

Sitzungsberichte

der

königl. bayerischen Akademie der Wissenschaften

zu München.

Jahrgang 1862. Band II.

München.

Druck von J. G. Weiss, Universitätsbuchdrucker.

1862.

In Commission bei G. Franz,

Herr von Siebold verheisst der Classe Mittheilungen über das thierische Leben in den grössten Tiefen, welches vermöge obiger Forschung erkannt werden konnte.

Hr. Nägeli macht eine erste Mittheilung über „die Reaction von Jod auf Stärkekörner und Zellmembranen.“

Es ist schon lange bekannt, dass die Zellmembranen durch Behandlung mit gewissen Mitteln in einen Zustand übergeführt werden können, in welchen sie durch Jod sich wie Stärkemehl indigoblau färben. Aber man ist noch streitig darüber, wie diese Mittel wirken, und was die blaue Reaction des Jod für eine Bedeutung habe.

Schleiden, der Entdecker der Thatsache, dass Holz und verschiedene andere Zellgewebe, wenn dieselben entweder nach Kochen mit Aetzkali oder sofort mit Schwefelsäure und Jod behandelt werden, eine rothe bis blaue Farbe zeigen, nahm an, dass die Holzfaser in Stärkekleister umgewandelt werde (Wiegmann's Archiv 1838 und Pogg. Ann. 1838).

Die entgegengesetzte Ansicht hat darauf H. v. Mohl zu begründen gesucht. Nachdem schon Meyen, Schleiden und Dickie gefunden hatten, dass einzelne Zellmembranen sich ohne Weiters durch Jod blau färben, beobachtete Mohl ferner, dass manche andere nur einer sehr geringen Einwirkung bedürfen, um die gleiche Reaction zu zeigen. Er zog daraus den Schluss, dass die Entwicklung einer blauen Farbe der Zellmembran an und für sich zukomme und bloss auf der Aufnahme einer gehörig grossen Menge von Jod beruhe. Dasselbe ertheile der Zellmembran, je nach der Menge, in welcher es von ihr aufgenommen werde, sehr verschiedene Farben (von Gelb und Braun durch Violett bis Blau). Die Farbe hänge indess auch

von der Beschaffenheit der Membran selbst ab, indem die weichen und zähern Membranen schon bei geringen Mengen von Jod eine violette oder blaue Reaction zeigen, indess die härteren und sprödern gelb oder braun werden und erst, wenn eine grosse Menge von Jod auf sie eingewirkt habe, eine blaue Farbe annehmen (Flora 1840).

Payen zeigte, dass alle Zellmembranen, nachdem sie mit verschiedenen Reinigungsmitteln behandelt, und von den sogenannten incrustirenden Substanzen befreit worden, aus der nämlichen Verbindung bestehen und durch Jod und Schwefelsäure blau gefärbt werden (Mém. sur le développ. des végét. 1844).

Die gleichzeitigen Untersuchungen Mulder's führten diesen Forscher zu einem etwas anderen Resultate. Nach demselben bestehen bloss die jugendlichen Zellwände aus Cellulose, die älteren Wandungen dagegen sind grösstentheils aus andern Verbindungen zusammengesetzt, da sich dieselben durch Jod und Schwefelsäure nicht blau färben (Versuch einer physiolog. Chemie 1844).

Payen und Mulder stimmen darin mit einander überein, dass reine Cellulose durch Jod und Schwefelsäure eine blaue Färbung annehme. Dieser Ansicht sind die Chemiker und zum Theil die Pflanzenphysiologen gefolgt, wobei zuweilen ausdrücklich angenommen wurde, dass Cellulose durch Schwefelsäure in Amylum oder in Amyloid umgewandelt werde.

In Folge einer neuen Reihe von Beobachtungen bildete Mohl seine frühere Theorie theils weiter aus, theils modificirte er dieselbe einigermaßen. Reine Cellulose soll sich durch Jod und Wasser allein, wie das Stärkemehl, indigoblau färben. Er ist geneigt, anzunehmen, dass, wo diese Blaufärbung nicht eintritt, die Einlagerungen fremdartiger Substanzen dieselbe hindern, indem, wenn die verunreinigenden Materien durch geeignete Mittel (Aetzkali oder Salpetersäure) entfernt würden, die Reaction durch Jod und Wasser unmittelbar erfolge (bot. Zeit. 1847, Grundzüge der Anat. und Physiolog. der vegetab. Zelle 1851).

Bei meinen Untersuchungen über die Stärkekörner fand ich, dass, nachdem der Speichel denselben die sich durch Jod bläuende Substanz (Granulose) entzogen hat, eine Substanz übrig bleibt, die als reine Cellulose zu betrachten ist, und die sich durch Jod und Wasser nicht, wohl aber bei gleichzeitiger Einwirkung von Schwefelsäure blau färbt. Damit verglich ich die andere Thatsache, dass manche Zellmembranen mit Jod keine blaue Färbung zeigen, diese Reaction aber eintreten lassen, nachdem sie eine Behandlung erfahren haben, die man nicht als Reinigung in Anspruch nehmen kann. Daraus zog ich den Schluss, dass die Cellulose an und für sich durch Jod allein keine blaue Färbung annehme, dass sie aber durch verschiedene Mittel eine Veränderung ihrer Molecularconstitution erfahre und in Granulose übergeführt werde (Stärkekörner 1857).

Gegen diese Darstellung suchte Mohl geltend zu machen, dass der von den mit Speichel behandelten Stärkekörnern übrig bleibende Stoff nicht Cellulose, sondern eine neue Verbindung sei, für die er den Namen Farinose vorschlug (Botan. Zeitg. 1859).

Die bisherigen verschiedenen Ansichten über die Eigenschaften der Cellulose und über die Reaction des Jod auf die Stoffe der Cellulosegruppe entspringen sowohl abweichenden thatsächlichen Beobachtungen als ungleichen Folgerungen aus den gleichen Beobachtungen. Es zeigt sich vielleicht bei wenigen pflanzenphysiologischen Fragen schlagender, wie die allergeringste Abweichung von der exacten Methode oder von der logischen Folgerung zu unrichtigen Ergebnissen führen kann.

Das Jod ist aber für die microscopische Chemie unzweifelhaft das wichtigste Reagens, und bei der jetzigen Unsicherheit in der Anwendung, bei den widersprechenden Angaben kann dasselbe beinahe als unbrauchbar bezeichnet werden. Erst wenn festgestellt ist, unter welchen Bedingungen eine bestimmte Reaction immer eintritt und unter welchen Umständen sie immer ausbleibt, wird das Jod zum untrüglichen Mittel, um che-

mische oder physicalische Zustände zu prüfen und zu beurtheilen. Ich beabsichtige keine erschöpfende Behandlung und beschränke mich auf die Erledigung einiger Fragen.

I. Verwandtschaft des Jod zu verschiedenen Substanzen.

Es ist bekannt, dass eine offenstehende wässrige Jodlösung sich entfärbt. In einem flachen Uhrglas findet die Entfärbung der gesättigten Lösung in der Dunkelheit und bei Zimmertemperatur schon innerhalb 12 Stunden statt. Dieses entfärbte Wasser verändert blaues Lacmuspapier nicht; eine Bildung von Jodwasserstoffsäure hat also nicht oder nur in äusserst geringer Menge statt gefunden. Das meiste Jod ist durch Verdunstung entwichen.

In einem engen Probirröhrchen geht die Entfärbung der gesättigten wässrigen Jodlösung sehr langsam vor sich. Nach 12 Stunden war bloss eine oberflächliche Schicht von einer Linie Dicke farblos geworden. Nachdem das offene Probirröhrchen 16 Tage lang im Zimmer gestanden hatte, war die Flüssigkeit bloss etwa drei Linien tief entfärbt. Von da abwärts nahm die Färbung zu und zeigte auf dem Grunde nahezu die ursprüngliche Intensität. Ausser der Verdunstung war der Abgang des Jod auch auf Rechnung von Säurebildung zu setzen, wie das geröthete Lacmuspapier bezeugte.

Wenn man gesättigte wässrige Jodlösung kocht, so geht die Entfärbung viel rascher von statten, indem sowohl die Verdunstung als die Säurebildung sich steigert. Die farblos gewordene Flüssigkeit in einem Probirröhrchen reagirt deutlich sauer.¹

(1) Gesättigte weingeistige Jodtinctur behält beim Kochen ihre anfängliche intensive Färbung, ein Beweis, dass der Weingeist und das Jod fast im gleichen Verhältniss verdunsten. Erst vor vollständigem

Eine hinreichende Menge von Stärkemehl oder Stärkekleister entfärbt die wässerige Jodlösung. Lässt man aber in Wasser befindliche Jodstärke in einem offenen Gefässe stehen, so wird sie ihrerseits farblos, ohne dass das Wasser sich färbt. Die Erklärung dieser Thatsache liegt auf der Hand.

Die Stärke entzieht nämlich der wässerigen Jodlösung nicht ganz alles Jod; der Rest wird von dem Wasser energisch festgehalten. Das Wasser hat zu dieser geringen Menge von Jod eine grössere Verwandtschaft als die Stärke. Diese geringe Menge von Jod hat aber eine noch grössere Neigung zu verdunsten und Säuren zu bilden, als in Lösung zu bleiben. Ein Theil desselben geht also durch Verdunstung und Säurebildung verloren; das Wasser ersetzt den Verlust, indem es eine demselben entsprechende Menge der Jodstärke entzieht. Es ist klar, dass dieser Process so lange fort dauern muss, bis die Jodstärke all ihr Jod verloren hat.

Es gibt also einen bestimmten Concentrationsgrad, welcher die Grenze für die Verwandtschaft des Jod zu Wasser und zu Stärke anzeigt, in der Meinung, dass unter diesem Concentrationsgrad das Wasser der Stärke, über demselben die Stärke dem Wasser das Jod zu entziehen vermag. Bei der Färbung und Entfärbung der Jodstärke bildet das Wasser das Mittel für die Bewegung der Jodtheilchen. Wenig Wasser, das mit metallischem Jod in Berührung ist, kann eine grosse Menge von Stärke bläuen; wenig Wasser, das der Verdunstung eine freie Oberfläche darbietet, kann eine grosse Menge von Jodstärke entfärben.

Die Grenze der Verwandtschaft, von der eben gesprochen wurde, ändert sich mit der Temperatur. Es ist bekannt, dass Jodstärke beim Erhitzen farblos wird. Dies gab Payen (Ann. sc. nat. 1838) die Veranlassung zu der Annahme einer farb-

Verdampfen wird der geringe Rest der Flüssigkeit heller und besteht grösstentheils aus Wasser.

losen Jodstärke (iodure d'amidon invisible directement). Neuerdings wurde von Baudrimont die Entfärbung aus der Verflüchtigung des Jod herzuleiten versucht. Die allein richtige Erklärung hat Schönbein (in diesen Sitzungsberichten 1861. II. 143) gegeben. Beim Erwärmen wird das Jod von dem Wasser der Stärke entzogen und beim Erkalten wieder an dieselbe abgegeben. Bei höherer Temperatur wird also der flüssige Jodstärkekleister nicht eigentlich entfärbt, wie man gewöhnlich sagt, sondern vielmehr entbläut; er wird braungelb und beim Sinken der Temperatur wieder blau.

Dass es wirklich keine farblose Jodstärke gebe, geht aus folgenden zwei Thatsachen hervor. Wenn man Jodstärke mit überschüssigem metallischen Jod zu heftigem Kochen erhitzt und das Kochen unterhält, so entwickeln sich Joddämpfe. Die Jodstärke behält aber trotz der hohen Temperatur ihre unveränderte blaue Farbe, so lange Joddämpfe entweichen. Hören dieselben auf, so tritt die Entbläuung ein. Die Concentration der Jodlösung nimmt, wenn kein metallisches Jod mehr vorhanden ist, rasch ab und das Wasser entzieht nun der Jodstärke das Jod. Die Entbläuung der Jodstärke in Wasser, das kein Jod gelöst enthält, geht selbst bei einer Temperatur, die weit unter der Siedhitze liegt, vor sich.

Die zweite Thatsache ist folgende. Wenn man durch Jod gebläuten Stärkekleister mit Wasser in einem Glase erhitzt, so wird der Kleister farblos und das Wasser gelb. Bereitet man nun eine wässrige Jodlösung von möglichst gleichem Farbenton und gibt eine gleiche Menge von Kleister hinein wie in dem ersten Glas, so färbt sich derselbe genau so intensiv blau als der Kleister in dem ersten Glas beim Erkalten. Diess beweist die Unmöglichkeit der Annahme, dass beim Erwärmen ein Theil des Jod in Lösung und der andere mit Stärke in farbloser Verbindung bleibe; eine Annahme, zu der man allerdings aus dem Grunde leicht verführt wird, weil eine gleiche Menge von Jod dem Wasser eine viel weniger intensive Färbung verleiht als dem Stärkekleister.

Ich bemerke noch, dass die blaue Farbe der Jodstärke beim Erhitzen gewöhnlich durch Grün in die gelbe Farbe der Jodlösung übergeht, und dass umgekehrt beim Erkalten der Uebergang durch den nämlichen grünen Ton stattfindet. Derselbe wird hervorgebracht durch das Gemenge von blauer Jodstärke und gelber Jodlösung.

Das gegenseitige Verhalten von Wasser, Jod und Stärke bei verschiedenen Temperaturen lässt sich also so ausdrücken. Mit der steigenden Temperatur steigt die Löslichkeit des Jod; während die gesättigte Jodlösung bei gewöhnlicher Temperatur gelb ist, wird sie gegen die Siedhitze hin braunroth. Mit der steigenden Temperatur erhebt sich ferner der Concentrationsgrad, welcher die Grenze für die Verwandtschaft von Jod zu Wasser und Stärke bildet. Wässerige Jodlösung, in welche man Stärke bringt, vermag bei gewöhnlicher Temperatur so wenig Jod zurückzuhalten, dass sie farblos erscheint; nahe der Siedhitze hält sie so viel davon fest, dass sie eine braungelbe Farbe zeigt. Wenn man Jodstärke bei verschiedenen Temperaturgraden durch so viel Wasser entfärbt, dass noch etwas Jodstärke unzerlegt übrig bleibt, so entspricht jedem höheren Wärmegrad eine intensivere Färbung der Lösung. Bei gewöhnlicher Temperatur geschieht die Entfärbung der Jodstärke nur sehr langsam, weil das Wasser derselben so äusserst wenig Jod entzieht; bei der Siedhitze geht die Entbläuung rasch vor sich, weil das Wasser viel Jod zu lösen vermag, und weil das letztere durch Verdunstung und Säurebildung rasch verloren geht.

Es ist begreiflich, dass die Entbläuung auch bei der Siedhitze nicht eintreten kann, so lange metallisches Jod vorhanden ist, weil dieses fortwährend in Lösung übergeht, und weil in Folge dessen der Concentrationsgrad nicht so weit sinken kann, dass die Anziehung der Lösung zum Jod der Jodstärke grösser würde, als die der Stärke selbst. Sobald das metallische Jod aufgelöst ist, nimmt die Concentration der Lösung ab, erreicht

dann denjenigen Grad, wo das Jod der Stärke entzogen wird und vermindert sich immer mehr, indem die Flüssigkeit heller gefärbt und zuletzt ganz farblos wird. Beim Erkalten bleibt jetzt auch die Stärke ganz farblos. Unterbricht man aber den Process vor dem Farbloswerden der Flüssigkeit, so färbt sich beim Erkalten die Stärke nach Massgabe der in ihr noch enthaltenen Menge freien Jods. Ist sie hellgelb gefärbt, so wird sie beim Erkalten blassblau.

Die Thatsache, dass mit der Temperatur auch der Concentrationsgrad wechselt, welcher die Grenze für die Verwandtschaft von Jod zu Wasser und zu Stärke bildet, macht es erklärlich, dass eine um so geringere Menge von Jod in der Flüssigkeit durch Stärke sich nachweisen lässt, je niedriger die Temperatur ist. Es ist dies eine Erscheinung, auf die Fresenius (Ann. Chem. Pharm. 1857. CII. 184) hingewiesen und die er durch Zahlen festgestellt hat.

Analoge Erscheinungen, wie sie durch Stärke mit Jod und Wasser bei verschiedenen Temperaturen hervorgerufen werden, zeigen sich, wenn man bei gleicher Temperatur verschiedene Substanzen, welche ungleiche Verwandtschaft zu Jod haben, mit Jodlösungen zusammenbringt. Diese ungleiche Verwandtschaft gibt sich darin kund, dass in schwacher Lösung die eine Substanz vor der andern gefärbt wird.

In dem Werke über die Stärkekörner (Pag. 187) habe ich bemerkt, dass die Stärke aus einer schwachen Lösung das Jod aufnimmt, ehe die Cellulose nur die geringste Färbung zeigt. Ferner dass an unveränderten Weizenstärkekörnern die innere Substanz bei schwacher Einwirkung von Jod blau gefärbt wird, indess die Rinde noch fast ganz farblos erscheint.

Im zweiten Hefte der Beiträge zur wissenschaftlichen Bot. (Ueber das angebliche Vorkommen von gelöster und formloser Stärke bei Ornithogalum) habe ich angeführt, dass in den Epidermiszellen von Ornithogalum die allmähliche Einwirkung von Jod zuerst die Stärkekörner der Spaltöffnungszellen, dann die

aus Protoplasma bestehenden Gebilde und zuletzt eine fragliche Substanz, die in der Zellflüssigkeit gelöst ist, gefärbt werden; und dass die Verwandtschaft zu Jod in gleicher Reihenfolge abnehme. Ferner, dass die allmähliche Entfärbung in umgekehrter Folge eintrete. Bei *Zygnema* und *Spirogyra* nehmen zuerst die Stärkekörner, dann die fragliche in der Flüssigkeit gelöste Substanz und zuletzt das Protoplasma das Jod auf.

Diese Beispiele liessen sich noch bedeutend vermehren. Ich bemerke, dass in einer schwachen Jodlösung Stärkemehl sich früher färbt als geronnenes Hühnereiweiss, und dass darauf im Wasser das braungelbe Eiweiss vor der blauen Stärke entfärbt wird. Im Stärkekleister sowohl von Kartoffel- als von Weizenstärke wird zuerst die granulirte Masse, nachher die geschichteten Hüllen gefärbt: dagegen entfärben sich die letztern vor der erstern. Aufgequollene Kartoffelstärkekörner werden durch Jod früher blau als die unveränderten. Wenn Kartoffelstärkemehl mit Kartoffelstärkekleister vermischt wird, so färbt sich durch wenig Jod nur der letztere. Kartoffel- und Weizenstärkekörner zeigen die Reaction auf Jod früher als Stärkekörner aus der Ingwerwurzel. Vom Weizenstärkemehl werden die grösseren linsenförmigen Körner vor den kleinen polyëdrischen gefärbt und diese früher als jene entfärbt. In einem Gemenge von Dextrinlösung und Stärkekleister nimmt der letztere das Jod zuerst auf und verliert es zuletzt wieder. Die cuticularisirten Schichten der Epidermiszellen färben sich vor den anderen Membranen.

Am leichtesten sind diese Versuche anzustellen, wenn die verschiedenen Substanzen in einer Zelle eingeschlossen sind, weil die Zellmembran das Jod nur allmählich eintreten lässt. Ist diess nicht der Fall, so mengt man sie auf dem mit einem Tropfen Wasser benetzten Objectträger unter einander und legt ein oder einige Stückchen metallisches Jod dazwischen. Durch Diffusion breitet sich die Jodlösung sehr langsam aus und man beobachtet, dass von zwei neben einander liegenden ungleichen Körpern immer der eine zuerst gefärbt wird. Man kann das

Präparat unbedeckt lassen oder ein Deckgläschen darauf legen. Man kann auch das Präparat, bevor man die Jodsplitter dazu gebracht hat, mit einem Deckgläschen bedecken, und jene dann dicht an den Rand des letztern bringen.

Der Versuch gelingt oft sehr leicht. Wenn man z. B. Weizenstärke bis zum Sieden erhitzt, einen Tropfen des flüssigen Kleisters auf einen Objectträger bringt, und einen Jodsplitter hineinlegt, so beobachtet man unter dem Microscop eine schön blaue Farbe um denselben sich ausbreiten. Die feinkörnige blaue Masse ist aber zuerst durch rundliche oder etwas unregelmässige farblose Räume unterbrochen. Es sind dies die aufgequollenen noch geschichteten (nicht desorganisirten) Hüllen, welche erst dann langsam anfangen, sich violett zu färben, wenn die umgebende Masse intensiv blau geworden ist.

In andern Fällen, z. B. wenn es sich um verschiedene Stärkesorten handelt, muss die Verbreitung der gelösten Jodtheilchen äusserst langsam erfolgen, um ein deutliches Resultat zu geben. Diess geschieht dadurch, dass man die Stärkekörner in dem Tropfen Wasser, in welchem ein kleiner Jodcrystall liegt, weit von dem letzteren entfernt, da natürlich mit der grössern Entfernung die Menge der Jodtheilchen abnimmt, welche in der Zeiteinheit sich durch einen gegebenen Querschnitt der Flüssigkeit bewegen.

Ein anderes sehr empfehlenswerthes Mittel besteht auch darin, dass man die verschiedenen zu prüfenden Stärkemehlarthen in Wasser bringt, in welchem eine durch Jod gefärbte Substanz (z. B. Dextrin oder Eiweiss) gelöst oder vertheilt ist, die zu Jod eine geringere Affinität hat. Die Stärkekörner entziehen ihr um so langsamer das Jod, je geringer der Ueberschuss ihrer eigenen Verwandtschaft zu Jod ist.

Das Entfärben der von Jod durchdrungenen Substanzen geschieht auf dem Objectträger in einem freien oder bedeckten Tropfen Wasser, oder in einem offenen Gefäss, aus dem hin und wieder Proben unter dem Microscop geprüft werden. Man kann statt des Wassers auch Flüssigkeiten oder Lösungen an-

wenden, welche eine grössere Menge Jod auflösen und daher den Entfärbungsprocess beschleunigen.

Es gibt bei der Färbung und Entfärbung der Stärkekörner durch Jod einige bemerkenswerthe Eigenthümlichkeiten, welche durch die ungleiche Verwandtschaft der verschiedenen Schichten zu Jod sich erklären. Wenn das Jod äusserst langsam in Kartoffelstärkekörner eindringt, so färbt es zuerst die innere celluloseärmere Substanz, während die cellulosereichere Rindensubstanz noch fast ungefärbt bleibt. Beim Entfärben beobachtet man die nämliche Erscheinung; viele Körner sind im Innern gefärbt und aussen farblos. Dringt auf einmal eine etwas grössere Menge von Jodtheilchen in das Stärkekorn ein, so färbt dieses sich überall gleichzeitig; es ist dies der häufigste Fall. Wenn endlich das Stärkemehl mit einer concentrirten Jodlösung in Berührung kommt und also sehr viele Jodtheilchen auf einmal in ein Korn eintreten, so erscheint die periphere Schicht bereits intensiv gefärbt, während die innere Masse noch fast farblos ist. Im ersten Fall kann die innere Substanz wegen ihrer grösseren Affinität die spärlich eintretenden Jodtheilchen der Rinde vollständig entziehen, während im letzteren Fall bei der langsamen Diffusionsbewegung nur ein kleiner Theil der eintretenden Jodmenge in der kurzen Zeit bis ins Innere vorzudringen vermag.

Wir können also rücksichtlich der Färbung durch Jod als Regel aufstellen:

dass von mehreren neben einander liegenden Substanzen diejenige, welche die grössere Affinität zu Jod hat, dasselbe um so schneller einer schwachen Lösung entzieht;

ebenso, dass von mehreren neben einander befindlichen und durch Jod gefärbten Körpern derjenige, welcher die geringste Affinität zu Jod hat, dasselbe auch zuerst verliert.

Die Erklärung ergibt sich aus dem früher Angeführten.

Die verschiedenen Substanzen, welche wie die Stärke Jod einlagern, haben ungleiche Verwandtschaft zu demselben. Da nun die Energie, mit welcher das Wasser oder eine andere Flüssigkeit das gelöste Jod festhält, mit der steigenden Concentration abnimmt, so muss es auch für jede Substanz einen anderen Concentrationsgrad der Lösung geben, der für sie in absteigender Richtung die Grenze bildet, über welche hinaus sie der Lösung kein Jod zu entziehen vermag.

Setzen wir den Fall, es lägen im Wasser drei verschiedene durchdringbare Stoffe A, B und C neben einander (z.B. Stärkemehl, unlösliche Proteinkörper und gewisse Zellmembranen). In das Wasser wird etwas metallisches Jod gebracht, welches sich allmählich löst. Hat die Lösung diejenige Concentration überschritten, welche der Grenze für die Verwandtschaft des Körpers A zu Jod entspricht, so fängt der letztere an, Jod einzulagern; er entzieht fortwährend diejenige Menge, welche über der Grenzconcentration in Lösung tritt. Hat der Körper A eine gewisse Menge Jod eingelagert, so nimmt er dasselbe mit geringerer Energie auf. Die Concentration der Lösung steigt und erreicht denjenigen Grad, welcher der Grenze für die Affinität des Körpers B zu Jod entspricht. Ist dieselbe überschritten, so nimmt auch dieser Jod auf; und später folgt bei einer noch höheren Concentration der Körper C nach.

Die Entfärbung zeigt die analogen Erscheinungen in umgekehrter Folge. Der Flüssigkeit, in welcher die gefärbten Substanzen liegen, wird Jod entzogen, z. B. durch Verdunstung von Jod in die Atmosphäre, durch Säurebildung oder durch Bildung irgend einer Jodverbindung. Sinkt die Concentration der Lösung unter denjenigen Grad, welcher der Grenze für die Affinität des Körpers C entspricht, so wird diesem letztern das Jod entzogen, später dem Körper B, zuletzt dem Körper A.

Es ist selbstverständlich, dass diese successive Färbung und Entfärbung verschiedener Substanzen nur dann zu beobachten ist, wenn die Concentration der Jodlösung sehr langsam steigt oder fällt, so dass sie sich einige Zeit zwischen je zwei

Grenzen zu halten vermag. In einer sehr concentrirten Lösung färben sich alle Substanzen gleichzeitig, sowie sie in einem Strome von reinem Wasser oder in einer Flüssigkeit, welche Jod chemisch bindet (Kalilösung, Ammoniak, Eiweiss etc.) fast gleichzeitig farblos werden.

Wenn die für die ungleichzeitige Färbung und Entfärbung verschiedener Substanzen gegebene Erklärung richtig ist, so muss auch

ein Körper, der eine grössere Affinität zu Jod hat, einem andern mit geringerer Affinität das in demselben eingelagerte Jod entziehen.

In der That ist diess der Fall. Ich will zuerst die betreffenden Beobachtungen anführen, und hernach ein Wort zur Beurtheilung derselben beifügen.

Legt man durch Hitze coagulirtes Hühnereiweiss in wässrige Jodlösung, so färbt sich dasselbe allmählich durch und durch braun. Bringt man es nun in ein verschlossenes mit Wasser und Stärke gefülltes Gefäss, so verlässt das Jod langsam das Eiweiss und färbt die Stärke. Wenn man dagegen den umgekehrten Weg einschlägt und coagulirtes Eiweiss in Wasser legt, in welchem Jodstärke enthalten ist, so bleibt die letztere unverändert und das Eiweiss färbt sich nicht.

Dextrinlösung färbt sich durch Jod schön weinroth bis dunkelroth. Stärkemehl, welches man in hinreichender Menge zufügt, entfärbt sie vollkommen, und bildet einen blauen Bodensatz. Durch eine neue Menge von Jod wird die rothe Farbe hergestellt, durch neues Stärkemehl die abermalige Entfärbung bewirkt. — Kocht man Kartoffelstärkemehl mit verdünnter Schwefelsäure und unterbricht den Process, wenn die grössere Hälfte Stärke sich in Dextrin verwandelt hat, so bewirkt ein Tropfen Jodlösung eine rothviolette Trübung, indem sich Dextrin und suspendirte Stärke gleichzeitig färben. Die Farbe geht aber bald in Blauviolett und Indigoblau über, indem das an Dextrin gebundene Jod sich weiter verbreitet und vollständig

an die Stärke abgegeben wird. Man kann den Versuch mehrmals mit gleichem Erfolg wiederholen.

Die Fruchtschicht von Flechten (*Usnea*) wurde zerquetscht und durch Jod intensiv blau gefärbt, darauf mit Kartoffelstärkemehl in ein mit Wasser gefülltes Probirröhrchen gebracht, das mit einem Kork verschlossen wurde. Nach einiger Zeit waren die Lichenenschläuche farblos und dafür das Stärkemehl gefärbt. — Das Flechtenfruchtlager in gleicher Weise mit mässig blauer Jodstärke zusammengebracht, bleibt ungefärbt.

Baumwolle wurde durch Jod und Schwefelsäure intensiv blau gefärbt, dann mit Kartoffelstärkemehl in einem verschlossenen Raum in Wasser gelegt. Nach einigen Tagen waren die aufgequollenen Baumwollenfäden völlig farblos geworden; das Jod war an die Stärkekörner übergegangen und hatte dieselben gefärbt. Die Entbläuung der Baumwolle wurde nicht etwa durch den Umstand veranlasst, dass das Wasser derselben die Schwefelsäure entzogen hatte; denn auf Zusatz von Jod färbte sie sich wieder intensiv blau. — Den nämlichen Versuch stellte ich mit gleichem Erfolg bei Filtrirpapier an, welches durch Jod und Schwefelsäure zuerst blau gefärbt, dann durch Kartoffel- und Weizenstärkemehl entfärbt wurde.

Bei der Beurtheilung dieser Thatsachen ist zweierlei hervorzuheben:

- 1) dass, wenn einem in Wasser liegenden Gemenge von verschiedenen Substanzen Jod in geringer Menge geboten wird, dieses nicht etwa nach Massgabe der Verwandtschaft sich vertheilt, sondern vollständig von dem Körper aufgenommen wird, welcher die grösste Affinität hat;
- 2) dass das Jod eine unlösliche Verbindung verlässt, um mit einer andern Substanz, zu welcher es eine grössere Affinität hat, ebenfalls eine unlösliche Verbindung zu bilden.

Beides erklärt sich durch das früher erörterte Affinitätsverhältniss von Jod zu Wasser und zu verschiedenen imbibitionsfähigen Substanzen. Von drei Körpern A, B, C, von denen A die grösste, C die geringste Affinität zu Jod hat, sei B durch eingelagertes Jod gefärbt, A und C ungefärbt. Alle drei werden zusammen in Wasser gelegt. Dieses entzieht dem Körper B so viel Jod, dass dadurch die Concentration der Lösung erreicht wird, welche der Grenze für die Affinität von Jod zu Wasser und zum Körper B entspricht. Dieser Lösung vermag der Körper C kein Jod zu entziehen, weil er nur in einer concentrirteren Lösung sich färbt; er bleibt also farblos. Der Körper A dagegen, für welchen eine geringere Concentration die Grenze für seine Affinität zu Jod bildet, entzieht der Lösung so lange Jod, als diese Grenzconcentration nicht eintritt. Sie kann aber nicht eintreten, so lange der Körper B noch gefärbt ist und somit an Wasser Jod abgeben kann. So färbt sich demnach A, indessen B seine Farbe verliert.

Es ist also, wenn diese Erklärung richtig ist, nicht nothwendig, dass die beiden Körper, von denen der eine dem andern das eingelagerte Jod entzieht, sich unmittelbar berühren. Sie können selbst weit von einander entfernt sein, wenn sie nur in derselben Flüssigkeit liegen. Eine interessante Bestätigung liefern Versuche, welche ich mit lebenden Spirogyrenzellen anstellte. Wenn man dieselben in Wasser legt, in welchem sich irgend ein durch Jod gefärbter Körper, mit Ausschluss von Stärke befindet, so verlässt das Jod den letzteren und färbt die Stärkekörner in den Spirogyrenzellen. Es muss also in Lösung durch eine geschlossene Blase (Zellmembran und Primordialschlauch) dringen, um mit der Substanz sich zu verbinden, zu welcher es eine grössere Verwandtschaft hat. Fäden von Oedogonium verhalten sich ganz ebenso wie Spirogyra.

Wenn ein Körper Jod einlagert, so zieht er die ersten Mengen desselben mit grösserer Kraft an, als die späteren; der Verwandtschaft zu der ersten aufgenommenen Jodmenge

entspricht eine niedrigere, der Affinität zu dem später aufgenommenen Jod eine höhere Concentrationsgrenze. Wenn daher eine durch Jod gefärbte Substanz mit einer gewissen Menge der nämlichen aber ungefärbten Substanz zusammen in Wasser gelegt wird, so bleiben beide nicht unverändert, sondern die erstere gibt Jod an die letztere ab; zuletzt sind beide ziemlich gleich intensiv gefärbt. Differirt die Verwandtschaft zweier Substanzen zu Jod nur um sehr wenig, so ist, nachdem sie sich in die Jodmenge getheilt haben, die eine intensiver gefärbt als die andere; und nur wenn die eine eine beträchtlich stärkere Anziehung auf Jod ausübt, so entzieht sie es der anderen vollständig.

Kartoffelstärkemehl wurde durch wässrige Jodlösung bis zur Sättigung gefärbt und darauf mit Wasser und einer gleichen Menge unveränderten Kartoffelstärkemehls in ein Probirröhrchen eingeschlossen. Das Präparat blieb einige Wochen stehen; von Zeit zu Zeit wurde umgeschüttelt und hin und wieder eine Probe unter dem Microscop untersucht. Die farblosen Stärkekörner färbten sich allmählich blau; zuletzt waren alle ziemlich gleich gefärbt.

Mit intensiv-, aber nicht schwarzblau gefärbtem Kartoffelstärkemehl wurde eine doppelt so grosse Menge Weizenstärkemehl auf gleiche Weise in einem Probirröhrchen eingeschlossen. Nach drei Tagen waren die Körner der Kartoffelstärke intensiv indigoblau, die der Weizenstärke hellviolett. Nach 5 Wochen waren die erstern immer noch schön blau, die letztern hellrothviolett.

Weizenstärkemehl wurde durch wässrige Jodlösung intensiv gefärbt; die kleinen Körner waren hell-, die grossen dunkelviolettblau. Dasselbe wurde hierauf mit Wasser in ein Probirröhrchen gebracht und dazu unverändertes Kartoffel-, Maranta- und Manihotstärkemehl gefügt. Nach vier Tagen waren die kleinen Körner der Weizenstärke theils ganz, theils beinahe farblos, die grössern hellviolettblau. Die Körner der

Kartoffel-, Maranta- und Manihotstärke waren alle sehr intensiv indigoblau, zum Theil selbst schwarzblau. Nach 5 Wochen zeigte sich das Präparat unverändert.

Schwarzblau gefärbtes Kartoffelstärkemehl wurde mit Kartoffelstärkekleister in ein Probirröhrchen eingeschlossen. Nach 7 Tagen war der Kleister indigoblau, und zwar, wie die microscopische Untersuchung zeigte, nur die granulirte Masse, während die geschichteten Hüllen grösstentheils ganz farblos, einige schwach violett waren. Die Stärkekörner waren hell-, bis intensiv blau. Nach 5 Wochen zeigte die granulirte Masse des Kleisters und der aufgequollenen Körner eine ziemlich gleich intensive Färbung, wie die nicht aufgequollenen Körner; aber jene war reinblau, diese violettblau. — In einem anderen Probirröhrchen wurde viel farbloser Kartoffelkleister mit wenig gefärbtem Kartoffelmehl gemengt. Nach mehreren Tagen waren beide hellblau; und nach mehreren Wochen entfärbten sich beide gleichzeitig.

Dunkelblau gefärbtes, nicht ganz mit Jod gesättigtes Kartoffelstärkemehl wurde mit Weizenstärkekleister zusammengebracht. Nach 7 Tagen war der Kleister ungleich gefärbt, hellviolett bis intensiv blau, da sich das Jod nicht gleichmässig verbreitet hatte. Die einen Kartoffelstärkekörner waren hell, die anderen intensiv blau. Nach 5 Wochen war das Verhältniss zwischen Kleister und Körnern ziemlich gleich geblieben; nur zeigten beide etwas hellere Färbung.

So wird also ein mit Jod durchdrungener Körper durch einen andern, der eine grössere Affinität zu Jod hat, entfärbt, wofür nun dieser letztere sich färbt. Es gilt diess für die imbibitionsfähigen Substanzen, welche Jod einlagern und ferner auch für die gelösten Verbindungen (Dextrin), welche sich wie jene Substanzen verhalten und mit Jod eine eigenthümliche Färbung zeigen. Bei Körpern, welche mit Jod wirkliche chemische Verbindungen bilden, kann vollständige Entfärbung eintreten, wie z. B. bei der Bildung von Jodkalium. Wie Kali verhält sich merkwürdiger Weise auch das lösliche Eiweiss.

Wenn man Jod in Kalilösung bringt, so löst es sich bekanntlich auf, ohne die Flüssigkeit zu färben. Erst wenn alles Kali mit Jod sich vereinigt hat, löst sich ein Ueberschuss des letztern mit gelber, braungelber, braunrother, dunkelbrauner Farbe auf. Ganz gleich verhält sich das gelöste Hühnereiweiss sowohl im unveränderten Zustande, als wenn dasselbe mit soviel Salzsäure versetzt wurde, dass es Lacmuspapier stark röthet. Von angesäuertem Hühnereiweiss wird wenigstens das siebenfache Volumen gesättigter wässriger Jodlösung vollständig entfärbt. Wird noch mehr Jodlösung zugefügt, so tritt gelbliche Färbung ein. — In gleicher Weise entfärbt Hühnereiweiss eine gewisse Menge von Jodkaliumjodlösung und wird von einem Ueberschuss gefärbt.

Wie die Jodlösungen, so werden auch die durch eingelagertes Jod gefärbten Körper von löslichem Eiweiss entfärbt. Jodstärkekleister oder Jodstärkemehl verliert in unverändertem oder in angesäuertem Hühnereiweiss sogleich seine Farbe. Ein Ueberschuss von Jodstärke bleibt blau.

Jod bildet also mit Eiweiss eine chemische Verbindung. Dieselbe ist in dünnen Schichten vollständig farblos, sowohl für das blosse Auge als unter dem Microscop. In grösserer Menge erscheint sie sehr blass fleischfarben (weder gelb, noch braun), wie das frische Hühnereiweiss selbst; ein Ueberschuss von Jod färbt sie gelblich. Wenn man zu flüssigem Eiweiss allmählich geringe Mengen von Jodkaliumjodlösung zusetzt, so behält es seinen ursprünglichen blass fleischfarbenen Ton; und so lange die Flüssigkeit diesen Farbenton zeigt, besitzt sie das Vermögen, Jodstärke zu entfärben. Hat sie aber durch fortgesetztes Zuführen von Jodkaliumjod einen gelblichen Ton angenommen, so kündigt sie dadurch die Anwesenheit von freiem (gelöstem) Jod an. Sie hat nicht nur die Fähigkeit, Jodstärke zu entfärben, verloren; sie hat im Gegentheil diejenige gewonnen, ungefärbtes Stärkemehl zu bläuen.

Das jodhaltige Eiweiss oder Jodalbumin hat die gleichen physicalischen Eigenschaften, wie das unveränderte Eiweiss.

Es ist löslich in Wasser und geht durch dieselben Mittel in den coagulirten Zustand über. In diesem Zustande ist es vollkommen weiss.

Die Schwefelsäure vermag das Jod dem gelösten oder coagulirten Jodalbumin nicht zu entziehen. Der Versuch wurde gemacht, um zu zeigen, dass das Jod nicht etwa mit Alkalien sich verbunden habe. Jodstärke wird durch Kali entfärbt und durch Schwefelsäure wieder gefärbt. Eine Lösung von Jodalbumin färbt sich mit Schwefelsäure nicht, wohl aber coagulirt sie. Ebenso wird Jodstärke, wenn man dieselbe durch Eiweiss entfärbt, durch Zusatz von Schwefelsäure nicht wieder gebläut.

Chlor dagegen tritt an die Stelle des Jod und macht dieses frei. Wenn man zu einer Lösung von Jodalbumin allmählich Chlorwasser zusetzt, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst gelb und hat nun die Fähigkeit, Stärke zu bläuen. Wird mehr Chlorwasser zugesetzt, so verschwindet die gelbe Färbung wieder; in gleicher Weise wie wässrige Jodlösung durch Chlor entfärbt wird. Aus dem gleichen Grunde tritt, wenn man Jodstärke durch Eiweiss entfärbt und dann Chlorwasser zusetzt, eine Bläuing in keinem Stadium mehr ein.

Der Umstand, dass Chlor an die Stelle des Jod treten kann, zeigt, dass Jodalbumin auf gleiche Weise entsteht wie Chloralbumin. Jod tritt durch Substitution an die Stelle von Wasserstoff; der letztere verbindet sich sogleich mit einer andern Menge Jod. Die Flüssigkeit, in welcher Jodalbumin sich gebildet hat, reagirt daher deutlich sauer.

Ich füge noch die Bemerkung bei, dass die Verbindung von Jod und Albumin durch Jodlösungen hergestellt werden muss. Festes Jod eignet sich nicht dazu. Wenn man Jodstückchen in flüssiges Eiweiss bringt, so coagulirt das letztere, überall wo es mit jenen in Berührung kommt, und färbt sich dunkelbraun. Die Jodsplitter werden so mit einer festen Kruste umhüllt, welche die Verbreitung des Jod zwar nicht absolut hemmt, aber doch sehr verzögert. Das langsam sich ausbreitende Jod bildet zuerst Jodalbumin und färbt nachher dasselbe

gelb, dann braun, und coagulirt es, so dass um die mit dunkelbraunem Eiweiss umhüllten Jodsplitter sich gefärbte Zonen bilden, deren Intensität nach aussen abnimmt. Man beobachtet diess am Besten unter dem Microscop. In einem Probirröhrchen war nach 14 Tagen fast alles Eiweiss durch einige Jodstückchen braun und fest geworden; ein Rest war noch farblos und flüssig.

II. Wie wirkt der grössere oder geringere Wassergehalt auf die Färbung der Stärke durch Jod?

Nach H. v. Mohl (Flora 1840) ist die Anwesenheit des Wassers nothwendige Bedingung der blauen Färbung. Nachdem er gesagt, „die gelbe oder braune Farbe könne das Jod der trockenen Zellmembran ertheilen, wenn es in Alcohol aufgelöst oder in Form von Dämpfen mit ihr in Berührung komme, die violette oder blaue Farbe trete dagegen nur dann ein, wenn die Zellmembran von Wasser durchdrungen sei; die blaue Farbe verwandle sich beim Austrocknen der Membran in die violette oder rothbraune, kehre jedoch bei einer Benetzung zurück“, fügt er bei, dass „analoge Farbenänderungen bekanntlich auch bei der Jodstärke eintreten, je nachdem dieselbe trocken oder von Wasser benetzt sei.“

Meine früheren Beobachtungen schienen ebenfalls zu diesem Resultate zu führen. Ich sah Jodstärke, welcher das Wasser entzogen wurde, braungelb, braunroth bis dunkelbraun werden (Stärkekörner pag. 188). Auch glaubte ich, dass das Jod nur in die Stärkekörner eindringen könne, wenn es vom Wasser gelöst hineingetragen werde, und dass es nur durch Wasser demselben wieder entzogen werde.

Die Beobachtungen, auf die sich alle diese Aussagen stützen, waren zwar richtig; die Folgerungen waren es nicht. Die Wirkungsweise des Wassers muss folgendermassen formulirt werden:

- 1) Bei gleicher Temperatur wird das Jod am schnellsten durch Wasser in die Stärkekörner hinein und hinaus befördert; durch Alcohol, Aether, Oel oder durch Joddämpfe geschieht das Färben und Entfärben viel langsamer.
- 2) Das nämliche Mittel entfärbt um so rascher, je höher die Temperatur ist.
- 3) Die durch Jod gefärbte und von Wasser durchdrungene Stärke kann den gleichen (blauen, rothen, gelben) Farbenton behalten, wenn ihr das Wasser durch Verdunsten oder durch Alcohol entzogen wird.
- 4) Die Stärke nimmt verschiedene Farben an, wenn sie im Momente, in welchem das Jod eindringt, mit mehr oder weniger Wasser imbibirt ist. Die reinblaue Färbung erlangt sie nur dann, wenn sie nahezu ihren vollen Wassergehalt hat.

Es ist bekannt, dass von Wasser durchdrungene Stärke (Mehl oder Kleister) durch Jod momentan gefärbt wird, man mag dasselbe in wässriger, wasserhaltiger weingeistiger oder Jodkalium-Lösung zusetzen. Durch metallisches Jod geschieht die Färbung nur in dem Masse als dieses sich auflöst.

Zur Ermittlung der Frage, inwiefern das Jod in Dampf- form aufgenommen werde, machte ich folgende Versuche. Luft- trockene Kartoffelstärkekörner wurden mit kleinen Jodcrystallen auf den Objectträger gebracht, mit einem Deckgläschen bedeckt und vermittelst des letztern die Jodcrystalle zerrieben. Das Präparat blieb 24 Stunden stehen; das Jod war nach dieser Zeit noch theilweise vorhanden; die Stärkekörner hatten somit zwischen den beiden Gläsern in einer Jodatmosphäre gelegen. Zur microscopischen Untersuchung wurde Citronenöl zugesetzt, so dass die Stärkekörner davon umgeben waren. Die meisten derselben zeigten sich vollkommen farblos. Ein Theil war gelb, bis braun. Aber die Färbung beschränkte sich auf die Ober- fläche; die Substanz selbst war farblos.

An Körnern, die überall gefärbt erscheinen, ist es zwar schwer zu entscheiden, ob die Färbung sich auf die Oberfläche beschränke oder ob sie durchgehe. Für das Erste spricht aber der Umstand, dass die Körner im Innern entschieden heller sind als am Umfange, während im zweiten Fall das Umgekehrte statt finden müsste, um so mehr als in dem Citronenöl der Randschatten beinahe ganz mangelt. Entscheidend sind aber die zahlreichen Körner, welche nur zur Hälfte oder nur stellenweise gelb oder braungefärbt sich zeigen. Wenn man dieselben rollt, so sieht man ganz deutlich, dass die ganze Substanz farblos ist und dass die braune Färbung als eine unmessbar dünne Schicht die Oberfläche überzieht. Solche halbgefärbte Körner, welche die gefärbte Hälfte dem Beobachter zukehren, sehen genau aus, wie die ganz gefärbten; und man überzeugt sich dadurch um so leichter, dass auch bei den letzteren die Färbung auf die Oberfläche beschränkt ist.

Ganz ähnlich wie in Dampfform wirkt Jod in weingeistiger Lösung. Wenn man trockenes Kartoffelstärkemehl auf einem Objectträger mit wasserfreier Jodtinctur übergiesst, so schwimmen die Stärkekörner in der braunrothen Flüssigkeit vollkommen farblos herum. Und dass sie wirklich farblos sind, sieht man deutlich, wenn man auf einer Seite des Deckgläschens Alcohol zusetzt, welcher die Jodtinctur verdrängt. Lässt man dagegen die Jodtinctur verdunsten, so werden die Körner, indem sich Jod auf dieselben niederschlägt, gelb bis braun. Dass die Färbung auf die Oberfläche beschränkt ist, sieht man auch hier, nachdem man die Körner in ätherisches Oel gebracht hat, besonders schön an denjenigen, die nur stellenweise einen Jodniederschlag erhalten haben. Es gibt solche, die bloss auf der einen Seite braun sind; andere zeigen grössere und kleinere Flecken.

Wenn der Alcohol, der zur Bereitung der Jodtinctur diente, fast wasserfrei war, so sind die Stärkekörner nach der eben erwähnten Behandlung braun oder braungelb. War derselbe dagegen etwas wasserhaltig, so zeigen sich einzelne Kör-

ner schwach violett. Diess ist so zu erklären, dass nach dem Verdunsten des Alcohols die geringe Menge des zurückbleibenden Wassers in einzelne Körner eindringt und dieselben befähigt Jod einzulagern. Dass diese Erklärung richtig sei, ergibt sich aus folgendem Versuche. Wenn man die durch das Verdunsten der Jodtinctur auf der Oberfläche braungewordenen Körner wiederholt mit etwas wasserhaltigem Alcohol begiesst und denselben verdunsten lässt, so geht das Braun mit jeder Operation mehr in Violett und Indigoblau über, welche Farben nun das ganze Korn durchdringen.

Diese Thatsachen zeigen, dass eine Lösung von Jod in fast wasserfreiem Alcohol die Stärkekörner stundenlang farblos erscheinen lässt. Ich kann beifügen, dass selbst nach 40tägigem Liegen in gesättigter Jodtinctur die meisten Kartoffelstärkekörner vollkommen ungefärbt sind. Daraus habe ich früher geschlossen, dass das Jod von Alcohol überhaupt nicht in die Stärke hineingeführt werde. Diess ist unrichtig, wie ich später zeigen werde. Der Process geht nur äusserst langsam von Statten. Nach längerer Zeit aber tritt gelbliche Färbung ein.

Aether verhält sich wie Weingeist, ebenso die flüchtigen Oele. Wenigstens bleiben trockene Kartoffelstärkekörner in Citronenöl, in welchem Jod gelöst ist, stundenlang vollkommen farblos.

Wie das Jod schnell in die von Wasser durchdrungenen Stärkekörner eindringt, so verlässt es sie auch schnell. Die Entfärbung der Jodstärke in Wasser geht aber desswegen langsam von Statten, weil das Wasser gegenüber der Stärke nur eine äusserst geringe Menge von Jod zu lösen vermag, und weil es dieses Jod nur allmählich durch Verdunstung und Säurebildung verliert. Findet eine rasche Entführung des Jod (z. B. durch einen Wasserstrom) statt, so tritt auch die Entfärbung rasch ein. Das gleiche Resultat erhält man, wenn man eine Flüssigkeit anwendet, welche eine grössere Menge von Jod zu lösen vermag (wasserhaltiger Alcohol, Wasser bei höherer Temperatur). Jodstärke, die man mit Wasser erhitzt, geht

sehr rasch aus dem blauen in den farblosen Zustand über, weil durch die steigende Wärme das Wasser die Fähigkeit erlangt, mehr Jod aufzunehmen.

Stärke, die durch wässrige Jodlösung gefärbt wurde und austrocknet, behält das Jod und in der Regel auch die gleiche Farbe. Solche trockene Jodstärke verändert sich an der Luft nach Tagen und Monaten nicht. Wenn die Präparate vor Feuchtigkeit bewahrt werden, so können sie selbst nach Jahren noch die ursprüngliche Farbe zeigen. Daraus habe ich früher den Schluss gezogen, dass das Jod nicht durch Verdunsten die trockenen Substanzen verlassen könne. Diess ist nicht ganz richtig. Denn bei erhöhter Temperatur wird das Jodstärkemehl rasch, der Jodstärkekleister zwar langsamer, aber doch binnen einiger Zeit entfärbt. Bei gewöhnlicher Temperatur findet die Verdampfung des Jod aus der Jodstärke ebenfalls aber äusserst langsam statt.

Trockene Jodstärke, die mit Alcohol übergossen wird, verändert ihre Farbe nicht. Feuchter Jodstärke wird durch Alcohol das Wasser, nicht aber das Jod entzogen. Der Schluss aus diesen Thatsachen, dass nur wässrige Flüssigkeiten die Jodstärke zu entfärben vermögen, ist ebenfalls nicht genau. Denn nach längerer Zeit und nach wiederholter Erneuerung des Alcohol tritt ganz allmählich die Entfärbung ein. Der Process findet bei erhöhter Temperatur weniger langsam statt. Die Entfärbung durch Alcohol zeigt also die gleichen Verhältnisse, wie die durch Verdampfung des Jod.

Wenn man durch wässrige Lösungen blaugefärbte Jodstärke (Mehl oder Kleister) bei gewöhnlicher Temperatur eintrocknen lässt, so behält sie in der Regel die blaue Farbe bei, und es gibt Partien, die im lufttrockenen Zustande so schön indigoblau erscheinen als vorher, so dass auch ein abermaliges Befeuchten mit Wasser keine Veränderung hervorruft.

Der Versuch wird mit Stärkemehl und Kleister am Besten so angestellt, dass man sie mit wenig destillirtem Wasser auf

den Objectträger bringt, einige Jodstückchen hineinlegt und dann eintrocknen lässt. Man vermeidet dadurch, dass vor und während dem Eintrocknen die Entfärbung beginnt, was, wie ich später zeigen werde, geringere oder bedeutendere Modificationen im Farbenton bewirken kann. Das trockene Präparat des Jodstärkemehls wird am Besten in Oel (z. B. Citronenöl) oder auch in wasserfreiem Weingeist und unter einem Deckgläschen beobachtet. Wenn es rücksichtlich der gehörigen Abstufung der Jodmenge gelungen ist, so sieht man an den lufttrockenen Kartoffelstärkekörnern alle Grade der Intensität vom hellsten bis zum dunkelsten Indigoblau.

Manchmal wird durch das Eintrocknen eine Modification der Farbe bewirkt; aber die eben angeführte Thatsache beweist, dass die Ursache in etwas Anderem als in der Wasserentziehung gesucht werden muss. Ich werde hievon später sprechen; ich werde ebenfalls zeigen, dass man durch wässrige Jodlösung die Stärke gelb, braungelb, rothbraun und roth färben kann und dass auch diese Farbentöne beim Eintrocknen dieselben bleiben.

Aus allen diesen Thatsachen muss der Schluss gezogen werden, dass es nicht die grössere oder geringere Menge von Wasser an und für sich ist, die den Farbenton der Stärkekörner bedingt.

Es gibt eine Thatsache, welche zwar nicht die Stärke selbst, aber eine derselben äusserst nahe verwandte Substanz betrifft und welche dem eben gemachten Ausspruch entgegen zu sein scheint. Eine Dextrinlösung wird durch Jod bei schwächerer Einwirkung weinroth, bei stärkerer dunkelroth gefärbt. Lässt man intensiv gefärbte Dextrinlösung auf einer Glasplatte eintrocknen, so zeigt sich die reinste indigoblaue Färbung, so schön als sie nur irgend an Jodstärke wahrzunehmen ist. Dieser Versuch wurde zu wiederholten Malen mit dem gleichen Erfolge gemacht. Ich habe einen Objectträger vor mir, auf welchem das trockene Joddextrin nach zwei Jahren noch vollkommen blau ist.

Man würde irren, wenn man aus dieser Thatsache den Schluss begründen wollte, dass das Joddextrin in Verbindung mit Wasser eine andere Farbe zeige als im trockenen Zustande. Es ist nicht das Vorhandensein und der Mangel an Wasser, sondern der gelöste und feste Aggregatzustand, welcher die Differenz in der Färbung bedingt. Wenn man das eingetrocknete Joddextrin mit Wasser übergiesst, so verändert es seine indigoblaue Farbe nicht.

Ganz anders verhält sich die Stärke, wenn ihr Wassergehalt bei der Aufnahme des Jod verschieden ist. Man kann diess am Besten durch weingeistige Jodlösung nachweisen. Wenn man trockenes Kartoffelstärkemehl mit hinreichend wasserhaltiger Jodtinctur übergiesst, so färbt sie dasselbe sogleich schön indigoblau. Ist die Jodtinctur dagegen wasserfrei, so ertheilt sie dem Stärkemehl erst nach längerer Zeit eine gelbe und später gelbbraune Farbe. Je nachdem sie aber nur wenig oder etwas mehr Wasser enthält, treten rothgelbe, braune, roth-braune, kupferrothe und violette Töne auf.

Mit gleichem Erfolg wie durch Jodtinctur, lässt sich die Stärke durch Joddämpfe färben. Ist dieselbe lufttrocken, so wird sie gelb und braun. Trockenes Kartoffelstärkemehl wurde mit einigen Stückchen metallischen Jods in ein kleines Probirröhrchen eingeschlossen, und blieb während 4 Tagen den Joddämpfen ausgesetzt. Es erschien nun dem blossen Auge als ein braungrünes Pulver. Unter dem Microscop zeigten sich die meisten Körner gelb oder braungelb und zwar waren sie durch und durch gleichmässig gefärbt. An einigen bemerkte man in der Mitte eine dunklere (braune) Stelle, welche beim Drehen des Korns als im Innern befindlich sich erwies. Zuweilen befand sich diese dunklere Stelle in der Gegend des Kerns. Zuweilen war der Kern und eine nach der Mitte des Korns sich erweiternde Stelle braun gefärbt, so dass sie einem Kometen mit Kern und Schweif glich. Offenbar hatte das Jod sich in diesen Fällen in der Höhlung des Kerns und in den von derselben ausgehenden Rissen niedergeschlagen. — We-

nige Körner waren schmutzig blau, wahrscheinlich solche, die im lufttrockenen Zustande etwas mehr Wasser zurückgehalten hatten. Wenige andere erschienen schmutzig grün, eine Mischung der blauen und gelben Färbung.

Ist das Stärkemehl nicht vollkommen lufttrocken, so bewirken die Joddämpfe braunrothe, rothe und violette Farben.

Jod, das in ätherischem Oel gelöst ist, reagirt, wie die weingeistige Tinctur und wie die Joddämpfe. Trocken es Kartoffelstärkemehl wurde mit einigen Stückchen Jod in Citronenöl gelegt und in einem verschlossenen Probirröhrchen aufbewahrt. Von Zeit zu Zeit untersuchte ich eine Probe unter dem Microscop. Die Färbung ging sehr langsam vor sich. Nach drei Wochen hatten alle Körner deutlich Jod in grösserer oder geringerer Menge aufgenommen. Die Mehrzahl hatte sich gelbbraun gefärbt; der Farbenton begann mit Hellgelb und steigerte sich allmählich durch Braungelb zu Dunkelkaffeebraun. Die kleinere Zahl war schmutzig rothviolett, und liess ebenfalls alle Uebergänge von Hellroth bis Schwarzbraun wahrnehmen. Zwischen den beiden Farbenreihen gab es verschiedene Mittelstufen. An hellgefärbten Körnern aller Nüancen sah man oft das Innere der Körner intensiver gefärbt, als die äussere Substanz. Fast an allen dunkler gefärbten Körnern war die alleräusserste Schicht deutlich heller oder selbst fast farblos. Einzelne Körner, offenbar solche, die in der Nähe von Jodsplittern sich befunden, hatten auf der einen Seite viel mehr Jod eingelagert.

Die verschiedene Färbung kann für diesen Fall auffallend erscheinen, weil alle Stärkekörner unter den gleichen Verhältnissen sich befanden. Da aber in den übrigen Fällen (bei der Behandlung mit Alcohol oder mit Joddämpfen) sehr geringe Verschiedenheiten im Wassergehalt die nämlichen Differenzen des Farbentons bedingen, so lässt sich wohl vermuthen, dass man es hier mit der nämlichen Ursache zu thun habe. Es mögen die Stärkekörner vermöge ihrer ungleichen Organisation schon von Anfang an im lufttrockenen Zustande ungleich viel Wasser zurückgehalten haben; es mögen auch geringe Was-

sermengen mit dem ätherischen Oel gemischt gewesen und vorzüglich von den einen Körnern aufgenommen worden sein.

III. Wie wirkt eine grössere oder geringere Menge des eingelagerten Jod auf den Farbenton der Stärke?

Wie bei den Zellmembranen soll nach den Angaben H. v. Mohl's auch bei der Stärke die ungleiche Quantität von Jod unter übrigens gleichen Verhältnissen die verschiedene Färbung erklären. „Wenn zu gleicher Zeit Jod und Wasser auf die aufgequollenen oder nicht aufgequollenen Körner einwirke, so färben sie sich nach der Menge von Jod, welche sie aufnehmen, weinroth, indigoblau bis zum tiefsten schwarzblau“ (Anat. und Physiol. der vegetab. Zelle 1851 p. 49). Ich selber (Stärkekörner 1858 p. 185) glaubte ebenfalls dieses Resultat aus meinen Beobachtungen ableiten zu müssen; habe aber zugleich angedeutet, dass es bei gleichen Mengen eingelagerten Jods zuweilen ungleiche Farbentöne gebe und dass für diese Erscheinung die Erklärung noch mangle.

Wenn man ein Präparat von Stärkekörnern in wässriger Jodlösung anfertigt, so bemerkt man häufig, besonders nach einiger Zeit, Körner mit heller, violetter oder selbst rothvioletter Färbung neben solchen mit intensiver, indigoblauer Farbe. Nichts scheint gerechtfertigter, als den ungleichen Ton von der verschiedenen Menge des eingelagerten Jod herzuleiten. Dennoch ist dieser Schluss unrichtig. Die Körner, die ungleich gefärbt sind, befinden sich nicht unter vollkommen gleichen Verhältnissen. Ich beschränke mich hier auf den Nachweis, dass *ceteris paribus* auch der Farbenton der nämliche ist.

Wenn man Kartoffelstärkekörner ganz langsam färbt, was am Besten durch ein Stückchen Jod geschieht, welches man in destillirtes Wasser legt, so ist die erste sichtbare Färbung hellblau (nicht violett noch roth); dieselbe wird nach und nach

intensiver und zuletzt dunkelblau. Weizenstärkekörner zeigen bei gleicher Behandlung ein ähnliches Verhalten, aber die Farbe geht mehr auf Violett. — Bringt man zu Kartoffelstärkekleister, der mit destillirtem Wasser auf dem Objectträger liegt, Stückchen von metallischem Jod, so färbt sich die innere, stark aufgequollene und granulirte Masse, die zum Theil aus den Körnern herausgetreten ist, erst blassblau, dann intensiv indigo-blau. Die geschichteten Hüllen werden blass violett, dann intensiv schmutzig - violettblau. Kleister von Weizenstärke verhält sich ebenso.

Bei diesem Verfahren kann ich an dem nämlichen Stärkekorn oder an der nämlichen Partie eines Kornes bei geringerer und reichlicherer Jodeinlagerung keinen anderen Unterschied wahrnehmen, als dass der gleiche Farbenton mehr oder weniger intensiv auftritt. Es ist aber begreiflich, dass, je mehr derselbe sich vom reinen Blau entfernt und dem Violett nähert, um so mehr bei starker Verdünnung der Farbe das Roth, bei Condensirung derselben das Blau vorzuherrschen scheint.

Man kann, wie ich schon früher angegeben habe, die Stärke auch äusserst langsam färben, wenn man sie in Wasser bringt, in welchem durch Jod gefärbte Körper (Dextrin, Eiweiss etc.) sich befinden. Jedes Verfahren, bei welchem man die entstehende Färbung beobachtet, gibt mir immer das nämliche Resultat, während eine andere Methode keine Sicherheit gewährt. Ich werde später zeigen, dass das Jod in der Jodstärke, wenn es sich anschickt, aus derselben zu entweichen, oft eine andere Anordnung der kleinsten Theilchen annimmt und somit auch eine andere Farbe bedingt. Diess ist um so mehr der Fall, je mehr sich die ursprüngliche Farbe dem reinen Blau nähert. Da nun, wenn Jodstärke im Wasser liegt, dieses immer etwas Jod entzieht, so beobachtet man häufig Körner, welche ihre Farbe etwas verändert haben. Man ist daher des Farbentons, welchen Jodstärke im Wasser zeigt, nur dann ganz sicher, wenn man denselben im Moment der Entstehung sieht.

Es ist ferner von Wichtigkeit, dass das Wasser, in dem die Stärke liegt, rein sei. Salze, welche in demselben enthalten sind, können leicht die Farben modificiren. Es ist sogar, wie ich zeigen werde, möglich, ein Präparat in Wasser herzustellen, in welchem die Kartoffelstärkekörner, welche am wenigsten Jod aufgenommen haben und somit die schwächste Färbung zeigen, hellblau, die etwas stärker gefärbten violett, die noch mehr Jod enthaltenden roth, und diejenigen endlich, welche am meisten Jod eingelagert haben, braungelb und gelb sind. Es wäre ein ganz falscher Schluss, wenn man aus dieser Thatsache folgerte, dass die geringste Jodmenge blau und die grösste gelb färbe. Verfolgt man in einem solchen Präparat das einzelne Korn, während es sich mehr und mehr färbt, so sieht man, dass es die Farbe nicht ändert, sondern nur verstärkt.

Es gibt nun zwar ausnahmsweise auch einzelne Fälle, wo das in destillirtem Wasser liegende Kartoffelstärkekorn in dem Moment, wo es sich durch Jod färbt, eine violette (nicht eine blaue) Farbe zeigt. Wenn trockenes Kartoffelstärkemehl in wässrige oder schwach weingeistige Jodlösung gebracht wird, so beobachtet man zuweilen unter der Masse blauer Körner einzelne violette. An einigen derselben konnte ich aber deutlich wahrnehmen, dass die äussere Substanz stärker, die innere schwächer oder gar nicht gefärbt war. Da nun die äussersten cellulosereichen Schichten mit Jod einen violetten Ton annehmen, so scheint jene Erscheinung erklärt zu sein. Bei der grossen Mehrzahl der Körner ist die innere Masse ebenso sehr oder intensiver gefärbt, als die äussere; und daher zeigen diese alle eine blaue Farbe.

Alle diese Thatsachen zwingen uns also zu dem Schlusse, dass unter übrigens gleichen Umständen die ungleiche Quantität des in der Stärke eingelagerten Jod nicht eine Verschiedenheit des Farbentons, sondern nur eine verschiedene Intensität der Farbe bewirkt.

IV. Wirkung physicalischer und chemischer Verhältnisse in der Stärkesubstanz auf die Färbung durch Jod.

Ausser den zwei Verhältnissen, die ich bereits besprochen habe, der grösseren und geringeren Wassermenge und der grösseren und geringeren Jodmenge, sind noch zwei andere Erklärungsgründe, ein physicalischer und ein chemischer, für die Thatsache angegeben worden, dass die Stärke in Verbindung mit Jod verschiedene Farben zeigen, dass sie von Braun und Roth bis Blau abwechseln kann.

Payen suchte die Ursache in der grössern oder geringeren Aggregation der Substanz. Er sprach als allgemeines Resultat seiner Beobachtungen aus, „die Wirkung der stufenweisen Desaggregation bestehe darin, dass das Stärkemehl in Verbindung mit Jod violette Töne annehme, welche mehr und mehr in Roth übergehen; die gleiche Substanz zeige in den ersten Entwicklungsstadien innerhalb der Pflanzen unter der Einwirkung von Jod rothe, violette, dann blaue Töne.“

Ich selber (Stärkekörner 1858 p. 185) habe eine der Ursachen, warum die Stärke durch Jod verschiedene Färbungen annimmt, in der Thatsache gefunden, dass sie ungleich viel Cellulose enthält. Ich zeigte, dass bei ganz gleicher Behandlung die celluloseärmern Partien durch Jod und Wasser blau, die cellulosereichern roth oder violett werden.

Was die Theorie von Payen betrifft, so habe ich schon früher (Stärkekörner p. 187) gezeigt, dass sie nicht übereinstimmt mit der microscopischen Beobachtung, welche darthut, dass im Kartoffelstärkekleister die stark aufgequollene desorganisirte und feinkörnig gewordene Masse blau, die noch geschichtete dichtere Substanz violett oder rothviolett sich färbt. Wenn ferner durch Hitze aufgequollene Kartoffelstärke mit unveränderter gemengt und auf dem Objectträger durch ein Stückchen Jod, das man ins Wasser legt, langsam gefärbt wird, so beobachtet man nicht nur, dass die aufgequollenen Körner, namentlich deren innere granulirte Masse, das Jod früher auf-

nehmen, sondern auch, dass sie entschieden einen reiner blauen Farbenton zeigen als die unveränderten.

Gestützt auf diese Beobachtungen muss vielmehr gesagt werden, dass die Stärkesubstanz durch Auflockerung und Desaggregation, insoferne sie nicht etwa zu Folge von Dextrinbildung ärmer an Granulose wird, die Befähigung erhält, mit Jod einen etwas reiner blauen Farbenton anzunehmen.

Die Stärke verhält sich in dieser Beziehung also ganz wie die Cellulose.

Eine Thatsache, welche scheinbar die Ansicht Payen's unterstützt und welche dieselbe ohne Zweifel veranlasste, wobei aber die microscopische Analyse den Grund des Irrthums nachweist, ist folgende. Wenn man Stärke mit verdünnter Schwefelsäure kocht, und von Zeit zu Zeit eine Probe der Lösung untersucht, so erhält man durch Zusatz von Jod zuerst reinblaue Färbungen, blassblau bei geringer, intensiv indigoblau bis schwarzblau bei stärkerer Einwirkung. Später aber bewirkt eine geringe Menge von Jod blass blauviolette, eine grössere Menge rothviolette Färbung. Die geringe Jodmenge färbt bloss die noch vorhandene Stärke, die grössere Jodmenge färbt ausserdem das Dextrin, das sich gebildet hat. Bringt man einen Tropfen Jodlösung in die unveränderte Flüssigkeit, so bewirkt dieselbe an der Stelle, die sie berührt, eine rothe Trübung, indem sie Stärke und Dextrin färbt. Bald aber breitet sich die Färbung aus und geht in Blauviolett über, indem das Dextrin sein Jod an die Stärke abgibt.

Unter dem Microscop kann man beide Färbungen neben einander sehen. Wenn man einen Tropfen der eben erwähnten Flüssigkeit auf den Objectträger bringt und einen Jodcrystall hineinlegt, so bemerkt man mit blossen Auge einen rothen Hof sich um denselben ausbreiten. Das Microscop zeigt an dem Umfange des rothen Hofes eine schmale blauviolette Zone. In der letztern hat das Jod erst die Stärke, in dem erstern auch das Dextrin gefärbt.

Die Ursache, warum die Stärke, die noch nicht in Dextrin übergegangen ist, keinen reinblauen Ton annimmt, besteht darin, dass sie verhältnissmässig viel Cellulose enthält. Die Wirkung der Schwefelsäure trifft nämlich zuerst diejenigen Partieen, welche arm an Cellulose sind; am längsten widerstehen ihr die cellulosereichen Schichten. — Wenn alle Stärke in Dextrin übergegangen ist, so wird die Lösung durch Jod natürlich bloss noch roth gefärbt.

Folgende Beobachtung stimmt hiermit vollkommen überein. Alter Kartoffelstärkekleister, welcher Jahr und Tag in einer verkorkten Flasche im Laboratorium gestanden hatte, war ganz flüssig geworden. Man konnte eine klare Lösung abgiessen, welche bloss Dextrin enthielt. Der zurückgebliebene Kleister färbte sich auf Zusatz von Jod rothviolett. Unter dem Microscop bestand derselbe zum grösseren Theil aus geschichteten Hüllen, zum geringeren aus feinkörniger desorganisirter Masse. Bei langsamer Einwirkung des Jod färbte sich diese körnige Masse zuerst, und zwar violett; später nahmen die Hüllen orangefarbene und kupferrothe bis rothviolette Töne an.

Wenn man also Stärkekleister auf irgend eine Weise in Dextrin überführt, so geht die Farbe, welche die Flüssigkeit nach und nach mit Jod annimmt, von Indigoblau durch Violett in Roth über. Diess geschieht aus zwei Ursachen, einmal besonders desswegen, weil das Dextrin an Menge zunimmt und ferner in geringerem Masse auch desswegen, weil die noch unveränderte Stärke verhältnissmässig immer reicher an Cellulose wird.

In vollkommener Harmonie damit steht die Thatsache, dass mit Schwefelsäure gekochter Stärkekleister, welcher durch Jod gefärbt und dann mit Stärkemehl vermischt wird, sein Jod vollständig an letzteres abgibt und daher sich entfärbt, wenn er zum grössern Theil in Dextrin umgewandelt ist; dass er aber bei der gleichen Procedur um so mehr Jod zurückhält und um so intensiver gefärbt bleibt, je weniger er die umwandelnde Einwirkung der Schwefelsäure erfahren hat.