die mittelgrossen, zuletzt die grössten. Die letztern zeigen sich noch ganz farblos, während die unmittelbar daneben sich befindenden kleinen Körner bereits intensiv violett sind.

Die Differenz in der Zeit der Färbung zwischen grossen und kleinen Körnern ist um so grösser, je dickflüssiger die

Dextrin- und Glycerinlösung ist. Wenn concentrirtes Glycerin, welches die Erscheinung in ausgezeichneter Weise zeigt, mit gleichviel Wasser vermischt wird, so färben sich darin die grossen und kleinen Körner gleichzeitig.

Ferner eilen in der nämlichen Flüssigkeit die kleinen Körner in der Jodaufnahme den grössern um so mehr voraus, je näher sie einem Jodsplitter liegen. Lässt man das Präparat 16—24 Stunden stehen, so hat sich das gelöste Jod ziemlich weit um die Jodstückchen ausgebreitet und es wird nun gleichzeitig von allen Körnern aufgenommen; die nebeneinander liegenden grossen und kleinen Körner färben sich gleichmässig.

Diese ungleichzeitige Färbung konnte von zwei Ursachen abhängen. Entweder dringt die dickflüssige Glycerinlösung, welche der Träger des Jod ist, langsamer in die grossen, als in die kleinen Körner ein, oder die Jodtheilchen selbst haben durch die von Glycerin durchdrungene Masse eine ungleich schnelle Bewegung. Es giebt zwei Thatsachen, welche darüber hinreichenden Aufschluss geben.

Wenn man trockenes Kartoffelstärkemehl in concentrirte Glycerinlösung legt, so kann man an manchen Körnern das langsame Eindringen der letztern beobachten. Ein heller Ring scheidet die äussere durchdrungene, von der innern noch trockenen Substanz. Man sieht nun, dass in den kleinen Körnern das Glycerin im Allgemeinen schneller vorrückt, als in den grossen. Diese sind selbst nach mehreren Stunden noch nicht vollständig imbibirt.

Um zu erfahren, ob diess der alleinige Grund der ungleichzeitigen Färbung sei, wurde Kartoffel- und Weizenstärkemehl auf zwei Objektträgern in einen Tropfen concentrirtes Glycerin gelegt und 24 Stunden darin stehen gelassen, so dass alle Körner vollständig durchdrungen waren. Dann wurden Jodsplitter auf die Präparate gebracht. Beim Kartoffelstärkemehl zeigte sich nun kein Unterschied zwischen

den Körnern von verschiedener Grösse. Kleine und grosse unmittelbar nebeneinander und in gleicher Entfernung von der Jodquelle befindliche Körner färbten sich gleichzeitig und ihre Färbung war immer gleich intensiv. — Beim Weizenstärkemehl dagegen färbten sich im Allgemeinen die kleinen Körner etwas früher als die grossen; doch war die Verschiedenheit nicht bedeutend.

Die Ursache, warum in dichten Lösungen die grossen Stärkekörner sich später färben als die kleinen, liegt also, soweit es sich um Kartoffelstärkemehl handelt, bloss darin, dass diese Lösungen ungleich schnell in die Körner eindringen. Beim Weizenstärkemehl ist diess ebenfalls die wirksamste, wenn auch nicht die einzige Ursache, indem, wie es scheint, auch das Jod in die vollständig imbibirten Körner ungleich schnell eindringt.

Zu dem Vorstehenden ist noch Folgendes zu bemerken. Die Beobachtung giebt die Intensität der Färbung. Wenn ein grosses und ein kleines Korn gleich intensiv gefärbt sind, so können wir annehmen, dass die Oberflächeneinheit gleich viel Jod aufgenommen habe, wie eine mathematische Betrachtung sogleich zeigt. Die Intensität der Farbe hängt nämlich von der Menge des eingelagerten Jod und von der Grösse des Querschnittes (rechtwinklich auf die Richtung des durchgelassenen Lichtes) ab. Nehmen wir der Einfachheit wegen an, dass die Stärkekörner Kugelform besitzen, was auch für diejenigen der Kartoffel im Allgemeinen ziemlich zutrifft. Der Durchschnitt zweier Kugeln verhält sich wie $r^2 : R^2$, und da das gleiche Verhältniss für die Oberfläche gilt, so folgt, dass die Intensität der Färbung proportional ist der Jodmenge, welche Körner von verschiedener Grösse durch die Oberflächeneinheit aufgenommen haben. ¹⁾

(1) Wenn man Stärkemehl, das mit Jod gesättigt ist, in Wasser oder in einer sehr dichten Lösung (Glycerin, Dextrin) sich entfärben

Aus den mitgetheilten Beobachtungen geht also als Thatsache hervor, dass die Substanz grosser Körner einer eindringenden dickflüssigen Substanz einen grössern Widerstand entgegensetzt, als diejenige kleiner Körner. Im Gegensatze hiezu steht die Differenz, welche die nämlichen Körner rücksichtlich anderer Quellungserscheinungen zeigen. Wenn man Präparate von Kartoffelstärkemehl oder Weizenstärkemehl mit verdünnten wässrigen Lösungen von Salzsäure, Schwefelsäure, Aetzkali, Chlorzink auf dem Objektträger unbedeckt stehen lässt, so werden die Lösungen durch Verdunsten des Wassers concentrirter und die Stärkekörner fangen an aufzuquellen. Man beobachtet dabei, dass von den nebeneinander liegenden Körnern die grössern die Quellungserscheinungen immer etwas, wenn auch nur wenig, früher zeigen, als die kleinen. Die gleiche Beobachtung macht man, wenn man das feuchte Stärkemehl vorsichtig und sehr langsam erwärmt.

lässt, so werden zuerst die kleinsten, dann die mittelgrossen und zuletzt die grössten Körner farblos. Daraus folgt aber nicht eine Verschiedenheit der Körner rücksichtlich der Jodabgabe. Bei vorausgesetzter Kugelgestalt ist (abgesehen von einer möglichen ungleichen Beschaffenheit der Substanz) die Menge des eingelagerten Jod proportional dem Volumen, also für 2 Körner von ungleicher Grösse den Werthen r^3 und R^3 . Wenn die Oberflächeneinheit gleich viel Jod abgiebt, so verhalten sich die Verluste der beiden Körner wie r^2 zu R^2 , und die Zeiten, welche sie zur Entfärbung nöthig haben, wie r : R .

Indessen hat es keinen Werth, genaue Beobachtungen über die Zeit anzustellen, in welcher sich grosse und kleine Körner entfärben, weil nicht nur der Widerstand, den die Rindenschicht dem Austritte des Jod entgegensetzt, sondern auch noch andere Verhältnisse darauf Einfluss haben. Erstlich hat die innere Substanz grosser und kleiner Körner nicht ganz die gleiche Verwandtschaft zu Jod. Zweitens vermindert sich für jedes Korn die Menge des Verlustes an Jod in der Zeiteinheit mit dem abnehmenden Gehalte, da die Kraft, mit der es festgehalten wird, wächst.

Anders verhält sich dagegen das Kupferoxydammoniak. In diesem Lösungsmittel quellen wenigstens die kleinen Körner des Weizenstärkemehls etwas, zwar auch nur wenig früher auf, als die grossen.

Das verschiedene Verhalten der kleinen und grossen, oder was das Nämliche ist, der jüngern und ältern Körner rücksichtlich der Durchdringungsfähigkeit und des Quellungsvermögens findet seine Erklärung in der Entwicklungsgeschichte des Stärkekorns, wie ich sie früher aus andern Erscheinungen nachgewiesen habe, und dient seinerseits als Bestätigung für diese Entwicklungsgeschichte. Die kleinen Körner bestehen aus einer ziemlich dichten Substanz. Das Wachsthum, welches ausschliesslich durch Intussusception geschieht, vermehrt fast allein die innere Substanz, welche dabei im Ganzen weicher wird. Die äusserste Rinde wächst kaum in die Dicke, wohl aber wird sie verdichtet. So ist also die innere Masse im ausgewachsenen Stärkekorn weicher und gegen Säuren, Alkalien und feuchte Wärme quellungsfähiger als im jungen; dagegen ist die Rinde des grossen Kornes fester und bietet demnach den eindringenden Substanzen auch einen grössern Widerstand dar.

Die innere Masse der grossen Körner ist nicht nur weicher, sondern auch reicher an Granulose, also ärmer an Cellulose, als die Substanz der kleinen Körner. Nur die dünne Rinde verhält sich umgekehrt, indem ihr relativer Cellulosegehalt mit dem Alter zunimmt. Da der überwiegende Theil das Verhalten des ganzen Kornes bedingt, so werden die kleinen Körner durch Kupferoxydammoniak etwas rascher gelöst, als die grossen. — Auch das Verhalten der Körner, welche eine längere Einwirkung von verdünnter Salzsäure erfahren haben, spricht für den grössern Granulosegehalt der innern Masse. Wenn man das Präparat durch ein Stückchen Jod langsam färbt, so zeigen die grossen Körner die Reaction früher, als die kleinen. Jene sind in

einer Gruppe nebeneinander liegender Körner schon ziemlich intensiv gefärbt, indess diese noch vollkommen farblos erscheinen.

B. Ueber die ungleiche Vertheilung gelöster Stoffe in dem Wassertropfen eines mikroskopischen Präparates.

Bei der Untersuchung über die Einwirkung des Jod auf das Stärkemehl zeigte sich in vielen Fällen, dass der Rand des unbedeckten Präparates eine andere Farbe annahm, als die übrige Fläche. Ich suchte die Ursache dieser Erscheinung in dem Umstande, dass bei der Verdunstung der Flüssigkeit eine Anhäufung der gelösten Stoffe an dem Rande statt finde und dass je nach der Natur dieser Stoffe bald eine Farbenänderung nach Blau, bald nach Gelb erfolge (siehe die Mittheilung in der Sitzung vom 14. Februar 1863).

Da diese Erscheinungen von allgemeinem Interesse für die mikroskopischen Beobachtungen sind, so habe ich einige Versuche angestellt, welche geeignet schienen, darzuthun, ob wirklich in dem Flüssigkeitstropfen, welcher auf dem Deckglas sich befindet, so beträchtliche Differenzen in der Concentration eintreten können, und wodurch dieselben bedingt werden. Die beobachteten Thatsachen sind folgende.

1. Breitet man auf einer Glasplatte einen Tropfen gesättigter Salzlösung ohne Deckglas aus (z. B. Bittersalz, Kochsalz, Jodkalium), so beginnt die Krystallisation am Umfange. An dem trocken gewordenen Präparat bildet dann das Salz entweder einen Wall von krystallinischer Substanz am Rande und einzelne Krystalle im Innern, oder einen Kreis grösserer Krystalle am Rande und kleinere Krystalle im Innern. Dasselbe nimmt immer von der Peripherie nach dem Centrum für die Flächeneinheit an Masse ab. Ist die