

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Jahrgang 1863. Band I.

München.

Druck von F. Straub (Wittelsbacherplatz 3).

1863.

In Commission bei G. Franz.

15
207-21

Luft geben den Anhaltspunkt für ein solches Urtheil. Fasst man nur die letzten 5 Versuche mit Kerzen ins Auge, so schwanken die Angaben für die Kohlensäure in 1000 Litern im Mittel um 12 Milligramme und für das Wasser um 32 Milligramme. Bei einem 24stündigen Versuche mit dem Hunde und einer Ventilation von 300000 Litern würde hienach der mittlere Fehler 3,6 Gramme Kohlensäure und 9,6 Gramme Wasser betragen.

Herr Nägeli macht weitere Mittheilungen

„über die Reaction von Jod auf Stärkekörner und Zellmembranen.“

Ich habe in meiner ersten Mittheilung (Dezember 1862) nachgewiesen, dass die verschiedenen Farbentöne der Jodstärke nicht bedingt werden durch die grössere oder geringere Menge des eingelagerten Jod, und kaum durch die Desaggregation, welche die Substanz der Stärkekörner durch die Einwirkung der Hitze, der Säuren und der Alkalien erfahren hat; ferner dass die Jodstärke die nämliche Farbe behält, wenn man ihr vorsichtig das Imbibitionswasser entzieht, dass aber der Farbenton durch die Menge Wasser modificirt wird, von welcher die Stärkesubstanz in dem Augenblicke durchdrungen ist, in welchem sie das Jod aufnimmt. Es giebt, ausser dem eben angegebenen, noch zwei Fälle, wo die Stärke ohne eine chemische und selbst ohne eine nachweisbare physikalische Veränderung zu erleiden, mit Jod bald eine indigoblaue oder violette, bald eine rothe, bald eine braune oder gelbe Farbe annimmt. Der eine Fall hat gewöhnlich statt, wenn die Jodstärke sich entfärbt; der andere, wenn beim Färben verschiedene fremde Substanzen anwesend sind. Ich will zunächst den ersteren behandeln.

V. Farbenwechsel der Jodstärke vor dem Entweichen des Jod.

Zuerst bemerke ich, dass diese Versuche nie mit grössern Mengen von Stärke, welche man mit unbewaffnetem Auge betrachtet, angestellt werden dürfen. Solche rohe Beobachtungen leiten in der Regel irre, weil die Farbe aus verschiedenen, an mikroskopisch kleine Theilchen gebundenen Tönen gemengt ist. Selbst im günstigsten Fall besteht der Kleister aus zwei verschieden gefärbten Theilen (aus feinkörniger Masse und geschichteten Hüllen). Sehr oft zeigen sehr nahe beisammen liegende Körner des Stärkemehls oder Kleisters die verschiedensten Farben. Die Beobachtung muss daher durchaus unter dem Mikroskop angestellt werden, sie muss das einzelne Stärkekorn berücksichtigen und zuweilen selbst noch die Theile an demselben unterscheiden.

Die Beobachtungen über das Entfärben der Jodstärke sind besonders desswegen interessant, weil sie zeigen, wie die nämliche Substanz ihren Farbenton ändert. Dieser Wechsel ist immer bemerkbar, wenn das Jod sich anschickt aus der Stärke zu entweichen. Er ist am geringsten, wenn die Entfärbung im Wasser vor sich geht.

Ich habe bereits angeführt, dass die Kartoffelstärkekörner in dem Moment, da sie gefärbt werden, hellblau, nachher intensiv indigoblau erscheinen, und dass man dies am Besten beobachtet, wenn man sie mit destillirtem Wasser auf den Objectträger bringt und ein Stückchen Jod hineinlegt. Nimmt man das Jod weg, so tritt in dem Wasser allmähliche Entfärbung der Stärkekörner ein; sie gehen nun aber nicht durch Hellblau sondern durch Hellviolett in den farblosen Zustand über. Der Farbenton ist nicht immer und bei allen Körnern der nämliche; aber bei wiederholten Beobachtungen stellte sich als Regel heraus, dass er beim

Entfärben entschieden röther oder violetter ist als beim Färben.

Die Weizenstärkekörner zeigen, wenn sie Jod aufnehmen, einen blass blauvioletten oder violetten Ton; er ist deutlich röther, als derjenige der Kartoffelstärkekörner. Entweicht das Jod, so sind sie zuletzt blass rothviolett oder selbst blass weinroth. Unter der sich entfärbenden Weizenstärke, so wie unter der Kartoffelstärke, beobachtet man häufig Körner, die am Umfang schon ganz farblos und nur in der Mitte noch von Jod tingirt sind.

Andere Stärkearten zeigen analoge Erscheinungen. Ein für Farben empfindliches Auge wird beim Färben durch Jod und Wasser immer einen blauerem, beim Entfärben im Wasser einen rötheren Ton wahrnehmen, obwohl die Differenzen nur sehr gering sind im Vergleich zu denen, die sich kund geben, wenn die trockene Stärke ihr Jod abgiebt.

Im Stärkekleister von Kartoffel- oder Weizenmehl wird die fein granulirte Substanz durch Jod blau gefärbt; (die Hüllen sind kupferroth bis violett und geschichtet). Lässt man dieselbe im Wasser sich entfärben, so geht sie ebenfalls oft durch einen sichtbar verschiedenen hell violetten Ton in den farblosen Zustand über.

Färbt man Kartoffelstärkemehl auf dem Objectträger durch Jod und Wasser und lässt dann das Präparat eintrocknen, so behalten die Körner, wie schon gezeigt wurde, ihre indigoblaue Farbe bei der gewöhnlichen Temperatur Tage und Monate lang. In einer höhern Temperatur, wenn man das Präparat auf den erwärmten Ofen legt oder vorsichtig über der Spirituslampe erhitzt, verlieren sie ihr Jod in kurzer Zeit durch Verdunsten. Vorher wechseln sie die Farbe; sie werden violett, dann roth, dann braunroth und braun, zuletzt selbst orange, braungelb und gelb. Wenn man das Präparat, nachdem es diese Farben angenommen hat, der höhern Temperatur entzieht, behält es dieselben bei

gewöhnlicher Temperatur dauernd. Man kann nun die Stärkekörner sowohl trocken als auch in Oel oder Weingeist mikroskopisch beobachten. Benetzt man sie mit Wasser, so nehmen sie sogleich wieder die blaue Farbe an; aber sie sind natürlich etwas heller als ursprünglich, da ein Theil des Jod verdampft ist. Wenn man wasserhaltigen Alkohol anwendet und denselben wiederholt verdunsten lässt, so werden sie zuerst violett, nachher blau.

Solche durch Hitze entfärbte Stärkekörner, welche zuletzt noch braun oder orangefarben waren, verhalten sich ganz wie andere unveränderte Stärkekörner. Sie zeigen das gleiche Aussehen unter dem Mikroskop, sie besitzen das gleiche Quellungsvermögen; sie färben sich durch Jod und Wasser rein blau. Es muss also angenommen werden, dass in ihnen keine chemische oder physikalische Veränderung stattgefunden habe.

Man muss sich in Acht nehmen, dass man das Präparat nicht zu stark erhitze, indem sonst die Stärkekörner durch Verkohlung erst gelblich, nachher gebräunt werden. Solche Körner unterscheidet man aber leicht von den vorhergenannten braungelben und orangefarbenen dadurch, dass sie durch Wasser nicht gebläut werden und überhaupt nicht ihre Farbe wechseln.

Stärkekleister liefert bei erhöhter Temperatur zwar ähnliche Erscheinungen wie das Stärkemehl, aber es ist bemerkenswerth, dass er das Jod viel energischer zurückhält. Während ein Präparat von gebläutem Kartoffelstärkemehl in 5—10 Minuten braun gefärbt wird, kann ein Präparat von Kartoffelstärkekleister stundenlang die Einwirkung der nämlichen erhöhten Temperatur erfahren, ohne die blaue Farbe zu ändern. Bei längerer Einwirkung der gleichen oder bei Anwendung einer noch etwas höheren Wärme gelingt es indessen, auch den trockenen Jodstärkekleister zu entfärben, und die letzte sichtbare Farbe ist ebenfalls ein sehr blasses Braun oder Roth-

orange. Der Kleister erfordert aber noch viel grössere Sorgfalt, um die gewünschte Veränderung zu erhalten und die Verkohlung zu vermeiden. Auch hier besteht das Criterium darin, dass der durch Jod blassbraun gefärbte Kleister durch Wasser eine blassblaue, durch wässrige Jodlösung eine rein indigoblaue Färbung annimmt.

Verliert die Stärke auf irgend eine andere Weise das eingelagerte Jod, so zeigen sich analoge Verfärbungen. Bringt man blaues Jodstärkemehl, das von Wasser durchdrungen ist, in Alkohol, so entzieht dieser sogleich das Wasser. Die Stärkekörner behalten zunächst noch ihre blaue Farbe; ist aber eine hinreichende Menge Alkohol vorhanden oder wird derselbe erneuert, so tritt der Farbenwechsel ein. Mit Jod gesättigtes trockenes Kartoffelstärkemehl musste mehrmals mit dem zehnfachen Volumen Alkohol ausgezogen werden, bis deutliche Farbenänderungen sichtbar wurden; derselbe färbte sich jedesmal intensiv gelb. Die Stärkekörner wurden violett, dann roth, orange und zuletzt gelb.

Die Farbenänderung tritt bei diesen Versuchen nicht gleichzeitig ein und man findet Körner von den verschiedensten Farben neben einander. Dass aber jedes einzelne Korn alle Farbtöne durchlaufe, ergiebt sich aus dem Umstande, dass zuerst neben den blauen bloss violette, nachher auch rothe und zuletzt gelbe auftreten, ebenso dass man in einem gewissen Stadium keine blauen Körner mehr, nachher keine violetten mehr findet; im letzten Stadium sind bloss noch gelbe Körner vorhanden. — Wasser bläut die noch nicht entfärbten Körner, Wasser und Jod färben alle indigoblau.

Alle diese Beobachtungen beweisen also, dass die Jodstärke vor dem Entfärben zuerst ihre Farbe verändert, ohne dabei eine chemische oder physikalische Umwandlung zu erfahren; und dass diese Farbenänderung an der von Wasser durchdrungenen Stärke gering (z. B. von Blau in Violett),

an der nicht von Wasser durchdrungenen Stärke bedeutend ist (von Blau durch Roth in Gelb).

Für diese Erscheinung könnte man vielleicht zu folgender Erklärung geneigt sein. Das Jod bilde mit der Granulose der Stärke eine blaue Verbindung¹⁾; es verlasse diese Verbindung und zeige nun seine natürliche Farbe; das Blau gehe dessnachen in Rothgelb über. Wenn dies richtig wäre, so müssten die Uebergangsstadien ein Gemenge von jenen beiden Farben zeigen; es müsste in diesem Gemenge das Blau ab und das Rothgelb zunehmen. Ein solches Gemenge erhält man, wenn man Jodstärke in Wasser erhitzt und dadurch entfärbt. Es giebt einen Moment, wo Jodstärke und freies Jod gemengt sind. Die Farbe ist für das blosse Auge grün, wie ich bereits früher angegeben habe.

Diese Annahme wird durch die Uebergangsfarben, welche man an den sich entfärbenden Stärkekörnern beobachtet, unmöglich. Das Blau geht nie durch Grün, sondern immer durch reines Violett und reines Roth in Orange oder Braungelb und Gelb über. Daraus folgt, dass das Jod mit der nämlichen Stärke nicht nur eine blaue, sondern auch eine violette, eine rothe, eine orangefarbene und eine gelbe Verbindung bilden kann. Es folgt daraus, dass

das Jod, ehe es die blaue Jodstärke verlässt, zuerst seine Anordnung bezüglich der kleinsten Theilchen der Stärke verändert, und daher mehrere andere, aber eigenthümliche Farben hervorbringt.

Es giebt noch verschiedene Erscheinungen von ähnlichen Farbenveränderungen an dem nämlichen Stärkekorn, die zum Theil wenigstens auf die gleiche Weise zu erklären sind.

(1) Es ist hier vollkommen gleichgültig, ob es eine chemische oder physikalische Verbindung (Diffusion) sei. Beide werden durch Molecularanziehung bedingt und unterscheiden sich nur dadurch, dass die erstere nach Aequivalenten, die letztere nach beliebigen Verhältnissen stattfindet.

Wenn man Kartoffelstärkekörner, welche durch Jod und destillirtes Wasser gefärbt wurden, trocknen lässt, so behalten die meisten, wie schon bemerkt wurde, die unveränderte indigoblaue Farbe. Aber gewöhnlich findet man auf dem Präparat ausserdem eine grössere oder geringere Zahl von Körnern, welche violett, roth, kupferroth, braunroth, braun und selbst gelblichbraun sind. Dieselben befinden sich in der Regel dem Rande des Präparates entlang, und oft bemerkt man deutlich, dass diejenigen, die am meisten der Peripherie genähert sind, auch am meisten ihre Farbe geändert haben.

Die Ursache der Verfärbung ist ohne Zweifel theilweise darin zu suchen, dass in diesen Körnern schon vor dem Eintrocknen das Jod anfieng zu entweichen, und daher seine frühere Anordnung mit einer andern vertauschte. Dafür spricht besonders auch die Thatsache, dass es Körner giebt, bei denen nur noch die innere Masse braungelb oder kupferroth gefärbt, die Rinde farblos ist. Eine andere Ursache, die ebenfalls mitwirkt und in der Bildung von Jodwasserstoffsäure besteht, werde ich später erörtern.

Ein Tropfen flüssigen Weizenstärkekleisters auf dem Objectträger färbt sich durch Jod schön indigoblau. Wenn derselbe am Rande anfängt einzutrocknen, so ist die trockene Substanz violett, und sowohl für das unbewaffnete als für das bewaffnete Auge deutlich verschieden von der befeuchteten Masse. Bei abermaliger Benetzung mit Wasser geht die violette Färbung wieder in Reinblau über.

Frischer Kartoffelstärkekleister wurde auf drei Objectträgern durch einige Stückchen Jod indigoblau bis schwarzblau gefärbt; dann liess ich die drei Präparate mit überschüssigem Jod bei verschiedener Temperatur eintrocknen, nämlich bei 1°, bei 16° und bei etwa 70° C. Trocken waren die Präparate vollkommen gleich. Durchfallendes Licht zeigte sie schön indigoblau bis schwarzblau, ganz wie in

befeuchtetem Zustande; bei auffallendem Lichte erschien eine Kupferbronzefarbe mit schönem Metallglanze. Letztere Erscheinung wurde ohne Zweifel durch das freie (nicht mit der Stärke verbundene) Jod hervorgebracht, welches von dem festen Kleister mechanisch eingeschlossen wurde. Denn als ich ein Präparat mit Wasser übergoss und eintrocknen liess, so verminderte sich der Metallglanz, und nachdem ich die Operation einige Male wiederholt hatte, war er gänzlich verschwunden. Ein anderes Präparat blieb fünf Wochen vollkommen unverändert.

Das im Ofen getrocknete Präparat verdankte seine reinblaue Farbe offenbar nur dem überschüssigen Jod; denn eine gleiche Temperatur genügt, um gebläute Stärkekörner braun und gelb zu färben. Um übrigens Gewissheit darüber zu erlangen, wurde eine Partie des nämlichen Kleisters durch Jod intensiv blau gefärbt (also nicht gesättigt) und auf zwei Objectträger vertheilt. Das eine Präparat trocknete bei Zimmertemperatur ein und behielt seine blaue Farbe; das andere trocknete im Ofen und wurde violett bis roth.

Stark gekochter, 8 Tage alter Kartoffelstärkekleister wurde mit einigen Stückchen Jod auf den Objectträger gebracht und trocknete hier ein. Er erschien blau, so lange er feucht war. Trocken hatte das ganze Präparat eine rothe, ins Orange gehende Farbe, mit Ausnahme des Randes, welcher blau und violett war. Ein Tropfen Wasser, welcher auf die orangerothe Fläche gebracht wurde, färbte schön indigoblau; beim Eintrocknen nahm die benetzte Stelle wieder die ursprüngliche orangerothe Farbe an; aber ihr Rand blieb violett bis blau. Dieser Versuch wurde mehrmals mit gleichem Resultate wiederholt; nach jeder Benetzung blieb also auf der rothen Fläche ein blauer Ring zurück, welcher die Grenze der benetzten und nun wieder trocknen Stelle bezeichnete.

Die rothe Farbe rührt nach meiner Ansicht daher, dass

das Jod anfieng zu entweichen und im Moment des Eintrocknens die Anordnung seiner Theilchen zu den Substanztheilchen veränderte. Frischer Kartoffelstärkekleister, der mit Jod gefärbt wird und dann eintrocknet, behält gewöhnlich seine blaue Farbe. Das abweichende Resultat dieses Versuches rührt daher, dass der Kleister zum Theil in Dextrin übergegangen und die übrigbleibende Stärke daher reicher an Cellulose war. Dass der Rand sich anders verhielt und nach dem Trocknen eine andere Farbe zeigte als die übrige Fläche des Präparats, ist eine sehr gewöhnliche Erscheinung. Ich werde später auf die Ursache derselben zurückkommen.

Von dem nämlichen Kartoffelstärkekleister breitete ich 8 Tage später auf 3 Objectträgern je einen Tropfen aus und liess ihn mit einigen kleinen Jodkrystallen bei verschiedenen Temperaturen (1° , 18° und etwa 70° C.) eintrocknen. Nach dem Trocknen waren alle 3 Präparate vollkommen gleich, von braunrother Farbe, mit schmalen blauviolettem Rande. Letzterer zeigte sich an manchen Stellen deutlich aussen indigoblau, innen violett. Ein Tropfen Wasser färbte die braunrothe Masse violett; nach dem Wiedereintrocknen zeigte diese Stelle einen sehr schmalen blauvioletten Rand.

Vierzehntägiger starkgekochter Weizenstärkekleister trocknete mit einigen Jodstückchen auf einem Objectträger ein. Das Präparat war stellenweise rothviolett, stellenweise blauviolett. Eine blauviolette Stelle änderte, mit Wasser befeuchtet, ihre Farbe nicht, sie wurde aber nach dem Eintrocknen rothviolett. Eine rothviolette Stelle wurde durch Benetzen blauviolett, nach dem Eintrocknen wieder rothviolett, und zwar röther als vorher. Wenn das Benetzen und Eintrocknen wiederholt stattfand, ging die Farbe immer mehr in Roth und dann in Braunroth über; dabei nahm sie natürlich an Intensität ab. Das Jod verdunstete und veränderte bei jedesmaligem Eintrocknen die Anlagerung seiner Theilchen mehr. Auch bei diesem Versuche zeigten die Ränder der eintrock-

nenden benetzten Stellen eine andere und zwar eine blauere Färbung. Wurde z. B. eine rothviolette Stelle befeuchtet, so war dieselbe nach dem Wiedereintrocknen roth und hatte einen schmalen violetten Rand. Derselbe war also blauer als vor dem Befeuchten.

Der nämliche Weizenstärkekleister, welcher 8 Tage früher auf einem Objectträger mit Jod eintrocknete, war stellenweise braungelb, braunroth, roth und violett gefärbt. Beim Befeuchten mit Wasser wurde das ganze Präparat schön violettblau. — Ueber die Ursachen, warum das nämliche Präparat an verschiedenen Stellen die verschiedensten Farben zeigen kann, und warum die Präparate unter einander sich ungleich verhalten, bin ich nicht ganz sicher.

Ich will noch eines Versuches mit flüssigem Kartoffelstärkekleister, welcher mittelst verdünnter Schwefelsäure bereitet worden war und eine reichliche Menge gelösten Dextrins enthielt, erwähnen. Die Schwefelsäure, welche in der Flüssigkeit enthalten war, wurde durch kohlen sauren Kalk neutralisirt. Ein Tropfen des Kleisters trocknete mit einigen Jodstückchen auf einem Objectträger ein. Das Präparat war abwechselnd rothviolett und indigoblau, und zwar in der Weise, dass die blaue Farbe auf der rothvioletten Fläche Inseln bildete, deren Mittelpunkt je ein Jodsplitter war. Die indigoblaue Farbe ging ringsum allmählich in die rothviolette über. Beide Töne wurden nicht etwa durch die Menge des eingelagerten Jods bedingt, denn manche rothviolette Stellen waren viel intensiver gefärbt als manche blaue. Ich vermute, dass die einen Stellen blau wurden, weil sie mit überschüssigem Jod eintrockneten, die andern rothviolett, weil das Jod daselbst anfang aus der Substanz zu entweichen; und vielleicht gilt diese Erklärung zum Theil auch für die verschiedenen Farben der vorhergehenden Versuche.

Es wurde bei den Beobachtungen über das Eintrocknen der Jodpräparate mehrmals erwähnt, dass der Rand anders

gefärbt sei, als die ganze übrige Fläche. Jener hat oft eine rothe und gelbe Farbe, während diese blau ist; zuweilen auch findet das Umgekehrte statt, jener ist blau und violett, diese roth bis gelb. Man könnte, um diese Verschiedenheit des Randes und der Fläche zu erklären, die Vermuthung hegen, dass die Verhältnisse der Verdunstung und der Capillarität ungleich seien, weil der Flüssigkeitstropfen sich am Umfang verflache. Aber damit wäre nicht erklärt, warum der Rand das eine Mal blauer, das andere Mal gelber als das übrige Präparat ist, noch auch warum auf einem grossen trockenen Präparat eine kleine benetzte Stelle beim Eintrocknen desgleichen ihren Rand anders färbt. Jedenfalls kommt noch eine andere Ursache hinzu; und dieselbe besteht ohne Zweifel in der Bildung von Jodwasserstoffsäure.

Ich werde erst, wenn ich von der Färbung der Zellmembranen durch Jod sprechen werde, die Bildung der Jodwasserstoffsäure und ihre Wirkung erörtern. Vorläufig bemerke ich hier, dass immer in wässriger Jodlösung, wenn dieselbe mit organischen Verbindungen in einem flachen Tropfen ausgebreitet ist, Jodwasserstoffsäure entsteht, und dass die Bildung derselben durch das Eintrocknen des Präparats befördert wird. Nun ist es eine allgemeine Erscheinung, dass auf einer befeuchteten Stelle von bestimmter Begrenzung die löslichen Stoffe sich längs des Randes anhäufen, wesswegen sie nach dem Trocknen einen stärker gefärbten Rand zeigt, wie es Jedermann von Kaffee-, Bier- und andern Flecken her bekannt ist.

In dem vorliegenden Falle findet also eine Anhäufung der Jodwasserstoffsäure am Rande des Präparats oder der benetzten Stelle auf dem trockenen Präparate statt; und wenn ein anderer löslicher Stoff vorhanden ist, so sammelt sich derselbe in gleicher Weise in grösserer Menge an der Peripherie an. Desswegen zeigen die hier befindlichen Stärkekörner häufig Quellungserscheinungen, die den übrigen mangeln.

Die Jodwasserstoffsäure hat nun aber auf eine mit Jod

durchdrungene eintrocknende Substanz je nach der chemischen Beschaffenheit der letztern eine ungleiche Wirkung. Stärke, welche durch Jod und Wasser blau gefärbt wird, verändert beim Eintrocknen mit Jodwasserstoffsäure ihre blaue Farbe in Roth und Gelb. Die cellulosereichen Schichten der Stärkekörner und vieler Zellmembranen dagegen, welche durch Jod und Wasser nicht oder gelb bis braunroth sich färben, nehmen, wenn sie mit Jodwasserstoffsäure eintrocknen, einen violetten oder blauen Ton an. Daraus erklären sich die in entgegengesetzter Weise gefärbten Ränder bei den früher mitgetheilten Versuchen. Ueber die letztgenannte Wirkungsweise der Jodwasserstoffsäure verweise ich auf die spätern Mittheilungen. Ueber die erstere will ich hier noch einige Bemerkungen beifügen.

Wenn man zwei Präparate von Kartoffelstärkemehl anfertigt, und das eine durch Jod und Wasser, das andere durch Jod und verdünnte Jodwasserstoffsäure färbt, so dass beide einen gleich intensiven reinblauen Farbenton besitzen, wenn man schliesslich die beiden Präparate neben einander eintrocknen lässt, so verhalten sich beide ziemlich verschieden. Das durch Jod und Wasser gefärbte Kartoffelstärkemehl bleibt im trockenen Zustande vollständig oder doch weitaus zum grössten Theile blau. Das durch Jod in Jodwasserstoffsäure gefärbte wird violett, rothviolett, braunroth, gelb, je nach der Concentration der Säure, indem viel Wasser und wenig Säure violette und rothe, mehr Säure dagegen braune und gelbe Töne bedingen.

Wie Jodwasserstoffsäure verhält sich ferner Jodkalium. Je mehr von dem letztern in der Stärke enthalten ist, um so mehr hat sie das Bestreben beim Eintrocknen orange-farbene und gelbe Töne anzunehmen. Auch verschiedene Salze (z. B. Bittersalz) üben die gleiche Wirkung, wie ich im nächsten Artikel zeigen werde.

Aus diesen Thatsachen können wir also die Regel herleiten,

dass blaugefärbte Stärke, die bloss von Wasser und Jod durchdrungen ist, beim Trocknen ihre Farbe behält, dass sie aber, wenn sie ausserdem eine andere Substanz aufgenommen hat, gewöhnlich ihre Farbe ändert, und dass der Grad der Farbenänderung (durch Violett, Roth und Orange zu Gelb) mit der Menge der aufgenommenen Substanz im geraden Verhältniss steht.

Die Farben, welche bisher erörtert wurden, rühren ausschliesslich vom Jod her, weil die allfällig vorhandenen, die Stärke durchdringenden Substanzen farblos sind. Es versteht sich, dass wenn eine gefärbte Verbindung in der Stärke enthalten ist, dieselbe den vom Jod hervorgebrachten Ton modificiren muss. Dies ist in einzelnen Fällen zu berücksichtigen und daraus sind einige abweichende Erscheinungen zu erklären. Ich will ein Beispiel anführen.

Wenn man durch Jod und Wasser gebläutes Kartoffelstärkemehl mittelst Ammoniak entfärbt, so sieht man oft dass die Körner durch Hellviolett in den farblosen Zustand übergehen, ganz in normaler Weise wie auch die Entfärbung im Wasser vor sich geht. Andere Male dagegen werden die Körner zuerst ganz oder theilweise blaugrün und dann farblos; es giebt solche, die aussen violett, innen blaugrün, andere die durch und durch blaugrün sind. Der Ton ist matt und schmutzig und rührt von einem Niederschlag von Jodstickstoff her. Zuweilen ist dieser Niederschlag so fein, dass man die Körnchen nicht unterscheidet; zuweilen indessen nimmt man sie deutlich wahr. An einzelnen Stärkekörnern bemerkte ich, dass die weichen Schichten mit winzigen Körnchen erfüllt und dunkel waren, während die dichten hell und nicht granulirt erschienen. Besonders aber ist es die Höhlung des Kerns und die von derselben ausgehenden

Risse, welche mit dem körnigen Niederschlag gefüllt sind. Derselbe erscheint schwarz und eine Farbe ist daran nicht zu erkennen. Ohne Zweifel hat er aber bei grosser Verdünnung einen {gelben Ton und daher giebt er mit der blauvioletten Jodstärke eine blaugrüne Farbe.

VI. Farben der Jodstärke, wenn eine andere Substanz dieselbe durchdringt.

Es giebt eine Reihe von Erscheinungen, welche darthun, dass die nämliche Stärke durch die An- oder Abwesenheit einer andern löslichen Substanz veranlasst werden kann, mit Jod verschiedene Farben anzunehmen. Destillirtes Wasser und Jod färben die Kartoffelstärke rein blau; verschiedene lösliche Stoffe, mit denen man das Wasser versetzt, rufen andere Töne hervor, wobei es in der Regel einen Unterschied begründet, ob der lösliche Stoff erst in das Wasser gegeben wird, in welchem sich schon die blaue Jodstärke befindet, oder ob das Jod erst in das Stärkekorn eindringt, wenn dasselbe schon mit der fraglichen Lösung imbibirt ist.

Sehr energisch wirken auf die Farbe der Jodstärke Jodmagnesium, Jodammonium und Jodkalium. Um den Einfluss des erstern zu prüfen, wendete ich kohlen-saure Bittererde an. Ich brachte eine ziemliche Menge dieses Salzes mit einem Tropfen Wasser auf den Objectträger, legte Kartoffelstärkemehl hinein und fügte einige Stückchen metallisches Jod bei. Das sich lösende Jod bewirkt zuerst eine Zersetzung in der kohlen-sauren Bittererde, indem sich Jodmagnesium bildet. In der Jodmagnesiumlösung ist eine grössere Menge Jod löslich als im Wasser. Die Jodlösung breitet sich langsam um die Jodsplitter aus. Bei diesem Versuch färben sich zuerst viele Stärkekörner braungelb bis braun; später findet man ausserdem rothviolette und violette, und zuletzt auch indigoblaue Körner. Verfolgt man diese ver-

schiedenen Reactionen genauer, so zeigt sich, dass dieselben davon abhängen, ob das Stärkemehl mehr oder weniger weit von einem Jodstückchen entfernt liegt und somit früher oder später gefärbt wird. Da das Jod sich langsam löst und durch Diffusion langsam ausbreitet, so kann man bequem den Färbungsprocess Schritt für Schritt verfolgen.

Die Stärkekörner, welche dicht neben einem Jodsplitter liegen, nehmen einen gelben und bei intensiverer Färbung einen braungelben Ton an. Darauf färben sich die in nächster Nähe befindlichen goldgelb und feuerroth, bei intensiver Einwirkung braun oder braunroth. Nachher folgen die etwas weiter abliegenden mit rein rother Farbe. Später werden die noch mehr entfernten Körner violett, und zuletzt die entferntesten blau gefärbt.

Es lassen sich demnach um einen Jodsplitter Zonen unterscheiden. Die Färbung durch Jod ist um so gelber, je näher die Zone, um so blauer, je weiter sie von dem Jodsplitter abliegt. Dabei ist noch zu bemerken, dass die innersten Zonen am schmalsten sind und dass auch der Zeit nach der Uebergang von einer derselben zur andern verhältnissmässig schnell erfolgt, dass die äussersten Zonen dagegen die breitesten sind und dass dort die Färbung sehr langsam von der einen zur andern fortschreitet.

Beim Eintrocknen behalten die verschiedenen Regionen des Präparates ziemlich ihre Farbe, doch so, dass das Blau violetter, das Violett röther, das Roth gelber wird. Beim Befeuchten mit Wasser werden alle Körner indigoblau gefärbt und nehmen bei abermaligem Eintrocknen wieder die frühere Farbe an. Fixirt man ein Korn, das im trockenen Zustande gelb ist, so sieht man wie dasselbe beim Befeuchten zuerst orangefarben, dann roth, nachher violett und zuletzt blau wird. Beim Eintrocknen wird die gleiche Farbenskala in umgekehrter Ordnung durchlaufen.

Wie Jodmagnesium wirkt auch Jodammonium. Wenn

man in concentrirtes wässeriges Ammoniak soviel metallisches Jod giebt, dass man eine gesättigte Lösung von Jod in Jodammonium erhält, so wird trockenes Kartoffelstärkemehl dadurch braunroth gefärbt. Nach dem Eintrocknen wird es braunorange und goldgelb, nach Befeuchten mit der nämlichen Lösung roth und braunroth. Benetzen mit Wasser bewirkt sogleich rein blaue Färbung.

Verdünnt man die Lösung von Jod in Jodammonium mit mehr oder weniger Wasser, so kann man dem trocknen Kartoffelstärkemehl dadurch jeden Farbenton zwischen Braunroth und Blau (Rothviolett, Violett, Blauviolett) ertheilen; eine grössere Menge Wasser ändert die Farbe nach Blau, eine geringere nach Roth.

Noch energischer modificirt Jodkalium die Färbung der Jodstärke. Jod in verdünnter Jodkaliumlösung verleiht dem Kartoffelstärkemehl eine schön blaue Farbe. Lässt man die Jodkaliumlösung nach und nach concentrirter werden, so treten mit dem abnehmenden Wassergehalt violette, rothe, kupferrothe, rothbraune und zuletzt braungelbe und gelbe Töne auf. Man kann endlich die Jodkaliumlösung so concentrirt machen, dass sie mit dem darin gelösten Jod nicht mehr in die trockenen Stärkekörner einzudringen und dieselben zu färben vermag.

Von Salzen habe ich ausserdem nur schwefelsaure Bittererde, Glaubersalz und Kochsalz rücksichtlich ihres Verhaltens zur Färbung durch Jod untersucht. Sie geben analoge aber doch weniger auffallende Erscheinungen. Die Versuche wurden in gleicher Weise angestellt wie die mit kohlenaurer Magnesia. Ich legte die trockenen Kartoffelstärkekörner auf dem Objectträger in eine gesättigte Auflösung mit überschüssigem Salz, und nach 15—20 Minuten brachte ich einige Stückchen Jod in dieselbe. In der Bittersalzlösung wurden die zunächst liegenden Stärkekörner roth, braunroth oder braunorange, die etwas entfernten violett, die übrigen

blau; die Färbung schreitet äusserst langsam fort. — Die Kochsalzlösung verhält sich ebenso; nur verbreitet sich das Jod viel rascher. In der Glaubersalzlösung zeigen sich bloss violette und blaue Töne. — Wenn man das in gesättigter Bittersalzlösung liegende Präparat mit ziemlich wasserhaltigen Lösungen von Jod in Weingeist, Jodkalium oder Jodwasserstoffsäure, die das Stärkemehl sonst blau färben, übergiesst, so erhält man braungelbe, orangefarbene, braune und braunrothe Töne.

Lässt man die Präparate eintrocknen, so behalten die verschiedenen Regionen zuweilen beinahe ihre unveränderte Farbe. Indessen neigen auch hier meistens entschieden die blauen Töne mehr zu Violett, die violetten zu Roth, die rothen zu Orange und die orangefarbenen zu Gelb hin. Benetzt man das trockene Präparat mit der gesättigten Salzlösung, so nehmen die Farben wieder den ursprünglichen Ton an. Es findet also wieder eine merkliche Farbenveränderung nach Blau hin statt.

Wenn das trockene Präparat statt mit gesättigter Salzlösung mit reinem Wasser befeuchtet wird, so gehen alle Farben in reines Blau über. Ebenso werden in dem feuchten Präparat durch Zusatz von reinem Wasser, indem dasselbe der Stärke das Salz entzieht, die verschiedenen Farben rasch in Blau umgewandelt.

Stellt man den Versuch so an, dass man die Stärkekörner durch Jod zuerst blau färbt, dann eintrocknen lässt und nachher gesättigte Salzlösung zusetzt, so bleibt die blaue Färbung beinahe unverändert. Nach einmaligem oder wiederholtem Eintrocknen erhält man neben blauen auch violette, rothe, stellenweise selbst braungelbe Töne. Die Versuche wurden mit den nämlichen Salzen angestellt. Dabei zeigte sich ebenfalls, dass Kochsalz und Glaubersalz nur sehr geringe, Bittersalz bedeutendere Farbenveränderungen hervorbrachte.

Von den Erscheinungen, welche die Salze an der Jod-
[1863. I.]

stärke bewirken, ist offenbar die auffallendste die, dass Stärkekörner, welche dem nämlichen Präparat angehören, welche somit von der gleichen Salzlösung durchdrungen sind und sich auch sonst unter gleichen Verhältnissen befinden, mit Jod ganz ungleiche Farben annehmen können. Die einzige Verschiedenheit zwischen diesen Körnern besteht darin, dass sie in Jodlösungen von ungleicher Concentration liegen und daher das Jod ungleich rasch aufnehmen. Man könnte geneigt sein in folgender Betrachtung eine Erklärung zu finden. Von den verschiedenen Jodstärkeverbindungen entspricht offenbar die blaue der stärksten, die gelbe der schwächsten Affinität. Das Salz, welches die Substanz der Körner durchdringt, verhindert die günstigste Zusammenordnung der Jod- und Stärketheilchen um so leichter, je schneller dieser Process stattfindet. Geht er aber sehr langsam vor sich, so können die eintretenden Jodtheilchen das Salz verdrängen und diejenige Einlagerung annehmen, welche der stärksten Verwandtschaft entspricht.

Daher weichen die den Jodsplittern zunächst liegenden Körner, welche die concentrirteste Jodlösung erhalten und daher ihre Jodmenge in kürzester Zeit aufnehmen, am meisten von der blauen Farbe ab. Auch beobachtet man nicht selten, dass Körner, die gleichweit von einem Jodkrystall entfernt sind, aber in ungleichen Schichten der Flüssigkeit sich befinden, ungleich schnell gefärbt werden, und dabei zeigt sich immer, dass diejenigen, welche zuletzt und am langsamsten das Jod einlagern, am meisten sich dem reinblauen Ton nähern. Uebergiesst man das in Bittersalzlösung liegende Stärkemehl mit verschiedenen Jodlösungen, so bewirken die concentrirteren Lösungen, in welchen die Färbung am schnellsten vor sich geht, auch Farbentöne, die am weitesten von Blau abweichen. Ich kann überdem noch folgende übereinstimmende Beobachtung beifügen.

Die durch Jod violettgefärbten Stärkekörner des trockenen Glaubersalzpräparats wurden mit weingeistiger Jodlösung

übergossen, wobei sie natürlich kein Jod aufnahmen und auch ihre Farbe nicht veränderten, da sie von Alkohol nur sehr schwach durchdrungen werden. Als ich nun aber gesättigte Glaubersalzlösung zufügte, ging das Violett durch rothe und braune Töne in Schwarz über. Ebenso wurden die rothvioletten, violetten und blauen Stärkekörner des trockenen Bittersalzpräparates rothbraun bis rothgelb gefärbt, als ich Jodkaliumjodlösung zusetzte. Durch alle diese That-sachen wird bewiesen, dass von Salz durchdrungene Stärke-körner, wenn man denselben eine concentrirtere Jodlösung zuführt, eine mehr ins Braune und Gelbe gehende Farbe annehmen, als wenn sie mit einer weniger concentrirten (z. B. bloss mit einer gesättigten wässerigen) Jodlösung in Berüh-rung sind.

Die übrigen Erscheinungen, welche die in Salzlösungen befindlichen Stärkekörner darbieten, stimmen mit anderweitig festgestellten That-sachen überein. Beim Eintrocknen der Jodstärke findet, wie ich im vorhergehenden Artikel gezeigt habe, um so eher eine Farbenänderung statt, je grösser die Menge fremdartiger Substanzen ist, welche die Stärke durch-dringt. Dass Befeuchten des trockenen Präparates mit gesät-tigter Salzlösung die ursprüngliche Farbe wieder herstellt und Befeuchten mit reinem Wasser blau färbt, bedarf keiner weitem Erörterung.

Es giebt andere Verbindungen, welche die Jodfärbung der Stärkekörner viel energischer modificiren als die neu-tralen Salze, wo aber unter Umständen zwei Wirkungen zu-sammentreffen, die der Entfärbung und die der Anwesenheit einer fremden Substanz. Hieher gehören die Jodsäure, das chlorsaure Kali, der Harnstoff und die Schwefelsäure.

Durch Jod und Wasser blau gefärbte Kartoffelstärke-körner werden nach Zusatz von Jodsäure zuerst violettroth, dann kupferroth oder braunroth, orange oder braungelb, gelb und zuletzt farblos. Trockene Jodstärke verhält sich

ganz ebenso, wenn sie mit Jodsäure übergossen wird; die Stärkekörner quellen dabei nicht auf.

Diese Erscheinung kann auf Entfärbung beruhen; denn indem die Farbe aus Blau durch Roth in Gelb übergeht, wird sie heller und verschwindet. Die Jodsäure oxydirt das Jod. Wenn man wässrige Jodlösung mit Jodsäure vermischt, so verändert sie die Farbe nur wenig, hat aber die Eigenschaft Stärke zu färben verloren.

Doch kann die beschriebene Farbenänderung auch durch die Anwesenheit der Jodverbindungen erklärt werden, wofür folgende Beobachtung spricht. Legt man einige Stückchen metallisches Jod mit Stärkemehl in einen Tropfen verdünnter Jodsäure, so bleiben die Stärkekörner lange ungefärbt, weil das sich lösende Jod sofort oxydirt wird. Ist aber alle Jodsäure für Bildung niederer Oxydationsstufen verwendet, so fangen diejenigen Körner, welche zunächst bei den Jodstückchen liegen, langsam an sich zu färben. Sie werden je nach Umständen (Wassergehalt der Lösung etc.) gelb, orange, roth, violett.

Man könnte vermuthen, dass die Modificationen in der Färbung eine Folge von chemischer Umsetzung im Stärkemehl wären, welche die oxydirende Wirkung der Jodsäure hervorgerufen hätte. Dass dem aber nicht so ist, ergibt sich aus der That- sache, dass braune und gelbe Stärkekörner in Wasser einen reinblauen Ton annehmen, und dass die durch Braun und Gelb in den farblosen Zustand übergegangene Stärke sich durch wässrige Jodlösung wieder indigoblau färbt. Diese Restitution der blauen Jodstärke findet um so schneller und schöner statt, wenn man gleichzeitig behufs Neutralisation der Säuren Ammoniak anwendet.

Chlorsaures Kali bewirkt ähnliche Erscheinungen wie die Jodsäure. Es wurde eine Lösung desselben in Salpetersäure angewendet. Die blaue Jodstärke wird dadurch violett, roth oder kupferroth, braungelb oder orange und endlich farblos. Man kann oft an den einzelnen Stärkekörnern beobachten,

wie die Farbenänderung von aussen nach innen fortschreitet, indem ein Korn z. B. aussen gelb, im Innern noch kupferroth ist. — Auch hier lässt sich der ursprüngliche blaue Ton durch Wasser oder wässrige Jodlösung wieder herstellen.

Die Wirkungsweise des chlorsauren Kalis ist ohne Zweifel die nämliche wie die der Jodsäure; es oxydirt das Jod. Versetzt man gesättigte wässrige Jodlösung mit chlorsaurem Kali, so entfärbt sich dieselbe nicht; aber sie kann die Stärke nicht mehr färben. Erst wenn Jod im Ueberschuss vorhanden ist, so wird dasselbe von der Stärke eingelagert, und zwar je nach dem geringern oder grössern Wassergehalt der Flüssigkeit mit gelben und braungelben oder mit kupferrothen und violetten Tönen.

Auch der menschliche Harn bewirkt analoge Farbenmodificationen in der Jodstärke. Durch Jod gefärbtes Kartoffelstärkemehl, welches nach dem Trocknen schön indigoblau war, wurde auf dem Objectträger mit Harn übergossen. Die Farbe blieb beinahe die nämliche. Nachdem das Präparat wieder eingetrocknet und zum zweiten Mal mit Harn befeuchtet worden war, zeigten sich manche Körner deutlich violett und nach abermaligem Eintrocknen rothviolett und braunroth. Wieder mit Harn befeuchtet und eingetrocknet zeigte das Präparat auch braungelbe und gelbe Körner; so dass nun in Folge ungleicher Einwirkung des Harns alle möglichen Farben an den verschiedenen Stärkekörnern sichtbar waren.

Beim Befeuchten des trockenen Präparates mit Harn trat immer eine deutliche Farbenänderung und zwar an allen Körnern ein. Die kupferrothen und rothvioletten wurden violett und indigoblau, die gelben und braungelben braunroth und kupferroth. Eine ebenso beträchtliche oder noch beträchtlichere Aenderung der Farbe in umgekehrter Richtung fand beim Eintrocknen des Präparats statt. — Befeuchten mit reinem Wasser stellt die blaue Jodstärke um so reiner und schöner wieder her, je vollständiger die Auswaschung geschieht.

Diese Erscheinungen sind auf Rechnung des Harnstoffs, nicht der Harnsäure zu setzen; wie die folgenden Versuche zeigen. Zu einem Präparat von Kartoffelstärkekörnern, welche durch Jod und Wasser intensiv indigoblau gefärbt waren, wurde Harnsäure zugesetzt. Nach mehrmaligem Eintrocknen und Wiederbefeuchten mit Wasser war keine Farbenänderung wahrzunehmen. — Ein ganz gleiches Präparat wurde mit Harnstoff versetzt. Nach dem Eintrocknen waren die Körner blau, violett und roth; nach dem Wiederbefeuchten blau und blauviolett. Als sie zum zweiten Male eingetrocknet waren, fanden sich auch rothbraune und selbst braungelbe Körner; und zwar waren dieselben auf dem unbedeckten Objectträger so angeordnet, dass die indigoblauen Körner in der Mitte, die braunen und braungelben am äussersten Rande des Präparats lagen, und dass die übrigen Farben ziemlich regelmässig nach Zonen angeordnet waren. — Auswaschen mit Wasser und Zusatz von Jod brachte wieder die ursprüngliche indigoblaue Farbe hervor.

Ich will indess nicht behaupten, dass der Harnstoff als solcher die Jodreaction der Stärke modificire; es ist möglich, dass unter dem Einfluss des Jod Zersetzungen eintreten, dass sich geringe Mengen von Jodwasserstoffsäure bilden, und dass diese es sind, welche die Farbenänderungen vorzugsweise verursachen.

Eigenthümlich verhält sich die Schwefelsäure; und zwar sowohl desswegen, weil sie bei verschiedenen Concentrationsgraden ungleich wirkt, als auch desswegen, weil sie bei bestimmten Concentrationsgraden im ersten Stadium der Einwirkung eine andere Farbe der Jodstärke bedingt als im letzten Stadium. Bevor ich auf die Erscheinungen selbst eintrete, erinnere ich an das verschiedene Verhalten der Schwefelsäure überhaupt, wenn dieselbe bei ungleicher Concentration mit Stärkemehl in Berührung kommt, wie ich es in den „Stärkekörnern“ (pag. 138—156) dargelegt habe. Concentrirte Säure

dringt nicht in die Stärkekörner ein, sondern löst dieselben von der Oberfläche aus auf. Bei einem wenig geringern Concentrationsgrad dringt sie langsam in die Substanz ein und desorganisirt dieselbe, ohne sie aufquellen zu machen. Ein grösserer Wassergehalt endlich befähigt die Schwefelsäure sehr rasch in die Stärkekörner einzudringen und sie stark aufquellen zu machen.

Was nun die Jodstärke betrifft, so quillt dieselbe in mässig verdünnter Schwefelsäure auf. War sie vor der Einwirkung blau, so behält sie diese Farbe. Hatte sie eine andere Farbe, war sie z. B. durch Trocknen roth oder gelb geworden, so wird sie beim Aufquellen wieder rein blau. — Ist die Schwefelsäure ziemlich concentrirt, so dringt sie anfänglich in geringer Menge und nicht sehr rasch in die gebläute Jodstärke ein und färbt dieselbe orange oder feuerroth. Dann wird noch langsamer eine grössere Menge von Säure aufgenommen und die aufquellende Substanz färbt sich wieder indigoblau. Bei unbedeutend stärkerer Concentration wird dieser Farbenwechsel nicht beobachtet; die langsam eindringende Schwefelsäure verändert die Farbe der blauen Stärke nicht und bläut die rothe oder braungelbe Stärke. Folgende Versuche sind geeignet, dies zu zeigen.

Jodstärkemehl aus Kartoffeln, das in einem Tropfen Wasser auf dem Objectträger liegt, quillt durch concentrirte Schwefelsäure auf und färbt sich noch reiner blau, als es ursprünglich war. Sowie sich die Schwefelsäure in dem Wassertropfen verbreitet und somit wasserhaltiger wird, macht sie zwar die übrigen noch unveränderten Stärkekörner ebenfalls aufquellen, aber färbt sie violettblau und violett. — Hat man trockenes Jodstärkemehl auf dem Objectträger und befeuchtet man dasselbe durch verdünnte Schwefelsäure, so zeigen die aufquellenden Körner die gleichen Farben wie vorhin, sie mögen anfänglich blau, roth oder gelb gewesen sein. Die zuerst aufquellenden werden reinblau, die letzten violett.

Durch Jod gefärbtes Kartoffelstärkemehl wird auf dem Objectträger trocken gelegt, so dass nur das durch Capillarität anhängende Wasser zurückbleibt; dann wird ein Tropfen concentrirter Schwefelsäure zugesetzt. Die ersten Körner, die sie antrifft, werden sogleich, indem sie aufquellen, reinblau. Die späteren werden zuerst roth und orange, dann aufquellend blau. Der sich verbreitende Tropfen Schwefelsäure ist mit einer rothgelben Zone umsäumt. Zuletzt werden die aufquellenden Körner bloss noch violett.

Durch Jod gefärbtes und lufttrockenes Kartoffelstärkemehl zeigt ganz ähnliche Erscheinungen. Wenn dasselbe auf dem Objectträger gedrängt liegt, so verbreitet sich durch Capillarität eine äusserst dünne Schicht von Schwefelsäure über das Präparat, befeuchtet dasselbe und färbt es rothgelb. Ich sah binnen einer halben Stunde eine ziemlich grosse Fläche auf dem Objectträger feuerroth werden, während das Aufquellen und die Bläuung der Körner nachher mehr als 12 Stunden erforderte.

Betrachten wir nun das einzelne Korn näher, so zeigt es uns folgende Erscheinungen. Die Schwefelsäure dringt zunächst in sehr geringer Menge ein und bewirkt die Farbenänderung (von Blau in Orange). Dies geschieht immerhin so langsam, dass man zuweilen die von dem Umfange nach der Mitte des Korns fortrückende Wirkung verfolgen kann; dasselbe erscheint in diesem Stadium aussen orangefarben, innen blau oder violett. Die Quantität der eindringenden Menge ist so gering, dass sie keine wahrnehmbaren Quellungserscheinungen hervorruft; die Körner nehmen nicht an Volumen zu und lassen keine Schichtung deutlich werden. Stärkekörner, welche schon beim Trocknen orangefarben geworden, verändern ihre Farbe nicht.

Das Aufquellen und der abermalige Farbenwechsel (von Orange zu Blau) findet statt, sobald die Schwefelsäure in grösserer Menge bei einem Korn anlangt. Sie dringt all-

mählich ein und man kann die fortschreitende Wirkung diesmal mit viel mehr Muse verfolgen. Das feuerrothe Stärkekorn bekommt zuerst einen blauen Saum; der letztere wird immer mächtiger, indess der rothgelbe Kern abnimmt und verschwindet. Waren die trockenen Stärkekörner vor der Ankunft der Schwefelsäure violett oder roth, und quellen sie sogleich auf, so kann der von dem blauen Saum eingeschlossene Kern auch violett oder roth sein.

Das aufgequollene Stärkekorn hat eine dichtere, intensiv-, oft dunkelblaue Rinde, welche eine farblose weiche Masse einschliesst, zuweilen auch platzt und einen Theil der letzteren heraustreten lässt. Es gleicht vollkommen einer rundlichen Zelle mit blaugefärbter Membran, und viele gedrängt beisammenliegende Körner gewähren den täuschend ähnlichen Anblick eines Parenchyms, dessen Wände durch Schwefelsäure und Jod blau geworden sind. Das Jod verlässt also die ganze innere Masse und lagert sich in die dichtere Rinde ein. Diese Entfärbung tritt gewöhnlich schon vor dem gänzlichen Aufquellen ein. Der von dem blauen Saum eingeschlossene Kern wird nämlich, ehe er ganz verschwindet, sammt der umgebenden aufgequollenen Masse farblos.

Für die allfällige Wiederholung dieser Versuche bemerke ich, dass ihr Gelingen durch die günstigste Concentration der Schwefelsäure bedingt wird. Man wird dieselbe nach einigen Proben leicht finden.

Die Schwefelsäure wirkt also auf die blaue Jodstärke so ein, dass die erste Menge, welche eindringt, ohne noch ein Aufquellen zu veranlassen, die Anordnung der Jodtheilchen und somit die Farbe verändert. Diese Wirkung ist nicht zu beobachten an der allzu concentrirten Säure, weil sie nicht eindringt, noch an der allzu verdünnten, weil sie beim Eindringen sogleich das Aufquellen hervorruft. Die stark aufquellende innere Masse wird desorganisirt und zart granulirt; sie verliert ihr eingelagertes Jod vollständig. Die

äusserste Rinde quillt etwas weniger stark auf, bleibt geschichtet und färbt sich schön indigoblau. Dieses Verhältniss ändert sich nicht mehr. Wenn man das Präparat eine Woche lang stehen lässt, so bleibt die desorganisirte innere Masse, die aus vielen geplatzten Körnern zum Theil herausgetreten ist, vollkommen farblos; die geschichteten Hüllen sind gefärbt, bis sie nach und nach das eingelagerte Jod verloren haben. Daraus geht deutlich hervor, dass diese zu Jod eine grössere Verwandtschaft haben als die granulirte Masse. Diese indess besitzt ebenfalls die Fähigkeit, Jod aufzunehmen; denn sie färbt sich, wenn man ein Stückchen metallisches Jod in die Flüssigkeit legt, blau. — Die reinblaue Farbe der geschichteten cellulosereichen Hüllen rührt von der Wirkung der Schwefelsäure her. Wird die letztere weniger concentrirt, so ruft sie, wie ich angegeben habe, bloss noch eine blauviolette oder violette Reaction hervor.

Die bisher besprochenen, durch die Schwefelsäure bewirkten Erscheinungen betreffen Concentrationsgrade, welche die Stärkekörner aufquellen machen oder welche noch energischere Reactionen hervorrufen. Bringt man Kartoffelstärkemehl auf dem Objectträger in einen Tropfen Schwefelsäure von nur wenig geringerer Dichtigkeit (was man am Besten daran erkennt, dass bloss einzelne Körner Quellungserscheinungen zeigen, indess die übrigen unverändert bleiben) und legt man nach einiger Zeit ein Stückchen Jod auf das Präparat, so färben sich die zunächst liegenden Körner violett und rothviolett, die weiter abstehenden blau. Ist die Säure noch verdünnter, so werden die Differenzen in der Färbung bald unmerklich gering.

Besser als die Schwefelsäure eignet sich die Salzsäure zu einem solchen Versuch. Ihre Concentration muss ebenfalls derjenigen am nächsten kommen, welche die Stärkekörner aufquellen macht; es müssen also einzelne Körner aufquellen, die übrigen nicht. Ein Jodsplitter färbt die un-

mittelbar um ihn herumliegenden Körner roth, braun und orange, die etwas weiter abstehenden violett und die entfernteren blau. — Schwefelsäure und Salzsäure äussern also bei der angegebenen Concentration auf die Färbung des Stärkemehls durch Jod die gleiche Wirkung wie einige Haloid- und andere Mineralsalze.

Auch die Jodwasserstoffsäure reagirt sehr energisch auf die Nüancirung der Farbe. Jod in concentrirter Säure gelöst färbt die Kartoffelstärkekörner gelb und braungelb, in etwas weniger concentrirter braunroth und kupferroth, in noch mehr verdünnter Säure rothviolett und violett, endlich in ziemlich wasserhaltiger blau. Stärkemehl, welches durch die Anwesenheit einer concentrirteren Säure anders als blau gefärbt wurde, bläut sich sogleich bei Zusatz einer hinreichenden Wassermenge. Ich habe bereits angegeben, dass die blaue Jodstärke, welche bei Anwesenheit von etwas Jodwasserstoffsäure eintrocknet, je nach der Menge der letztern ihre Farbe mehr oder weniger ändert.

Von organischen Säuren untersuchte ich die Reaction der Essigsäure, Citronensäure und Oxalsäure. Kartoffelstärkemehl wurde auf dem Objectträger in einen Tropfen Essigsäure gelegt und nach 5—15 Minuten einige Jodsplitter zugefügt. Die nächsten Stärkekörner färbten sich violett und rothviolett, die entfernteren blau. — Bei gleichem Verfahren zeigten dagegen die von Citronensäure oder Oxalsäure durchdrungenen Kartoffelstärkekörner, wenn sie Jod einlagerten, alle den gleichen indigoblauen Farbenton.

Aus den vorstehenden Thatsachen ergeben sich folgende Resultate:

- 1) Verschiedene Substanzen, namentlich einige Salze und Säuren verhindern, wenn sie die Stärke durchdrungen haben, dass diese durch Jod und Wasser sich blau färbe, sie bedingen bei gerin-

gerer Wirkung rothviolette, bei stärkerer braun-gelbe Töne.

2) Die nämlichen Substanzen haben auch das Vermögen, aber jede für sich in bedeutend geringerem Maasse, die in Wasser liegende blaue Jodstärke anders (violett bis gelb) zu färben.

3) Eine chemische oder physikalische Umwandlung der Stärke findet dabei nachweisbar nicht statt; wenn sie mit Wasser ausgewaschen wird, so verhält sie sich wie unveränderte Stärke.

4) Wenn die Substanz, welche die Farbenänderung in der Jodstärke bedingt, letztere nachträglich aufquellen macht, so kann je nach Umständen Entfärbung oder Blau- und Violettfärbung eintreten.

Nachdem Vorstehendes bereits niedergeschrieben war, machte ich die Beobachtung, dass auch Glycerin und andere neutrale organische Verbindungen die Farbe der Jodstärke mehr oder weniger stark zu modificiren vermögen. In eine sehr concentrirte (dickflüssige) Glycerinlösung wurde trockenes Kartoffelstärkemehl und einige Jodstückchen gelegt. Das Glycerin nimmt das sich lösende Jod auf und wird allmählich gelb. Die Stärkekörner färben sich sehr langsam. Diejenigen, welche sich zuerst in der nächsten Umgebung der Jodsplitter färben, werden blassbraun, nachher intensiv braun oder braunroth. Die weiter abstehenden werden rothviolett und die entferntesten blauviolett.

Dabei ist noch zweierlei zu bemerken; erstlich, dass unter übrigens gleichen Umständen die Körner um so schneller das Jod aufnehmen, je kleiner sie sind. Fixirt man irgend eine Region, so sieht man zuerst die kleinsten, dann die mittelgrossen, zuletzt die grössten sich färben. Die letztern zeigen sich zuweilen noch vollkommen farblos, wenn die erstern schon intensiv violett sind.

Zweitens ist zu bemerken, dass das Jod äusserst langsam in der Substanz des Stärkekorns sich bewegt und daher eine dünne Rindenschicht schon intensiv gefärbt erscheint, während die ganze innere Substanz noch farblos ist. Dies ist an manchen Körnern sehr deutlich zu sehen, und man überzeugt sich davon namentlich leicht auch beim Vergleich mit solchen, die erst auf der einen Seite ihre äusserste Rinde gefärbt haben.

Man kann den Färbungsprocess noch verlangsamen, wenn man die Jodstückchen nicht in den Glycerintropfen selbst, sondern nur in dessen Nähe bringt. Die Joddämpfe färben zuerst die nächstliegenden Stärkekörner und nach und nach wird darauf der Rand der Flüssigkeit gelb. An den Körnern sieht man in diesem Falle aber keine wirklich braunen, sondern höchstens braunviolette und rothviolette Färbungen. Ueberdem beobachtet man bei dieser Behandlung oft eine deutliche Farbenänderung an dem einzelnen Korn, in der Art, dass es zuerst mehr rothviolett und zuletzt blauviolett wird. Diess hängt damit zusammen, dass zuerst die äussersten cellulosereichen Schichten das Jod aufnehmen und dem Roth das Uebergewicht geben. Wenn nachher die innere Masse von Jod durchdrungen wird, so giebt sie dem ganzen Korn eine mehr blaue Färbung.

Die langsame Verbreitung des Jod in den Stärkekörnern, welche von einer dichten Glycerinlösung durchdrungen sind, erklärt die bemerkenswerthe Erscheinung, dass wenn ein Jodkrystall in den Glycerintropfen mit Stärkemehl gelegt wird, zuerst die Flüssigkeit rings um denselben intensiv gelb wird und dass erst nach einiger Zeit die darin befindlichen Stärkekörner anfangen sich zu färben. Es dauert nämlich längere Zeit, bis das Jod in die Körner einzudringen vermag, während es sich verhältnissmässig rasch in dem Dextrintropfen ausbreitet. In einiger Entfernung von dem Jodkrystall dagegen färbt sich zuerst das Stärkemehl und erst

nachher das Glycerin. Ebenso nehmen, wenn Joddämpfe auf einen Tropfen Glycerin mit Stärkekörnern einwirken, die letztern zuerst das Jod in einer durch die Färbung bemerkbaren Menge auf. In den beiden letzten Fällen ist die Verbreitung des Jod so langsam geworden, dass die Stärkekörner die ihrer Verwandtschaft entsprechende Menge aus der Lösung sich aneignen können. In Uebereinstimmung hiermit entzieht auch das Stärkemehl einer durch Jod gelbgefärbten Glycerinlösung soviel Jod, dass dieselbe vollkommen farblos erscheint.

Wenn man Kartoffelstärkemehl durch Jod und Wasser blau färbt, dann das Wasser mittelst Fliesspapier entfernt und dafür concentrirte Glycerinlösung zusetzt, so ändert sich anfänglich die Farbe wenig. Nach 4 Tagen ist sie aber deutlich violett geworden.

Eine sehr concentrirte Zuckerlösung bewirkt ähnliche doch nicht so auffallende Erscheinungen wie das Glycerin. Ueberdem eignet sich der Zucker aus dem Grunde weniger, weil er in so dichter Lösung angewendet werden muss, dass dieselbe bei längerer Dauer des Versuchs eintrocknet, während die Glycerinlösung, falls sie anfänglich etwa zu verdünnt ist, bis auf die nöthige Concentration sich eindickt und dann unverändert bleibt.

Lässt man Zuckerlösung, in welcher sich Kartoffelstärkemehl befindet, auf dem Objectträger so weit eintrocknen, dass das Präparat stellenweise noch etwas klebrig ist, und bringt man dann den Objectträger in eine von Joddämpfen erfüllte Atmosphäre, so geht die Färbung sehr langsam vor sich. Nach 5 Tagen war die Mehrzahl der Körner noch ungefärbt; an einzelnen sehr trockenen Stellen waren dieselben blassbraun, in andern weniger trockenen Lagen blassviolett.

H. v. Mohl, welcher die Wirkung einer concentrirten Zuckerlösung zuerst beobachtete, schrieb dieselbe allein der durch sie bewirkten Wasserentziehung zu (Bot. Zeit. 1859.

p. 235). Ich halte diese Deutung entschieden für unrichtig. Dagegen spricht einmal der Umstand, dass, wie ich zeigte, die Stärkekörner sich ungleich färben, je nachdem sie das Jod schneller oder langsamer aufnehmen, obgleich sie alle gleich wenig Wasser enthalten. Diejenigen Kartoffelstärkekörner, welche weit entfernt von der Jodquelle in der concentrirten Glycerinlösung sich befinden und sich äusserst langsam färben, werden violettblau, und es ist zwischen ihnen und den mit reiner Indigofärbung begabten in Wasser liegenden Körnern nur ein geringer Unterschied wahrzunehmen. Bei der Entfärbung geht der Farbenton mehr auf Rothviolett.

Gegen die Ansicht Mohls spricht ferner die Thatsache, dass bei gleicher Behandlung die Zuckerlösung merklich concentrirter sein muss als die Glycerinlösung, damit das Kartoffelstärkemehl mit Jod die gleiche rothviolette Farbe annehme. Diess zeigt, dass nicht sowohl die geringe Wassermenge als die Anwesenheit des Zuckers oder des Glycerins den Farbenton bedingt.

Es ist allerdings unmöglich zu bestimmen, wie viel in der Farbenänderung auf Rechnung des durchdringenden Stoffes (Glycerin, Zucker), wie viel auf Rechnung der geringen Menge von Imbibitionswasser falle, da beide Ursachen zusammenwirken, da ferner die Menge des Wassers in einem mit concentrirter Glycerin- oder Zuckerlösung durchdrungenen Stärkekorn bis jetzt wenigstens nicht einmal annähernd bestimmt werden kann und wir überhaupt nicht genau wissen, wie viel Imbibitionswasser erforderlich ist, um die reinblaue Jodfärbung zu gestatten. Die Beobachtung, dass bei gleicher Wasserentziehung ein grosser Spielraum in der Färbung möglich ist, beweist aber, dass andere Verhältnisse hier den entscheidenden Ausschlag geben.

H. v. Mohl spricht an dem nämlichen Orte auch von der Wirkung der Chlorzinklösung auf Jodstärke und deutet die Erscheinungen ebenfalls so, als ob die Farbe bloss von

der Wassermenge abhänge (Bot. Zeit. 1859. p. 235). Diess veranlasste mich nachträglich noch diese Versuche zu wiederholen. Ich habe Folgendes beobachtet.

Trockenes Kartoffelstärkemehl wurde auf einem Objectträger in möglichst concentrirte Chlorzinklösung gebracht und dann einige Stückchen Jod auf das Präparat gelegt. Die Flüssigkeit blieb farblos; die Färbung der Stärkekörner erfolgte äusserst langsam. Die den Jodstückchen zunächst liegenden wurden rothviolett, die weiter abstehenden blassviolett. Die Chlorzinklösung drang, ohne die Körner aufquellen zu machen, so langsam ein, dass nach 1½ Stunden stellenweise noch viele Körner in ihrer Mitte einen trockenen und somit auch farblosen Körper zeigten. Einzelne wenige aufgequollene Körner (es schienen nur solche zu sein, die entzwei gebrochen oder gespalten gewesen) färbten sich früher, als die übrigen und zwar reinblau; die Farbe blieb die nämliche, ob sie näher oder ferner von einem Jodkrystall sich befanden, indem diese Lage nur Einfluss auf die Zeit der etwas früher oder später eintretenden Färbung hatte.

Innerhalb einer Stunde fiengen die Körner an sehr langsam vom Umfange aus aufzuquellen, so dass sie mit einem zunehmenden Hofe von weicher Masse umgeben waren. Bei denjenigen Körnern, die den Jodkrystallen näher lagen und sich rothviolett oder blassviolett gefärbt hatten, gieng diese Farbe in dem aufgequollenen Hofe in Reinblau über. Bei den weiter abliegenden, die noch farblos waren, nahm der aufgequollene Hof die gleiche reinblaue Farbe an, sobald das langsam sich ausbreitende Jod dahin gelangte.

Nach 16 Stunden war das Präparat farblos mit Ausnahme einer Stelle, wo sich ein grösserer Jodsplitter befunden hatte; die Umgebung desselben zeigte sich reinblau. Von den meisten Körnern war nur die äusserste Partie aufgequollen; die innere Substanz war unverändert und stellte einen grössern oder kleinern dichten, homogenen Körper dar.

Als darauf einige Jodstückchen auf das Präparat gebracht wurden, färbte sich dasselbe allmählich überall reinblau. Dabei ergab sich, dass bei den einen Körnern die äussere aufgequollene Partie homogen, zusammenhängend und scharf conturirt, bei den andern desaggregirt und granulirt war. Es gab auch Körner, deren Hof auf der einen Seite homogen und conturirt war, auf der andern aber granulirt und ohne bestimmten Umriss.

Chlorzink verhält sich also wie die Schwefelsäure, indem es in sehr concentrirter Lösung die Substanz der Stärkekörner in kleine Körnchen zerfallen macht. Als ein Deckglas auf das Präparat gelegt und die Flüssigkeit in Bewegung gesetzt wurde, konnte stellenweise die granulirte Masse von dem innern dichten Körper des Kornes weggespült werden.

Ich färbte ferner Kartoffelstärkemehl durch Jod und Wasser hell bis intensiv blau und liess das Präparat sogleich eintrocknen. Dann übergoss ich dasselbe mit concentrirter Chlorzinklösung. Die Stärkekörner wurden ziemlich langsam von derselben durchdrungen, so dass man das allmähliche Fortschreiten der Flüssigkeit vom Rande nach der Mitte eines jeden mit der grössten Musse beobachten konnte. Sie vergrösserten sich dabei nur wenig, und veränderten ihre ziemlich reinblaue Farbe ebenfalls nur unbedeutend, nämlich in Bläulichviolett.

Nach 16 Stunden waren alle Stärkekörner aufgequollen und in eine kleisterartige Masse verwandelt. Dieselbe hatte grösstentheils das Jod durch Verdunstung verloren; an zwei Stellen war sie reinblau. Zusatz von metallischem Jod gab nach und nach dem ganzen Präparat den gleichen reinblauen Ton.

Wenn man Kartoffelstärkemehl durch Jod und Wasser färbt und zu dem feuchten Präparat concentrirte Chlorzinklösung zusetzt, so erfolgt das Aufquellen der Körner sogleich, nachdem sie vorher ihre Farbe kaum veränderten (sie schei-

nen etwas violetter zu werden). Die aufgequollene Masse ist reinblau.

Wenn man Jod in Chlorzink auflöst, so hängen die Erscheinungen, welche diese Lösung beim Stärkemehl hervorbringt, von der Concentration des Chlorzinks ab. Eine concentrirtere Flüssigkeit färbt die Kartoffelstärkekörner zuerst rothviolett oder violett, macht sie dann aber rasch aufquellen und giebt der aufgequollenen Masse einen reinblauen Ton. Enthält aber das Chlorzink viel Wasser, so quellen die Stärkekörner nicht auf; sie werden blauviolett, bei hinreichender Verdünnung aber indigoblau gefärbt. Lässt man ein Präparat mit blauvioletten oder indigoblauen Stärkekörnern eintrocknen, so verändert sich die Farbe nicht bemerkbar, insofern man die Flüssigkeit vorher möglichst vollständig entfernt. Trocknet das Präparat mit einer grössern Menge von Flüssigkeit ein, so enthält dasselbe zuletzt so viel Chlorzink, dass alle oder ein Theil der Körner aufquellen und dabei reinblau werden.

Alle diese Beobachtungen stimmen mit dem bereits früher über andere Verbindungen Mitgetheilten überein, und zeigen, dass sich Chlorzink ähnlich verhält, wie Jodkalium, Jodammonium, Jodwasserstoffsäure und Schwefelsäure. Nur vermag es die blaue Farbe der Jodstärke weniger zu modificiren, als diese Verbindungen. Die Ansicht Mohl's, dass die Farbenmodifikationen durch Wasserentziehung bedingt werden, finde ich aber nicht bestätigt. Im Gegentheil beweisen einige Thatsachen, dass es nur die Anwesenheit des Chlorzinks ist, welche die Jodtheilchen zu einer anders gefärbten Anordnung veranlasst. Wenn man durch Jod und Wasser gefärbtes und getrocknetes Kartoffelstärkemehl mit concentrirter Chlorzinklösung übergiesst, so geht, wie ich angegeben habe, das Indigoblau in Violett über, obgleich die Körner bemerkbar aufquellen, also Wasser aufnehmen.

Mohl giebt an, „wenn die Menge des Amylum im

Verhältniss zur Chlorzinklösung gross sei, und dasselbe nach vollständigem Aufquellen mit derselben eine sehr zähe, dicke, kleisterartige Masse bilde, so verändere sich, während die Aufquellung und Zähigkeit der Masse noch zunehme, die blaue Farbe in Zeit von 24 bis 36 Stunden in schönes Purpurroth.“ Auch diese Farbenänderung bringt er mit einer Abnahme des Wassers in Verbindung, obgleich damit die Angabe, das Aufquellen habe zugenommen und die „halb-aufgequollenen“ Körner seien blau gewesen, nicht leicht zu vereinigen ist.

Bei meinen Versuchen, zu denen ich reines Chlorzink, Jod und Wasser anwendete, konnte ich eine solche Modification der Farbe, die übrigens im Widerspruch mit den andern Erfahrungen stände, nicht wahrnehmen. Der reinblaue Ton der aufgequollenen Stärkekörner blieb während 24 und 48 Stunden der nämliche, bis durch Verdunsten des Jod Entfärbung eintrat. Dagegen gelang es mir, die aufgequollene Substanz rothviolett zu färben, wenn ich sie zum Eintrocknen bringen konnte. Das ist z. B. dadurch möglich, dass man sie mit viel trockenem Stärkemehl vermengt. Diese Erscheinung stimmt mit den Beobachtungen an Jodwasserstoffsäure, Jodkalium u. s. w. überein.

Da Mohl nichts Näheres über die Art, wie er seine Versuche anstellte, mittheilt, so ist die Controle erschwert. Ich vermuthete, dass vielleicht, weil concentrirtes Chlorzink sehr wenig Jod auflöst, Jodtinctur und zwar alte Tinctur in Anwendung gekommen sei. Desswegen stellte ich noch folgende Versuche an.

Trockenes Kartoffelstärkemehl wurde durch Jodwasserstoffsäure und Jodtinctur braunviolett und rothviolett gefärbt. Zusatz von concentrirter Chlorzinklösung änderte diese Farbe in Braunroth, Kupferroth und Braunorange. Dann fiengen die Körner an aufzuquellen und wurden reinblau. — Ferner wurde Kartoffelstärkemehl durch verdünnte Jodwasserstoff-

säure und Jod blau und violettblau gefärbt. Zusatz von concentrirter Chlorzinklösung bewirkte ein Zusammenziehen der Stärkekörner, indem sie das Imbibitionswasser abgaben. Sie waren nun dunkelviolet. Dann quollen sie auf und wurden reinblau.

Bei längerem Stehen trockneten beide Präparate stellenweise etwas ein. Es geschah dies namentlich da, wo eine geringere Menge von Chlorzinklösung hingelangt und somit die Körner nur halb aufgequollen waren. Diese halb oder ganz eingetrockneten Stellen waren violett, rothviolett und rosenroth.

VII. Allgemeine Uebersicht der Erscheinungen, welche das Jod in den Stärkekörnern hervorruft.

Ich will in dem Folgenden die Resultate zusammenfassen, welche sich aus den vorstehenden Beobachtungen über das Verhalten des Jod zu den Stärkekörnern ergeben.

1) Bei vollkommen gleicher Behandlung verhalten sich die verschiedenen Partien eines Stärkekorns und ferner die verschiedenen Stärkesorten ungleich, sei es, dass die einen eine etwas grössere Verwandtschaft zu Jod haben und sich etwas rascher färben, sei es, dass sie etwas ungleiche Farbentöne annehmen.

Diese Differenz beruht wohl grösstentheils auf der ungleichen chemischen Zusammensetzung, indem die einen Partien eines Kornes, sowie ferner die einen Stärkesorten mehr Cellulose enthalten, als die andern. Besonders deutlich spricht sich der Gegensatz aus zwischen den äussersten Schichten eines Kornes und der innern Masse. Unter den Stärkemehlarten verhält sich namentlich dasjenige aus den Getreidekörnern anders als dasjenige aus den Knollen und Wurzelstöcken.

2) Das nämliche Stärkekorn oder die nämliche Schicht eines Kornes giebt mit Jod verschiedene Farben, je nach der Beschaffenheit und der Menge der durchdringenden fremden Substanzen (Wasser Säuren, Salze, indifferente organische Verbindungen etc.), je nachdem diese Substanzen vor oder nach dem Jod in die Stärke eintreten, und je nachdem das Jod noch die ursprüngliche Anordnung zeigt, oder bereits sich anschickt die Stärke zu verlassen.

3) Die Farben, welche das Jod in der Stärke erzeugen kann, sind Indigo, Violett, Roth, Orange und Gelb. Sie beruhen auf einer eigenthümlichen Anordnung der Jodtheilchen und sind überhaupt keine andern, als solche, welche man an dem Jod an und für sich im festen, gelösten und gasförmigen Zustande kennt.

Von den Farben des Spectrums mangelt unter den verschiedenen Jodstärkearten das Grün und das Blau. Wenn von Bläuung der Stärke und von blauer Farbe der Stärke die Rede ist, so ist darunter immer Indigo zu verstehen, oder ein Ton, der sich dem Indigo wenigstens vielmehr nähert als dem Blau des Spectrums. Das Grün muss entschieden von den Farben der Jodstärke ausgeschlossen werden, weil dasselbe, wo es etwa sichtbar ist, als Mischung von Blau und Gelb nachgewiesen werden kann.

Man könnte an dem Ausspruch, dass die Jodstärke keine andern Farben zeige als diejenigen, welche das Jod an und für sich besitze, Anstoss nehmen; da in der That das Indigoblau an dem letztern wohl nicht beobachtet wird. Das metallische Jod ist stahlgrau oder graublau; die vollkommene Undurchsichtigkeit desselben ist der Erkennung seiner wirklichen Farbe sehr hinderlich. Feinkörniges Jod hat aber

grosse Aehnlichkeit mit dunkelblauem Jodstärkemehl und kleine Jodkrystalle, die das Licht unter dem Mikroskop lebhaft reflectiren, erscheinen mir reinblau. Ich glaube daher, dass das feste Jod rücksichtlich seiner Farbe dem Indigo der Jodstärke sehr nahe kommt.

4) Von den verschiedenen Jodstärkeverbindungen entspricht die blaue der stärksten, die gelbe der schwächsten Verwandtschaft. Wenn das Jod in die Stärke eintritt, so nimmt es immer diejenige Anordnung der Theilchen an, welche die unter den gegebenen Umständen grösstmögliche Affinität verlangt; wenn es dagegen, durch andere Kräfte veranlasst, dieselbe verlässt, so ändert es vorher seine Molecularconstitution in der Weise, dass diese schwächeren Verwandtschaften entspricht. Die Anwesenheit von Wasser bedingt immer die einer stärkern Anziehung entsprechende Anlagerung der Jodtheilchen, die Anwesenheit irgend einer andern Substanz dagegen veranlasst die mit einer schwächeren Affinität correspondirende Farbe.

Die volle Menge des Imbibitionswassers bedingt unter übrigens gleichen Verhältnissen von den möglichen Farbentönen immer denjenigen, der sich am meisten dem Blau nähert. Vollständiger Mangel des Imbibitionswassers erlaubt dem eintretenden Jod bloss gelbe Färbung hervorzubringen. Alle übrigen Substanzen veranlassen, wenn sie überhaupt eine sichtbare Wirkung äussern, eine um so stärkere Abweichung der Farbe nach Gelb, in je grösserer Concentration sie die Stärke durchdringen. Eine Ausnahme macht die Schwefelsäure und einige andere Verbindungen, welche bei der stärksten Concentration anfänglich nur eine Farbenänderung nach Roth und Gelb bewirken, nach längerer Einwirkung aber oder bei etwas geringerer Concentration so-

gleich ein Aufquellen der Substanz und eine reinblaue Färbung derselben verursachen. Dieser eigenthümliche Effekt rührt von der Cellulose der Stärke her, und ist die Farbe auch von dem Indigoblau der Jodstärke merklich verschieden.

Historische Classe.

Sitzung vom 28. Februar 1863.

Herr Löher hielt einen Vortrag:

über das Rechtsverfahren bei der Ab-
setzung des deutschen Königs Wenzel.
