

Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe : in chemischer und physiologischer Beziehung / von Walter Nägeli.

Contributors

Nägeli, Walter.
Royal College of Surgeons of England

Publication/Creation

Leipzig : Wilhelm Engelmann, 1874.

Persistent URL

<https://wellcomecollection.org/works/tbkds2sf>

Provider

Royal College of Surgeons

License and attribution

This material has been provided by This material has been provided by The Royal College of Surgeons of England. The original may be consulted at The Royal College of Surgeons of England. where the originals may be consulted. This work has been identified as being free of known restrictions under copyright law, including all related and neighbouring rights and is being made available under the Creative Commons, Public Domain Mark.

You can copy, modify, distribute and perform the work, even for commercial purposes, without asking permission.



Wellcome Collection
183 Euston Road
London NW1 2BE UK
T +44 (0)20 7611 8722
E library@wellcomecollection.org
<https://wellcomecollection.org>

BEITRÄGE

ZUR NÄHEREN KENNTNISS DER

STÄRKEGRUPPE

IN CHEMISCHER UND PHYSIOLOGISCHER BEZIEHUNG.

VON

DR. WALTER NÄGELI.



MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG,

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN.

1874.

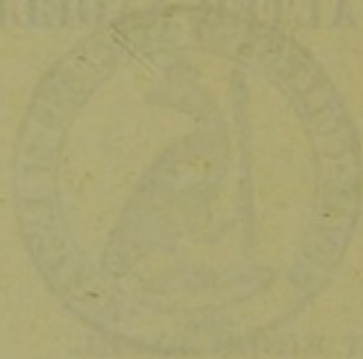
BETRIEBS

NUR NÄHEREN KENNNTNIS DES

STÄRKEGRUPPE

ON VERBODEN VON PSYCHOLOGISCHER BEWERTUNG

Das Recht der Uebersetzung bleibt vorbehalten.



BRUNNEN

VERLAG FÜR ALLE BÜCHERHANDLUNGEN

1927

INHALT.

	Seite
Einleitung	1
1. Krystallbildung	13
2. Löslichkeitsverhältnisse	21
3. Diosmose	30
4. Elementaranalyse	33
5. Verhalten der Lösungen gegen das polarisirte Licht	36
6. „ „ „ „ Fällungsmittel.	39
7. Jodreaction.	42
8. Wirkung von Farbstoffen	77
9. Verhalten gegen Alkalien	80
10. Verhalten gegen Fehling'sche Lösung	80
11. Verhalten gegen Säuren	88
12. Wirkung der Fermente	92
Unter welchen Umständen bildet sich Amylodextrin?	95
Hüllen der Stärkekörner	96
Worauf beruhen die Verschiedenheiten innerhalb der Stärkegruppe . .	98
Rückblick	102
Literaturübersicht	106

INHALT

1	Einleitung
2	1. Abschnitt
3	2. Abschnitt
4	3. Abschnitt
5	4. Abschnitt
6	5. Abschnitt
7	6. Abschnitt
8	7. Abschnitt
9	8. Abschnitt
10	9. Abschnitt
11	10. Abschnitt
12	11. Abschnitt
13	12. Abschnitt
14	13. Abschnitt
15	14. Abschnitt
16	15. Abschnitt
17	16. Abschnitt
18	17. Abschnitt
19	18. Abschnitt
20	19. Abschnitt
21	20. Abschnitt
22	21. Abschnitt
23	22. Abschnitt
24	23. Abschnitt
25	24. Abschnitt
26	25. Abschnitt
27	26. Abschnitt
28	27. Abschnitt
29	28. Abschnitt
30	29. Abschnitt
31	30. Abschnitt
32	31. Abschnitt
33	32. Abschnitt
34	33. Abschnitt
35	34. Abschnitt
36	35. Abschnitt
37	36. Abschnitt
38	37. Abschnitt
39	38. Abschnitt
40	39. Abschnitt
41	40. Abschnitt
42	41. Abschnitt
43	42. Abschnitt
44	43. Abschnitt
45	44. Abschnitt
46	45. Abschnitt
47	46. Abschnitt
48	47. Abschnitt
49	48. Abschnitt
50	49. Abschnitt
51	50. Abschnitt
52	51. Abschnitt
53	52. Abschnitt
54	53. Abschnitt
55	54. Abschnitt
56	55. Abschnitt
57	56. Abschnitt
58	57. Abschnitt
59	58. Abschnitt
60	59. Abschnitt
61	60. Abschnitt
62	61. Abschnitt
63	62. Abschnitt
64	63. Abschnitt
65	64. Abschnitt
66	65. Abschnitt
67	66. Abschnitt
68	67. Abschnitt
69	68. Abschnitt
70	69. Abschnitt
71	70. Abschnitt
72	71. Abschnitt
73	72. Abschnitt
74	73. Abschnitt
75	74. Abschnitt
76	75. Abschnitt
77	76. Abschnitt
78	77. Abschnitt
79	78. Abschnitt
80	79. Abschnitt
81	80. Abschnitt
82	81. Abschnitt
83	82. Abschnitt
84	83. Abschnitt
85	84. Abschnitt
86	85. Abschnitt
87	86. Abschnitt
88	87. Abschnitt
89	88. Abschnitt
90	89. Abschnitt
91	90. Abschnitt
92	91. Abschnitt
93	92. Abschnitt
94	93. Abschnitt
95	94. Abschnitt
96	95. Abschnitt
97	96. Abschnitt
98	97. Abschnitt
99	98. Abschnitt
100	99. Abschnitt

Es fände sich wohl nicht leicht ein Gebiet in unserer Wissenschaft, das mit Literatur so reich gesegnet, zu gleicher Zeit aber auch an sicher festgestellten und erklärten Thatsachen verhältnissmässig so arm wäre, wie es in dem vorliegenden Gebiet der stärkeverwandten Substanzen der Fall ist. Am Schluss der Abhandlung werde ich einen kurzen Auszug aus der gesammten chemischen Literatur geben, soweit sie mir bekannt geworden ist. Ich will es aber nicht versuchen, mit Hülfe derselben den Stand unserer Kenntnisse darzulegen, betreffend die chemischen Eigenthümlichkeiten der Stärke; es würde mich viel zu weit führen, wollte ich Alles zusammenfassen, was man weiss und was man nicht weiss. Ich wende mich vielmehr sogleich zu meinen eigenen Beobachtungen, indem ich die Besprechung der Literatur an den passenden Stellen einfüge*).

Es ist zuerst von meinem Vater (Nägeli, »Stärkeköerner« p. 113 und 183) des Näheren gezeigt worden, dass bei Behandlung von Stärkekörnern mit Speichel ein Theil derselben in Lösung gehe, während der übrigbleibende sich mit Jod nun nicht mehr blau färbe. Es war ihm dies ein Beweis dafür, dass die Stärke aus zwei Bestandtheilen besteht, einem, der sich mit Jod blau färbt (Granulose) und einem anderen, der das Jod nur mit gelber Farbe einlagert, der sich in dieser Beziehung also wie Cellulose verhält, was ihm

*) Die vorliegende Arbeit wurde in dem chemischen Laboratorium des Herrn Professor Erlenmeyer in München ausgeführt, dem ich hiermit meinen innigsten Dank ausspreche.

später den Namen »Amylocellulose« verschaffte. — Diese Methode wäre für eine nähere Untersuchung im Grossen wohl nicht gut brauchbar wegen der Schwierigkeit der Beschaffung des nothwendigen Materials sowohl, als auch der Trennung des Speichels von den erhaltenen Producten. Zweckmässiger ist in dieser Beziehung ein anderes Verfahren, welches denselben Erfolg hat, nämlich die Behandlung der Stärkekörner mit nicht allzu concentrirten mineralischen Säuren. In seiner Notiz vom Jahre 1857*) gab zuerst M e l s e n s bekannt, dass man eine gleiche Trennung wie mit Speichel, auch durch Pepsin, Diastase und Säuren bei wenig erhöhter Temperatur hervorbringen könne. Leider fehlen genauere Mittheilungen dieses Autors; er gibt nur an, dass sich dabei die Stärkekörner in der Weise verändern, dass sie sich mit Jod nur noch violett oder gelb färben, ohne dabei ihre Structur verloren zu haben.

Diese Angaben bestätigte auch mein Vater (1863, Botan. Mittheilungen S. 389), indem er zeigte, dass mineralische Säuren in solcher Verdünnung, dass ein Aufquellen nicht mehr stattfinden kann, bei gewöhnlicher Temperatur aus den Stärkekörnern denjenigen Theil, der sich mit Jod blau färbte, ausziehen, so dass sich der Rückstand, der aber noch die ursprüngliche Structur besitzt, nur gelb färbt.

Diese Einwirkung habe ich zum Ausgangspunkt meiner Untersuchungen gemacht.

Welchen Grad der Concentration man bei den Säuren wählt, scheint gleichgültig zu sein, wenn man nur darauf Acht hat, dass dieselbe nicht so gross werde, dass die Stärkekörner darin zu quellen beginnen. Im Uebrigen hat die Concentration nur Einfluss auf die Dauer des Processes. Da derselbe um so schneller verläuft, je weniger verdünnt die Säure ist, so ist es wünschenswerth, dieselbe so concentrirt wie möglich zu nehmen. Ich habe mich zuerst der

*) Wenn keine näheren Angaben über die betreffende Abhandlung gemacht sind, so ist immer die in der Literaturübersicht in dem erwähnten Jahre angegebene Veröffentlichung gemeint.

Salzsäure bedient und dabei die Verhältnisse so gewählt, dass in 100 verdünnter Salzsäure 12 ClH enthalten waren. Diese Flüssigkeit wurde zu Kartoffelstärkekörnern *) in eine verschliessbare Flasche gegeben, so dass auf die angewandten 1000 Gr. Stärke 6 Liter verdünnter Säure trafen. Später benutzte ich Schwefelsäure und zwar Säure mit einem Gehalt von 15 und 16⁰/₀ $SO_4 H_2$. Bei Salzsäure dürfte die Concentration wohl nicht stärker genommen werden; ob eine solche bei Schwefelsäure zulässig wäre, kann ich nicht entscheiden. — Ich habe mich übrigens auch überzeugt, dass eine verdünntere Säure ebenso wirkt. Ich nahm dazu Schwefelsäure, welche in 100 Theilen 2 $SO_4 H_2$ enthielt. Der Erfolg war der nämliche, nur ging es hier äusserst langsam, nach 1¹/₂ Jahren färbten sich nur einzelne Körner mit Jod gelb, die meisten dagegen roth und sogar violett (die letzteren waren wohl die, welche unten auf dem Boden des Gefässes lagen, da dasselbe während fast einem Jahre nicht mehr geschüttelt worden). — Welche von den beiden Säuren vorzuziehen ist, weiss ich nicht. Soll auch der in Lösung gegangene Theil untersucht werden, so ist es wohl die Schwefelsäure.

Die in der besprochenen Weise angesetzten Stärkeköerner wurden täglich geschüttelt. Von aussen gesehen bemerkt man bei dieser Behandlung kaum eine Veränderung. Die Lösung wird allmählig ganz schwach gelblich; ausserdem kann man beim Schütteln die Beobachtung machen, dass sich die Körner später nicht mehr so fest zusammensetzen; d. h. sie lassen sich leichter in der Flüssigkeit vertheilen. Dagegen ändert sich das Volumen der angesetzten Körner nicht. Bringt man an der Flasche eine Marke an, so reicht der Absatz, wenn die Flüssigkeit klar geworden ist, immer bis zu

*) Es sei hier ein für allemal darauf aufmerksam gemacht, dass alle Versuche, bei denen keine specielle Erwähnung geschieht, mit Kartoffelstärkekörnern gemacht sind, und zwar waren es Kartoffelstärkeköerner, wie ich sie in einer Materialienhandlung bekam, ohne von mir weiter einer Reinigung unterworfen worden zu sein. Dieselben schienen übrigens unverändert, mit ganz einzelnen Ausnahmen, wo die Körner etwas gequollen waren. Verunreinigungen konnten fast keine darin entdeckt werden.

derselben. Selbst nachdem die Einwirkung mehr als ein Jahr gedauert hat, scheint dies fast nicht anders geworden zu sein. Schon daraus lässt sich schliessen, dass die Körner nicht von aussen aufgelöst werden, dass vielmehr die äussersten Theile den Lösungsmitteln am längsten widerstehen. — Endlich ist noch zu bemerken, dass einige Tage nach dem Beginne der Einwirkung der bekannte charakteristische Geruch erscheint, den man auch wahrnimmt, wenn man Kartoffelstärke mit Säuren erwärmt.

Das Mikroskop zeigt an den behandelten Stärkekörnern keine Veränderung, weder in der Gestalt, noch an der Structur, ausgenommen, dass die Schichtung deutlicher wird. Dagegen beweist die Jodreaction, dass sie wirklich verändert sind. Während sie sich anfangs durch reines Jod und Wasser blau (indigo) färbten, werden sie nach 12 Tagen der Einwirkung (bei der oben angegebenen Concentration der Säure) violett, dann roth, schliesslich nach 3 Wochen röthlich-gelb. Diese Veränderung tritt aber nicht an allen Körnern gleichzeitig ein. Die einen färben sich schon gelb, während andere noch Roth und Violett zeigen. Eine Gleichmässigkeit tritt erst ein, wenn alle Körner sich gelb färben; von da an bleibt die Färbung durch Jod die nämliche.

Was die Flüssigkeit anlangt, so kann man in ihr ebenfalls eine Veränderung wahrnehmen. Legt man in dieselbe nach 12 Tagen einen Jodkrystall, so zeigen sich mit dem Mikroskop selbst in der sorgfältig filtrirten Flüssigkeit blaugefärbte Flocken, während man vor Zusatz desselben keine Spur eines Niederschlags entdecken konnte. Jene Flocken erkennt man auch dann noch, wenn alle Körner sich mit Jod gelb färben. Es ist hier also ein Theil der Stärke in Lösung gegangen. Dass sich die in derselben befindliche Substanz auf Zusatz von Jod ausscheidet, kann nicht auffallen; denn ganz klar filtrirter Kleister, der mit Jod keine Spur eines Niederschlags zeigt, gibt denselben sogleich auf Zusatz einer Säure. Letztere hat also mit noch anderen Substanzen, wie wir später sehen werden, die Eigenschaft gemein, Jodstärke aus ihrer Lösung in Wasser zu fällen. — Nach längerem Stehen der Flüssigkeit für

sich oder mit dem sich durch Jod nicht mehr anders als gelb färbenden Rückstand, wird der blaue Niederschlag immer spärlicher, bis man zuletzt keine Spur mehr davon erhält. Von da an erkennt man auch an der Flüssigkeit keine Veränderung mehr. Es lässt sich darin Zucker nachweisen, und Alkohol erzeugt einen Niederschlag.

Es schienen sich während des ganzen Verlaufes hauptsächlich drei Substanzen der Untersuchung darzubieten: Das Ungelöstbleibende, »der Rückstand«, wie ich es kurzweg nenne, zu der Zeit, wo er gleichförmig geworden ist, wo also alle Körner durch Jod gelb gefärbt werden, — ferner der aus der Flüssigkeit auf Zusatz von Jod sich ausscheidende Niederschlag, und endlich der Niederschlag, der durch Alkohol entsteht, sobald die Lösung mit Jod keine Reaction mehr zeigt. Diese drei Substanzen stellte ich wie folgt dar:

1. Was den Rückstand betrifft, so scheint es gleichgültig zu sein, ob man denselben, wenn er einmal mit Jod in allen seinen Körnern nur noch eine gelbe Färbung zeigt, sogleich von der Säure befreie, oder ob man ihn noch länger mit derselben in Berührung lasse. Die Qualität des Productes schien sich dadurch nicht zu ändern. Ich sage »schien«, denn genaue Untersuchungen habe ich darüber nicht angestellt. Jedenfalls aber verringert sich nach und nach die Menge des Rückstandes. — Das Material für meine Untersuchungen lieferte Kartoffelstärkemehl, welches 96 bis 120 Tage mit der früher erwähnten Säure in Berührung gewesen war.

Zur Reindarstellung des Rückstandes habe ich denselben mit Wasser so lange decantirt, bis fast keine Säure mehr in Lösung sich befand. Man erkennt dies schon daran, dass die Flüssigkeit nach dem Absitzen des Rückstandes nicht mehr vollständig klar wird, während sich letzterer, so lange noch eine erhebliche Säuremenge vorhanden ist, ganz klar absetzt. Je mehr die Säuremenge abnimmt, um so fester legen sich die Körner auf dem Boden des Gefässes zusammen, desto trüber bleibt aber auch die Flüssigkeit. Schliesslich kann man dieselbe vollkommen abgiessen; auf dem

Grunde des Glases bleiben die weissen Körner fest zusammenhängend; das in der Flüssigkeit Suspendirte ist gelb oder fast braun; es besteht aus Verunreinigungen und Trümmern von Stärkekörnern. Der weisse Absatz, der durch Abschlämmen von dem Sand befreit worden, wurde noch mit Wasser, zuletzt mit Alkohol durch Decantiren gewaschen, bis der gekochte Rückstand keine Reaction auf Salzsäure mehr erkennen liess. Der Alkohol wurde dann abgesaugt, die Körner zwischen Papier gepresst und getrocknet. Man hat nun ein feines, weisses Pulver, ähnlich dem ursprünglichen Stärkemehl. Unter dem Mikroskop sieht man noch die Körner, sie sind aber theilweise zerrissen und zertrümmert.

Man hat es hier offenbar mit keiner homogenen Masse zu thun. Beim Kochen mit Wasser löst sich nämlich nicht Alles auf; es bleibt zwar ein sehr kleiner, aber immerhin ein ganz bestimmter Theil ungelöst. Filtrirt man nun aber und scheidet aus dem Filtrat, am besten durch Gefrierenlassen desselben, die gelöste Substanz wieder aus, so hat man eine, wenigstens in ihrem Verhalten gegen Wasser homogene und überdies krystallinische oder krystallisirte Substanz.

Ich gebe ihr die Bezeichnung Amylodextrin I*).

Was den ungelösten Theil, die sogenannten »Hüllen« betrifft, so werde ich dieselben am Schluss der Abhandlung besonders betrachten.

2. Nachdem die Stärke 20 Tage lang mit der Säure in Berührung gewesen war, zeigte sich in der Flüssigkeit auf Zusatz von Jod eine reichliche Menge des erwähnten blauen Niederschlags, während sich der Rückstand im Allgemeinen jetzt roth färbte. Die Flüssigkeit wurde nun abfiltrirt und mit ungefähr dem vier- bis fünffachen Volum 93procentigen Alkohols versetzt. Es entstand ein

*) Der Name Amylodextrin wurde meines Wissens zuerst von Balling einer Substanz gegeben, die in der Mitte stehen sollte zwischen Stärke und Dextrin. Da meine Substanz die nämliche Stellung einnimmt, also vielleicht ganz dasselbe ist, so habe ich diesen Namen gewählt. Wahrscheinlich für den nämlichen Körper haben ausserdem Namen gegeben: Schulze »Amidulin«, Béchamp »lösliche Stärke« und Musculus »unlösliches Dextrin«.

starker, weisser, fast etwas voluminös aussehender Niederschlag, der auf ein Filter gesammelt mit Alkohol ausgewaschen wurde*). Nach dem Verdampfen des Weingeistes war die Masse schmierig und fadenziehend. Ich zerrieb sie daher mit neuem Alkohol, bis sie nach Entfernung desselben ein trockenes Pulver darstellte.

Auch diese Substanz lässt sich krystallisiren und beliebig oft umkrystallisiren. Ich habe sie deshalb später nicht mehr so sorgfältig mit Alkohol getrocknet, sondern nachdem sie von der Säure befreit war, in Wasser gelöst und durch Umkrystallisiren vollends gereinigt. Sie unterscheidet sich, wie wir sehen werden, in ihren Eigenschaften nur wenig von der unter 1. dargestellten Substanz; sie mag daher im Folgenden mit Amylodextrin II bezeichnet sein.

3. Die salzsaure Lösung über dem Rückstand zeigte nach 90 Tagen mit Jod keine Spur der blauen Flocken mehr. Die Flüssigkeit wurde daher abfiltrirt und mit Kalkmilch, zuletzt mit kohlen-saurem Kalk neutralisirt**). Die von dem überschüssigen Kalk abfiltrirte Lösung wurde auf dem Wasserbad soweit eingedampft, bis beim Erkalten Chlorcalcium auskrystallisirte. Dieselbe wurde dann mit 93procentigem Alkohol bis zu starker Trübung versetzt. Heftig geschüttelt, legte sich der Niederschlag als dickflüssige Masse an die Wandungen an, welche nach dem Abgiessen der Flüssigkeit in wenig kaltem Wasser gelöst und wieder mit Alkohol gefällt wurde. Der Niederschlag wurde endlich noch einmal in Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt, zum dicken Syrup eingedampft und dann solange immer wieder mit frischem, zuletzt mit absolutem Alkohol im Mörser zerrieben, bis er ein feinkörniges Pulver darstellte. Der

*) Das Filtrat dieses Niederschlages wurde für sich in geschlossenen Flaschen aufbewahrt; nach einiger Zeit schieden sich in demselben noch Flocken aus, von denen weiter unten (siehe unter 1. »Krystallbildung«) die Rede sein soll.

***) Ich hätte auch direct die salzsaure Lösung, ohne sie zu neutralisiren, mit Alkohol fällen können. Da aber dazu wegen der grossen Verdünnung ungeheure Mengen eines sehr starken Alkohols nöthig gewesen wären, so habe ich es vorgezogen, durch Neutralisiren und Abdampfen das Volumen einzuengen.

Alkohol wurde abgesaugt, und die Substanz über Schwefelsäure getrocknet.

Man hat nun ein ganz feines, trockenes, weisses Pulver, welches ich mit dem Namen Dextrin*) belegen will.

Ehe ich zur Beschreibung der Eigenschaften der auf die angegebene Weise dargestellten Substanzen übergehe, wobei namentlich die beiden Amylodextrinarten unter sich und besonders mit unveränderter Stärke verglichen werden sollen, muss ich noch berichten, was in quantitativer Hinsicht aus Rückstand und Lösung bei längerem Stehen wird.

Um zu sehen, wie weit die Auflösung vor sich gehe, habe ich die Menge des Rückstandes, nach verschieden langer Einwirkung der Säure bestimmt. Ich habe zu diesem Zweck in eine Reihe von Gläsern mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel genaue Mengen von lufttrockenem Kartoffelstärkemehl, von welchem zu gleicher Zeit eine Trockenbestimmung gemacht wurde, — immer ungefähr 18 bis 19 Gramm — gegeben, und dazu auf je 1 Gr. Stärke 6 Cc. 12procentiger Salzsäure. Die Gläser wurden täglich geschüttelt und dazwischen auf den Kopf gestürzt, damit auch die zwischen Hals und Stöpsel sitzende Substanz gehörig gespült werde.

Nach 36 Tagen hatten 100 Gr. Trockensubstanz der Stärke (nach der im Wasserbad ausgeführten Trockenbestimmung berechnet) abgenommen auf 62,2 Gr. oder um $37,8\%$ **); in einem

*) Der Name »Dextrin« wurde zuerst von Biot und Persoz (1833) gegeben und zwar einer Substanz, welche eigentlich noch unveränderte Stärke, nämlich der Inhalt der Stärkekörner sein sollte. Wahrscheinlich hatten sie es aber schon mit der ersten Stufe der Umwandlung nach Zucker hin zu thun, mit dem, was ich als Amylodextrin beschreiben werde. Später wurde der Name Dextrin allgemein für das weitere Umwandlungsproduct gebraucht. Diesem Gebrauche bin auch ich hier gefolgt.

**) Ich will hier für das erste Mal die Zahlen genauer angeben: In dem betreffenden Glas waren ursprünglich 19,2985 Gr. lufttrockene Stärke; nach der erwähnten Trockenbestimmung (welche $19,76\%$ Wasser ergeben hatte) entsprächen diese 15,4851 Gr. im Wasserbad, also ungefähr bei 98° , getrockneter

anderen Glas auf 60,7 oder um 39,3%. Nach 36 tägiger Einwirkung hatte also die Trockensubstanz abgenommen um 38,5%. — Der Rückstand färbte sich mit reinem Jod in den meisten Theilen gelb oder rothgelb, einzelne Körner auch noch schwach violett.

Nach 115 Tagen hatten 100 ursprüngliche Trockensubstanz abgenommen auf 29,4 und 29,7 oder im Mittel um 70,45. — Die Körner färbten sich alle gleichmässig gelb.

Nach 240 Tagen waren von 100 ursprünglicher Substanz noch ungelöst 17,2 Gr.; dieselbe war also reducirt worden um 82,8%.

Nach 720 Tagen endlich war noch ein Rückstand von 6,04 Gr. von 100 Stärke vorhanden. Die Trockensubstanz der Stärke hatte also jetzt abgenommen um 94%. — Die Körner zeigten noch so ziemlich die ursprüngliche Grösse. Innerhalb der Hüllen, welche immer vorhanden sind, sieht man bei 1200facher Vergrößerung gewöhnlich noch zahlreiche, oft auch nur wenige, ja nur ein oder zwei dichtere Schichten; sie sind aber in der Regel nicht sehr deutlich. In dem Fall wo nur einzelne Schichten sichtbar sind, scheinen dieselben durch eine unsichtbare Substanz in ihrer Lage innerhalb der Hüllen erhalten zu werden. Fast in jedem Korn ist das Schichtencentrum oder der Kern als eine kleine Hohlkugel zu sehen. Es widerstehen also, mit Ausschluss der äusseren Hüllen, die den Kern zunächst umgebenden Schichten am längsten.

Wenn man die erhaltenen Zahlen vergleicht, so erkennt man, dass die Auflösung der Substanz immer langsamer vor sich geht.

Substanz. — Nach der Einwirkung der Säure wurde der ausgewaschene Rückstand ebenfalls im Wasserbad getrocknet, er betrug 9,627 Gr. Es hatten sich also 15,4851 Trockensubstanz reducirt auf 9,627 oder 100 auf 62,17.

Absolut genau sind die Bestimmungen nicht. Es wurde der Rückstand mit Wasser decantirt, welches immer durch ein gewogenes Filter abgegossen wurde; zuletzt mit Alkohol. Man muss sich hüten, diesen zu früh zuzusetzen, da man sonst in der Lösung enthaltenes Dextrin niederschlagen würde. Ich habe ihn zugefügt, als aus dem Waschwasser die Säure verschwunden war. Der Rückstand wurde immer im Wasserbad getrocknet.

Während sich in der ersten Zeit in 10 Tagen ungefähr 10% lösten, verschwand in späterer Zeit in je 10 Tagen nur noch 1% und zuletzt nicht einmal mehr 0,3%. Es lässt sich denken, dass der gebildete Zucker oder das Dextrin auf die weitere Lösung hindernd einwirke, wie dies in dem ähnlichen Fall der Einwirkung von Diastase auf Dextrin von Payen (1861) nachgewiesen wurde. In dieser Beziehung gibt allerdings Musculus (1861) an, dass der gebildete Zucker wohl auf die Umwandlung des Dextrins, nicht aber auf die der Stärke einen Einfluss übe. In unserem Fall wirken aber in der That die gebildeten Producte auch auf die Umwandlung der Stärke, indem sie die Auflösung derselben in nicht unerheblichem Maasse hemmen, wie folgende Zahlen beweisen.

Der Rückstand, der nach 36tägiger Einwirkung der Säure erhalten worden war, wurde mit frischer 12 procentiger Salzsäure (auf 1 Substanz wieder 6 Säure) angesetzt. Nach 160 Tagen neuer Einwirkung hatten 100 Gr. Rückstand abgenommen auf 25,3 oder um 74,7%; oder 100 der ursprünglichen wasserfreien Stärke waren jetzt nach 196 Tagen vermindert auf 15,6, also um 84,4%. Es wurde demnach auf diese Weise in 196 Tagen bewirkt, was im andern Falle, wo die Säure nicht gewechselt wurde, erst vielleicht in 280 Tagen erreicht worden wäre. — Dasselbe zeigt sich bei weiterer Einwirkung neuer Säure. Der Rückstand von dem vorhergehenden Versuch wurde wieder mit frischer 12 procentiger Salzsäure angesetzt und zwar in demselben Verhältniss (1 Rückstand: 6 Säure). Nach 504 Tagen nahmen 100 des vorher erhaltenen Rückstandes noch ab auf 30,9 oder um 69%; oder 100 Trockensubstanz der ursprünglichen Stärke wurden, 700 Tage lang der Einwirkung von zweimal gewechselter Salzsäure ausgesetzt, reducirt auf 4,8 oder um 95,2%; so viel hatte sich also im Ganzen von der Stärke gelöst.

Die frische Säure war demnach, obwohl in geringerer, zuletzt selbst in viel geringerer Quantität vorhanden, als in dem Fall, wo dieselbe nicht gewechselt wurde, doch im Stande, in derselben Zeit eine grössere Menge Substanz zu lösen. Nach 700 Tagen blieben jetzt nur noch 4,8% der Stärke als Rückstand, während im andern

Fall nach 720 Tagen noch 6% übrig waren; und 1,2% Unterschied bedeuten jetzt, wo die Auflösung so äusserst langsam vor sich geht, sehr viel, wohl mehr als 100 Tage. Wäre die Säure noch öfter gewechselt, und später mehr als das 6fache des Rückstandes z. B. immer das ursprüngliche Volum, davon zugefügt worden, so wäre die Auflösung noch rascher und vollständiger erfolgt.

Durch die in Lösung gegangenen Producte wird also die Säure gewissermassen abgestumpft. Dies ist aber nicht die einzige Ursache, warum später die Auflösung so äusserst langsam vor sich geht, was gleichfalls die erhaltenen Zahlen ersichtlich machen. Es muss an der zu lösenden Substanz selbst gelegen sein. Zuerst wird vorzüglich aus den mehr Wasser enthaltenden Schichten des Stärkekorns, den sogenannten »weichen«, Substanz ausgezogen und zwar beträchtlich mehr als aus den dichteren. Mit der zunehmenden Dichte geht aber auch die Auflösung langsamer vor sich, so dass die zuletzt übrig bleibenden Theile die dichtesten im ursprünglichen Korne waren. Zu ihnen gehört vor Allem die Hülle, welche allen Lösungsmitteln am längsten widersteht. Gewiss wird auch sie sich nach und nach lösen, jedoch nur in sehr langer Zeit. —

Dieselben Gläser, in welchen die Rückstandsbestimmungen gemacht worden waren, verwendete ich zur Bestimmung des Verhältnisses von Zucker und Dextrin in der Flüssigkeit. In einem abgemessenen Volum derselben wurde die Salzsäure mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, das Filtrat in einer gewogenen Platinschale eingedampft*) und getrocknet. Man hat nun in der Schale Chlorbaryum, Dextrin und Zucker. Als die Substanz im Wasserbad nicht mehr abnahm, wurde sie geglüht, bis sie auch hier keine Abnahme mehr zeigte. Der Verlust ergab die Gesammtmenge der organischen Substanz (Dextrin und Zucker), welche in dem abgemessenen Volumen gelöst gewesen war. — Daneben wurde in einem gleichen Volu-

*) Dieses Eindampfen geschah unter Umrühren mit einem gleichfalls mitgewogenen Platinspatel, da sonst das Spritzen, das unvermeidlich beim Concentrirterwerden der Lösung eintritt, Verluste ergeben hätte.

men der Zucker mit Hülfe der Fehling'schen Methode bestimmt. Die letzte Grösse von der ersten abgezogen, ergab die Menge des Dextrins. Folgendes sind die Resultate *):

100 Trockensubstanz der Lösung enthalten							
nach 37 Tagen	32,5	Zucker u.	67,5	Dext.;	oder auf 1 Z.	treffen	2,07 D.
» 115	» 68	»	» 32	»	»	»	0,47 »
» 240	» 66	»	» 34	»	»	»	0,52 »
» 720	» 84	»	» 16	»	»	»	0,19 »

Zu der ersten Bestimmung bemerke ich, dass das als Dextrin Bestimmte nicht blos solches war, sondern zum grossen oder sogar grössten Theil sich als Amylodextrin II erwies. Reines Jod gab in der Flüssigkeit eine starke blaue Färbung, erzeugt durch den früher besprochenen Niederschlag.

Die erhaltenen Zahlen zeigen eine fortwährende Abnahme des Dextrins im Vergleich zum Zucker. Dass die dritte Analyse gegenüber der zweiten keine solche ergab, kann wohl nur den Ungenauigkeiten der Bestimmungsmethoden zugeschrieben werden. Diese verhältnissmässige Abnahme ist leicht erklärlich. Obwohl nämlich auch später aus dem noch ungelösten Rückstand sich fortwährend Dextrin bildet, so wandelt sich bei der äusserst langsamen Entstehung desselben aus dem Rückstand das vorhandene Dextrin verhältnissmässig rascher in Zucker um. Zuletzt wird sich fast nur noch Zucker in der Flüssigkeit vorfinden.

Ich habe auch eine solche salzsaure Lösung, welche während 88 Tagen mit dem Rückstand in Berührung geblieben war, von demselben getrennt aufbewahrt. Nach weiteren 32 Tagen, also nach

*) Diese Bestimmungen von Zucker und Dextrin ermangeln noch viel mehr der Genauigkeit, als die Rückstandsbestimmungen. Einmal ist das Trocknen der eingedampften Lösung (*Cl₂ Ba*, Dextrin und Zucker) sehr schwer. Das Wasser entweicht nur sehr langsam, während gleichzeitig immer etwas Zucker zersetzt wird (die Masse wird gelb), was auch eine fortwährende kleine Abnahme bedingt. Man weiss daher nicht, wann das Trocknen beendigt ist. Ausserdem ist die Bestimmung des Zuckers neben Dextrin nicht genau, da Dextrin selbst Fehling'sche Lösung reducirt, wie ich später zeigen werde. — Die erhaltenen Zahlen geben daher nur in ganz groben Zügen ein Bild davon, wie die Menge des Zuckers im Vergleich zum Dextrin zunimmt.

120 Tagen überhaupt, ergab eine Bestimmung, ausgeführt wie die früheren, 5,55 Zucker und 2,69 Dextrin in 100 Cc. Lösung. Es können sich also, da die 2,69 Dextrin nach der gewöhnlich angenommenen Formel 2,99 Zucker entsprechen, im Maximum 8,54 Zucker in 100 Cc. unserer Flüssigkeit bilden. Nun ergaben die Bestimmungen:

Nach 154 Tagen in 100 Cc. Lösung 6,0 Gr. Zucker,

» 349 » » » 6,94 »

» 830 » » » 7,9 »

Es wurde also schliesslich beinahe die höchst mögliche Menge an Zucker erreicht. Fasst man die Unzuverlässigkeit der Dextrinbestimmung ins Auge, so sieht man, dass vielleicht schon alles Dextrin aus der Flüssigkeit verschwunden war, um so mehr, da auch Alkohol keine Spur von Trübung verursachen konnte. Es ergibt sich daraus also, dass nicht blos dann Dextrin mit Säuren vollständig in Zucker übergeht, wenn man es im zugeschmolzenen Rohr 4 Stunden lang auf 108° erhitzt, wie Musculus 1865 behauptet hat, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man ihm nur genug Zeit dazu gönnt.

Nachdem wir so gesehen haben, dass das Endresultat unserer Reaction von Säure auf Stärkemehl wohl nichts anderes ist, als vollständige Ueberführung in Zucker, wende ich mich zur Besprechung der Eigenschaften der im Verlauf dieser Reaction gewonnenen Producte.

1. Krystallbildung.

Wenn man Stärkelösung — unter »Stärkelösung« verstehe ich immer Kartoffelstärkekörner mit Wasser zu einem dünnen Kleister gekocht und filtrirt — gefrieren lässt, so scheidet sich, wie schon Reinsch 1855 angegeben hat, die Stärke aus. Wenn das Gefrieren nicht allzu rasch vor sich ging, so erhält man einen Klumpen von zusammenhängenden Fäden, ganz ähnlich losen Baumwollfäden. Unter dem Mikroskop erkennt man bald feinere, bald dickere

Stränge, auch Tafeln und mehr oder weniger unregelmässige Kugeln. (Fig. 1 der Tafel.) Alle diese Ausscheidungen färben sich wie die ursprüngliche Stärke blau. Zwischen die beiden Nicol eines mikroskopischen Polarisationsapparates gebracht, zeigen sie jedoch gar keine Farben, während die Stärkekörner bekanntlich ein schwarzes Kreuz auf hellem Grund oder mit Einschaltung eines Gypsblättchens ein farbiges Kreuz mit den entsprechenden Farben geben.

Wenn man den durch die Behandlung der Stärkekörner mit Salzsäure oder Schwefelsäure dargestellten Rückstand mit Wasser kocht, so hat man nun in Lösung, was ich S. 6 mit dem Namen Amylodextrin I bezeichnet habe. Lässt man nun eine solche klar filtrirte Lösung gefrieren, so hat man nach dem Wiederaufthauen eine trübe Flüssigkeit oder nach kurzem Stehen einen starken, sehr gut abgesetzten, schneeweissen Niederschlag; die darüber stehende Mutterlauge wird vollkommen klar.

Unter dem Mikroskop besehen, erscheint der Absatz bestehend aus grösseren oder kleineren, gleichmässig kreisrund aussehenden Körnern, ganz ähnlich den Hefezellen von *Saccharomyces*; besonders täuschend sind sie diesen ähnlich, wenn sie, wie dies öfter vorkommt, in Fäden vereinigt sind (Fig. 2 der Tafel). Mitunter bilden sie auch grössere Tafeln, welche aber immer auch aus kreisrunden oder unregelmässig polygonalen Körnern bestehen. — Wird ein einzelnes Korn um 90° gedreht, so zeigt es nun die Form eines Stäbchens, an beiden Enden von gebogenen Linien begrenzt (Fig. 3). Die Ausscheidungen bestehen also nicht aus Kugeln, sondern es sind flache Scheibchen, Cylinderstücke oder genauer mittlere Kugelzonen. Nur ihre geringe Dicke bringt es mit sich, dass sie dem Beschauer gewöhnlich die kreisrunde Seite darbieten; werden sie jedoch durch einen Strom in der Flüssigkeit fortgewälzt, so erkennt man deutlich ihre tafelförmige Gestalt.

Diese »Scheibchen«, wie ich sie kurzweg nennen will, erhält man nicht blos beim Gefrierenlassen einer Amylodextrinlösung, sie erscheinen immer auch beim Abdampfen derselben. Lässt man eine nicht allzuverdünnte Lösung stehen, bedeckt oder unbedeckt, so

setzen sich nach einiger Zeit die Scheibchen ab, oft als Krusten die Wandungen überziehend. Dampft man eine Lösung zum Syrup ein, wobei sie ganz klar bleibt, lässt sie dann erkalten und kurze Zeit stehen, so scheiden sich plötzlich eine grosse Menge der Scheibchen aus; man könnte fast sagen die Lösung erstarre; es ist ganz ähnlich, wie wenn eine übersättigte Salzlösung sich plötzlich ihres Ueberschusses entledigt. Wird eine Amylodextrinlösung sehr rasch zur Trockne abgedampft, so erhält man eine glasartige Masse, welche aber, wie das Mikroskop lehrt, aus lauter Scheibchen besteht. Mit Wasser angerührt vertheilen sich dieselben zu einem Brei.

Die nämlichen Scheibchen scheint bereits *Jacquelin* (1840) unter den Händen gehabt zu haben. Er gibt an, dass Stärkekleister von 1 Stärke und 5 Wasser, während 2 Stunden auf 150° erhitzt, eine Lösung ergab, welche nach dem Erkalten eine pulverige Masse fallen liess, die unter dem Mikroskop aus runden Körnchen bestand. Freilich stimmen die Eigenschaften derselben nicht ganz genau mit meiner Substanz überein; wahrscheinlich hatte er noch mehr oder weniger unveränderte Stärke dabei. Zweifellos sind jedoch diejenigen Körnchen identisch mit den meinigen, welche *Musculus* in seiner neuesten Arbeit (1870) beschreibt, die mir aber leider erst kurz vor Vollendung der meinigen zu Gesicht kam. *Musculus* erhielt dieselben durch vieltägiges Stehen einer zum Syrup eingedampften Lösung seines »unlöslichen Dextrins«, dargestellt durch Kochen von Stärke mit verdünnter Schwefelsäure. Nur scheint er sie nicht als flache Scheibchen erkannt, sondern für Kugeln gehalten zu haben.

Was die Grösse betrifft, so gibt *Musculus* an, dieselbe wechsle zwischen 0,001 bis 0,030 Mm.; die letztere beobachtete er, nachdem seine Körnchen 3 Monate lang in der concentrirten Lösung gelegen hatten. Ich selbst habe nur Scheibchen gemessen, welche durch Gefrieren erhalten worden waren. Ihre Grösse betrug zwischen 3 und 20 Mikromillimeter (= 0,003 — 0,02 Mm.), sie stieg jedoch auch bis zu 30 und sogar 35 Mik. (= 0,035 Mm.); sie waren somit in

diesem Fall noch etwas grösser als die grössten von *Musculus* *). Die Hauptmenge der Scheibchen jedoch besass einen Durchmesser von 5—10 Mik. — Die Dicke schätze ich auf 2—4 Mik.

Musculus behauptet, seine Körner wachsen in der Art, dass sie von Aussen Schicht für Schicht ansetzen. Er habe an den grössten derselben 5—8 solcher Schichten unterscheiden können. Davon sah ich in der Regel nichts, obwohl ich meine Scheibchen auch bei 1300facher Vergrösserung mit der Immersionslinse betrachtete. Nur ein Mal zeigten sich bei sehr grossen Körnern Andeutungen von Schichtung (Fig. 4). Sehr oft sah ich jedoch Streifung in der Richtung des Radius.

Was die Natur der Scheibchen anlangt, so sind dieselben zweifelsohne krystallinisch. Das beste Kriterium dafür ist ihr Verhalten zum polarisirten Licht. Bringt man dieselben zwischen die beiden Nicol des Polarisationsapparates, so zeigen sie die nämliche Erscheinung wie Sphärokrystalle oder Stärkeköerner und, wie ich gleichzeitig bemerken will, der Rückstand nach der Behandlung der Stärke mit Säuren. Man sieht das bekannte schwarze Kreuz auf hellem Grund; besonders deutlich bei den grösseren Körnern, bei welchen es jedoch oft etwas verbogen aussieht (Fig. 5). Es ergibt sich jedoch hier eine bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit. Während nämlich bei den Stärkekörnern und Sphärokrystallen das schwarze Kreuz mit den Schwingungsebenen des unteren und oberen Nicol zusammenfällt, ist dasselbe bei den Amylodextrinscheibchen um $35-50^{\circ}$ gedreht, so dass wir also hier statt eines orthogonalen, nahezu ein diagonales Kreuz haben. — Fügt man ein Gypsblättchen ein, so erhält man das zweifarbige Kreuz z. B. mit einem solchen, das »roth erster Ordnung« gibt, blau und gelb (Fig. 6). Dieselbe Figur zeigt, dass die Farbe der Arme wechselt, so dass wir den

*) Ich weiss nicht, ob die Scheibchen durch längeres Liegen in einer concentrirten Lösung wirklich noch wachsen. Die grössten Körner erhielt ich durch Gefrieren der Lösung bei -5° , also bei fast momentaner Ausscheidung. Anscheinend fast die nämliche Grösse bekam ich auch beim Stehen einer concentrirten Lösung nach kaum einem Tag.

horizontalen Arm theils blau, theils gelb sehen, den verticalen entgegengesetzt. Dies rührt davon her, dass dasselbe Korn von beiden Seiten betrachtet verschieden gefärbt aussieht. Dreht man ein solches, das nach einer bestimmten Richtung Blau, nach der darauf senkrechten Gelb zeigte, auf seine andere Seite, so hat man nun in der ersteren Richtung nicht mehr Blau sondern Gelb, in der letzteren dagegen jetzt Blau (Fig. 7 a und b)*). — Von der schmalen Seite gesehen scheinen die Scheibchen keine Farben zu geben.

Nach diesen Eigenschaften ist es unzweifelhaft, dass die Scheibchen krystallisirte Gebilde sind. Höchst wahrscheinlich bestehen sie aus kleinen Nadeln, die nach der Richtung der Radien um die Axe gruppiert sind. Dafür spricht auch die oben erwähnte radiale Streifung, dann die radialen Risse, welche unter verschiedenen Einflüssen an den Scheibchen entstehen, und besonders auch der Umstand, dass man unter gewissen Bedingungen die Substanz in einzelnen nicht so dicht gruppirten Nadeln erhalten kann, wie ich weiter unten zeigen werde. Die Schichtung, die zuweilen vorkommt und die besonders Musculus erwähnt, zeigt nur, dass diese Nadelchen, deren Länge dann die Dicke einer Schicht nicht überschreitet, in regelmässigen concentrischen Schichten liegen. Eine solche Anordnung könnte vielleicht gerade bei langsamer Bildung, wie bei dem Versuch von Musculus, entstehen. Liegen die Nadeln dagegen zwar immer in der Richtung des Radius, in dieser aber unregelmässig vertheilt, so kann natürlich keine Schichtung wahrgenommen werden. Dies könnte besonders bei rascherem Ausscheiden, also z. B. beim Gefrieren, der Fall sein.

Dafür, dass die Nadeln nicht die Länge des Radius haben können, spricht insbesondere auch das Verhalten der Scheibchen beim Austrocknen. Die einzelnen Nadeln sind nämlich undurchdringbar für Wasser, wie dies auch deutlich das Verhalten gegen Jodlösung zeigt. Trotzdem verkleinert sich beim Austrocknen

*) Fig. 7 c stellt ein Stärkekorn dar; es zeigt den oben erwähnten Unterschied in der Lage des Kreuzes.

der Scheibchen ihr Durchmesser etwas, indem das in ihnen, und zwar zwischen den nadelförmigen Theilchen enthaltene Wasser verschwindet. — Ich liess frisch bereitete Amylodextrinkörner unter dem Mikroskop eintrocknen und fixirte dabei ein bestimmtes kreisrundes Korn, das einen Durchmesser von 21 Mik. besass. Beim Trocknen erhielt es einen keilförmigen Riss (Fig. 8), woraus hervorgeht, dass die Zusammenziehung in tangentialer Richtung grösser war, als in radialer. Dass aber letztere auch stattgefunden hatte, ergaben die Messungen an dem trockenen Korn. In der Richtung *ab* hatte es jetzt einen Durchmesser von $18\frac{1}{2}$, in der Richtung *cd* von $19\frac{1}{2}$ Mik. Die ganze Fläche hatte sich vermindert ungefähr von 1 auf 0,8*) oder um $\frac{1}{5}$; wie viel die Abnahme in der Richtung der Axe betrug, weiss ich nicht.

Da die kleinen Krystalle, aus denen die Substanz besteht, für Wasser nicht durchdringbar sind, so quellen die Scheibchen auch nicht auf; sie lösen sich in den QuellungsmitteIn vielmehr wie Krystalle, so in heissem Wasser, in Kalilauge oder concentrirter Schwefelsäure. Sehr bequem ist in dieser Beziehung zur mikroskopischen Untersuchung die Kalilauge. Ich brachte in Wasser aufgeschlämmte Scheibchen auf den Objectträger und liess von der einen Seite ziemlich verdünnte Kalilauge zufließen, indem ich auf der anderen Seite die Flüssigkeit mit Filtrirpapier abzog. Man kann nun die Auflösung dieser Scheibchen Schritt für Schritt verfolgen. Dieselben quellen dabei gar nicht auf; sie zerfallen vielmehr in wenige oder viele Stücke, indem sich, besonders anfangs, Risse in der Richtung des Radius bilden. Nachher werden die Körner auch vielfach nach anderen Richtungen zertrümmert. Zu gleicher Zeit nimmt der Umfang des Kornes ab, bis dasselbe schliesslich ganz

*) Die Grösse des Ausschnittes betrug nämlich an der Peripherie gemessen ungefähr $2\frac{1}{2}$ Mik., also ist sein Flächeninhalt $\frac{1}{2} \cdot 2\frac{1}{2} \cdot 10$; dieser abgezogen von dem Flächeninhalt des ergänzten Kreises mit dem mittleren Durchmesser von 19, ergibt: $(\frac{19}{2})^2 \cdot \pi - \frac{1}{2} \cdot 2\frac{1}{2} \cdot 10 = 272$; während der ursprüngliche Flächenraum war $= (\frac{21}{2})^2 \cdot \pi = 347$. Derselbe hatte also abgenommen von 347 auf 272 oder ca. von 1 auf 0,8.

verschwindet. Das Zerfallen in kleine Trümmer sieht man besonders, wenn ein Strom in der Flüssigkeit die Theilstücke auseinandertreibt. Ist dieselbe ganz in Ruhe, so verschwinden die Körner oft, ohne vorher zu zerfallen; sie werden immer kleiner und namentlich immer durchsichtiger, also dünner, bis der Umriss endlich ganz unsichtbar wird. — Der Umstand, dass die Risse meist in der Richtung des Radius entstehen, spricht für die strahlenförmige Anordnung in den Scheibchen. Dass aber auch Trennung in jeder anderen Richtung erfolgen kann, mag davon herrühren, dass die Krystallnadelchen, die viel kürzer als der Radius sind, bald eine concentrische, bald eine andere Anordnung zeigen.

Das Mittel, Amylodextrin durch Gefrieren krystallisiren zu lassen, ist äusserst bequem. Man kann dadurch die Substanz in verhältnissmässig sehr kurzer Zeit beliebig oft umkrystallisiren, ohne dass man eine Veränderung zu befürchten hätte. Die einmal krystallisirte Substanz löst sich in warmem Wasser zu einer ganz klaren Flüssigkeit vollständig auf. Diese Lösung in eine Kältemischung gestellt, liefert nach dem Gefrieren und Aufthauen die Substanz immer wieder in Krystallen. Dieselben lassen sich leicht auf einem Filter sammeln, absaugen und trocknen. Wäscht man noch mit Alkohol aus, so bekommt man ein lockeres Pulver; presst man sie dagegen nur zwischen Papier und trocknet sie über Schwefelsäure, so erhält man sie zusammenhängend in grösseren harten Stücken, ähnlich der auch im Handel vorkommenden Stärke. Immer ist die Substanz blendend weiss. — Alle in der Folge erwähnten Versuche sind mit solcher öfters (in der Regel drei Mal) umkrystallisirter Substanz ausgeführt, ebenso auch bei

Amylodextrin II. Dieses verhält sich ganz wie I in Bezug auf die Krystallbildung, mit dem einzigen Unterschied, dass hier die Scheibchen in der Regel bedeutend kleiner sind. Sie erreichten gewöhnlich eine Grösse von 2 bis höchstens 7 Mik.; die Mehrzahl hatte einen Durchmesser von 4 Mik. Wahrscheinlich bringt es diese Kleinheit mit sich, dass ich hier nie deutlich eine Wirkung auf das polarisirte Licht wahrnehmen konnte. Ausnahme hiervon machten

nur jene Scheibchen, welche ein Mal durch blosses Abdampfen und Stehenlassen der Lösung erhalten worden waren. Sie massen 10 und sogar 12 Mik. im Durchmesser und zeigten die Farben ebenso schön wie Scheibchen von Amylodextrin I. —

Ich habe schon oben erwähnt, dass ich auch Krystalle von Amylodextrin in anderer Form erhalten habe. Ich fand sie zuerst in der salzsauren Lösung, aus welcher Amylodextrin II dargestellt worden war, und aus der sich, wie ich schon S. 7 in der Anm. angegeben habe, nachträglich noch Flocken ausschieden. Letztere erwiesen sich unter dem Mikroskop deutlich in ihrer ganzen Masse als feine nadelförmige Krystalle (Fig. 9). Ich hielt diese zuerst nicht für Amylodextrin. Als ich sie jedoch umkrystallisieren wollte dadurch, dass ich sie in kaltem Wasser löste, was sehr leicht ging, und über Schwefelsäure stellte, erschienen keine Nadeln, sondern die Scheibchen, wie immer beim Abdampfen einer Lösung von Amylodextrin. Sie waren jetzt nicht mehr, wie vorher die Nadeln, in kaltem Wasser löslich; die Elementaranalysen zeigten gleichfalls keine andere Zusammensetzung als bei Amylodextrin.

Ganz die nämlichen Krystalle habe ich auch mit Amylodextrin I dargestellt, indem ich eine Lösung desselben in Wasser mit Alkohol versetzte, also analog verfuhr, wie bei der Darstellung der Krystalle von A. II. Man muss dabei jedoch etwas vorsichtig zu Werk gehen. Wird nämlich rasch viel Alkohol zugesetzt, so fällt die Substanz in ganz kleinen und, so weit man es unterscheiden kann, unregelmässigen Körnchen heraus, wie dies auch bei der Darstellung von A. II anfangs der Fall war. Nur bei sehr vorsichtigem Zusatz von Alkohol, wie es scheint, zu ziemlich verdünnten Lösungen, erhält man schöne Nadeln. Besonders schön bekam ich dieselben ein Mal bei Zusatz von Alkohol und eines Jodkrystalls zu Amylodextrinlösung. Die Nadeln waren in diesem Fall von Jod etwas gelb gefärbt (vgl. bei »Verhalten zu Jod«), sonst aber gerade so wie ohne Jod. Ob die Anwesenheit des letzteren dabei Zufall war, oder ob die Krystallbildung unter seiner Mitwirkung leichter vor sich geht, kann ich nicht entscheiden.

Die nadelförmigen Krystalle sind immer sehr vergänglich. Wenn man den Alkohol abgiesst und den Rest verdunsten lässt, so zerfliessen sie. Wenn man sie dagegen längere Zeit unter demselben Alkohol stehen lässt, so verwandeln sie sich in Körnchen, was wahrscheinlich mit einem Zerfallen in kleinere Theilchen zusammenhängt. Zugleich tritt Unlöslichwerden der Substanz in kaltem Wasser ein. (S. den nächsten Abschnitt »Löslichkeitsverhältnisse«.)

Was endlich das Dextrin betrifft, so liess sowohl das von mir dargestellte, als auch käufliches Dextrin (offenbar dargestellt durch Rösten mit wenig Salpetersäure) nach dem Gefrieren und Aufthauen selbst von concentrirten Lösungen nichts ungelöst zurück; dieselben waren nach wie vor klar. Ebenso erhält man keine Krystalle oder Ausscheidungen beim Abdampfen. Die Substanz trocknet vielmehr zu einem Glas ein, welches keine Zeichnung zeigt und sich beim Wiederbefeuchten vollkommen auflöst. — Auch beim Fällen mit Alkohol wird aus Dextrinlösungen Nichts krystallinisch ausgeschieden. Der Niederschlag erscheint vielmehr, sobald er sich an die Wandungen angesetzt hat, als dickflüssiger Syrup.

Fassen wir alle drei Substanzen zusammen, so können wir sagen, dass Stärke aus ihrer Lösung beim Abdampfen oder Gefrieren oder durch Alkohol immer in unregelmässiger Form, ohne die Eigenschaften der Doppelbrechung zu zeigen, ausgeschieden wird; Amylodextrin dagegen krystallisirt in Gestalt von Nadeln oder Aggregaten von solchen. Dextrin endlich lässt sich direct gar nicht ausscheiden und auch durch Alkohol nie mit krystallinischem Gefüge.

2. Löslichkeitsverhältnisse.

Stärke.

Es ist schon vielfach die Frage erörtert worden, ob sich von der Stärke ein Theil schon in kaltem Wasser löse. 1826 stellte Caventou als Hauptmerkmal der Stärke ihre Unlöslichkeit in kaltem

Wasser hin. Dem widersprach Guibourt (1829), indem er zeigte, dass im Porphyrmörser zerriebenes Stärkemehl, mit Wasser angerührt, an dasselbe eine sich mit Jod bläuende Substanz abgebe. Dies bestätigten Berzelius (1830), Guérin-Varry (1834), Maschke (1852). — Reinsch (1855) zerrieb gleichfalls Stärkekörner, erhielt dabei aber Dextrin und Zucker, welche nach seiner Ansicht schon in dem unveränderten Stärkekorn enthalten waren; wobei übrigens nicht abzusehen ist, warum diese Substanzen durch Wasser nicht ausgelaugt würden. Mein Vater (1858: Stärkekörner S. 167) hielt die Ansicht Caventou's aufrecht, die unveränderte Stärke löse sich nicht in kaltem Wasser; ebensowenig aber auch in kochendem. — Diese Anschauung bestritt 1859 Jessen, indem er darauf bestand, dass zerriebene, mit kaltem Wasser angerührte Stärkekörner, auf das sorgfältigste filtrirt, eine auch unter dem Mikroskop vollständig klar aussehende Lösung ergeben, welche sich mit Jod schön blau färbt. Ihm widersprach Wicke (1859), indem er glaubte, Jessen habe keine vollkommen klare Lösung gehabt, durch oftmaliges Filtriren lasse sich immer mehr Substanz auf dem Filter zurückhalten. Jessen (1860) hielt aber seine Ansicht aufrecht und wurde darin von Delffs (1860) unterstützt, der zugleich die Eigenschaften der in Lösung gegangenen Substanz beschrieb.

Erst Knop (1860) führte ein neues Moment in die Controverse ein, indem er die Meinung aussprach, es könne vielleicht die beim Zerreiben auftretende Wärme etwas Substanz verkleistern und dadurch Schuld an der Lösung sein. Ohne diesen Einwurf zu beachten, wiederholte Flückiger (1861) die Versuche von Jessen und Delffs an anderen Stärkearten, wobei er sich das Zerreiben auf eine allerdings bequeme Methode abkürzte, indem er Chlorcalcium hinzufügte, ohne sich die Frage zu stellen, welche Wirkung dieses auf Stärkekörner ausübe. In der That macht eine Chlorcalcium-Lösung für sich schon Stärke aufquellen, verkleistert sie also, wie reines Wasser beim Erwärmen; Flückiger hätte ebensogut direct dies letztere Mittel anwenden können. — Kabsch behauptete (1863), die Stärke lasse sich nicht in einem in kaltem Wasser löslichen und

einen darin unlöslichen Theil trennen; er suchte Knop's Ansicht durch Beweise zu stützen. Jetzt liess sich auch Jessen in dieser Sache wieder vernehmen (1864). Er meinte, es lasse sich nicht denken, dass in einer offenen Reibschale eine zum Verkleistern der Stärke hinreichende Temperatur durch Reiben geschaffen werden könne; an dem Thermometer habe er auch wirklich keinen höheren Temperaturgrad ablesen können als 22,1°. Das wird auch Knop nicht erwartet haben, dass die ganze Flüssigkeit auf 60 und 70° erwärmt werde. Nichtsdestoweniger wird an den Stellen, wo gerade Sand heftig an die Reibschale gedrückt wird, eine Temperaturerhöhung bedeutend über den Siedepunkt des Wassers eintreten. Umso mehr scheint Knop's Ansicht gerechtfertigt, wenn wirklich Reinsch durch Reiben allein Dextrin und Zucker erhalten hat und diese sich nicht etwa nachher bei längerem Stehen der Lösung gebildet haben.

Nach alle dem wären wir also wieder auf dem ursprünglichen Standpunkte angelangt, nämlich dem, dass wir nicht wissen, ob etwas in kaltem Wasser löslich sei oder nicht. Wenn man freilich die Lösung als eine solche auffasst, wie sie bei Krystallen eintritt, dass nämlich dabei eine Vertheilung in so kleine Theilchen, vielleicht die chemischen Moleküle, stattfindet, dass damit auch Diffusion durch organisirte Membranen verbunden ist, so ist die Sache entschieden. Denn aus den unveränderten Stärkekörnern wird an das sie umgebende Wasser Nichts abgegeben. So hat auch mein Vater die Sache aufgefasst, als er (1858) sagte, die Stärke löse sich weder in kaltem, noch in kochendem Wasser, sondern vertheile sich blos, weil sie eben in diesem Zustand kein Diffusionsvermögen besitzt. In ähnlicher Weise sprach er sich auch 1863 in seinen »Botan. Mittheil.« I, S. 402 aus, wo er zugibt, dass, das Wort »löslich« nach dem allgemeinen Sprachgebrauch genommen, allerdings von Stärke etwas in kaltem Wasser löslich sei. — Man hat also zu unterscheiden zwischen der echten, diosmirenden Lösung und jener unechten, die diese Eigenschaft nicht besitzt, die aber allgemein mit dem Namen Lösung bezeichnet wird. Zwischen der letzteren und dem,

was man gewöhnlich als mechanische Vertheilung ansieht und was man sicher als solche nachweisen kann, besteht keine feste Grenze. Dies ist auch bei der Stärkelösung der Fall, wie wir nachher sehen werden.

Wenn wir uns an diese allgemeinere Bezeichnungsweise einer Lösung halten, so sind nach den angeführten Thatsachen zwei Erklärungen möglich. Entweder ist in kaltem Wasser etwas löslich, und dann verhindern die Hüllen das Austreten dieses löslichen Theiles, oder es ist darin Nichts löslich, und die geringe Auflösung wird durch die beim Zerreiben auftretende höhere Temperatur bewirkt.

Um darüber Aufschluss zu erhalten, zerschnitt ich die Stärkekörner, statt sie zu zerreiben. Zu diesem Zweck werden Stärkekörner in eine dicke Gummilösung gemischt und dieser Brei auf einen Holzspahn gestrichen. Wenn das Gummi fast trocken ist, schneidet man es mit einem scharfen Rasirmesser in dünne Schnitte; die darin eingebetteten Stärkekörner werden dabei durchschnitten. — Auf diese Art erhielt ich Durchschnitte von verschiedener Dicke, sowohl Endabschnitte als auch mittlere, von denen also auf beiden Seiten etwas abgetrennt war. Dieselben wurden mit Wasser auf den Objectträger gebracht und einige Jodkrystalle hineingelegt. Die Schnitte sahen bald intensiv blau und zwar, soweit man es beobachten konnte, in allen Theilen ganz gleich gefärbt aus. Ausserdem schien auch die Lösung schwach blau gefärbt zu sein. Als ich sehr viele Schnitte auf dem Objectträger hatte, sah ich ein Mal in der Flüssigkeit feine blaue Flocken ausgeschieden. Nach dem Eintrocknen der Lösung lagen jedes Mal ringsum am Rande viele kleine blaue Körnchen; gerade so, wie wenn man eine ganz klare durch Kochen erhaltene Kleisterlösung mit Jod gefärbt eintrocknen lässt. Es ist also etwas Stärke in Lösung gegangen; denn das Gummi konnte die Färbung nicht verursachen. Für sich wurde es durch Jod und Wasser nicht gebläut; ebensowenig konnte man nach dem Eintrocknen mit Jod etwas blau Gefärbtes sehen. Auch ist nicht zu denken, dass das Gummi etwas an der Stärke verändere.

Es liesse sich freilich auch hier der Einwurf machen, dass durch die Reibung des Messers Wärmeentwicklung stattfindet. Aber das äusserst leichte Schneiden oder vielmehr Schaben, welches erfordert wird, stellt nur eine so geringe mechanische Action dar, dass sie mit derjenigen in der Reibschale auch nicht von ferne verglichen werden kann.

Die in Wasser gelegten Schnitte sahen unter dem Mikroskop alle mehr oder weniger verbogen aus; bei den meisten war, wie im Stärkekleister, die Schichtung verschwunden; dies rührt davon her, dass die innere Substanz etwas aufgequollen ist; welches Aufquellen auch durch das Verhalten gegen Farbstoffe, wie später gezeigt werden soll, bewiesen wird*). Es genügt also die mechanische Trennung des Stärkekornes und die Blosslegung seiner inneren Substanz, um durch kaltes Wasser einen Beginn der Verkleisterung hervorzubringen. Die letztere ist nun offenbar Schuld an der theilweisen Auflösung.

Es besteht darnach zwischen der Wirkung des kalten und des warmen Wassers nur ein gradweiser Unterschied. Das erstere bewirkt nur eine geringe Quellung, das letztere eine starke. Es geht also in diesem Falle auch mehr in Lösung, und zwar um so mehr, je länger man kocht. Man könnte wohl nach und nach den gröss-

*) Um den Grad dieses Aufquellens deutlich zu machen, diene folgende Tabelle, welche Länge und Breite von Schnitten vor und nach dem Eintrocknen angibt. Zur richtigen Beurtheilung sei bemerkt, dass auch der Durchmesser ganzer lufttrockener Kartoffelstärkekörner beim Befeuchten mit Wasser sich vergrössert, jedoch nur durchschnittlich von 100 auf 111 und 112. Ein halbes Korn nahm unter denselben Verhältnissen in der Länge von 100 auf 116, in der Breite von 100 auf 114 zu. Für dünnere Schnitte ergab sich folgende Tabelle:

Länge:			Breite:		
Lufttrocken	Befeuchtet	Verhältniss	Lufttrocken	Befeuchtet	Verhältniss
38,75	45	100 : 116	30	36,25	100 : 121
53,75	62,5	100 : 116	38	46	100 : 121
32	38	100 : 119	27	32	100 : 118,5
37,5	42,5	100 : 113	21	25	100 : 119
28,5	33	100 : 116	25	31	100 : 124

ten Theil oder sogar die ganze Substanz als Stärke lösen, wenn sie sich nicht gleichzeitig zersetzen würde.

Payen und Persoz (1834, zweite Abhandlung) fanden, dass eine ungleich lang gekochte Kleisterlösung durch Alkohol verschiedenartig gefällt werde. Je länger man gekocht habe, in um so kleineren Flocken, also um so weniger zusammenhängend, werde die Substanz ausgeschieden. Ganz das Nämliche sah ich auch beim Gefrieren verschiedener Stärkelösungen. Wird eine solche in der Art bereitet, dass man Stärke nur mit heissem Wasser anbrüht und filtrirt, so erhält man beim Gefrieren zusammenhängende lange Fäden ausgeschieden (Fig. 1a). Wird jedoch diese Lösung vorher kürzere oder längere Zeit gekocht, so bekommt man die Ausscheidungen in kurzen Fadenstücken, unregelmässigen Tafeln oder Kugeln *) (Fig. 1b), und zwar um so mehr vertheilt, je länger man gekocht hat. — Es geht also hier die mechanische Vertheilung allmählig in eine Lösung über.

Verschiedene Autoren versuchten nach den Löslichkeitsverhältnissen verschiedene Modificationen in der Stärkesubstanz zu unterscheiden. Abgesehen von der Ansicht Raspails (1825), welcher auch Guibourt folgte (1829), gab zuerst Guérin-Varry (1834) an, die Stärke bestehe aus drei verschiedenen Theilen: einem in kaltem Wasser löslichen (amidine), einem zweiten, der durch den ersten in Lösung erhalten werde (amidin soluble), und einem unlöslichen (amidin tégumentaire). — Aehnlich unterschied Delffs (1860) einen in kaltem Wasser löslichen Theil (Amylogen) und einen darin unlöslichen. Dragendorff oder besser Schulze (1862) unterscheidet dreierlei Bestandtheile: eine organisirte aufquellende Grundlage, einen in Wasser unlöslichen Theil (Amylum) und einen in kaltem Wasser löslichen (Amidulin; vergl. Schulze

*) Selbst dann, wenn diese Ausscheidungen kreisrund sind, lassen sie sich von Amylodextrin-Scheibchen leicht dadurch unterscheiden, dass sie sich mit Jod blau färben, während die Scheibchen nicht oder schwach gelb gefärbt erscheinen. Auch habe ich bei den Stärkeausscheidungen mit dem Polarisationsapparat nie Farben wahrnehmen können.

1848). — Diese Unterscheidungen haben deswegen keinen Werth, weil dadurch nicht wirklich verschiedene Substanzen getrennt werden. Die genannten Autoren geben zwar die Eigenschaften des einen oder anderen Theiles an, aber keiner hat es versucht, strenge Unterschiede festzustellen, und dies aus dem einfachen Grund, weil sie nicht bestehen. Es ist gerade, wie wenn ich die Unterschiede zwischen gelöstem und ungelöstem Kochsalz angeben wollte. Wenn man den nichtgelösten Theil der Stärke wieder mit Wasser kocht oder von Neuem mit Wasser zerreibt, so geht wieder Substanz in Lösung; und diese ist nun nicht verschieden von der vorher erhaltenen.

In neuester Zeit (1868) hat Jessen eine Lanze gebrochen für die Unterscheidung nach der Löslichkeit, welche »zwar längst erwiesen sei, aber immer noch geläugnet werde«. Die drei Theile, in welche getrennt werden soll, sind die nämlichen, wie sie Guérin-Varry angegeben hat, wobei Jessen für den nur in heissem Wasser löslichen Theil, den Guérin Amidin soluble genannt hat, den Namen Amylin vorschlägt. Als Unterschied für den in kaltem Wasser löslichen und den darin unlöslichen Theil führt er an, dass der erstere, also Amylogen, beim Abdampfen Körnchen gebe, welche sich »als hautartiger dünner Ueberzug auf den Boden und die Wandungen des Gefässes absetzen«, während Amylin die nämlichen Körnchen liefere, welche sich nun aber »als Haut an der Oberfläche der Flüssigkeit« abscheiden; in beiden Fällen sind die Körnchen nur in heissem Wasser löslich. — Ein weiterer Unterschied soll der sein, dass sich Amylogen beim bloßen Stehen der Lösung leichter in Zucker und Dextrin verwandle als Amylin, indem das erstere schon nach 2—3 Tagen sich mit Jod nicht mehr bläue. Dagegen ist einzuwenden, dass letzteres nur deswegen stattfindet, weil von Amylogen in der Regel viel weniger Substanz in Lösung ist; Jessen hat sicherlich nicht Lösungen von gleichem Gehalt verglichen. Trotz dieser sehr zweifelhaften Unterscheidungsmerkmale sagt er, »wer es mit beiden Substanzen zu thun habe, dem müsse es auffallen, dass sie verschiedene Eigen-

schaften besitzen«; weiter bemerkt er dann übrigens: ob die verschiedenen Substanzen nur »ein Stoff mit Zwischenformen« oder »mehrere verschiedene Stoffe« seien, müsse noch entschieden werden. — Ich will nur noch bemerken, dass es mir unerklärlich ist, wie Jessen beweisen will, dass sich Amylin mit Jod auch blau färbe, da er angibt, dasselbe lasse sich nie frei von Amylogen erhalten.

Amylodextrin.

Das Amylodextrin verhält sich in Bezug auf Löslichkeit ganz ähnlich wie Stärke. Wenn man dasselbe mit Wasser kocht, so löst sich eine grosse Menge auf; lässt man die Lösung erkalten, so bleibt sie klar, die Substanz fällt nicht heraus. Bringt man dagegen die in Scheibchen krystallisirte Substanz mit kaltem Wasser in Berührung, so löst sich fast Nichts davon auf. Es scheint nur das in die Flüssigkeit zu gehen, was, an der Oberfläche der Krystalle sitzend, von diesen gewissermassen schon getrennt ist. Zerreibt man die Substanz, so geht etwas mehr in Lösung und wahrscheinlich um so mehr, je stärker und länger zerrieben wurde. — Obwohl unter diesen Umständen eine Löslichkeitsbestimmung von sehr zweifelhaftem Werth ist, will ich die Resultate einer solchen doch mittheilen, da sie nun einmal gemacht wurde. Die Substanz (Scheibchen) wurde schwach im Mörser zerrieben, mit Wasser angerührt; nach 30stündigem Stehen ward die Lösung klar und wurde durch ein Filter abgossen. Von Amylodextrin I hatten sich in 100 Wasser 0,3, — von Amylodextrin II*) 0,177 Gr. im Wasserbad getrocknete Substanz gelöst. Dass es von der letzteren gerade weniger war, halte ich nach dem vorher Gesagten, wie die erhaltenen Zahlen überhaupt, für reinen Zufall. — Was in Lösung gegangen ist, verhält sich ganz ebenso wie das ungelöst Zurückgebliebene, wenigstens in Bezug auf die Färbung mit Jod.

Anders ist es mit dem Amylodextrin, wenn es aus einer wässrigen

*) Bei A. II musste die Flüssigkeit durch ein dreifaches Filter abgossen werden, da sie sonst nicht klar erhalten werden konnte.

Lösung durch Zusatz von Alkohol frisch gefällt wurde. Fügt man zu der durch Weingeist getrühten Lösung nach kurzer Zeit Wasser hinzu, so löst sich die Substanz vollkommen wieder auf. Dasselbe ist der Fall, wenn sie sich nicht in Körnchen, sondern in Nadeln ausgeschieden hatte. Erst nach längerem Stehen unter Alkohol oder an der Luft verliert sie nach und nach ihre Löslichkeit. Sie scheint aber auch dann noch leichter löslich zu bleiben, als in der Gestalt der Scheibchen, wahrscheinlich weil sie in kleineren Theilchen ausgeschieden ist. Ich habe von dem S. 20 erwähnten, in Nadeln ausgeschiedenen Amylodextrin II eine Löslichkeitsbestimmung in kaltem Wasser gemacht; nach 18stündigem Stehen wurde filtrirt. Die Lösung enthielt nun in 100 Cc. 5,15 Gr. bei 100° getrockneter Substanz, also viel mehr als bei den vorher erwähnten Bestimmungen, obwohl die Nadeln mehrere Tage über Schwefelsäure gelegen hatten.

Während sich in kaltem Wasser die Substanz nur sehr schwer löst, geht sie, wie schon gesagt, beim Erwärmen mit der grössten Leichtigkeit in Lösung*). Werden die selbst in grösserer Menge in Wasser aufgeschlämmten Scheibchen auf 60—70° C. erwärmt, so wird die Flüssigkeit fast mit einem Male ganz klar und bleibt es auch beim Abkühlen auf die gewöhnliche Temperatur. Ist die Lösung sehr concentrirt, so zeigt sie deutliches Fluoresciren; ein vorgehaltenes Prisma gibt darin den bekannten Lichtkegel. — Wie viel sich in heissem Wasser löst, ist schwer zu bestimmen; es scheint dies fast unbegrenzt zu sein. Dampft man nämlich die Lösung ein, so trübt sie sich nicht; sie wird dabei etwas dick; schliesslich trocknet sie zu einem aus Scheibchen bestehenden Glas ein. Lässt man eine solche dicke Lösung erkalten, so erscheint nicht sogleich eine

*) Mein Vater gibt in seinen »Botan. Mittheilungen« I. S. 404 an, dass sich der Rückstand nach der Behandlung der Stärkekörner mit Säure beim Kochen schwerer löse als Stärke. Dies ist nur von dem Theil richtig, den wir bei unserem Amylodextrin schon ausgeschieden haben, den sog. Hüllen. Hat man also die Stärke soweit behandelt, dass nur diese noch übrig sind, so löst sich allerdings fast nichts mehr beim Kochen mit Wasser auf. — Das Nichtaufquellen darf man übrigens nicht als Beweis für Unlöslichkeit ansehen.

Ausscheidung; erst nach einiger Zeit erstarrt die ganze Masse zu einem Brei von Scheibchen (S. 15). Lässt man eine weniger concentrirte Lösung stehen, so trübt sie sich auch nach und nach, aber sehr langsam; zugleich verändert sich die noch in Lösung befindliche Substanz. — Lässt man eine Lösung von Amylodextrin gefrieren, so fällt die Substanz heraus (S. 19). Dabei ist zu beobachten, dass um so weniger in Lösung bleibt, je tiefer die Temperatur sank. Es scheidet sich nämlich nie alle Substanz aus, die Flüssigkeit enthält vielmehr nach dem Aufthauen immer noch beträchtliche Mengen von Amylodextrin gelöst. Wird sie nun aber einer noch tieferen Temperatur ausgesetzt, so fallen aufs Neue Scheibchen heraus, die von den vorher erhaltenen nicht zu unterscheiden sind. Dampft man die nach dem Aufthauen übrigbleibende Lösung ein, so erhält man natürlich auch die Scheibchen. — Ich füge noch bei, dass sich die beiden Amylodextrinarten, soweit es sich unterscheiden lässt, ganz gleich verhalten.

Was den Charakter der Amylodextrinlösung betrifft, so glaube ich, dass sich dieselbe im Wesentlichen wie Stärkelösung verhält, da sie wahrscheinlich auch kein diosmotisches Vermögen besitzt, wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden soll.

Dextrin.

Das Dextrin löst sich schon in kaltem Wasser leicht auf und, wie es scheint, unbegrenzt, sowohl das von mir dargestellte, als das käufliche. Nur ist zu beachten, dass man in dem letzteren immer noch die nicht in Dextrin verwandelten Hüllen hat, welche ungelöst zurückbleiben. — Beim Gefrieren oder Abdampfen einer Dextrinlösung erhält man Nichts ausgeschieden.

3. Diosmose.

Dass aus unveränderten Stärkekörnern keine Substanz an das sie umgebende Wasser übergeht, ist bekannt. Ebenso wird von der durch Erwärmen erhaltenen Stärkelösung angenommen, dass sie durch Membranen nicht diffundire. Man zählt sie zu den Col-

loidsubstanzen. — Von Amylodextrin dagegen liesse es sich nach der gewöhnlichen Annahme erwarten, dass es diosmotisches Vermögen besitze, da es in krystallisirter Form dargestellt werden kann. Es scheint dies jedoch trotzdem nicht der Fall zu sein.

Ich bediente mich zu den Versuchen zuerst des Pergamentpapieres; überzeugte mich aber bald, dass durch dasselbe immer auch sogenannte Colloidsubstanzen durchgingen. Auch bei den sorgfältigst wiederholten Versuchen, konnte ich immer in dem äusseren Wasser durchgegangenen Leim oder Stärke nachweisen. Nicht besser gelang es mit Schweinsdärmen, Rinderherzbeutel und Schweinsblase. Letztere scheint noch am brauchbarsten zu sein, man müsste aber viele Versuche damit anstellen. Uebrigens ist zu beachten, dass Stärke und besonders Amylodextrin durch Fäulnishefe in Dextrin und Zucker umgewandelt werden. Das Filtrat wäre daher genau zu prüfen, da gerade Schweinsblasen zur Fäulnis sehr geneigt scheinen.

Die sichersten Resultate ergeben immer die Versuche mit lebenden Pflanzenmembranen. Man bedient sich dazu am besten grosszelliger Faden-Algen; ich selbst nahm Fäden einer Draparnaldia-Art. Wenn man solche Zellen in eine Zuckerlösung oder Salzlösung bringt, so geht dieselbe durch die Membran hindurch und entzieht der Zellflüssigkeit Wasser; in Folge dessen trennt sich der Primordialschlauch von der Zellwandung ab und zieht sich zusammen. An dieser Veränderung erkennt man, dass Substanz durch die Membran gegangen ist. Die Lösung darf aber nicht zu verdünnt sein; sie muss eine grössere Dichtigkeit besitzen als die Zellflüssigkeit. Legt man dieselben Zellfäden in concentrirte Gummilösung, so bemerkt man kein Zurückziehen des Plasmaschlauches. In gleicher Weise brachte ich sie in ziemlich concentrirte Amylodextrinlösung, ich konnte aber auch hier durchaus keine Wirkung erkennen. Die Beobachtung wird freilich erschwert dadurch, dass sich nach einigem Stehen immer Substanz aus der Lösung auf die Fäden niederschlägt, wodurch diese zugleich verdünnter wird; das Ausgeschiedene muss zuerst entfernt werden. Gleichwohl

glaube ich aus meinen Versuchen schliessen zu dürfen, dass Amylodextrin nicht diosmirt.

Bequemer zu derartigen Beobachtungen wäre das Dextrin; man müsste aber sicher sein, dass dasselbe keinen Zucker enthält. Geht dieses nicht durch die Membranen, so thut es Amylodextrin noch weniger, da letzteres zwischen Stärke und Dextrin in der Mitte steht. Von Versuchen mit Dextrin sind mir keine anderen bekannt, als diejenigen, die mein Vater mit durch Rösten dargestelltem Dextrin ausführte. Er fand, dass dieses in sehr concentrirter Lösung immer, wenn auch äusserst langsam, Contraction des Plasmaschlauches hervorbringe. Es lässt sich innerhalb der Membran Dextrin durch Jod nachweisen. Es wäre möglich, dass in diesen Fällen immer beigemengter Zucker die diosmotische Wirkung gehabt hätte, dass Dextrin für sich allein gar nicht diffundire, sondern nur zugleich mit einer diffundirenden Substanz durch Membranen hindurchgehe. — Eine ähnliche Erscheinung gibt mein Vater für Stärke an (Stärkeköerner S. 169). Er fand, dass Stärkelösung für sich den Plasmaschlauch von der Membran nicht zu trennen vermag, dass dagegen Stärke mit Schwefelsäure oder einer anderen diffundirenden Substanz durch die Membranen hindurchgehe; sie konnte mit Jod innerhalb der Zelle nachgewiesen werden. Es ist aber zu beachten, dass die Versuche mit Stärkelösung gemacht wurden, welche durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure oder Kalilauge erhalten worden war; dabei bildet sich Amylodextrin, und es kann also das innerhalb der Zelle als Stärke Nachgewiesene auch solches gewesen sein, da sich dasselbe durch Jod auch violett färbt.

Nach alle dem können wir also wohl annehmen, dass Stärke und Amylodextrin und vielleicht auch Dextrin für sich durch Membranen nicht diffundiren; dass dagegen diese Substanzen — wenigstens gilt dies für Amylodextrin und Dextrin — zugleich mit diffundirenden Stoffen durch Zellmembranen hindurchgehen.

4. Elementar-Zusammensetzung.

Die Stärke ist schon vielfach Gegenstand elementar-analytischer Untersuchung gewesen. In Gmelin's Lehrbuch der organischen Chemie IV, 1, S. 538 findet sich eine ziemlich vollständige Uebersicht der Bestimmungen. Ich gebe daraus die Analysen für Kartoffelstärkemehl wieder:

Im Vacuum getrocknet: Blondeau de Carolles: 39,9 C 6,5 H			
Bei 100 ⁰	„	Berzelius	44,25 „ 6,67 „
„	„	Mulder	43,86 „ 6,28 „
„	„	Guérin-Varry	43,64 „ 6,26 „
„	„	Payen	43,81 „ 6,10 „
„	140 ⁰	Mulder	44,47 „ 6,28 „
„	„	Payen	45,03 „ 6,37 „

Reinsch (1855) gibt von gefrorenem Kleister die Zusammensetzung an: $C_{12} H_9 O_9$ bei 100⁰; Brunner (1835) von Stärke, welche, »neben Schwefelsäure auf einem geheizten Stubenofen in einem Schälchen getrocknet worden war«: 44,09 C 6,48 H; endlich Jacquelain (1840) von Stärke, die wahrscheinlich bei 130⁰ getrocknet worden: 44,77 C 6,37 H.

Die jetzt allgemein angenommene Formel $C_6 H_{10} O_5$ stellte zuerst Mulder nach seinen Analysen auf. Bei 100⁰ getrocknet gab nur die Bestimmung von Berzelius einen nahezu hinreichenden Kohlenstoffgehalt. Dass man es aber nach dem Trocknen bei 140⁰ noch mit unveränderter Stärke zu thun habe, glaube ich nicht. Ich selbst machte eine Analyse von Stärke, nachdem ich dieselbe bei 120⁰ im Wasserstoffstrom getrocknet hatte und fand: 43,94% C 6,38 H. Ich weiss aber nicht, ob nicht schon hier die Substanz etwas verändert war; sie war wenigstens nicht mehr ganz weiss. Es ist eben überhaupt schwer zu entscheiden, wann das Wasser vollständig entfernt ist. Ich habe daher auch keine weiteren Analysen von Stärke unternommen.

An Asche gibt Jacquelain (1840) für Stärke an: 0,34%₀ (die Substanz bei 130⁰ getrocknet); Wolff (1857): 0,2115%₀ und

zwar soll sie nach ihm bestehen aus Kieselerde und kohlen-saurem Kalk. — Ich selbst bekam von der bei 120° getrockneten Stärke 0,62 Asche. Dieselbe bestand zum grössten Theil aus Sand, da die Stärke keiner weiteren Reinigung unterworfen worden war. Ausserdem wurde nachgewiesen: Phosphorsäure und Kalk. Schwefelsäure und Kohlensäure fand ich dagegen nicht.

Grösseres Vertrauen als auf die Stärkeanalysen setze ich in Analysen von Amylodextrin. Die Bestimmung des Wassergehaltes ergab, dass 100 über Schwefelsäure getrocknete Substanz bei Amylodextrin I abnahmen um 1,75, bei A. II um 1,56. — Der Aschengehalt der bei 100° getrockneten Substanz bestimmte sich zu 0,102% bei A. I, und 0,093 bei A. II; es wurden je drei Gramm verbrannt. Die Untersuchung der Asche, soweit sie bei der geringen Menge durchgeführt werden konnte, ergab mit Sicherheit an Basen: Kali, Natron und Kalk, vielleicht etwas Magnesia, an Säuren: Phosphorsäure. Ausserdem blieb etwas in Salpetersäure ungelöst; es war wohl Kieselsäure. — Salzsäure und Schwefelsäure konnten nicht nachgewiesen werden.

Mit Berücksichtigung dieses Aschengehaltes berechnen sich die Elementaranalysen wie folgt:

	A. I		A. II	
	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>C</i>	<i>H</i>
	43,66	6,66	43,40	—
	43,79	6,87	43,41	6,43
Mittel	<u>43,72</u>	<u>6,76</u>	<u>43,40</u>	<u>6,43</u>

Diese Zusammensetzung entspricht ziemlich genau der Formel $C_{36} H_{62} O_{31}$ welche berechnet 43,63 *C* 6,3 *H* gibt. — Die bei 100° weggegangene Wassermenge wäre dann gerade ein Molekül, so dass also die über Schwefelsäure getrocknete Substanz die Formel hätte: $C_{36} H_{64} O_{32}$ oder $C_{18} H_{32} O_{16}$. Der Verlust an Wasser bei 100° würde sich darnach nämlich berechnen auf 1,79% statt der gefundenen 1,75 und 1,56%.

Ich habe die Substanz auch analysirt, nachdem sie bei 112 bis 116° im Wasserstoffstrom getrocknet worden war. Es wurde gefunden:

A. I:	43,58 ⁰ / ₀ C	6,86 H
A. II:	43,85 „	6,58 „

Die Verhältnisse wurden also dadurch nicht stark verändert; ja bei A. I fand sogar eine Verminderung des Kohlenstoffgehaltes statt. Ich halte deshalb die Substanz noch für unzersetzt, wenn auch A. II jetzt einen etwas zu hohen Kohlenstoffgehalt zeigt. Um so mehr müssen beide Substanzen für identisch in ihrer Zusammensetzung angesehen werden. — Das Mittel aller Analysen ergäbe 43,61⁰/₀ C (statt 43,63) und 6,68⁰/₀ H (statt 6,3).

In derselben Weise habe ich auch mein Dextrin analysirt. 100 Gr. über Schwefelsäure getrocknete Substanz nahmen bei 100⁰ ab um 2,68^{*}). Dieselbe enthielt nun 1,77⁰/₀ Asche. Dieser anscheinend sehr hohe Aschengehalt bestand zum grössten Theil aus Chlorcalcium, welches offenbar beim Fällen der Lösung mit Alkohol mit niedergeschlagen worden war, da ja zur Bereitung des Dextrins die Salzsäure mit Kalk neutralisirt wurde. Wahrscheinlich ist dieser Chlorcalciumgehalt wenigstens theilweise daran Schuld, dass die Substanz so leicht Wasser anzieht. — Mit Berücksichtigung dieses Aschengehaltes ergab die Bestimmung

1.	43,5 C	6,97 H
2.	43,54 „	6,6 „
Mittel	43,52 C	6,78 H

Auch diese Zusammensetzung stimmt so ziemlich mit der oben angegebenen Formel überein; insbesondere, wenn man die grosse Verwandtschaft der Substanz zu Wasser mit in Betracht ziehen will.

Es könnte gewagt erscheinen, eine allseitig angenommene Zusammensetzung wie die des Dextrins umstossen zu wollen. Ich bin auch weit entfernt davon, mich auf die von mir aufgestellte Formel steifen zu wollen. Ich muss aber gestehen, dass ich auf die Analyse einer mehrmals umkrystallisirten Substanz mehr Vertrauen setze,

*) Ich bemerke hier nachträglich, dass lufttrockenes Stärkemehl bei 100⁰ getrocknet eine Abnahme von 19,8⁰/₀ im Mittel ergab, Amylodextrin dagegen von ungefähr 13⁰/₀. Mein Dextrin verlor etwa 8⁰/₀.

als in die eines sehr unbestimmten, ungenau untersuchten Gemisches, wie dies bei den analysirten Dextrinarten der Fall war. Zudem stimmen die mir bekannten Analysen mit der gewöhnlich angenommenen Formel nicht allzu genau überein. In Gmelin's Organ. Chemie IV, 1 S. 633 ist eine Zusammenstellung der Analysen Payen's (1837) angegeben; für das bei 100^o getrocknete Dextrin sind es folgende:

	dargestellt durch Rösten	durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure	durch Kalilauge	käufliches Dextrin
<i>C</i>	43,63	43,27	44,18	43,64
<i>H</i>	6,00	6,11	6,00	6,27

Diese Analysen stimmen besser mit meiner Formel als mit der gewöhnlichen $C_6 H_{10} O_5$ überein. — Aus Zersetzungen oder Verbindungen endlich auf die Zusammensetzung des Dextrins schliessen zu wollen, halte ich für verfrüht.

Es wäre demnach anzunehmen, dass Amylodextrin und Dextrin die nämliche procentische Zusammensetzung besitzen. Aber auch Stärke scheint hierin nicht verschieden zu sein, wie sich bei Vergleichung der Analysen ergibt. Man hat ja ohnedies bisher Stärke und Dextrin als gleich zusammengesetzt angesehen. In der That stimmen die Analysen der drei Körper, wenn sie unter gleichen Verhältnissen getrocknet wurden, so ziemlich überein. Ich werde später zu zeigen versuchen, dass der Unterschied der drei Substanzen ebensowohl in physikalischen Verhältnissen als in der chemischen Zusammensetzung oder Constitution beruhen könne. Die ganze Gruppe würde darnach nur eine einzige Verbindung darstellen mit der empirischen Formel $C_6 H_{10} O_5$ oder $C_{36} H_{62} O_{31}$.

5. Verhalten der Lösungen gegen das polarisirte Licht.

Der Name Dextrin rührt her von Biot und Persoz (1833), welche ihn der durch Kochen von Stärke mit Wasser oder verdünnten Säuren in Lösung erhaltenen Substanz ertheilten. Sie fanden

nämlich, dass dieselbe auf das polarisirte Licht ein grosses Drehvermögen nach Rechts ausübe. Letzteres soll sich zu dem des Rohrzuckers verhalten wie 200 : 84; also wäre, da sie diesem ein moleculares Rotationsvermögen $\alpha = 71$ angeben, für Dextrin $\alpha = 169$. Wie schon S. 8 bemerkt, war dieses Dextrin wohl nichts anderes als unser Amylodextrin. — Guérin-Varry (1834) fand an seiner Amidine (Stärkelösung) ungefähr das Nämliche. Jacquelin (1840) meint seine »granules de fécule« (wahrscheinlich Amylodextrin) in Lösung drehen die Ebene des polarisirten Lichtes ebenso wie Stärkelösung. Béchamp bestimmte das Rotationsvermögen seiner löslichen Stärke zu $\alpha = 211^{\circ}$ rechts (1856). Musculus endlich gab 1865 an, sein wahres Dextrin drehe drei Mal so stark als Traubenzucker (dies wäre ungefähr $= 168^{\circ}$), und später 1870, sein unlösliches Dextrin (= Amylodextrin) habe ein Rotationsvermögen $\alpha = 208^{\circ}$, während gewöhnliches Dextrin $\alpha = 138^{\circ},7$ ergebe. — All diesen Bestimmungen ist in der Regel nicht beigefügt, wie die in Lösung befindliche Substanz getrocknet worden war; ebenso wenig, welches Licht bei der Bestimmung angewendet wurde.

Ich selbst habe meine Bestimmungen mit dem Apparat von Wild, und zwar mit weissem Licht gemacht. Die Berechnung gebe ich nach Berthelot's Formel

$$\alpha = a \frac{V}{lp},$$

wobei a das abgelesene Rotationsvermögen in Graden, p das Gewicht der aufgelösten Substanz in Gramm, V das Volum der Flüssigkeit, welche p enthält, ausgedrückt in Cc., und endlich l die Länge des Rohres in Decimeter bedeuten. — l ist in meinen Bestimmungen immer $= 2$, indem ich dazu ein 2 dm. langes Rohr verwendete; V ist $= 100$, da ich nicht eine bestimmte Menge der Substanz zu einem abgemessenen Volum löste, sondern eine beliebige Lösung machte und dann bestimmte, wie viel diese in 100 Cc. enthielt, wobei die Substanz jedes Mal bei 100° getrocknet wurde.

Auf diese Weise habe ich zuerst das Drehvermögen von Stärkelösung, welche nur kurze Zeit gekocht wurde, bestimmt. Die

Lösung enthielt in 100 Cc. 0,16 Substanz; die abgelesene Drehung war $0^{\circ} 38'$. Also ist:

$$\alpha = 38 \cdot \frac{100'}{2,0,16} = 38 \cdot \frac{100}{2,0,16} \cdot \frac{1^{\circ}}{60} = 198^{\circ}$$

Béchamp fand für seine lösliche Stärke 211° . Die Differenz ist nicht gross; sie könnte auf einem Beobachtungsfehler beruhen, um so mehr, da ich nur sehr wenig Substanz in Lösung hatte, also eine sehr kleine Drehung ablesen musste. Uebrigens liesse es sich denken, dass das Rotationsvermögen der Stärkelösung durch kürzeres oder längeres Kochen verändert werde. Es ist bekannt, dass das Drehvermögen einer Milch- oder Rohrzuckerlösung nach kurzem Stehen abnimmt, und man erklärt dies aus einer vollkommeneren Lösung oder Vertheilung der Theilchen. Ich habe nun früher ausgeführt (S. 26), wie sich durch längeres Kochen einer Stärkelösung die Substanz mehr vertheilt; es ist also die Vermuthung nahe gelegt, dass durch das Kochen auch das Rotationsvermögen verändert werde.

Für Amylodextrin I, und zwar bei einer Auflösung in kaltem Wasser (von der Lösung S. 28) fand sich $\alpha = 177^{\circ}$, bei einer Auflösung in warmem Wasser, welche in 100 Cc. Lösung fast 1 Gr. enthielt, $\alpha = 175^{\circ}$; — für Amylodextrin II in derjenigen Lösung, mit welcher die Löslichkeitsbestimmung S. 28 gemacht worden war, $\alpha = 145^{\circ}$, in einer Lösung durch warmes Wasser $\alpha = 161^{\circ}$. Die dritte dieser Bestimmungen muss ganz ausser Acht gelassen werden, da hier zu wenig Substanz in Lösung war, und auch die Löslichkeitsbestimmung, wegen der Schwierigkeit des Filtrirens, auf kein ganz sicheres Resultat schliessen lässt (S. 28 Anm.). Die drei anderen Bestimmungen machen im Mittel $\alpha = 171^{\circ}$, also fast genau dasselbe, was Biot und Persoz von ihrem Dextrin angeben.

Was endlich das Dextrin betrifft, so fand sich bei einer Lösung von ungefähr 0,7 in 100 $\alpha = 182^{\circ}$ *). Diese Zahl ist noch

*) Ich muss hier bemerken, dass, wie sich später herausstellte, in meinem Dextrin etwas Amylodextrin enthalten war; dieses könnte also die Bestimmung etwas modificirt haben; gross kann sein Einfluss aber nicht gewesen sein.

höher als bei Amylodextrin. Sie muss aber unrichtig sein; denn nach dem übrigen Verhalten des Dextrins zu Amylodextrin und Stärke liesse sich im Gegentheil ein geringeres Drehvermögen erwarten. Musculus gibt auch für sein wahres Dextrin ein Mal 168, ein ander Mal 139⁰ an. — Es würde demnach Amylodextrin in Bezug auf sein Rotationsvermögen in der Mitte stehen zwischen Stärke und Dextrin.

6. Verhalten der Lösungen gegen Fällungsmittel.

a. Alkohol.

Ich habe schon S. 26 ausgeführt, in welcher Art Stärkelösung durch Alkohol gefällt wird. Payen und Persoz (1834) fügten ihren Beobachtungen hinzu, dass frisch gefällte Stärke sich in kaltem Wasser wieder löse, nach einigen Stunden jedoch darin vollkommen unlöslich werde. Ich habe dies wiederholt, indem ich Stärkelösung bis zur deutlichen Trübung mit Alkohol versetzte und dann Wasser zufügte. Ich konnte jedoch keine klare Flüssigkeit erhalten, bis die zu grosse Verdünnung von selbst die Trübung verschwinden liess.

Amylodextrin wird in gleicher Weise durch Alkohol gefällt, nur weniger leicht als Stärke; so dass aus einem Gemisch zuerst die Stärke, dann Amylodextrin gefällt wird. Die frisch gefällte Substanz löst sich leicht wieder in kaltem Wasser auf; erst nach einiger Zeit wird sie unlöslich (S. 29).

Auch Dextrin wird durch Alkohol gefällt, nur braucht man hier noch mehr des Fällungsmittels. Dieser Methode bediente sich Brücke (1872) zur Trennung von Stärke und Dextrin. — Selbst nach langem Liegen unter Weingeist verliert das Dextrin seine Löslichkeit in kaltem Wasser nicht.

b. Gerbsäure.

Payen und Persoz gaben 1834 an, dass Stärkelösung durch Gerbsäure gefällt werde; in der Wärme löse sich der Niederschlag auf. Dies bestätigte Kalinowsky (1845), indem er beifügte, der

7. Jodreaction.

Die am meisten charakteristische Reaction für die ganze Stärkegruppe ist die mit Jod; es ist aber auch diejenige, welche am schwersten richtig auszuführen und zu beurtheilen ist und welche deswegen zu den meisten Irrthümern geführt hat. Man hat oft wegen der verschiedenen Färbung Substanzen unterscheiden zu müssen geglaubt, während bei genauerer Untersuchung die Ursache des Farbenunterschiedes nicht in der Substanz, sondern in modificirenden Einflüssen liegt. Ich kann hier nicht die Literatur in dieser Beziehung durchgehen; ich will sogleich die eigenen Beobachtungen besprechen und gelegentlich Irrthümer berühren, welche auf falscher Erklärung der Versuche beruhen.

Die einfachste und untrüglichste Form der Anwendung von Jod ist diejenige, welche meines Wissens bisher gerade am seltensten gebraucht wurde, nämlich das Jod in fester Form. Wenn man einen Jodkrystall in Wasser bringt, so löst sich davon etwas auf, aber bekanntlich nur sehr wenig. Bringt man ihn dagegen in Stärkelösung, so löst sich nun viel mehr. Die Stärke nimmt aus dem Wasser das Jod an sich und macht auf diese Weise so lange, bis sie gesättigt ist, neuem Jod Platz. Zuletzt hat man viel Jod in der Stärke, im Wasser dagegen nur die geringe Menge, welche seinem Sättigungsgrad entspricht. Unterbricht man vor der Sättigung, so hat man gewiss auch Jod im Wasser, aber weniger als in der gesättigten Lösung.

Bei dieser Art der Anwendung des Jods hat man vor Allem nie zu fürchten, dass die Farbe des nicht an die Substanz gebundenen, also freien Jods, irgend welchen Einfluss auf die erhaltene Färbung ausübe, da selbst die gesättigte, wässrige Jodlösung kaum gefärbt aussieht. Bedient man sich dagegen eines Lösungsmittels, welches eine grosse Verwandtschaft zu Jod besitzt, so bleibt auch, ehe die Substanz gesättigt ist, so viel Jod in der Flüssigkeit, dass dadurch die Färbung modificirt werden kann. Ausserdem geschieht es bei

Anwendung einer Lösung sehr leicht, dass man mehr Jod zufügt, als zur Sättigung der organischen Substanz nothwendig ist; dieser Ueberschuss an Jodlösung wird selbstverständlich mit seiner gelben oder rothen Farbe auf die ganze Farbenerscheinung von Einfluss sein. Dies vermeidet man bei Anwendung eines Jodkrystalls in wässriger Lösung. Was aber endlich diese Methode ganz besonders empfiehlt, ist der noch viel wichtigere Vortheil, dass man keine anderweitigen Substanzen, wie Alkohol oder Jodwasserstoffsäure oder Jodkalium in Lösung hat, welche, wie wir sehen werden, den Farbenton gänzlich verändern können.

Was die zur Reaction verwendete Lösung der Substanz betrifft, so soll sie möglichst wenig fremde Beimengungen enthalten, namentlich keinen Alkohol, noch Jodverbindungen oder Substanzen, welche solche aus dem Jod bilden können. — Die Concentration ist wohl nicht ganz gleichgültig, jedoch von geringerem Belang. Nur wenn es sich um Gemische handelt, sind gleiche Concentrationen nothwendig, weil die einen Substanzen das Jod früher aufnehmen als andere, und weil, wie ich sogleich zeigen werde, nur Färbungen von gleicher Stärke richtig beurtheilt werden können.

Bei Vergleichung verschiedener Lösungen hat man darauf zu achten, dass man gleich intensiv färbe. Bei den Uebergangsfarben, besonders bei Violett und Grün, nimmt nämlich dieselbe Farbe mit dem Intensiverwerden auch einen anderen Farbenton an. Wenn man Violett, mit dem wir es in unserem Fall oft zu thun haben, in sehr grosser Verdünnung betrachtet, so erscheint es mehr roth, während es concentrirt mehr blau aussieht. Man kann sich davon überzeugen, wenn man dieselbe Lösung bald in dünner, bald in sehr viel dickerer Schicht betrachtet. Wenn man Weizenstärkekörner, welche mit Jod eine violette Farbe geben, nur schwach färbt und im Proberröhrchen in Wasser aufgeschlämmt beobachtet, so erscheinen sie rothviolett. Färbt man sie intensiver, so scheinen sie in dieser Weise gesehen, blau-violett zu sein; in dünner Schicht aber, z. B. auf dem Objectträger, oder noch besser, wenn man die einzelnen Körner unter dem Mikroskop ansieht, ebenso roth-violett, wie vorher die

schwach gefärbten. Auch die scheinbar mehr gelbe Farbe der verdünnten, mehr rothe der concentrirten Jodlösungen ist wohl darauf zurückzuführen.

Bei der Färbung fester Substanzen hat man endlich auf die Anwesenheit von Wasser zu achten. Ist in dem Momente der Färbung eine ungenügende Wassermenge vorhanden, so erhält man auch andere Farbentöne. So wird trockenes Kartoffelstärkemehl durch wasserfreie alkoholische Jodlösung, oder durch Joddämpfe, oder durch eine Lösung von Jod in ätherischem Oel rothgelb, braunroth, roth oder violett gefärbt, je nachdem dasselbe selbst mehr oder weniger Wasser enthält. (Nägeli 1863, botan. Mittheil. I, S. 270.) —

a. Stärke.

Wenn man in Wasser aufgeschlammte Kartoffelstärkekörner mit einem Jodkrystall zusammenbringt, so erhält man eine ziemlich rein indigoblaue Färbung, mag man dieselbe in einem Proberöhrchen, also in Masse oder einzeln unter dem Mikroskop betrachten. Schon in den ganzen Stärkekörnern beobachtet man aber bei vorsichtigem Zusatz von Jod eine Ungleichheit in der Färbung der verschiedenen Theile des Kornes. Obwohl das Jod durch die dichteren äusseren Theile hindurch muss, um zu den weicherer, inneren zu gelangen, sind es doch die letzteren, welche sich zuerst färben, nach ihnen erst die dichteren (Nägeli, Stärkekörner S. 185). Es muss also eine Verschiedenheit in der Verwandtschaft zu Jod bestehen. Besonders deutlich sieht man dies an gequollenen Körnern, am sogenannten Kleister. Zuerst wird die weiche, granulirte Masse rein blau, während die dichteren Theile oft noch ganz farblos sind. Erst nachher färben sich auch diese und dann gewöhnlich zugleich mehr violett (Botan. Mittheil. I, S. 266 und 278). Die ganze Substanz der Stärke verhält sich also nicht gleich gegen Jod. Dass ein Theil sich mit Jod gar nicht oder nur gelb färbe, erfuhr mein Vater durch die Wirkung des Speichels auf Stärke, wodurch, wie durch Säuren, ein Theil ausgezogen wird, während

der zurückbleibende sich nun mit Jod nicht mehr bläut, ohne jedoch die Structur des ursprünglichen Stärkekorns verloren zu haben. Es ist freilich hier die Möglichkeit nicht ganz ausgeschlossen, dass sich die Substanz dabei verändert hätte, ohne dass dadurch auch die äussere Structur zerstört worden wäre.

Den sich nicht blau färbenden Theil der Stärke kann man aber auch auf andere Art erhalten. Wenn man Stärke verkleistert und das klare Filtrat an der Luft stehen lässt, so wird durch den Einfluss der Fäulnisshefe *) ein Theil der in Lösung befindlichen Substanz in Dextrin und Zucker verwandelt, während der andere sich gleichzeitig in Flocken ausscheidet. Der sich verändernde Theil ist hauptsächlich diejenige Substanz, welche sich in der Stärke mit Jod blau färbte, also die Granulose. Die Lösung wird daher auf Zusatz von Jod bald nicht mehr blau, sondern zunächst roth und später gelb. Sie enthält dann Nichts als Dextrin und Zucker. Die ausgeschiedenen Flocken färben sich ebenfalls nicht blau, sondern gelb; ich halte sie demnach für denjenigen Theil der Stärke, der durch Jod gelb gefärbt wird. Wir hatten also in der ursprünglichen Kleisterlösung von beiden Modificationen, von der sich bläuenden und der sich gelb färbenden. Die erstere wurde umgewandelt, die letztere dagegen unverändert ausgeschieden. Der sich gelb färbende Theil ist nämlich als solcher in Wasser unlöslich; er war nur durch den sich blau färbenden in Lösung gehalten. Verhindert man, dass letzterer verschwindet, d. h. schliesst man die Fäulnisshefe aus, so fällt auch wirklich keine Substanz aus der Lösung nieder. — Werden die erwähnten Flocken mit Wasser gekocht, so lösen sie sich wieder auf zu einer Lösung, die sich mit Jod, wie Kleisterlösung, rein blau färbt; und scheidet man nun die Substanz, z. B. durch Gefrierenlassen oder durch Abdampfen oder durch Alkohol, aus, so färbt sie sich auch blau, nicht wie vorher gelb. Ich kann mir dies nicht anders vorstellen, als dass durch das

*) Den Beweis dafür, dass Fäulnisshefe Schuld an der Umwandlung ist, siehe unter »12. Wirkung organischer Fermente«.

Kochen aus der sich gelb färbenden theilweise die sich blau färbende Substanz gebildet wird, wodurch wieder Lösung erfolgt, weil durch die gebildete Granulose der Rest der sich gelb färbenden Modification mitgelöst wird; beim Gefrierenlassen etc. werden dann beide zusammen, wie aus der ursprünglichen Kleisterlösung ausgeschieden, weshalb durch Jod nun Blaufärbung eintritt.

Es liesse sich freilich denken, dass durch die Fäulnisshefe auch der sich ausscheidende Theil verändert worden wäre. Amylodextrin ist er aber jedenfalls nicht. Die Lösung desselben färbt sich mit Jod rein blau, was bei Amylodextrin nie der Fall ist, mit einem Ueberschuss von Jodlösung grün, nicht wie letzteres roth. Sie gibt beim Gefrieren nicht die sich durch Jod nicht färbenden, krystallinischen Scheibchen, sondern unregelmässige, auf das polarisirte Licht nicht wirkende, mit Jod sich blau färbende Trümmer. Ueberhaupt scheint sie von der ursprünglichen Kleisterlösung gar nicht verschieden zu sein. Es liesse sich wohl auch nicht annehmen, dass die Substanz durch Fäulnisshefe verändert, und dann durch Kochen wieder zurückverändert werde. — Ich glaube daher, dass das Ausgeschiedene noch der ursprüngliche sich durch Jod gelb färbende Bestandtheil der Stärke ist, der sich aber durch Kochen in den durch Jod blau gefärbten verwandelt, was, wie ich später wahrscheinlich machen werde, in einer grösseren Vertheilung der Substanz beruht.

Diese Umwandlung in Granulose lässt sich auch durch das Verhalten von ungleich lang gekochter Stärkelösung gegen Fäulnisshefe nachweisen. Lässt man Proben derselben Kleisterlösung an der Luft stehen, von denen die eine nur kurze Zeit, die andere dagegen lange (z. B. 5 Stunden mit aufsteigendem Kühler) erhitzt worden war, und untersucht nun von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit auf ihr Verhalten gegen Jod, so tritt die Farbenänderung von Blau in Roth und Gelb nicht etwa bei der letzteren zuerst ein, obwohl man annehmen muss, dass hier die Substanz gegen Dextrin und Zucker hin verändert wurde, sondern im Gegentheil bei der nur kurze Zeit gekochten. Während bei einem solchen

Versuch die letztere sich schon nach 48 Tagen roth oder höchstens rothviolett und nach 65 Tagen gelb färbte, zeigte die lang gekochte nach 60 Tagen noch rein Blau, ja nach 75 noch Blau-Violett, erst nach ungefähr 100 Tagen Gelb, obwohl beide natürlich gleichviel Substanz enthielten. Ich erkläre mir dies so, dass durch das Kochen ziemlich viel von dem sich blau färbenden Theil (Granulose) gebildet wurde, während gleichzeitig nur wenig davon sich in Dextrin verwandelt hat. In der nur kurze Zeit gekochten Lösung dagegen ist die Granulose in geringerer Menge vorhanden und muss daher früher verschwinden. Damit stimmt auch überein, dass sich in der während kurzer Zeit gekochten Lösung der oben erwähnte flockige Absatz des sich gelb färbenden Theiles viel früher und in grösserer Menge bildet, als in der lange gekochten Probe, wo sich viel weniger davon vorfindet, und wo er längere Zeit durch die noch in Lösung befindliche Granulose selbst in Lösung gehalten wird*.)— Wird die Kleisterlösung weit länger oder bei höherer Temperatur erhitzt, so tritt das umgekehrte Verhalten ein, da sich durch das Kochen selbst viel Granulose zu Dextrin umbildet. Dies war bei einer dritten Probe der Fall, welche nur 2 $\frac{1}{2}$ Stunden aber auf 115—122° erhitzt worden war; sie färbte sich schon nach 60 Tagen gelb.

Die beiden Theile nun, der sich blaufärbende und der sich gelbfärbende sind nicht allein in dem Stärkekorn enthalten. Ich habe schon erwähnt, dass gewisse Partien des Kartoffelstärkekleisters sich violett färben. Dies rührt davon her, dass die beiden erwähnten Substanzen durch Uebergänge verbunden sind, welche der Reihe nach mit Jod violett, roth, rothgelb werden. Diese Uebergänge sieht man besonders, wenn man die Stärke, wie ich es beschrieben habe, bei gewöhnlicher Temperatur mit Säuren behandelt. Ich habe schon S. 4 erwähnt, dass sich dabei die Körner zuerst blau, dann violett, endlich roth und gelb färben. Es wird also zu-

*) In beiden Fällen verhält sich der Absatz gleich: Mit Wasser gekocht löst er sich, die Lösung färbt sich mit Jod rein blau, ebenso die durch Gefrieren ausgeschiedene Substanz.

Kochen aus der sich gelb färbenden theilweise die sich blau färbende Substanz gebildet wird, wodurch wieder Lösung erfolgt, weil durch die gebildete Granulose der Rest der sich gelb färbenden Modification mitgelöst wird; beim Gefrierenlassen etc. werden dann beide zusammen, wie aus der ursprünglichen Kleisterlösung ausgeschieden, weshalb durch Jod nun Blaufärbung eintritt.

Es liesse sich freilich denken, dass durch die Fäulnisshefe auch der sich ausscheidende Theil verändert worden wäre. Amylodextrin ist er aber jedenfalls nicht. Die Lösung desselben färbt sich mit Jod rein blau, was bei Amylodextrin nie der Fall ist, mit einem Ueberschuss von Jodlösung grün, nicht wie letzteres roth. Sie gibt beim Gefrieren nicht die sich durch Jod nicht färbenden, krystallinischen Scheibchen, sondern unregelmässige, auf das polarisirte Licht nicht wirkende, mit Jod sich blau färbende Trümmer. Ueberhaupt scheint sie von der ursprünglichen Kleisterlösung gar nicht verschieden zu sein. Es liesse sich wohl auch nicht annehmen, dass die Substanz durch Fäulnisshefe verändert, und dann durch Kochen wieder zurückverändert werde. — Ich glaube daher, dass das Ausgeschiedene noch der ursprüngliche sich durch Jod gelb färbende Bestandtheil der Stärke ist, der sich aber durch Kochen in den durch Jod blau gefärbten verwandelt, was, wie ich später wahrscheinlich machen werde, in einer grösseren Vertheilung der Substanz beruht.

Diese Umwandlung in Granulose lässt sich auch durch das Verhalten von ungleich lang gekochter Stärkelösung gegen Fäulnisshefe nachweisen. Lässt man Proben derselben Kleisterlösung an der Luft stehen, von denen die eine nur kurze Zeit, die andere dagegen lange (z. B. 5 Stunden mit aufsteigendem Kühler) erhitzt worden war, und untersucht nun von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit auf ihr Verhalten gegen Jod, so tritt die Farbenänderung von Blau in Roth und Gelb nicht etwa bei der letzteren zuerst ein, obwohl man annehmen muss, dass hier die Substanz gegen Dextrin und Zucker hin verändert wurde, sondern im Gegentheil bei der nur kurze Zeit gekochten. Während bei einem solchen

Versuch die letztere sich schon nach 48 Tagen roth oder höchstens rothviolett und nach 65 Tagen gelb färbte, zeigte die lang gekochte nach 60 Tagen noch rein Blau, ja nach 75 noch Blau-Violett, erst nach ungefähr 100 Tagen Gelb, obwohl beide natürlich gleichviel Substanz enthielten. Ich erkläre mir dies so, dass durch das Kochen ziemlich viel von dem sich blau färbenden Theil (Granulose) gebildet wurde, während gleichzeitig nur wenig davon sich in Dextrin verwandelt hat. In der nur kurze Zeit gekochten Lösung dagegen ist die Granulose in geringerer Menge vorhanden und muss daher früher verschwinden. Damit stimmt auch überein, dass sich in der während kurzer Zeit gekochten Lösung der oben erwähnte flockige Absatz des sich gelb färbenden Theiles viel früher und in grösserer Menge bildet, als in der lange gekochten Probe, wo sich viel weniger davon vorfindet, und wo er längere Zeit durch die noch in Lösung befindliche Granulose selbst in Lösung gehalten wird*).— Wird die Kleisterlösung weit länger oder bei höherer Temperatur erhitzt, so tritt das umgekehrte Verhalten ein, da sich durch das Kochen selbst viel Granulose zu Dextrin umbildet. Dies war bei einer dritten Probe der Fall, welche nur 2 $\frac{1}{2}$ Stunden aber auf 115—122 $^{\circ}$ erhitzt worden war; sie färbte sich schon nach 60 Tagen gelb.

Die beiden Theile nun, der sich blaufärbende und der sich gelbfärbende sind nicht allein in dem Stärkekorn enthalten. Ich habe schon erwähnt, dass gewisse Partien des Kartoffelstärkekleisters sich violett färben. Dies rührt davon her, dass die beiden erwähnten Substanzen durch Uebergänge verbunden sind, welche der Reihe nach mit Jod violett, roth, rothgelb werden. Diese Uebergänge sieht man besonders, wenn man die Stärke, wie ich es beschrieben habe, bei gewöhnlicher Temperatur mit Säuren behandelt. Ich habe schon S. 4 erwähnt, dass sich dabei die Körner zuerst blau, dann violett, endlich roth und gelb färben. Es wird also zu-

*) In beiden Fällen verhält sich der Absatz gleich: Mit Wasser gekocht löst er sich, die Lösung färbt sich mit Jod rein blau, ebenso die durch Gefrieren ausgeschiedene Substanz.

erst der sich blau färbende Theil durch die Säure ausgezogen, dann der violette u. s. w., so dass dann immer die zunächst folgende Modification sichtbar wird, entsprechend ihrer nachher zu beschreibenden Verwandtschaft zu Jod.

Diese verschiedenen Modificationen sind nicht auf verschiedene Partien des Stärkekorns vertheilt, sondern überall in jedem Punkt des Korns gemengt, nur mit dem Unterschied, dass die weicheren Theile mehr Granulose enthalten, die dichteren dagegen mehr von dem sich gelb färbenden Theil. Bei der Behandlung mit Wasser gehen ganze Partien und zwar zuerst die weicheren in Lösung; deshalb ist es unrichtig, nach der Löslichkeit verschiedene Substanzen zu unterscheiden, wie dies mehrfach geschehen ist (S. 26). Das Gelöste ist in diesen Fällen von dem ungelöst Gebliebenen nur in den quantitativen Verhältnissen verschieden.

Die Kartoffelstärkekörner enthalten hauptsächlich von dem sich gelb färbenden und dem sich blau färbenden Theil, und nur wenig von den Uebergangsmodificationen; die Weizenstärkekörner dagegen keine oder nur äusserst wenig von der sich rein blau färbenden Substanz. Selbst bei dem vorsichtigsten Jodzusatze geben sie nie eine rein blaue, sondern nur eine violette Farbe. Ebenso enthält aber auch die Weizenstärke weniger von dem sich gelb färbenden Theil. Mein Vater (Botan. Mittheil. S. 416 ff.) gab Beweise dafür, indem er zeigte, dass bei der Behandlung mit Speichel oder Säuren von Kartoffelstärke mehr ungelöst bleibe als von Weizenstärke; ferner dass wenn Kartoffel- und Weizenstärkekörner zusammen in die gleiche verdünnte Säure gebracht werden, die ersteren mit Jod schon gelb werden, während die letzteren sich noch violett färben; sowie dass die letzteren jetzt eine grössere Verwandtschaft zu Jod zeigen, während sie im unveränderten Zustande darin von den Kartoffelstärkekörnern übertroffen werden.

Die der Weizenstärke fehlende, sich blau färbende Modification entsteht durch Kochen. Wenn man Weizenstärkekörner mit Wasser nur wenig erwärmt, so dass sie gerade aufquellen, so färbt sich dieser Kleister rothviolett, intensiver gefärbt scheinbar mehr blau-

violett. Kocht man etwas länger, so färbt sich bei Zusatz von Jod das in der Flüssigkeit Gelöste zuerst und zwar rein blau, die dichteren Theile erst nachher und violett. Das ganze Gemisch wird also zuerst blau, dann violett. Kocht man den Kleister noch länger, so sieht man fast nur noch die rein blaue Farbe, wie sie Kartoffelstärke zeigt. Lässt man nun eine solche sich blaufärbende Lösung gefrieren, so scheiden sich daraus ähnliche Trümmer aus, wie früher für die Kartoffelstärke beschrieben wurde. Diese färben sich nicht mehr violett wie die ursprünglichen Weizenstärkekörner, sondern fast rein blau. — Auch bei der Kartoffelstärke wird durch Kochen mit Wasser die Farbe noch etwas reiner blau, als sie vorher gewesen war. — Gerade wie Weizenstärkekörner verhalten sich die Kartoffelstärkekörner, aus welchen durch die Behandlung mit Säuren die sich blau färbende Modification eben ausgezogen ist. Sie färben sich violett oder rothviolett. Kocht man sie mit Wasser, so erhält man eine Lösung, welche auf Zusatz von Jod ziemlich rein blau wird. Die durch Gefrieren daraus erhaltenen Ausscheidungen färben sich ebenfalls blau oder blauviolett. —

Der sich blau färbende Theil des Stärkemehls hat eine grössere Verwandtschaft zu Jod als überhaupt jede sich violett, roth oder gelb färbende Substanz. Schon Caventou (1826) gibt an, dass die Stärke das Jod energischer anziehe, als das sich roth färbende Gummi (Dextrin). Dasselbe fand mein Vater (Botan. Mittheil. I, S. 263). Das beste Mittel zur Prüfung ist das von ihm angegebene, in die violett oder roth gefärbte Lösung ganze Kartoffelstärkekörner zu bringen. Dieselben nehmen das Jod auf und färben sich blau, während die Lösung entfärbt wird. Allen Substanzen nun, welche sich mit Jod violett oder roth oder gelb färben, wird durch Kartoffelstärkekörner das Jod entzogen, so dem Dextrin, selbst dem Weizenstärkemehl, ebenso den durch Säuren von der Granulose befreiten Kartoffelstärkekörnern. Bei letzteren, überhaupt bei festen Körpern wird der Versuch am besten so ausgeführt, dass man die gefärbten Körner in farblosen Kartoffelstärkekleister bringt und im geschlossenen

Gefäss stehen lässt, um das Verdampfen des Jods zu verhindern. Der Kleister färbt sich blau, indess die Körner farblos werden. — Aus der erwähnten Verschiedenheit der Verwandtschaft zu Jod erklärt es sich auch, warum man in einem Gemisch von sich blau und roth färbenden Substanzen auf Zusatz von Jod immer zuerst Blau erhält und erst bei intensiverer Färbung die Wirkung des Roth bemerkt, wenn die Menge des letzteren nicht gar zu gering ist*).

In neuester Zeit haben Griessmayer (1871) und Brücke (1872) gegentheilige Behauptungen aufgestellt. Des ersteren Beobachtungen richtig erklärt geben aber eher einen Beweis für die oben aufgestellte Anschauung ab. Griessmayer fand, dass, wenn man zu Weizenstärkekleister einen Tropfen Jodlösung zufließen lässt, derselbe keine Färbung hervorbringe, er »verschwinde«; ebenso ein zweiter. Durch Zusatz von mehr Jod erhalte man einen violetten Ton und nachher erst Blau, aber immer mit einem Stich ins Violette. Lässt man aber den Kleister stehen und prüft ihn von Zeit zu Zeit, so »verschwinden« mit jedem Tag mehr Tropfen der Jodlösung in der Flüssigkeit; zugleich wird auch die Färbung immer mehr violett und roth. Dieses Verschwinden der Jodlösung will Griessmayer so erklären, dass sich schon in der unveränderten Stärkelösung sein »durch Jod nicht gefärbtes« Dextrin vorfindet. Dieses soll nämlich, trotzdem es sich nicht färbt, doch die grösste Verwandtschaft zu Jod besitzen, mehr Verwandtschaft als das sich roth färbende Dextrin oder als die Stärke selbst; daher nehme dasselbe das Jod zuerst hinweg. Beim Stehen der Stärkelösung bilde sich dann noch mehr »farbloses« Dextrin; es müsse demnach später mehr Jodlösung verschwinden. — Dass Stärke eine grössere Verwandtschaft zu Jod besitzt, als das roth gefärbte Dex-

*) Wird eine Flüssigkeit auf Zusatz einer Jodlösung zuerst blau dann violett oder roth, so lässt sich daraus immer auf die Anwesenheit einer geringeren oder grösseren Menge einer sich roth färbenden Substanz schliessen. Die ziemlich reine sich blau färbende Modification wird durch einen Ueberschuss an Jodlösung nie roth, sondern immer grün, entsprechend der blauen Farbe der Stärke und der gelben oder braunen des an die Flüssigkeit gebundenen Jods.

trin, hätte Griessmayer durch das oben angegebene Verfahren sehen können. Dass der Weizenstärkekleister zuerst mehr rothviolett, nachher mehr blaviolett aussah, hing gewiss nur mit dem S. 43 erwähnten Phänomen von heller und dunkler zusammen; es wurde ja auch bei mehr Jod die Lösung nicht rein blau. Endlich sagt Griessmayer selbst, dass am siebenten Tag die Lösung zuerst violett, nachher roth wurde. Was aber das Verschwinden des Jods betrifft, so ist die Sache einfach die, dass das Wasser selbst bis zu einem gewissen Grad mehr Verwandtschaft zu Jod hat als die Stärke (siehe auch Botan. Mittheil. I S. 254). Es verschwindet das Jod nicht; es vertheilt sich nur in dem Wasser. Erst wenn letzteres eine gewisse Menge Jod enthält, beginnt die Stärke solches aufzunehmen*). Dass dies so ist, zeigt besonders auch das Verhalten des durch Jod gefärbten Stärkekleisters beim Erwärmen, wovon ich weiter unten sprechen werde. Dass aber später mehr Tropfen Jodlösung verschwinden, ist gerade ein Beweis für die Richtigkeit der Erklärung. Da beim Stehen die Stärke verändert wird, und die nun vorhandene Substanz (Amylodextrin, dann Dextrin) eine geringere Verwandtschaft zu Jod hat, so muss sich jetzt die Verwandtschaft des Wassers zu letzterem mehr geltend machen, d. h. es muss das Wasser schon selbst mehr Jod aufgenommen haben, ehe es dasselbe an die Substanz abgibt. Dass also später mehr Jodlösung verschwindet, ist ein Beweis dafür, dass die in der Flüssigkeit befindliche Substanz jetzt weniger Verwandtschaft zu Jod besitzt, während Griessmayer gerade das Gegentheil daraus schloss.

Dass Griessmayer's Ansicht über die Verwandtschaft zu Jod unrichtig sei, nahm auch Brücke (1872) an. Er will jedoch eine andere Substanz gefunden haben, welche sich mit Jod roth färbt, dabei aber grössere Verwandtschaft zu demselben hat als Stärke; es ist dies sein Erythramylum, erhalten durch Behandlung

*) Griessmayer hatte in seiner Lösung noch Alkohol, der die Verwandtschaft der Flüssigkeit zu Jod noch vergrösserte.

von Stärke mit Malzauszug. Brücke gibt an, dass, wenn man einen Malzauszug, der sich mit Jod roth färbt, mit frischem Stärkekleister mischt, sich dieses Gemisch auf Zusatz von Jod zuerst roth und erst durch mehr Jod blau färbe. Diese Erscheinung ist vollkommen richtig, ohne dass deswegen die sich roth färbende Substanz eine grössere Verwandtschaft zu Jod besässe als die Stärke. Die richtige Erklärung dafür werde ich weiter unten bei Gelegenheit des Einflusses der Jodwasserstoffsäure geben, ebenso dafür, wie es kam, dass scheinbar Joderythramylum von Stärkekleister nicht entfärbt wurde, wohl aber Jodstärkekleister durch ungefärbtes Erythramylum. Hätte Brücke statt des Stärkekleisters unveränderte Kartoffelstärkekörner genommen, so hätte er sich von der Unrichtigkeit seiner Anschauung überzeugt. Denn gibt man solche in roth gefärbten Malzauszug, so wird letzterer in der That entfärbt, während die Körner sich färben. Wenn also das Jod die gelöste Substanz verlässt, um an die ungelöste Stärke zu gehen, so ist nicht zu zweifeln, dass letztere eine grössere Verwandtschaft zu demselben habe als das sogenannte Erythramylum, welches darnach Nichts anderes als gewöhnliches Dextrin oder vielleicht Amylodextrin ist. — Was die Behauptung Brücke's betrifft, dass Weizenstärkekleister sich zuerst mehr roth, dann erst blau färbe und dass dies von vorhandenem Erythramylum bedingt werde, so ist zweierlei zu bedenken. Einmal erscheint das Violett bei schwacher Färbung mehr roth, bei intensiver mehr blau (S. 43); ferner wandte Brücke nicht reines Jod sondern Jod in Jodkalium an, dessen Einfluss bei schwacher Färbung das Roth mehr hervortreten lässt (siehe unten). Wenn man mit reinem Jod färbt, so ist die Farbenverschiedenheit gering und bei länger gekochtem Weizenstärkekleister gar nicht mehr zu erkennen.

Es muss daher nach wie vor der Satz aufrecht erhalten werden, dass die sich blau färbende Modification der Stärke von allen Substanzen dieser Gruppe die grösste Verwandtschaft zu Jod besitzt. —

Wenn man durch Jod gefärbten Stärkekleister

erwärmt, so verschwindet die Färbung, kehrt jedoch beim Abkühlen zurück. Dies fand schon Lassaig ne (1833), der zugleich beobachtete, dass dieses Entfärben bei um so niedrigerer Temperatur eintrete, je verdünnter die Lösung ist. Man hat dies früher so zu erklären gesucht, dass die blaue Verbindung in der Wärme zerstört werde, indem sich daraus eine farblose bilde (z. B. Duroy 1860). Baudrimont (1860) zeigte, dass diese Erklärungsweise unrichtig sei, indem die blaue Verbindung auch bei Siedhitze erhalten werden könne, wenn nur genug Jod in Lösung sich befinde. Bei der Siedhitze trennt sich nach ihm allmählig das Jod von der Substanz und entweicht aus der Flüssigkeit; dasselbe bleibe aber, wenn man nicht zu lange und nicht in zu weitem Gefäss erhitzt, als Dampf über der Flüssigkeit und werde beim Abkühlen von derselben wieder aufgenommen. Dieser unwahrscheinlichen Theorie stellte Pohl (1861) eine andere Erklärungsweise gegenüber, indem er sagte, beim Erwärmen nehme die umgebende Flüssigkeit, also das Wasser, das Jod von der Substanz weg, indem dasselbe in der Wärme mehr Jod aufnehme als in der Kälte. — Man braucht darnach in der Wärme viel mehr Jod, um eine blaue Färbung zu erzielen; dieselbe geht aber wegen der in der Lösung befindlichen Jodmenge um so mehr ins Grün, je höher die Temperatur ist. — Dass diese Erklärungsweise die einzig richtige sei, zeigten Schönbein (1861), Fresenius (1862), Kraut (1862), Nägeli (1863, Botan. Mittheil. I, S. 254), Brücke (1872)*).

Bei jeder Temperatur braucht es also eine bestimmte Menge Jod in dem Wasser, ehe eine Färbung eintritt; je tiefer jene ist, um so geringer kann auch diese sein; daher ist die Jodreaction auf Stärke um so empfindlicher, eine je tiefere Temperatur die Flüssigkeit besitzt (Fresenius 1862). Die Menge des Jods in der

*) Eine eigenthümliche Erklärung, die wohl keiner Widerlegung bedarf, gab Pellet (1867) von dem Vorgang. Er meint, die Jodstärke sei ungelöst blau; in kaltem Wasser sei sie unlöslich. In der Wärme jedoch löse sie sich und zwar ohne Farbe; beim Abkühlen der Lösung scheidet sie sich dann wieder mit blauer Farbe aus.

Flüssigkeit muss aber natürlich auch um so grösser sein, je geringer die Verwandtschaft der Substanz zu Jod ist; und es bedarf daher in demselben Verhältniss einer geringeren Temperaturerhöhung, damit Entfärbung eintrete. Wird ein violett gefärbtes Gemisch von Stärke- und Dextrinlösung erhitzt, so wird dasselbe anfangs rein blau, indem das Jod zuerst das Dextrin verlässt; nachher wird es farblos. Beim Abkühlen wird es dann erst wieder rein blau, dann violett. — Bedient man sich einer Flüssigkeit, welche grössere Verwandtschaft zu Jod besitzt, als Wasser, z. B. verdünnten Weingeistes, so braucht es eine entsprechend grössere Jodmenge, um die Substanz zu färben; und die Entfärbung beim Erwärmen wird jetzt früher vor sich gehen. —

Die Jodstärke ist in Wasser ebenso löslich wie die Stärke; sie wird aber aus dieser Lösung durch verschiedene Substanzen gefällt. — Wenn man die Stärkelösung als Lösung ansieht, so bleibt sie es auch auf Zusatz von Jod. Nie habe ich im letzteren Falle aus einer vorher klaren Lösung einen Niederschlag entstehen sehen. Mein Vater gibt dies zwar an (»Stärkeköerner« S. 178); ich glaube aber, dass in diesem Falle Beimengungen an der Ausscheidung Schuld waren. Es haben nämlich nicht blos Säuren, sondern viele, vielleicht alle Salze die Eigenschaft die gelöste Jodstärke zu fällen. Es nützt daher natürlich Nichts, in einer Auflösung von Stärke in Säure letztere zu neutralisiren. Auf Zusatz von Jod wird dann doch der Niederschlag entstehen. Wäscht man das Fällungsmittel aus, so löst sich die Jodstärke allmählig wieder auf. — Von Substanzen, welche Jodstärke fällen, geben Payen und Persoz (1834) an: Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, — Chlornatrium, Chlorammonium, Chlorbaryum, Chlorcalcium; schwefelsaures Kali, -Kalk, -Thonerde, -Eisenoxyd, -Kupferoxyd; kohlensaures Natron, chromsaures Kali, oxalsaures Ammoniak. Ich füge hinzu an Säuren: Oxalsäure und Essigsäure, — an Salzen, die ich zufällig gefunden habe: schwefelsaure Magnesia, salpetersaures Nickel, essigsäures Natron; endlich Jodkalium, von dem ich noch später reden werde. Eine Ausnahme machen

diejenigen Salze, welche (wie z. B. Sublimat, Cyankalium) die Jodstärke entfärben *). Diese bewirken keinen Niederschlag, wenn sie nicht allenfalls die Stärkelösung auch ohne Jod fällen.

Die nämliche fällende Wirkung hat auch Alkohol, welcher aber, wie die noch zu besprechenden Jodverbindungen, zugleich eine Farbenänderung bedingt. Schichtet man Alkohol vorsichtig auf eine blaue Kleisterlösung, so bildet sich an der Grenze beider Lösungen ein Ring eines rothgefärbten Niederschlages.

Lässt man klare Jodstärkelösung auf dem Objectträger eintrocknen, so erhält man eine blaugefärbte Masse, welche unter dem Mikroskop meistens kleine blau gefärbte Körnchen zeigt; die Ränder erscheinen bisweilen auch als homogener blauer Ueberzug. — Im trockenen Zustande hat die Jodstärke sehr grosse Beständigkeit. Das Jod entweicht nach Monaten, ja nach Jahren nicht, selbst aus ganz dünner Schicht, während sie mit Wasser befeuchtet bald farblos wird. Es bildet die trockene Stärkesubstanz eine schützende Hülle, welche das Jod nicht durchlässt. —

Wirkung der Jodwasserstoffsäure und des Jodkaliums auf die Farbe der Jodstärke. — Beide, und mit ihnen wohl alle Jodverbindungen, verändern die Farbe der durch Jod gefärbten Substanzen der Stärkegruppe gegen roth und gelb hin. Ist also die Farbe einer Flüssigkeit mit reinem Jod blau, so wird sie durch Jodverbindungen, violett oder roth je nach der Menge der letzteren; ist die Farbe mit reinem Jod violett, so wird sie schon mit einer kleinen Menge einer Jodverbindung roth etc. Dabei kommt es immer auf das Verhältniss der in der Flüssigkeit vor-

*) Von Substanzen, welche Jodstärke entfärben, sind mir sonst nur diejenigen bekannt, welche aus dem Jod Jodverbindungen zu bilden im Stande sind, wie die Alkalien, oder gewisse organische Verbindungen, von denen ich noch reden werde. Kemper gab 1863 an, dass auch Traubenzucker die Jodstärke entfärbe, vollständig jedoch nur bei Zusatz von kohlen-saurem Natron, welches selbst keine Wirkung haben soll. Nun fand ich aber, dass kohlen-saures Natron selbst schon, wie die Alkalien, Jodstärke entfärbt: es ist also nicht zu verwundern, wenn dies auch bei Anwesenheit von Zucker geschieht. Durch letzteren allein konnte ich keine Spur von Entfärbung beobachten.

handenen Jodverbindungen zur Menge des freien Jods an. Haben wir in einer Flüssigkeit (z. B. in Stärkelösung) eine gewisse Menge einer Jodverbindung (z. B. Jodkalium), wodurch wir natürlich noch keine Färbung wahrnehmen, und wir fügen nun etwas Jod hinzu, so erhalten wir zuerst eine rothe Farbe, weil wir jetzt im Verhältniss zur Jodverbindung eine grosse Menge von freiem Jod haben. Setzen wir nun aber mehr Jod zu, so bleibt die Farbe nicht roth; sie wird jetzt violett und dann blau, weil das freie Jod im Verhältniss zur Jodverbindung zunimmt und die letztere mehr in den Hintergrund drängt.

Diese Thatsachen können sehr leicht irre führen, besonders da, wo die Jodverbindung sich erst in der Flüssigkeit selbst aus dem zugesetzten freien Jod bildet. Ich werde bei Gelegenheit des Amylodextrins noch einige Beweise für die eben angeführten Sätze bringen, ich will hier zunächst die bei der Stärke beobachteten hierher gehörigen Thatsachen besprechen.

Die Kartoffelstärkekörner färben sich mit Jodkrystall in Wasser ziemlich rein blau; fügt man Jodwasserstoffsäure oder Jodkalium zu, so nehmen sie eine violette, rothe, selbst braungelbe Farbe an. Gibt man zu schwach blau gefärbtem Jodstärkekleister farblose Jodkaliumlösung in beträchtlicher Menge, so wird er nach und nach violett und roth, auf Zusatz von neuem Jod dagegen wieder violett und blau. Durch sehr viel Jodkalium wird übrigens die Jodstärke auch gefällt, aber entsprechend der Farbe der Lösung mit rother Farbe, also gerade wie durch Alkohol. Man darf jedoch die Aenderung der Farbe niemals in einer Ausscheidung suchen wollen; in der Regel tritt letztere überhaupt nicht ein; es braucht dazu schon bedeutende Mengen des Jodsalzes. — Aehnlich wie Jodkalium wirkt auch Jodwasserstoffsäure; vielleicht ist ihre Wirkung eine etwas schwächere. Uebrigens ist die Jodwasserstoffsäure zur Untersuchung deswegen weniger geeignet, da sie in der Regel freies Jod enthält. Es wird daher durch Zusatz neuer Säure auch wieder Jod zugefügt, so dass man das Verhältniss von ersterer zu letzterem nicht beliebig erhöhen kann. Die Wirkung der Jodwasserstoffsäure

erkennt man nur dann sehr deutlich, wenn dieselbe durch Eintrocknen concentrirter wird. Lässt man Stärkekleister, der durch Jod in Jodwasserstoffsäure blau gefärbt ist, eintrocknen, so erhält man ein roth oder braun gefärbtes Präparat, ohne irgendwelche Spur von Blau, weil die Jodwasserstoffsäure nun concentrirter geworden ist, während Jod im Gegentheil entweicht. Fügt man Wasser hinzu, so wird das Präparat wieder blau, da sich die Jodwasserstoffsäure von der gefällten Stärke weg in das Wasser verbreitet.

Leichter als bei Kartoffelstärke wird eine Veränderung der Farbe bei Weizenstärke hervorgebracht. Hier bewirkt schon eine kleine Menge von Jodkaliumlösung in dem blaugefärbten Kleister eine violette und rothe Färbung; ebenso kann man durch Jodwasserstoffsäure leicht eine violette oder rothe Farbe erzielen.

Man könnte bei Unkenntniss der Thatsachen vermuthen, die Farbenänderung rühre daher, dass wegen der grossen Verwandtschaft der Jodverbindung zu freiem Jod, jetzt mehr von letzterem in Lösung bleibe, als bei blossem Wasser und daher den Farbenton mehr modificire. Diese Vermuthung wäre aber durchaus unrichtig. Einmal hätten wir dann andere Farbentöne z. B. bei reiner Stärke nicht Violett, sondern Grün. Ausserdem ist das bei den erwähnten Versuchen in Lösung befindliche Jod viel zu wenig, um auf die intensive Färbung der Substanz einen verändernden Einfluss zu üben. Eine Lösung von Jod in Jodkalium wird durch Kartoffelstärkemehl nahezu entfärbt. Es hat demnach den Anschein, als ob Jodkalium bei Anwesenheit von Stärke im Vergleich zu Wasser eine geringere Verwandtschaft zu Jod geltend machte, als dem Lösungsvermögen entspricht. — Worin die Aenderung der Farbe durch die genannten Verbindungen beruht, lässt sich nicht entscheiden; dazu müsste man vor Allem sicher wissen, wie die Jodwirkung überhaupt zu erklären ist. Ich halte aber dafür, dass alle Jodverbindungen die nämliche Eigenschaft besitzen. Von Jodammonium und Jodmagnesium hat dies mein Vater (Botan. Mittheil. I S. 296) direct nachgewiesen. Ebenso lassen sich aber auch die durch andere

Substanzen erhaltenen Farbenveränderungen auf die Wirkung von Jodverbindungen zurückführen.

Es ist hier nämlich vor Allem zu beachten, dass sich an der Oberfläche der Jodkrystalle, wenigstens nach längerem Aufbewahren derselben, Jodwasserstoffsäure ansammelt. Legt man einen solchen Krystall in reines Wasser, so bildet sich um denselben (unter dem Mikroskop gesehen) eine gelbe Lösung. Die Jodwasserstoffsäure geht an das Wasser und mit ihr gelöstes Jod, sie verbreitet sich aber bald weiter und damit verschwindet auch die gelbe Zone. Es geht die Auflösung des Jods jetzt äusserst langsam vor sich. Und ebenso verhält es sich, wenn man den Jodkrystall zuerst mit Wasser auswäscht; man sieht dann Nichts von der gelben Zone.

Bringt man einen unausgewaschenen Jodsplitter zwischen in Wasser aufgeschlemmte Kartoffelstärkekörner, so sollte man entsprechend in der Nähe des Krystalles auch violette oder rothe Färbung bekommen. Man sieht dies aber, wenigstens bei Kartoffelstärkekörnern, in der Regel nicht, weil die Verbreitung der Jodwasserstoffsäure in dem Wasser zu rasch vor sich geht. Mässigt man dieselbe aber, z. B. durch Zuckersyrup oder durch Glycerin, so erkennt man nun die Farbenveränderung. Man kann einen Theil derselben auch auf Rechnung der Wasserentziehung setzen, jedoch erkennt man einen deutlichen Unterschied zwischen den in der Nähe des Jodsplitters und den entfernter liegenden Körnern. Jene färben sich zuerst und werden braungelb, roth und rothviolett, diese färben sich später und werden violett und blau, indem die Jodwasserstoffsäure hier mehr vertheilt, also verdünnter ist. — Dasselbe ist der Fall bei verschiedenen Salzlösungen. Auch hier wird sich die Säure langsamer verbreiten, und ausserdem können sich, wenigstens in gewissen Verhältnissen, Jodsalze bilden, welche, wie ich schon angedeutet habe, nach meiner Meinung stärker wirken als die freie Säure. Besonders wird da, wo bei einer zweibasischen Säure die neutrale Verbindung so angesehen wird, als sei sie auf der einen Seite basisch, auf der anderen dagegen freie Säure, daraus sehr leicht

das saure Salz und die Jodverbindung entstehen. Bei solchen Salzen muss also auch die Farbenänderung in der Nähe des Jodkrystalls bedeutender sein. Während dieselbe z. B. bei Kochsalz, Glaubersalz nur sehr gering ist, ist sie sehr bedeutend bei schwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurem Zink. Legt man in eine concentrirte Lösung eines dieser letzteren Salze, welche Kartoffelstärkekörner aufgeschlämmt enthält, einen unausgewaschenen Jodkrystall, so färben sich die zunächst um denselben herumliegenden Körner gelbbraun, rothbraun, die etwas entfernten roth, violett und endlich die übrigen ebenso schön blau wie mit reinem Jod und Wasser. Bringt man den Krystall jetzt an eine andere Stelle, so färben sich die Körner nun auch in der Nähe desselben blau oder wenigstens blauviolett, und die vorher roth und braun gefärbten Körner ändern ihre Farbe allmählig in Violett. Wäscht man den Jodkrystall vorher gut aus, so erhält man sogleich um denselben herum die blaue Farbe; die Färbung geht aber jetzt überhaupt nur äusserst langsam vor sich.

Endlich kann sich auch Jodwasserstoffsäure erst nachträglich aus dem Jod bilden, wie dies z. B. in jeder Jodlösung bei längerem Stehen oder schneller beim Erwärmen geschieht. Dies ist der Grund, warum Jodstärke beim Entfärben oft eine andere Farbe anzunehmen scheint. Mein Vater meinte (Botan. Mittheil. I, S. 288) dass »das Jod, ehe es die blaue Jodstärke verlässt, zuerst seine Anordnung bezüglich der kleinsten Theilchen der Stärke verändert«. Ich glaube die Farbenänderung aber nur auf Rechnung der sich bildenden Jodwasserstoffsäure setzen zu müssen; darum ist sie bei Anwesenheit von viel Wasser nur gering, beim Austrocknen, wo sich die Säure ansammelt, dagegen bedeutend. Der beste Versuch in dieser Beziehung ist der, dass man in Wasser vertheilte blaugefärbte Kartoffelstärkekörner oder Kartoffelstärkekleister austrocknen lässt. Die Farbe wird dann vor dem Verblässen violett, roth und gelb. Gerade der Umstand, dass die Farbenveränderung vollkommener eintritt bei erhöhter Temperatur oder bei mehrmaligem Eintrocknen und Wiederbefeuchten, wobei die Farbe jedes Mal

mehr gegen Roth und Gelb verändert wird, spricht für die Bildung von Jodwasserstoffsäure. Bei Weizenstärke tritt der Farbenwechsel natürlich noch leichter ein, da bei ihr, wie ich oben angeführt habe, viel weniger Jodverbindung nothwendig ist, um sie roth zu färben. — Einen sehr hübschen hierher gehörigen Versuch werde ich bei Besprechung des Amylodextrins beschreiben.

Von Substanzen, welche leicht Jodwasserstoffsäure bilden können, nenne ich die Gerbsäure. Griessmayer (1871) hat nachgewiesen, dass durch dieselbe wirklich aus dem Jod Jodwasserstoffsäure entstehe. Dem entsprechend geht auch die Entfärbung der blauen Jodstärke durch Gerbsäure unter Farbenwechsel vor sich. Bei Kartoffelstärke habe ich dies zwar nicht bemerken können; die geringe Menge der Säure hat hier keinen Einfluss. Sehr deutlich zeigt dies aber Weizenstärke. Blaugefärbter Kleister wird auf Zusatz von Gerbsäure immer heller und zugleich roth, bis er zuletzt farblos wird. Aus dem Jod bildet sich die Säure und durch dieselbe wird zugleich die Farbenänderung bewirkt. — In ähnlicher Weise hat Duroy (1860) gefunden, dass Bierhefe die Jodstärke entfärbt. Er meinte zwar, es bilde sich dabei ein farbloses Jodür der Stärke. Da aber die blaue Farbe wieder eintritt auf Zusatz von salpetriger Säure oder Chlorwasser, so war wohl nichts Anderes Schuld an der Entfärbung, als die Bildung von Jodwasserstoffsäure.

Endlich entsteht letztere auch durch Malzauszug. Fügt man zu demselben einen Tropfen Jodlösung, so färbt sich die Flüssigkeit roth, nach kurzer Zeit jedoch entfärbt sie sich wieder; ebenso verschwindet ein zweiter, dritter Tropfen; jedes Mal geht aber die Entfärbung langsamer vor sich. Aus der farblos gewordenen Lösung erhält man die violette Färbung wieder auf Zusatz von etwas Schwefelsäure und salpetrigsaurem Natron. — Es ist jetzt leicht erklärlich, woher der obenangeführte Irrthum von Brücke kam, dass in dem Malzauszug eine sich roth färbende Substanz (*Erythrylum*) grössere Verwandtschaft zu Jod habe als die sich blaufärbende Stärke. Fügt man nämlich zu Malzauszug etwas Kleister, besonders

Weizenstärkekleister, und dann Jod, so wird die Flüssigkeit nicht rein blau, sondern violett und roth. Diese Farbe rührt von der Stärke unter dem Einfluss der sich bildenden Säure her und entfernt sich von dem Blau umsomehr, wenn man, wie Brücke, Jodkaliumjodlösung anwendet. Ueberdem ist zu bemerken, dass sich hier, wie aus den vorhin angegebenen Versuchen hervorgeht, das Jod aus den schon gefärbten Stärketheilchen in Jodwasserstoffsäure umwandelt, und dass somit ein solches Jodstärketheilchen unmittelbar in einer mehr oder weniger concentrirten Säurelösung liegt. Setzt man zu dem Gemisch von Malz und Stärke noch mehr Jodlösung zu, so färbt es sich natürlich mehr violett und blau, da jetzt die Menge des Jods im Verhältniss zu der der Jodverbindungen steigt. — Brücke erwähnt ferner, dass Stärkekleister, den er zu seinem mit Jod gefärbten Erythramylum d. h. Malzauszug setzte, nicht blau wurde. Er konnte diese Farbe nicht annehmen, da er bei der gegebenen Menge Jod und Jodwasserstoffsäure auch für sich nur roth gefärbt worden wäre. Ebenso wurde begreiflicher Weise der blaugefärbte Kleister auf Zusatz von Malzauszug roth, nicht weil letzterer ihm das Jod entzog, sondern weil die sich bildende Jodwasserstoffsäure eine Farbenänderung bedingte. — Es ist nach dem Vorhergehenden nun auch leicht zu verstehen, warum, wie Brücke ebenfalls angibt, blaugefärbter Kleister nach dem Entfärben durch Erwärmen beim Abkühlen zuerst etwas roth werden kann, bevor er blau wird, indem die Bildung von Jodwasserstoffsäure durch die höhere Temperatur befördert wird. Auch in diesem Fall tritt natürlich die Farbenänderung leichter ein, wenn man schon vorher Jodverbindung zugesetzt hat*). — Ich will noch bemerken, dass Speichel sehr rasch Jodstärke entfärbt, wohl aber nur wegen seiner alkalischen Eigenschaften. —

An Substanzen, welche Farbenveränderung hervorbringen sollen, erwähnt mein Vater (Botan. Mittheil. I, S. 304) ausser den

*) Nach Brücke soll auch Kartoffelstärkekleister die Erscheinung zeigen. Ich selbst habe bei solchem, der mit reinem Jod gefärbt war, keine Spur von Roth oder Violett entdecken können.

schon genannten noch Jodsäure, Schwefelsäure, organische Säuren, chlorsaures Kali und Harn. Die Sauerstoffverbindungen des Jods können vielleicht selbst, wie die übrigen Jodverbindungen Farbenänderung verursachen; die Wirkung der übrigen Substanzen wird sich darauf zurückführen lassen, dass sie theils die Ausbreitung der an dem Jodkrystall befindlichen Jodwasserstoffsäure verhindern, theils aus dem zugesetzten Jod Jodverbindungen zu bilden im Stande sind. —

Dies ist im Allgemeinen die Wirkung der Jodverbindungen auf die Färbung der Jodstärke. Sie zeigt, wie vorsichtig man bei Reactionen mit Jod zu verfahren hat und wie gerechtfertigt es war, wenn ich früher sagte, dass man nur dann ganz sicher gehe, wenn man das Jod in krystallisirter Form anwende; ich möchte hier noch hinzusetzen: nachdem die Krystalle in Wasser abgewaschen wurden.

Damit schliesse ich die Beschreibung des Verhaltens des Jods gegen Stärke überhaupt. Was die Natur der Erscheinungen selbst betrifft, ob sie auf einer chemischen Verbindung beruhen oder nicht, ist noch ein streitiger Punkt. Wenn man aber ihre Unbeständigkeit, den Wechsel der Färbungen und besonders den Umstand ins Auge fasst, dass feste Körper sich färben und entfärben lassen, ohne Gestalt und Structur zu verändern, so ist es wohl ungleich wahrscheinlicher, dass man es mit keiner chemischen Verbindung zu thun habe, sondern dass die Färbung in einer Anlagerung der Jodtheilchen an die physikalischen Stärketheilchen, nicht in einem Eintreten von Jod in die chemischen Moleküle beruhe.

b. Amylodextrin.

Beide Amylodextrinarten verhalten sich gegen Jod ziemlich gleich. Die kleine Verschiedenheit, welche zwischen ihnen herrscht, werde ich am Schlusse besprechen, während sich die zunächst zu erwähnenden Eigenschaften auf beide beziehen.

Wenn man in Wasser aufgeschlämmte Amylodextrinscheibchen

mit einem Jodkrystall auf den Objectträger bringt, so scheinen sich dieselben gar nicht zu färben; man erkennt nur eine ganz schwache gelbrothe Färbung. Es ist dies auch erklärlich. In die Krystallnadeln, aus denen die Scheibchen zusammengesetzt sind, kann das Jod nicht eindringen, darin also auch nicht sich aufspeichern und Färbung verursachen. Es geht nur als Lösung zwischen die einzelnen Nadeln hinein. Wenn dennoch eine schwache Färbung eintritt, so rührt dies vielleicht von den Theilchen an der Oberfläche der Scheibchen her, welche nicht so innig mit der übrigen Substanz verbunden sind und von denen ich (S. 28) angenommen habe, dass sie durch kaltes Wasser in Lösung gebracht werden.

Wenn man das in Wasser vertheilte Amylodextrin erwärmt, so löst es sich, wie wir wissen, vollständig auf. Legt man in diese Lösung einen Jodkrystall, so wird sie anfänglich violett gefärbt, dann immer intensiver violett, endlich rothviolett und purpurroth, welche Farbe sich nun nicht mehr verändert *). Die rothe Färbung kann hier nicht davon herrühren, dass man in dem Wasser neben der Substanz freies Jod habe. Die Menge, die sich in Wasser davon löst, wäre, wie ich früher schon angegeben habe, zu gering. Es lässt sich also nur denken, dass entweder die Substanz durch wenig Jod violett, durch viel dagegen roth werde oder dann, dass wir es auch hier mit einem Gemisch von zwei Substanzen zu thun haben. Das erstere widerspräche den Erfahrungen, die mein Vater (Botan. Mittheil. I, S. 277) in dieser Hinsicht ausspricht, dass nämlich eine Mehreinlagerung von Jod nie eine Farbenänderung hervorbringe, dass man vielmehr den nämlichen Farbenton nach Belieben hell oder dunkel herstellen könne. Die zweite Erklärungsweise ist auch die allein richtige. Denn es gelingt wirklich die Amylodextrin-substanz in zwei Theile, einen sich mit Jod violett und einen sich roth färbenden zu trennen, welche sich aber äusserst ähnlich zu sein

*) Musculus (1870) gibt von seinem »dextrine insoluble« an, es zeige in Lösung mit Jod eine rothe Farbe, ohne irgendwie ins Blaue zu spielen. Ich vermüthe, dass er mit einer Lösung färbte, welche Alkohol oder Jodkalium oder Jodwasserstoffsäure enthielt.

scheinen und sich nur sehr schwer von einander scheiden lassen. Ich werde davon weiter unten sprechen.

Ich habe schon gesagt, dass sich die Scheibchen nur sehr schwach rothgelb färben. Dies ist auch bei den übrigen Formen der Fall, in denen sich Amylodextrin ausscheidet. Musculus (1870) gibt zwar von seinem unlöslichen Dextrin an, dass es rasch zur Trockne eingedampft sich blau färbe, während sich seine Kugeln durch Jod gar nicht färben sollen. Ich glaube aber, dass dies nur insoweit richtig ist, als sich etwas von der eingedampften Substanz in Wasser löst; dies erzeugt dann die violette Farbe; das Ungelöste sah ich nie sich violett oder blau färben. — Anders freilich verhält es sich, wenn man das Jod zu der Lösung fügt und dann die Substanz daraus fällt.

Der einfachste Fall dieser Art ist der, dass man Amylodextrinlösung mit Jod eintrocknen lässt*). Man erhält dann eine gleichmässige, glasartige Masse, welche zum grössten Theil blau und zwar schön indigoblau ist; auch dann, wenn die Lösung vorher nicht violett, sondern durch mehr Jod roth gefärbt war. Dabei beobachtet man — wenigstens war dies bei meinem Versuch der Fall — auch rothe und sogar gelbe Stellen. Die letzteren befanden sich in möglicher Entfernung von einem Jodkrystall. Um einen solchen herum war Alles blau gefärbt, weit entfernt von demselben ging die Farbe allmählig durch Violett, Roth und Orange in Gelb über, ähnlich einem Regenbogen. Die gelb gefärbten Stellen befanden sich im Inneren des Präparates, während der Rand fast durchgängig sich blau zeigte. Ich schreibe diese Verschiedenheit der Färbung dem Einflusse der Jodwasserstoffsäure zu, die zum Theil mit den Jodkrystallen hineingebracht wurde, zum Theil auch sich während des Eintrocknens gebildet hatte. In der Nähe der Krystalle nun hat das freie Jod das Uebergewicht; die Säure kann also hier keine Wirkung ausüben. In grösserer Entfernung jedoch, wo das Jod

*) Der Versuch wird am besten so ausgeführt, dass man Amylodextrinlösung mit einigen Jodkrystallen auf eine Glasplatte gibt. Man vermeidet dadurch, dass die Substanz während des Eintrocknens sich entfärbe.

auch durch Entweichen aus der Flüssigkeit spärlicher wird, muss sich der Einfluss der Säure stärker geltend machen, und zwar besonders im Innern des Präparates, wo die Substanz zuletzt eintrocknet, wo sich demnach die Säure ansammelt. Amylodextrin mit Jodwasserstoffsäure und Jod eingetrocknet, gibt auch wirklich nur Roth und Braun und keine Spur von Blau. •

Gerade wie das Jodamylo-dextrin beim Austrocknen blau wird, so erhält man es auch blau gefärbt, wenn man es aus seinen Lösungen ausscheidet. Zwar gelingt dies nicht, wenn man eine violett gefärbte Amylodextrinlösung gefrieren lässt. Die erhaltenen Scheibchen sind immer ungefärbt; während der blaugefärbte Jodstärkekleister durch Gefrieren auch blau ausgeschieden wird. Lässt man dagegen eine solche violette Amylodextrinlösung bedeckt stehen, so fallen nach einiger Zeit Scheibchen heraus, welche zwar schwach, aber doch ganz deutlich violett oder blauviolett gefärbt sind. Ferner kann das Jodamylo-dextrin, ebenso wie die Jodstärke, durch Zusatz verschiedener Substanzen gefällt werden; und dann erhält man es auch immer rein blau.

Von Substanzen, welche dies bewirken, fand ich: Schwefelsäure, Salzsäure, Chlornatrium, Chlorbaryum, schwefelsaure Magnesia, schwefelsaure Thonerde und essigsaures Natron; alle diese Agentien geben in Amylodextrinlösung allein keinen Niederschlag. Vielleicht, dass nicht bloß diese, sondern alle Substanzen, welche Jodstärke fällen, auch hier eine Ausscheidung verursachen; jedenfalls aber geht es schwieriger als dort; die Lösung muss concentrirter sein, und es scheint auch nachher immer ziemlich viel Substanz in Lösung zu bleiben. Auch löst sich der Niederschlag von Jodamylo-dextrin nach Entfernung der Fällungsmittel viel leichter wieder auf, als die gefällte Jodstärke. Merkwürdig ist dabei der Farbenwechsel. Wenn man den erhaltenen Niederschlag in reinem Wasser vertheilt, so bekommt man eine scheinbar ganz klare, rein blau gefärbte Lösung. Nach kurzer Zeit jedoch wird sie violett und zeigt nun genau den gleichen Farbenton wie die durch Jod gefärbte Amylodextrinlösung. Ich denke mir, dass bei der scheinbar

klaren, blauen Lösung die Substanz noch nicht so vollkommen vertheilt war, wie später, obwohl man von herumschwimmenden Theilchen auch mit dem Mikroskop Nichts entdecken konnte.

Ich glaubte anfangs, dass der erhaltene Niederschlag vielleicht nur der eine Theil des Amylodextrins sei, besonders da derselbe so schön blau gefärbt war. Ich überzeugte mich jedoch später, dass der rothe Theil denselben blauen Niederschlag gebe wie der violette. Trotzdem war gerade dies das Mittel, um Beide zu trennen. Zu diesem Zweck habe ich zu Lösung von Amylodextrin I, welche essigsaures Natron in beträchtlicher Menge gelöst enthielt, allmählig Jod in Krystallen zugefügt; der erhaltene Niederschlag wurde abfiltrirt und zu der Lösung neues Jod gebracht. Dies wiederholte ich fünf Mal. Die Lösung schien mir jetzt nicht mehr violett, sondern roth zu werden. Es bildete sich aber wieder ein blauer Absatz. Das Filtrat wurde nun mit Alkohol gefällt und der erhaltene Niederschlag mit der ersten Fällung von Jodamylodextrin, welche durch Alkohol des Jods beraubt worden war, verglichen. Beide wurden durch heisses Wasser gelöst und zum Gefrieren gebracht. In beiden Fällen erhielt ich Scheibchen, welche nicht zu unterscheiden waren. Die Scheibchen der ersten Fällung jedoch gaben mit warmem Wasser eine Lösung, welche durch reines Jod violett, mit mehr Jod rothviolett gefärbt wurde, — die Scheibchen der letzten Fällung dagegen eine Lösung, welche mit reinem Jod nur roth wurde; selbst schwach gefärbt erschien sie durchaus nicht violett, sondern vielmehr rothgelb, und wurde dann allmählig dunkler roth. — Ich hatte also zwei Arten Amylodextrin erhalten, welche beide gleich krystallisiren; die Lösung des einen jedoch färbt sich mit Jod violett, die des anderen roth. Es war mir leider nicht möglich die Eigenschaften beider weiter zu untersuchen; man müsste zu diesem Zwecke die Trennung mit grösseren Mengen vornehmen. Es lässt sich nur behaupten, dass die violette Modification mehr Verwandtschaft zu Jod besitzt, als die rothe. Dafür spricht einmal, dass das Gemisch beider zuerst violett, dann roth wird. Ferner musste, da die Jodverbindung des letzteren durch essigsaures

Natron ebenfalls und auch blau gefällt wird, der Theil früher sich ausscheiden, der zuerst Jod aufnahm, d. h. also derjenige, der die grössere Verwandtschaft zu Jod besitzt. Welcher Theil aber der löslichere ist, lässt sich darnach nicht entscheiden.

Aus alle dem ergibt sich, dass Amylodextrin in Lösung violett und roth, ausgeschieden jedoch blau gefärbt wird; das letztere aber nur dann, wenn das Jod sich mit der Substanz schon vor der Ausscheidung verbunden hat. Wird jedoch zuerst gefällt und dann Jod zugesetzt, so zeigt der Absatz gar keine Farbe oder präciser eine schwach gelbe. — Die Stärke verhält sich anders. Dieselbe wird, sie mag durch Abdampfen, durch Gefrieren, durch Alkohol oder Gerbsäure ausgeschieden worden sein, auch nachträglich mit Jod blau.

Ein Fällungsmittel, das ich in Bezug auf Amylodextrin noch nicht besprochen habe, ist der Alkohol. Fügt man davon zu einer durch Jod gefärbten Amylodextrinlösung, so bewirkt er, wie bei Stärke, zugleich mit der Fällung auch eine Farbenänderung. Man erhält einen roth oder rothgelb gefärbten Niederschlag, der bei Zusatz von noch mehr Alkohol gelb wird. Ich habe schon früher erwähnt, dass ich durch Alkohol und Jod aus Amylodextrinlösung ein Mal schwach gelb gefärbte Nadeln ausgeschieden bekam. — Wird das Amylodextrin zuerst mit Alkohol gefällt, so färbt sich der erhaltene Niederschlag auf Zusatz von Jod und Wasser ebenfalls gelb. Anfangs freilich, so lange er noch löslich ist (S. 29), erhält man auch violette Färbung; es ist aber dann die Lösung, welche sich färbt, nicht der Niederschlag.

Das Amylodextrin hat geringere Verwandtschaft zu Jod als die Stärke. Bringt man in Amylodextrinlösung, die durch Jod violett oder roth gefärbt ist, Kartoffelstärkekörner, so färben sich die letzteren blau, während die Lösung entfärbt wird. War die Lösung violett, so tritt dabei kein Farbenwechsel ein; war sie aber roth, so wird sie zuerst violett, ehe sie farblos wird. Die Entfärbung geht sehr rasch vor sich. — Fügt man umgekehrt zu

blangefärbten Stärkekörnern, die keinen Ueberschuss an Jod enthalten, Amylodextrinlösung, so bleibt dieselbe vollkommen farblos.

Wie die Jodstärke, so wird auch Jodamylo-dextrin beim Erwärmen entfärbt. War die Lösung violett, so ist auch hier kein Farbenwechsel wahrzunehmen. Beim Erkalten färbt sich die Lösung wieder, gleichfalls ohne Farbenwechsel. Rothe Lösung wird beim Erhitzen und beim Erkalten zuerst violett. — Entsprechend der Verwandtschaft zu Jod, muss die Entfärbung des Jodamylo-dextrins bei weniger erhöhter Temperatur vor sich gehen, als die der Jodstärke. Dies wird aber nur dann sicher zu beobachten sein, wenn beide gleichviel Jod enthalten.

Wirkung der Jodverbindungen auf die Färbung. — Mit Jod in Jodwasserstoffsäure werden die Scheibchen zwar deutlich, aber doch nur schwach violett gefärbt. Wahrscheinlich wird etwas von der Substanz durch die Einwirkung der Säure gelockert oder gelöst, was dann durch das Jod gefärbt wird.

Um die Wirkung des Jodkaliums auf die Färbung der Amylo-dextrinlösung zu prüfen, brachte ich in zwei Proberöhrchen gleich viel einer solchen Lösung; in das eine ausserdem das gleiche Volum einer farblosen Jodkaliumlösung (1 : 10), in das andere genau ebensoviel reines Wasser. In beide Lösungen gab ich nun wiederholt je einen Tropfen einer mit wenig Alkohol und Wasser frisch bereiteten Jodlösung. Mit dem ersten Tropfen wurde die reine Amylo-dextrinlösung violett, die mit Jodkalium versetzte dagegen schwach gelb oder röthlich gelb; mit dem zweiten Tropfen: die erste schön violett, die zweite rothgelb, vielleicht fleischroth; auf Zusatz von noch mehr Lösung wurde die erste nach und nach dunkel violett, dann purpurroth, — die andere dagegen rothbraun, ähnlich wie concentrirte Jodlösung. Hier wirkt also das Jodkalium so stark, dass man bei einigermassen unvorsichtigem Jodzusatz fast hätte meinen können, es sei gar keine sich färbende Substanz in Lösung.

Ebenso wirkt auch Jodwasserstoffsäure. Hier habe ich einfach

zu Amylodextrinlösung zwei verschieden bereitete, aber gleich intensiv gefärbte Jodlösungen gefügt. Die eine war wie oben frisch bereitet, die andere war Jod in Jodwasserstoffsäure. Drei Tropfen jeder Lösung zu gleich viel Amylodextrinlösung gesetzt, gaben im ersten Fall schön violett, im zweiten roth ungefähr wie concentrirte Jodlösung. Eine ähnliche rothe Farbe kann man auch durch die säurefreie Jodlösung, aber nur durch einen sehr grossen Ueberschuss erhalten, welcher das verhältnissmässig in geringerer Menge vorhandene Amylodextrin verdeckt. Ich musste zuerst soviel Lösung zusetzen, dass die Flüssigkeit ganz dunkel, fast schwarz wurde, dann mit viel Wasser verdünnen und noch mehr Jodlösung zufügen. Durch diesen ungeheuren Ueberschuss wurde dann schliesslich ungefähr dieselbe Farbe erreicht, wie durch wenige Tropfen der jodwasserstoffhaltigen Lösung.

Ganz die nämliche Wirkung haben wir natürlich dann, wenn sich die Jodverbindung in der Flüssigkeit selbst bildet; also z. B. bei Anwesenheit von Gerbsäure. Fügt man zu einer durch Jod violett gefärbten Amylodextrinlösung einen Tropfen Gerbsäurelösung, so verschwindet die Farbe nach und nach, indem sie vorher roth wird. Gibt man in die so entfärbte Lösung Jod, so färbt sie sich roth, um bald wieder farblos zu werden. Setzt man dies fort, so wird die Lösung schliesslich, wenn sie sich nicht mehr entfärbt, purpurroth. Es lässt sich also jetzt wegen der in grösserer Menge erzeugten Jodwasserstoffsäure, die ursprüngliche violette Farbe nicht mehr herstellen. Durch Zusatz von noch mehr Jod würde die Farbe wegen des nun in Lösung befindlichen überschüssigen Jods gegen Braun verändert werden.

Lässt man eine durch Jod in Jodwasserstoffsäure gefärbte Amylodextrinlösung eintrocknen, so erhält man nicht ein blau, sondern ein rothbraun gefärbtes Präparat. —

Amylodextrin II verhält sich, wie ich oben angegeben habe, wie A. I; alle angeführten Eigenschaften gelten auch für A. II. Nur ist bei letzterem der Farbenton ein etwas anderer, er nähert sich etwas mehr dem Blau; den Unterschied erkennt man aber

nur bei genauerer Vergleichung. Um denselben deutlich zu machen, stelle ich sie beide in der folgenden Tabelle einander gegenüber:

Es wurden zwei Lösungen bereitet, von denen jede in 100 Cc. Wasser 1 Gr. Amylodextrin enthielt; in der einen befand sich aber A. I, in der anderen A. II. Ausserdem wurde noch eine Stärkelösung damit verglichen, welche, wie sich durch eine Inhaltsbestimmung ergab, ungefähr die Hälfte also 0,5 Gr. in 100 Cc. enthielt. Von allen drei Lösungen wurden je 10 Cc. in Proberöhrchen gegeben und dazu aus einer getheilten Bürette eine frisch bereitete Jodlösung ($\frac{1}{100}$ normal, also in 1000 Theilen 1,27 Jod) *) in Portionen von je 0,5 Cc. zugesetzt. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten:

Cc. Jodlösung	Stärkelösung	Amylodextrin I.	Amylodextrin II.
0,5	intensiv blau	schwach violett (schwächer gefärbt als A. II)	schwach violett
1	ganz dunkel blau	intensiv violett (etwas schwächer als A. II)	intensiv violett
1,5	schwarz-blau	röthlich-violett	violett
2	„	roth-violett	(röthlich-) violett
2,5	ganz schwarz, in dünner Schicht blau	zwischen rothviolett u. purpurroth	röthlich-violett
3	„	purpurroth	rothviolett
3,5	„	„	„
4	„	purpurroth bis carminroth	„
4,5	„	„	rothviolett bis purpurroth
5	„	carminroth	„

Man erkennt daraus, dass A. II sich in der Färbung mehr dem Blau nähert als A. I. Bei 5 Cc. wurde der Versuch unterbrochen

*) Natürlich musste zur Lösung des Jods Alkohol verwendet werden. Derselbe wirkt auch auf die Färbung ein, in allen drei Fällen aber gleich stark.

und nun zu A. II allein noch Jodlösung zugefügt und beobachtet, wie viel davon verbraucht wurde, um den nämlichen Farbenton zu erhalten, der sich in A. I durch 5 Cc. ergeben hatte. Es wurden dazu ungefähr noch 6 Cc. also im Ganzen 11 Cc. verbraucht; sogar dann war die Farbe noch kaum so roth wie in A. I. Man kann also sagen, dass bei A. II zum mindesten doppelt so viel Jod gebraucht wurde, um die nämliche Farbe zu erzielen, wie bei A. I.

Es lässt sich darnach vielleicht der ganze Unterschied zwischen Amylodextrin I und II darauf zurückführen, dass das erstere mehr von der sich roth färbenden, A. II dagegen mehr von der sich violett färbenden Modification enthält.

c. Dextrin.

Man hat früher in der Regel angenommen, dass sich eine Dextrinlösung mit Jod roth färbe. Musculus beschrieb 1865 zuerst ausführlicher eine Dextrinart, die sich mit Jod gar nicht färben soll, d. h. dessen Lösung sich gerade so färbe wie reines Wasser. Dasselbe Dextrin besprachen später Griessmayer (1871) und besonders Brücke (1872), welcher Letzterer ihm den Namen Achroodextrin beilegte zum Unterschied von dem sich mit Jod roth färbenden, seinem Erythro-dextrin. — Das Dextrin bleibt einer genaueren Untersuchung immer schwer zugänglich, wegen der Schwierigkeit seiner Reindarstellung. — Man hat angenommen, dass es sich mit Jod roth färbe, weil jeder blaue Ton, den man erhielt, von beigemengter Stärke hergeleitet, und eben das Dextrin genannt wurde, was sich mit Jod nicht mehr blau oder violett färbte. Da ferner bei fortdauernder Einwirkung von Schwefelsäure oder Diastase auf Stärke ein Moment eintritt, wo Jod keine andere Farbe mehr anzeigt als die der Jodlösung selbst, während Alkohol aus der Flüssigkeit noch eine Substanz niederschlägt, so hatte man nun ein zweites durch Jod nicht gefärbtes Dextrin, das nach Musculus das allein echte sein sollte.

Jetzt stellt sich die Sache etwas anders. Wir haben in dem Amylodextrin eine Substanz kennen gelernt, deren Lösung sich mit

Jod violett färbt und aus welcher man sogar eine solche erhalten kann, deren Lösung mit Jod nur roth wird. Ist diese letztere Dextrin? Es geht ihr eine Haupteigenschaft ab, nämlich die, sich in kaltem Wasser zu lösen; sie löst sich nur in der Wärme auf; nach dem Erkalten der so erhaltenen Lösung fällt die Substanz wenigstens zum Theil wieder heraus. — Ich nenne darnach Dextrin Alles, was sich in kaltem Wasser vollkommen zu einer klaren Flüssigkeit löst; natürlich ohne schon Zucker zu sein. Die Lösung darf beim Gefrieren keine Ausscheidung geben, d. h. die nach dem Aufthauen erhaltene Lösung muss ebenso klar sein, wie sie es vorher war. Beim Abdampfen darf sie sich nicht trüben; der erhaltene Syrup darf nicht anders austrocknen, als zu einer durchsichtigen, glasartigen Masse ohne Zeichnung, welche sich in kaltem Wasser ganz klar auflöst.

Wenn wir nun in dieser Weise die Lösung als Unterscheidungsmerkmal nehmen, so können wir fragen, ob es Formen von Dextrin gebe, welche sich mit Jod roth oder selbst violett und blau färben. Was zunächst das violette und blaue Dextrin betrifft, so scheint ein solches nicht vorzukommen. Auch Brücke meint, die blaue und blauröthliche Farbe lasse sich immer von beigemengter löslicher Stärke ableiten. Als Beweis führt er an, dass Jod in geringerer Menge in die Lösung gegeben rein blau, in grösserer Menge zugesetzt aber intensiv roth färbe; zuerst werde also die Stärke gefärbt, dann das Dextrin, dessen Farbe schliesslich die der Stärke ganz verdecke. Ausserdem lasse sich durch fractionirte Fällung mit Alkohol ein Dextrin erhalten, dessen Lösungen sich bereits durch den ersten Tropfen Jodtinktur roth und nicht blau färben. Diese Thatsachen sind keine Beweise, da sie nur zeigen, dass Substanzen mit verschiedener Verwandtschaft zu Jod und ungleicher Löslichkeit gemengt sind, aber über die Natur dieser Substanzen uns keinen weiteren Aufschluss geben. Ich habe für meine Annahme, dass es kein »violette« oder »blaue« Dextrin gebe, nur den einen Grund, dass mir keine Substanz bekannt ist, welche mit Jod diese Farben annimmt und in kaltem Wasser voll-

kommen löslich ist. Es gibt zwar durch kaltes Wasser dargestellte Lösungen, die mit Jod violett werden; aber sie enthalten immer grosse Mengen von Dextrin, welche das Amylodextrin mit in Lösung bringen konnten. Es wäre dies also ein ähnlicher Fall, wie ich ihn für den sich gelb färbenden Theil der Stärke angenommen habe, der auch nur durch die Granulose in Lösung erhalten wird.

Ich untersuchte ein durch Rösten mit Salpetersäure dargestelltes Dextrin. Beim Auflösen in Wasser blieb etwas ungelöst; wie die mikroskopische Betrachtung ergab, waren es die Hüllen der Stärkekörner, die sich mit Jod nicht oder gelblich färbten. Die Lösung selbst wurde auf Zusatz eines Jodkrystalls zuerst violett, dann wein- und carminroth. Nach dem Gefrieren des klaren Filtrates blieb Nichts ungelöst zurück. Da diese Lösung aus Amylodextrin und Dextrin gemengt schien, so suchte ich ihre Bestandtheile durch partielle Fällung mit Alkohol zu trennen. Die erste Fällung gab mit kaltem Wasser eine Lösung, welche mit Jodsplitter intensiv violett, dann roth gefärbt wurde; die Lösung der zweiten Fällung wurde rothgelb, dann roth, fast wie concentrirte Jodlösung; die der dritten braungelb. Die erste Fällung gab gelöst und mit Jod gefärbt auf Zusatz von Chlorbaryum einen reichlichen blauen Niederschlag, ähnlich wie ihn Amylodextrin gibt, die zweite einen spärlichen, die dritte gar keinen. Die erste Fällung enthielt Amylodextrin mit einer beträchtlichen Menge Dextrin, von dem es nicht getrennt werden konnte und dem es seine Löslichkeit in kaltem Wasser verdankte. — Wir haben somit keinen Grund, ein sich violett färbendes Dextrin anzunehmen.

Schwieriger ist die Entscheidung der Frage, ob es ein durch Jod roth gefärbtes Dextrin gebe. Es wäre möglich, dass die Substanz, welche die rothe Farbe gibt, immer die rothe Modification von Amylodextrin sei und dass dieses durch sogenanntes »farbloses« Dextrin in Lösung gebracht werde. Mit dieser Annahme stimmt auch die Thatsache überein, dass eine durch Jod roth gefärbte Dextrinlösung beim Gefrieren blauvioletttes Eis liefert,

welches nach dem Aufthauen wieder eine ganz klare rothe Lösung gibt. Das rothe Amylodextrin ohne Beimengung von Dextrin gibt ebenfalls blauvioletes Eis, verliert aber dabei zum grössten Theil seine Löslichkeit in kaltem Wasser. — Von den oben genannten drei Fällungen würde somit die erste »violetes« und »rothes« Amylodextrin und sogenanntes »farblores« Dextrin, die zweite rothes Amylodextrin und Dextrin, die dritte blos Dextrin enthalten. Die blauen Niederschläge durch Chlorbaryum würden in beiden Fällen von Amylodextrin herrühren. Die intensive Färbung der durch die zweite Fällung erhaltenen Substanz wäre auch bei dieser Art der Erklärung nicht auffallend, da auch das sogenannte »farblores« Dextrin, wie ich zeigen werde, grosse Mengen von Jod aufnimmt. — Gegen die Annahme eines rothen Dextrins könnte auch der Umstand sprechen, dass man in der durch Behandlung der Stärke mit Säuren erhaltenen Flüssigkeit keine Uebergangsstufe nachweisen kann, welche die Löslichkeit des Dextrins mit der Fähigkeit sich durch Jod roth zu färben vereinigt, indem nach Zusatz von Jod zur sauren Lösung über dem sich bildenden blauen Niederschlag Nichts als farbloses Dextrin in Lösung bleibt. — Gibt es ein »rothes« Dextrin, so stimmt dasselbe eben darin mit Amylodextrin überein, dass die Jodverbindung beim Gefrieren blaues Eis gibt und durch Säuren und Salze blau oder vielleicht violett gefällt wird, während beides bei »farblosem« Dextrin nicht eintritt.

Endlich handelt es sich noch um das Verhalten des sogenannten »farblosen« Dextrins zu Jod. — Musculus erhielt dasselbe, indem er Stärke so lange mit Schwefelsäure kochte, bis die Flüssigkeit durch Jod nicht mehr gefällt wurde; nach dem Vergähren des Zuckers wurde das Dextrin mit Alkohol niederschlagen. Von der Lösung dieser Dextrinart gibt er an, sie färbe sich durch Jod wie reines Wasser. Dasselbe nimmt Brücke von seinem Achroodextrin an. Nun haben aber Musculus und Brücke gewiss nur in der Art geprüft, dass sie Jodlösung zugossen und dabei keine Farbenveränderung beobachteten.

In gleicher Weise habe ich von meinem Dextrin, das ich bei

der Behandlung von Stärke mit Säure in der Kälte erhalten hatte, lange Zeit geglaubt, es färbe sich durch Jod gar nicht. Um jedoch sicher zu sein, verglich ich es mit reinem Wasser. In zwei Proberöhrchen wurden je 10 Cc. in das eine von reinem Wasser, in das andere einer Dextrinlösung gegeben, welche in 100 Cc. 3 Gr. Substanz enthielt. Zu beiden liess ich von frisch bereiteter alkoholhaltiger Jodlösung (von derselben wie S. 70) je 0,5 Cc. zufließen und erhielt abei:

	Dextrinlösung	Wasser
0,5 Cc.	sehr schwach röthlich-gelb	
1 „	schwach röthlich-gelb	sehr schwach röthlich gelb.
1,5 „	braungelb	schwach braungelb, bedeutend schwächer als in der Dextrinlösung.
2 „	rothbraun	schwach braungelb.

Bei 1,5 Cc. machte ich mit dem ersten (Dextrin enthaltenden) Röhrchen eine Pause und gab bloß in das zweite weitere Mengen Jodlösung, um zu sehen, wie viel es brauchte, um dieselbe Farbe zu erhalten wie bei der Dextrinlösung. Ich musste noch 3 Cc., also im Ganzen 4,5 Cc. zusetzen, bis beide dieselbe Farbe hatten. Das Wasser brauchte also drei Mal soviel Jodlösung, als die dreiprocentige Dextrinlösung, um dieselbe Färbung anzunehmen, wobei jedoch jetzt durchaus keine Verschiedenheit des Farbentons wahrgenommen wurde. Ich muthmasste, dass vielleicht Traubenzucker die nämliche Wirkung haben könnte; es ist dies jedoch nicht der Fall. Zuckerlösung und Wasser verhalten sich ganz gleich.

Später, als ich mich daran gewöhnt hatte, das Jod in Krystallform anzuwenden, habe ich die Sache noch anders gemacht. Ich brachte in ein Proberöhrchen eine Lösung meines Dextrins, ebenso in ein anderes Röhrchen Wasser, in ein drittes Zuckerlösung und in alle drei Jodkrystalle. In den zwei letzten Proben wurde die Lösung bloß schwach gelb und färbte sich nicht weiter; die Dextrinlösung dagegen wurde zuerst gelb, dann braun, zuletzt war sie ganz dunkelrothbraun. Hier sieht man nun sehr deutlich den

Unterschied. Obwohl das Wasser nur wenig Jod aufzunehmen vermag, färbt sich die Dextrinlösung ganz intensiv, weil die Substanz die Fähigkeit hat, Jod aufzunehmen, gleichsam aufzuspeichern. Die Färbung wird aber keine andere, wie bei der alkoholischen Jodlösung. — Die Dextrinlösung verhält sich also eigentlich genau wie ein verdünnter Alkohol.

Die Lösung des Dextrins, von dem ich eben gesprochen habe, gab mit Jod und Chlorbaryum versetzt ganz wenig eines blauen Niederschlages, welcher von einer kleinen Beimengung von Amylodextrin herrührte. — Nach dem Eintrocknen der durch Jod gefärbten Lösung wurde der Hauptsache nach eine braungefärbte Masse erhalten; in derselben befanden sich aber auch einige blaugefärbte Flocken, entsprechend der genannten Beimengung. —

Ob es nun nach alle dem noch ein Dextrin gibt, das sich mit Jod gar nicht färbt, möchte ich bezweifeln. Wenigstens lassen sich die Eigenschaften, die Musculus, Griessmayer und Brücke von ihrem sich nicht färbenden Dextrin angeben, ebenso gut durch mein sich gelb oder braun färbendes Dextrin erklären. Zudem hat Musculus sein Dextrin eigentlich auf dieselbe Art erhalten, wie ich, nämlich durch die Einwirkung von Säuren auf Stärke.

Fassen wir alle erwähnten Thatsachen zusammen, so können wir, was die Jodreaction im Allgemeinen betrifft, folgende Sätze aufstellen:

Je grösser die Verwandtschaft einer Substanz zu Jod ist,

1. aus um so verdünnterer Jodlösung nimmt sie Jod zu sich;
2. um so weniger Jod bleibt neben der Substanz, ehe sie gesättigt ist, in Lösung;
3. um so mehr muss die Temperatur erhöht werden, um die Färbung zu zerstören;
4. um so grösser wird wahrscheinlich die Menge des eingelagerten Jods in der gesättigten Substanz sein;

5. um so grössere Mengen einer Jodverbindung braucht es, um die Färbung zu verändern;

6. um so mehr nähert sich die Farbe von dem Gelb weg dem Blau;

7. um so leichter wird die Substanz durch Säuren oder Salze aus der gefärbten Lösung gefällt.

Die Substanz, welche die grösste Affinität zu Jod besitzt, ist der sich blau färbende Theil der Stärke. Von ihm aus geht, was die Substanzen in fester Form betrifft, eine Reihe durch die »violette« und »rothe« Modification der Stärke zu der sich gelb und fast gar nicht färbenden Modification (Amylocellulose). — Vergleichen wir die Lösungen, so haben wir eine ähnliche Reihe: Stärkelösung, welche sich blau färbt, Amylodextrinlösung, welche violett und roth, Dextrinlösung, welche gelb (bei intensiverer Färbung braun) wird. Wird die ungefärbte Substanz auf irgend welche Art ausgeschieden, so färbt sie sich jetzt durch reines Jod bei Stärke blau, bei Amylodextrin nicht oder schwach gelblich. Bei Dextrin kann die Färbung in festem Zustande wegen seiner leichten Löslichkeit nicht geprüft werden.

8. Wirkung von Farbstoffen.

Ich habe zuerst die Wirkung von Lakmus untersucht. Kartoffelstärkekörner in Lakmustinktur gelegt, bleiben farblos. Unter dem Mikroskop erscheinen sie in der gefärbten Flüssigkeit viel blasser als diese. Umgibt man sie mit reinem Wasser, indem man dasselbe auf der einen Seite des Objectträgers hinzugiesst, während man auf der anderen die gefärbte Flüssigkeit durch Fliesspapier aufsaugt, so zeigen sie sich vollkommen farblos. Der Farbstoff vermag nicht in die Stärkekörner einzudringen, auch wenn die Körner viele Stunden in der gefärbten Lösung liegen bleiben. — Anders verhalten sich die verkleisterten Stärkekörner. Durch Lakmustinktur färbt sich die gequollene Masse sehr intensiv blau. Wäscht

man hier die Lösung ab, so bleibt die Stärke in Wasser noch lange Zeit deutlich gefärbt.

Es liesse sich vermuthen, dass die unveränderten Stärkekörner sich deswegen nicht färben, weil der Farbstoff nicht durch die Hülle diffundiren könne. Um dies zu ermitteln, habe ich nach der S. 24 beschriebenen Methode Durchschnitte durch Stärkekörner gemacht und diese in Lakmustinktur gelegt; sie wurden alle schön blau. — Zerreibt man Stärkekörner zwischen zwei Glasplatten, so entstehen Risse in den Körnern, oft auch werden sie ganz zertrümmert. Bringt man nun hierzu Lakmus, so färben sich merkwürdiger Weise nur die stark zertrümmerten Körner vollständig, während sich solche, die nur Risse haben, blos in der Nähe derselben färben. Auch nach langem Liegen in der Lösung ist der Farbstoff nicht tiefer eingedrungen. Es genügt also für die Färbung nicht, dass man die Hüllen oder die dichten Schichten zerreiße, es breitet sich der Farbstoff selbst innerhalb einer weichen Schicht des sonst unveränderten Kornes nicht aus. Der Grund, warum zerschnittene Körner sich färben ist der, dass die Substanz, wie ich früher schon angegeben habe (S. 25) etwas aufquillt; und ebenso findet bei den durch Druck zertrümmerten Körnern an der Oberfläche der Risse, oder bei stärkerer Zertrümmerung in der ganzen Substanz ein geringer Grad von Verkleisterung statt. Es vermag der Farbstoff also überhaupt nur in die aufgequollene Stärke einzudringen.

Werden Stärkekörner auf andere Art zum Quellen gebracht, z. B. durch Kalilauge oder Chlorcalcium (siehe über letzteres S. 22), so färben sie sich nach dem Auswaschen gleichfalls durch Lakmus. Ebenso färben sich bei 120° getrocknete Stärkekörner, welche, vorher lufttrocken, rasch auf die genannte Temperatur erhitzt worden waren, fast durchgängig blau. Dieselben sahen unter dem Mikroskop etwas gequollen und stark zerrissen aus; sie waren z. B. oft in vier an den Hüllen noch zusammenhängende Theile zerfallen. — Dagegen blieben bei 100° getrocknete Stärkekörner, welche unverändert aussahen, in Lakmuslösung farblos.

Die Amylodextrinscheibchen färben sich, sowohl getrocknet als auch frisch durch Gefrieren erhalten, durchaus nicht; ebenso bleibt der Rückstand der Stärkekörner nach der Behandlung mit Säuren, der sich mit Jod nur noch schwach gelb färbt, obwohl er durch das Trocknen stark zerrissen wurde, in Lakmustinktur farblos, auch dann, wenn man ihn mit Wasser fast bis zur Lösung erwärmt, wobei eine noch weiter gehende Zertrümmerung und schliesslich Auflösung, aber keine Quellung stattfindet.

Ganz wie Lakmus wirkt auch eine Lösung von Anilinroth, — ebenso Alizarin. Da sich letzteres in kaltem Wasser nur schwer löst, fügte ich demselben etwas Kalilauge bei. Als nun die Stärkekörner in diese Lösung gebracht wurden, quollen sie allmählig etwas auf und nach Massgabe dieses Aufquellens lagerten sie auch Farbstoff ein. Körner, die auf der einen Seite gequollen sind, färben sich hier intensiv roth, während die andere, nicht gequollene Seite noch ganz farblos ist. — Auch hier, wie bei Jod, muss eine gewisse Menge von Farbstoff in Lösung sich befinden, ehe die Stärke etwas davon aufnimmt. So bemerkte ich, dass Kleister in einer verdünnten Farbstofflösung, die aber selbst unter dem Mikroskop deutlich gefärbt aussah, ganz farblos blieb; er sah sogar heller aus als die Lösung. Auf Zusatz einer concentrirteren Farbstofflösung jedoch, färbte er sich rasch sehr intensiv.

Endlich habe ich noch einen Absud von Campechenholz versucht. Derselbe wirkt ganz wie die anderen Farbstoffe; nur gibt die gelbe Farbe als solche keine so deutlichen Erscheinungen.

Wir können also sagen, dass die organischen Farbstoffe in die Stärke eindringen und sich dort aufspeichern, wenn dieselbe etwas aufgequollen ist, dass dagegen Amylodextrin unter keinen Umständen sich färbt.

9. Verhalten gegen Alkalien.

Wenn man Stärkekörner in Kalilauge legt, so quellen sie auf, sie verkleistern. Amylodextrinscheibchen dagegen lösen sich sehr rasch, ohne zu quellen, wie ich dies S. 18 ausführlicher beschrieben habe; die Flüssigkeit wird vollkommen klar. Wird die Kalilauge neutralisirt, so fällt die Substanz nicht heraus. Auf Zusatz von Jod färbt sich die Lösung nun, wie nach dem Erwärmen, violett.

Durch Kochen mit Kalilauge wird Amylodextrinlösung gelb gefärbt. Die sonstige Veränderung der Substanz werden wir im nächsten Abschnitt kennen lernen.

10. Verhalten gegen Fehling'sche Lösung.

Von Stärke wird allgemein angenommen, dass sie die Fehling'sche Lösung nicht reducire; in Bezug auf Dextrin jedoch sind die Ansichten getheilt. Während die einen die Reduction der Wirkung von beigemengtem Zucker zuschreiben, halten andere dafür, dass das Dextrin selbst diese Eigenschaften besitze. Die letztere Ansicht ist in der That die richtige, dafür werde ich im Folgenden Beweise bringen, nachdem ich kurz die Literatur berührt habe.

Nachdem Trommer (1841) seine Meinung dahin abgegeben hatte, Dextrin selbst reducire Kupferoxyd, während Fürstenberg (1844) annahm, dasselbe werde durch Dextrin nicht reducirt, gab Mulder in seiner Chemie des Bieres (1858) an, alle seine Dextrinarten hätten das Vermögen aus Kupferoxyd Oxydul zu bilden, wenigstens bei längerem Erhitzen mit dem Reagens. Das Nämliche hält Delffs (1860) von seinem Amylogen, also dem, was durch Zerreiben der Stärke mit kaltem Wasser in Lösung gegangen war. — Musculus dagegen scheint 1860 angenommen zu haben, Dextrin habe keine Wirkung auf Kupferlösung; wenigstens bestimmt er den Zucker neben Dextrin auf diese Weise, um daraus den bekannten

Schluss zu ziehen, Stärke werde durch Säuren oder Diastase in zwei Aequivalente Dextrin und ein Aequivalent Zucker gespalten. Später (1865) gibt Musculus von seinem wahren Dextrin an, es reducire die alkalische Kupferlösung nicht.

Im Jahr 1863 hat Kemper die Sache näher untersucht und gefunden, dass 20 Mal durch Alkohol gefälltes Dextrin, »bis das getrocknete und dann in Lösung gebrachte Dextrin mit Hefe hingestellt, keinen Gewichtsverlust mehr erlitt«, in verdünnten Lösungen keine Ausscheidung von Kupferoxydul gab, wohl aber in concentrirten. Er schloss daraus, dass dasselbe für sich die Eigenschaft besitze, Kupferoxyd zu reduciren. Zugleich bemerkt er, dass Kalilauge das Reduktionsvermögen nicht vermehre, was er daraus schloss, dass verdünnte Lösungen des Dextrins, welche mit Kalilauge etwas gekocht worden, so wenig reducirend wirkten, wie vor dem Erhitzen. — Die genauesten Untersuchungen haben Rumpf und Heinzerling (1870) angestellt. Sie beobachteten die Wirkung der verschiedenen Agentien auf die Reduktionsfähigkeit von käuflichem Dextrin und fanden, dass blosses Kochen mit Wasser keine Aenderung derselben bewirke, ebenso Kochen mit Kalilauge nur eine sehr geringe. Auch das vorhergehende Erhitzen mit Kupfervitriol rufe keine Wirkung hervor, wohl aber mit Seignettesalz, indem nach 15 Minuten langem Kochen des Dextrins mit demselben eine fast doppelt so starke Reduction eintrat. Aehnlich wirke dann Fehling'sche Lösung selbst, indem bei fortgesetztem Erhitzen immer mehr Kupferoxydul ausgeschieden werde. — Endlich hat Brücke (1872) die Sache in der Weise zu entscheiden gesucht, dass er, nachdem Dextrin mit schwefelsaurem Kupfer und Kali gekocht worden war, die Flüssigkeit abfiltrirte und aus dieser durch Fällen mit Alkohol wieder Dextrin darstellte, welches nun nicht mehr reduciren soll; wie auch überhaupt aus dem Filtrat bei erneutem Kochen kein Oxydul mehr ausgeschieden werde. Dies war sowohl bei seinem Erythro-dextrin der Fall, wobei das aus der oxydirten Lösung wieder dargestellte Dextrin sich mit Jod roth färbte, als auch bei seinem »Achrom-dextrin«.

Was meine eigenen Versuche betrifft, so habe ich zuerst das Reductionsvermögen von mehrfach umkrystallisirtem Amylodextrin bestimmt. Hier ist es wohl nicht denkbar, dass Zucker mit niedergeschlagen werde, wie dies vielleicht beim Fällen mit Alkohol der Fall sein mag. Da er so ungeheuer leicht in Wasser löslich ist, so wird er wohl nicht einer ruhig auskrystallisirenden Substanz folgen, sondern in der Mutterlauge bleiben, um so mehr wenn dieser Process mehrmals wiederholt wird. Ausserdem ist überhaupt nicht anzunehmen, dass in dem Rückstand nach der Behandlung mit Säure Zucker zurückgeblieben wäre; er hätte sich vielmehr in die Flüssigkeit verbreitet, da ja dieser Rückstand noch leichter durchdringbar war, als die ursprüngliche Stärke. Sollte also wirklich in dem Amylodextrin Zucker enthalten sein, so ist es nicht anders denkbar, als dass sich derselbe sehr leicht beim Kochen mit Wasser daraus bilde, so dass man auf diese Weise in die Lösung immer Zucker bekäme. Dann wäre es natürlich auch leicht erklärlich, warum man stets Reduction von Kupferoxyd beobachtet. Diese Vermuthung ist jedoch, wie ich zeigen werde, nicht richtig.

Um das Reductionsvermögen quantitativ zu bestimmen, habe ich mich der Fehling'schen Lösung bedient. Ich habe dazu die drei Bestandtheile derselben in Lösung, aber stets getrennt aufbewahrt, so dass ich also zum Versuch von jeder ein bestimmtes Volum abzumessen hatte. Die Mischung ergab dann ein Reagens, das so gut wie frisch bereitet war. Die Bestimmungen selbst wurden nach der von Fehling angegebenen Titrirmethode ausgeführt. Auf diese Weise fand ich dass

100 über Schwefelsäure getrocknetes Amylodextrin I ebenso stark reduciren wie 6,85 Zucker, 100 Amylodextrin II dagegen so stark wie 5,18 Zucker. — Beide Zahlen sind Mittel aus zwei Bestimmungen.

Es frug sich nun vor Allem, ob durch Kochen der Substanz mit Wasser Zucker gebildet werde. Ich habe eine Lösung von Amylodextrin I, die 2,105 Substanz in 100 enthielt, während 20 Stunden in zugeschmolzenem Rohr im Wasserbad erhitzt; dadurch

veränderte sich das Reductionsvermögen ungefähr in der Art, wie wenn aus 100 Substanz sich 1 Zucker gebildet hätte, d. h. 100 Substanz reduciren jetzt so stark, wie 7,80 Zucker*). — Amylodextrin II wurde in derselben Weise (in 100 Wasser 2,17 Substanz) während 25 Stunden im Wasserbad erhitzt. Aus 100 Substanz hatten sich hier ungefähr 0,9 Zucker gebildet. — Nach diesen Resultaten ist es unzweifelhaft, dass das kurze Kochen, welches nothwendig ist, um die Substanz zu lösen, so gut wie keinen Zucker zu bilden vermag, dass also mein Amylodextrin keinen Zucker enthält, und dass somit dasselbe selbst das Vermögen hat, Fehling'sche Lösung zu reduciren.

Das Dextrin muss dann um so eher dieses Vermögen besitzen. Ich untersuchte das von mir dargestellte (S. 7) und fand, dass

100 über Schwefelsäure getrocknetes Dextrin ebensoviel Oxyd reducirten wie 13,9 Zucker.

In gleicher Weise, wie Amylodextrin, habe ich Dextrin mit Wasser (100 Wasser : 2,29 Substanz) während 20 Stunden im Wasserbad erhitzt, wobei sich von 100 Dextrin 5,2 in Zucker verwandelten, also viel mehr als von Amylodextrin.

Ich bin nach diesen Resultaten zu der Ueberzeugung gelangt, dass sowohl Amylodextrin als auch Dextrin in alkalischer Lösung selbst Kupferoxyd reduciren. Ich glaube aber, dass dies nur in Folge einer vorausgehenden Umwandlung in Zucker geschieht, und zwar unter dem Einfluss der Kalilauge, wie ich sogleich zu

*) Die Lösung enthielt auch jetzt noch Amylodextrin, welches sich beim Gefrierenlassen als Scheibchen ausschied; wie mir jedoch schien, war jetzt mehr von der sich roth färbenden Modification vorhanden. Es würde dies dafür sprechen, dass diese letztere sich aus der »violetten« Modification bilde, somit dem Dextrin näher stehe und wohl auch löslicher sei (vgl. S. 67). — In gleicher Weise wie Amylodextrin habe ich auch Stärke, sowohl Kleister, als Kleisterlösung lange Zeit, und zwar während 100 Stunden im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbad gekocht; ich konnte jedoch mit Fehling'scher Lösung keine Ausscheidung von Oxydul, überhaupt keine Trübung wahrnehmen. Beide Proben färbten sich auch noch rein blau. Beim Gefrieren beider Lösungen wurde die Substanz in Form von Fäden, Häuten und einzelnen Kugeln ausgeschieden, welche sich Alle mit Jod blau färbten.

beweisen suchen werde. Rumpf und Heinzerling wollen zwar das Gegentheil gefunden haben, indem sie angeben, Kochen mit Kalilauge habe keine Wirkung auf das Reductionsvermögen des Dextrins. Ihre Beweisführung schliesst jedoch einen Fehler in sich.

Vor Allem überzeugte ich mich, welche Wirkung Kalilauge beim Kochen auf den Zucker ausübe. Bekanntlich wird dabei eine Zuckerlösung gelb, indem sich Substanz zersetzt. Es kann dadurch das Reductionsvermögen leicht vermindert werden; möglicher Weise könnten auch die Zersetzungsproducte mehr Kupferoxyd reduciren als der unzersetzte Zucker. — Eine Zuckerlösung, von der 11 Cc. das Vermögen hatten 5 Cc. meiner Kupferlösung zu reduciren, wurde während einer Minute mit Kalilauge gekocht (und zwar 30 Cc. mit 7,5 Kalilauge, wie ich sie zur Fehling'schen Lösung benutzte, woraus sich ein Gehalt von 1% KOH oder ein specifisches Gewicht von 1,01 berechnet). Die Lösung war ziemlich stark gelb gefärbt; sie hatte aber jetzt so sehr abgenommen in ihrem Reductionsvermögen, dass ich die Bestimmung nicht einmal zu Ende führen konnte. Ich hatte nämlich 30 Cc. Zuckerlösung erhitzt und nach dem Kochen verdünnt auf 60, so dass ich also davon 22 Cc. gebraucht hätte, um 5 Cc. Kupferlösung zu reduciren, wenn das Reductionsvermögen sich nicht geändert hätte. Nun setzte ich aber statt der 22 Cc. nach und nach die ganzen 60 zu, ohne dadurch alles Kupfer als Oxydul gefällt zu haben. Statt einer bloß gelben Lösung, wie die gekochte Zuckerlösung gewesen war, hatte ich eine stark grün gefärbte. Nach dem Filtriren derselben war noch reichlich Kupfer darin enthalten. Wäre auch die Reaction beendet gewesen, so hätte unsere Zuckerlösung durch das Kochen mit Kalilauge während einer Minute um das Dreifache an ihrem Reductionsvermögen abgenommen; in Wirklichkeit war es aber das Vierfache oder darüber.

Daraus ersehen wir nun den Irrthum bei den Versuchen von Rumpf und Heinzerling. Wenn die Reduction ihres Dextrins ganz allein von Zucker bedingt gewesen wäre, so hätte dieselbe

nach dem Kochen mit Kalilauge während 15 Minuten und noch dazu mit Kalilauge von 1,05 specifischem Gewicht oder 5% trockenem Kali, fast ganz verschwunden sein müssen. Wären dabei, wie bei meinem oben erwähnten Versuch, auch nur drei Vierteltheile des Zuckers zersetzt worden, so hätten die genannten Autoren nach dem Kochen viermal weniger an Oxydul ausgeschieden erhalten sollen, als sie vor dem Kochen bekommen hatten. Da sie in beiden Fällen gleich viel erhielten, so muss durch das Erhitzen mit Kalilauge aus dem Dextrin Zucker entstanden sein. Sie hätten eine noch viel stärkere Reduction von Kupferoxyd nachgewiesen, wenn nicht durch das lange Kochen auch der mittlerweile gebildete Zucker zum Theil zerstört worden wäre. Das Erwärmen mit Kalilauge war also auch in diesen Versuchen nicht ohne Einwirkung; dass beide Zahlen vor und nach dem Kochen fast die nämlichen waren, wird wohl dem Zufall zugeschrieben werden müssen.

Ich habe übrigens auch Amylodextrin mit Kalilauge gekocht, um die Aenderung des Reduktionsvermögens zu prüfen. Ich erhitzte jedoch nur sehr kurze Zeit, um eine weitere Zersetzung des gebildeten Zuckers zu vermeiden. Eine Lösung von Amylodextrin I, welche ungefähr 2% Substanz enthielt, wurde mit Kalilauge (auch ungefähr einprocentig) während einer Minute gekocht. Die Lösung wurde schwach gelblich. Neutralisirt erschien sie farblos und gab nun nach dem Gefrieren durchaus keine Ausscheidung. Zur Trockne eingedampft und mit kaltem Wasser aufgenommen, hinterliess sie kaum einen Rückstand. Es scheint also alles Amylodextrin verschwunden und in Dextrin verwandelt zu sein. — Von derselben Lösung, deren Inhalt durch Abdampfen und Trocknen bei 100° bestimmt worden war, wurde vor dem Kochen und nachher das Reduktionsvermögen bestimmt und gefunden, dass 100 Substanz vor dem Kochen soviel Kupferoxydul ausschieden, wie ungefähr 7 Zucker, nach dem Kochen dagegen wie 14,5 Zucker, also ziemlich doppelt so viel wie vorher. Die letzte Bestimmung ist deswegen nicht sehr genau, weil die Lösung schon etwas gelb gefärbt war, das Ende der Reaction demnach nicht sehr gut erkannt werden

konnte. Jedenfalls hatte ich aber nicht zu wenig Dextrinlösung verbraucht, denn in einer abfiltrirten Probe zeigte Ferrocyankalium keine Spur von Kupfer mehr an. Es hätte also vielleicht schon weniger Amylodextrinlösung genügt, um alles Kupfer zu reduciren, d. h. die erhaltene Zahl 14,5 ist eher noch zu klein.

Darnach kann also kein Zweifel mehr sein, dass durch die Einwirkung von Kali Amylodextrin in eine Kupferlösung reducirende Substanz, wahrscheinlich in Dextrin und Zucker verwandelt wird; und wenn es hier so ist, so kann es auch bei Dextrin nicht anders sein. Ich bin selbst der festen Ueberzeugung, dass auch Stärke durch Kochen mit Kali nach und nach, jedenfalls aber bedeutend langsamer, in Zucker verwandelt werde. Ich habe jedoch darüber keine Versuche angestellt.

Die Folge der erwähnten Thatsache ist, dass beim Erwärmen von Amylodextrin mit Fehling'scher Lösung um so mehr Oxydul ausgeschieden wird, je länger man kocht*). — Dass dennoch bei zwei auf einander folgenden Analysen oft nahezu die nämlichen Resultate gefunden werden, was übrigens nicht immer allzugenu der Fall ist, erklärt sich wohl daher, dass dabei die Umstände ganz dieselben sind, und dass auch wohl die Bestimmungen ziemlich gleichmässig, also auch nahezu in derselben Zeit verlaufen. Es kommt übrigens dazu, dass nach und nach die Einwirkung auf das Amylodextrin geringer wird, indem der Gehalt der Lösung an freiem Kali abnimmt. Claus (1871: Journal f. pract. Chemie 4, S. 63) hat nachgewiesen, dass durch die Einwirkung der Kupferlösung auf Zucker eine Reihe von Säuren, darunter Essigsäure und Ameisensäure, entstehen. Diese müssen also die Kalilauge all-

*) Bei Zucker ist die Dauer des Bestimmungsverfahrens ohne Einfluss auf das Resultat, denn derselbe wird sogleich, sobald er in die alkalische Kupferlösung kommt, auf das Kupferoxyd wirken; es kann also, wenn man nicht allzu rasch zusetzt, die Kalilauge, so lange noch Kupferoxyd vorhanden ist, keine Wirkung auf den Zucker ausüben. Es wird darum auch beim Kochen von Amylodextrin mit Fehling'scher Lösung die ganze Menge des gebildeten Zuckers bestimmt, weil der sich bildende Zucker sogleich zur Reduction von Kupferoxyd verwendet wird.

mäßig abstumpfen. — Vielleicht war gerade dies der Grund, warum Brücke in der nach dem Kochen von Dextrin mit Kupferoxyd und Kali und nach Abscheidung des Niederschlages erhaltenen Flüssigkeit keine Reduction mehr wahrnahm. Hätte er neue Kalilauge hinzugefügt, so hätte er wohl noch Kupferoxydul erhalten. —

Vor kurzer Zeit hat Barfoed (1873) eine Methode zur Erkennung von Zucker neben Dextrin angegeben. Während nämlich Traubenzucker mit essigsaurem Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur oder bei Gegenwart von etwas freier Essigsäure nach kurzem Kochen einen Niederschlag von Kupferoxydul gibt, soll reines Dextrin keine Spur desselben zeigen. Ich habe beides mit ziemlich concentrirter Amylodextrinlösung wiederholt; die Lösungen blieben ganz klar; es war auf dem Boden des Gefäßes weder nach kurzem noch langem Stehen eine Spur von Oxydul zu sehen. Dagegen schied sich etwas davon ab, nachdem ich ganz wenig Traubenzucker zugesetzt hatte. Ist diese Reaction wirklich so fein wie Barfoed angibt, so wäre auch hierdurch bewiesen, dass mein Amylodextrin keinen Zucker enthält.

Nach alle dem müssen wir sagen, dass Amylodextrin und Dextrin, und wahrscheinlich auch Stärke, durch Kochen mit Kalilauge in Zucker verwandelt werden und in Folge dessen Kupferoxyd in alkalischer Lösung reduciren, und dies selbst bei sehr kurzer Dauer des Erhitzens in nicht unbeträchtlicher Menge. Zu quantitativen Analysen von Zucker neben Dextrin oder Amylodextrin ist, wenigstens wo es sich um genauere Resultate handelt, Fehling'sche Lösung nicht zu gebrauchen. Der Fehler wird vermindert durch Abkürzen der Dauer der Bestimmung. — Ob auch, wie Rumpf und Heinzerling angeben, Seignettesalz in geringem Masse diese Wirkung hat, weiss ich nicht; es ist mir auch dessen Wirkung auf Zucker unbekannt.

Ich habe auch die meines Wissens von Schmidt angegebene Reaction auf Traubenzucker mit basisch essigsaurem Blei und Ammoniak auf Amylodextrin angewandt. Der Niederschlag wurde nach längerem Kochen gelb, während er z. B. mit Rohrzucker vollständig farblos bleibt. Auch hier wird sich aber durch das Kochen in der ammoniakalischen Lösung, wenn auch langsamer als mit Kalilauge, Zucker bilden und dieser dann die Reaction veranlassen.

11. Verhalten gegen Säuren.

Wenn man Stärke mit verdünnten Säuren kocht, so erhält man daraus Zucker. Früher wurde angenommen, es bilde sich dabei zuerst Dextrin. Musculus stellte 1860 die Theorie auf, die Stärke werde durch Säuren oder Diastase in 2 Aequivalente Dextrin und 1 Aequivalent Zucker gespalten. Wende man Säuren an, so gehe freilich die Zuckerbildung noch fort, indem das Dextrin auch zu Zucker werde, aber sehr langsam. Dieser Ansicht widersetzte sich insbesondere Payen in mehreren Abhandlungen (1861, 1865, 1866) indem er zeigte, dass man durch Schwefelsäure sowohl als durch Diastase alle möglichen Verhältnisse von Zucker aus Stärke erhalten könne, durch letztere allerdings nur, wenn man den gebildeten Zucker entferne, da dieser auf die weitere Umwandlung von Dextrin hindernd einwirke. — Musculus präcisirte 1865 seine Behauptung dahin, dass nur das mit Jod sich nicht färbende Dextrin Spaltungsproduct sei, so dass man also das bekannte Verhältniss von Dextrin und Zucker erst dann in der Lösung habe, nachdem jede Reaction mit Jod verschwunden. Das sich roth färbende Dextrin wäre nach ihm nur modificirte Stärke, es spalte sich gleichfalls in der angegebenen Weise. 1869 änderte Musculus freilich diese Ansicht, indem er annahm, sein »unlösliches Dextrin« (Amylodextrin) sei auch schon ein Spaltungsproduct der Stärke, also Stärke minus Zucker; es spalte sich dann aber selbst wieder in wirkliches (»sich nicht färbendes«) Dextrin und Zucker. Da es selbst durch Abspalten von Zucker aus Stärke entstanden

sei, so gebe es mit Diastase behandelt weniger Zucker als die Stärke.

Die Ansicht von Musculus besitzt gegenwärtig ziemlich viele Anhänger, wenigstens wurde sie in mehrere Lehrbücher aufgenommen; aber wohl mit Unrecht. Vor Allem ist es keinem Chemiker gelungen — wenigstens gilt dies von den mir bekannten Versuchen — das Verhältniss von Musculus einigermaßen genau zu erhalten. So gibt Philipp (1867) an, er habe aus der durch Schwefelsäure behandelten Stärke in dem Augenblick, als mit Jod keine Reaction mehr erhalten wurde, nie auch nur annähernd das Verhältniss bekommen, das Musculus angibt. Schwarzer (1870) fand, dass man bei der Behandlung von Stärke mit Diastase stets ungefähr auf 1 Aequivalent Zucker 1 Aequivalent Dextrin erhalten könne; die geringste Menge Zucker jedoch, die man gleichzeitig mit dem Verschwinden der Jodreaction bestimme, sei auf 1 Aequivalent Zucker 3 Aequivalent Dextrin; und man müsse, obwohl scheinbar die Bildung von Zucker und Dextrin nach Aequivalenten vor sich gehe, doch die Ansicht Payen's annehmen, dass der Zucker erst aus dem Dextrin entstehe. Schulze und Märker (1872) bekamen in der Regel auf 1 Aequivalent Zucker ungefähr 1 Aequivalent Dextrin.

Die erhaltenen Resultate sind nicht nur untereinander sehr verschieden, sie geben auch immer wegen der Methode der Bestimmung eine zu grosse Menge von Zucker an. Wie ich gezeigt habe, wird bei der Kupferprobe immer eine gewisse nicht unerhebliche Menge von Dextrin mit reducirt.

Uebrigens erhält man wesentlich andere Ergebnisse, wenn man die Schwefelsäure statt auf Kleister auf ganze Stärkekörner einwirken lässt, wie das bei meinen Untersuchungen geschehen ist. Nach 40 Tagen der Einwirkung wurde Kartoffelstärkemehl nur noch gelb gefärbt und verhielt sich somit wie der S. 5 in grösserer Menge dargestellte Rückstand, der sich beim Kochen mit Wasser als Amylodextrin löste. Dieser ungelöste Rest betrug 60%. In den 40%, die sich in Lösung befanden, wurden durch die Fehling'sche

Probe 14⁰/₀ Zucker bestimmt, während von den übrigen 26⁰/₀ ein grosser Theil, vielleicht mehr als die Hälfte Amylodextrin war. Nehmen wir an in den 26⁰/₀ befinde sich kein Dextrin, so hätte sich in diesem Fall die Stärke gespalten in 86 Amylodextrin und 14 Zucker oder im Verhältniss von 6,3 : 1. Da nun aber eine bedeutende Menge Dextrin vorhanden war, und bei dem längeren Stehen eine gewisse Menge Dextrin in Zucker übergehen musste, so wird das Verhältniss noch grösser. Es hätte sich die Stärke zuerst gespalten in wenigstens 10 Amylodextrin auf 1 Zucker, und aus einem geringen Theil Amylodextrin wäre durch weitere Spaltung Dextrin und Zucker gebildet worden. Ein solches Spaltungsverhältniss ist im höchsten Grade unwahrscheinlich und daher schon aus diesem Grunde die Theorie zu verwerfen.

Was endlich die Hauptstütze der Musculus'schen Theorie betrifft, dass nämlich bei der Einwirkung von Säuren auf Stärke nach dem Verschwinden der letzteren die Zuckerbildung viel langsamer vor sich gehe als vorher, so wird sie durch die S. 10 besprochene Beobachtung sehr in Frage gestellt. Es wurde dort gezeigt, dass der entstandene Zucker auf die Wirkung der Säure von hemmendem Einfluss sei, so dass nach und nach in der gleichen Zeit immer weniger Zucker gebildet wird, gerade wie dies Payen auch für Diastase nachgewiesen hat; nur ist dieser Einfluss im letzteren Falle noch grösser. Die erwähnte Beobachtung gilt freilich zunächst nur für die Behandlung in der Kälte; beim Kochen werden die Verhältnisse jedoch wohl keine anderen sein. —

Um die Verschiedenheit zwischen der unveränderten Stärke und den mit Säure in der Kälte behandelten Stärkekörnern, also Amylodextrin, in Bezug auf die Einwirkung verdünnter Säuren kennen zu lernen, wurde folgender Versuch gemacht. Zwei Proben wurden während 5 Stunden mit aufsteigendem Kühler erhitzt. Die eine enthielt Kartoffelstärkemehl, die andere »Rückstand« (also Amylodextrin und Hüllen. S. 5 und 6), und dazu in beiden Fällen auf 1 Substanz : 3 verdünnte Schwefelsäure von 1,5⁰/₀. Im ersten Fall blieb ziemlich viel (fast $\frac{1}{3}$) ungelöst, im zweiten Fall sehr

wenig. Das Filtrat der ersten Probe ergab in 100 im Wasserbad getrockneten Inhalt: 86, das der zweiten 98 Zucker. In der letzteren hatten wir also fast kein Dextrin in Lösung, und es war mit Ausnahme der ungelöst gebliebenen »Hüllen« ziemlich Alles in Zucker verwandelt; reines Amylodextrin wäre bei derselben Behandlung vollständig übergeführt worden. In der ersten Probe dagegen war noch viel ungelöst, und in der Lösung noch ziemlich viel Dextrin.

Um zu erfahren, ob zwischen den beiden Amylodextrinarten und Dextrin bei Behandlung mit verdünnten Säuren ein Unterschied erkennbar sei, wurden drei Proben dieser Substanzen mit verdünnter (1 procentiger) Schwefelsäure, je auf 4 Substanz ungefähr 100 Säure, während einer Stunde mit aufsteigendem Kühler gekocht. Berechnet man das ausgeschiedene Kupferoxydul auf Zucker, so ergibt sich folgende Tabelle*):

	vor dem Kochen	nach dem Kochen
100 Amylodextrin I	6,8	62,6 Zucker
100 „ II	5,2	56,5 „
100 Dextrin	13,9	58,8 „

Die Menge des gebildeten Zuckers ist also in allen drei Proben, die Fehler der Bestimmungsmethode vorbehalten, ziemlich gleich, obwohl das Dextrin vorher eine bedeutend stärkere Reduction ergeben hatte.

Ich habe endlich zum Vergleich krystallinische Scheibchen von Amylodextrin I und II mit entsprechenden Mengen 15 procentiger Schwefelsäure (also der nämlichen, wie zur Behandlung der Stärke verwandt worden) in der Kälte behandelt. Man könnte vermuthen, dass A. II sich darin wieder sehr leicht lösen müsse, da es sich ursprünglich auch darin gelöst hatte, während A. I ungelöst geblieben war. Es ist dies aber nicht der Fall; beide scheinen sich

*) Die Analysen wurden berechnet auf die über Schwefelsäure getrocknete Substanz. — Die Zahlen vor dem Kochen sind den S. 82 und 83 angegebenen Bestimmungen entnommen.

gleich zu verhalten. Die Scheibchen lösen sich äusserst langsam auf, wobei man weiter keine Veränderung an ihnen beobachtet. Nach Wochen hat man in beiden Fällen noch den grössten Theil und wie es scheint die gleiche Menge ungelöst.

12. Wirkung der Fermente.

Schon de Saussure beobachtete 1819, dass Stärkekleister beim Stehen an der Luft wenigstens theilweise in Zucker übergehe. In neuester Zeit hat Griessmayer (1871) wieder auf diese Umwandlung aufmerksam gemacht. Er fand, dass Stärke dabei zuerst in ein mit Jod sich roth färbendes, dann in ein sich nicht färbendes Dextrin, schliesslich in Zucker übergeführt werde. — Diese Umwandlung habe ich in mehreren Versuchen beobachtet. Lässt man Kleisterlösung stehen, so scheidet sich daraus ein grosser Theil, wie ich früher gezeigt habe, von sich gelbfärbender Stärke aus, während die Flüssigkeit durch Jod bald violett, dann roth und schliesslich gelb gefärbt wird. Die Dauer der Umwandlung hängt wesentlich von der Menge der gelösten Substanz und besonders von der Dauer und der Stärke der vorausgegangenen Erhitzung ab. Ich habe S. 47 einige Zahlen dafür angegeben. Ich füge hier hinzu, dass ein Mal eine verdünnte Kleisterlösung schon nach 18 Tagen roth, nach 22 Tagen gelb gefärbt wurde. Griessmayer erhielt in seinem Versuch schon nach 10 Tagen keine Färbung mehr.

Ich habe früher angegeben, dass diese Umwandlung von der Einwirkung der dabei sich bildenden Fäulnisshefe herrühre. Dass diese wirklich Schuld daran ist, ergibt sich aus folgenden Versuchen. Erhitzt man Stärkelösung oder Kleister im zugeschmolzenen Rohr, so dass die darin enthaltenen Organismen und Keime zerstört sind, so findet keine Umwandlung statt; auch dann nicht, wenn man den Versuch in der Art wiederholt, dass man nach dem Erhitzen wohl Luft, nicht aber Keime zutreten lässt, was durch Filtriren der Luft erreicht wird. So habe ich z. B. durch ein U förmig gebogenes Rohr, welches auf beiden Seiten mit Filz ver-

geschlossen und mit der darin enthaltenen Stärkelösung erhitzt worden war, mehrere Monate lang den Tag über Luft durchgesaugt, ohne dass die Stärke sich verändert hätte. Ebenso kann man die Fäulnishefe durch Gifte abhalten, z. B. durch Kochsalz; nach mehreren Monaten zeigte eine Kleisterlösung, welche in genügender Menge Salz enthielt, mit Jod noch die reine blaue Farbe, während dieselbe Lösung ohne Salz schon nach 3 Wochen durch Jod gelb gefärbt wurde. Aus demselben Grunde verändert sich auch eine durch Jod blau gefärbte Kleisterlösung nicht, wenn das Jod nicht verdunsten kann, oder immer wieder ersetzt wird. — Merkwürdig ist, dass in all diesen Fällen die Kleisterlösung auch klar bleibt, so lange die Fäulnishefe ausgeschlossen ist. Die letztere bewirkt also auch die Ausscheidung, wahrscheinlich jedoch, wie ich früher gezeigt habe, nur indirect, indem sie die Zerstörung der Granulose bedingt.

In derselben Weise wie Stärkelösung verändert sich auch Amylodextrinlösung beim Stehen an der Luft. Schon nach 2 Tagen wurde eine Probe mit reinem Jod nicht mehr violett, sondern rothviolett, nach einigen weiteren Tagen roth. Beim Gefrieren schied sich nun nichts mehr aus. Später wurde die Lösung nur noch gelb gefärbt. — Die Concentration der Lösung hat natürlich Einfluss auf die Zeitdauer der Umwandlung, ebenso darauf, ob sich dabei etwas ausscheidet. Ist die Lösung concentrirt, so fallen die bekannten Scheibchen heraus; bei grösserer Verdünnung dagegen bleibt sie ziemlich klar. —

Dass durch Diastase oder Malzauszug nicht, wie Brücke meinte, eine besondere Art von Dextrin entstehe, oder ein »Rest der Amylumkörner« mit besonderer Eigenschaft übrig bleibe, habe ich früher gezeigt. Im Uebrigen habe ich die Wirkung dieses Ferments nicht näher studirt. Wenn Musculus (1869) meint, sein »unlösliches Dextrin« (Amylodextrin) liefere mit Diastase weniger Zucker als Stärke, so scheint dies kaum wahrscheinlich zu sein. Denn in den übrigen Fällen, nämlich bei der Einwirkung der Wärme allein, oder von Säuren oder von Alkalien, wird immer das Amylodextrin

leichter verändert als die Stärke. Es wäre aber möglich, dass aus beiden Substanzen gleich viel Zucker entstände, da Payen (1861) nachgewiesen hat, was auch Musculus u. A. bestätigten, dass eine gewisse Menge Zucker die weitere Wirkung der Diastase verhindert. Da nun Musculus nicht mit reiner Diastase sondern mit Malzauszug arbeitete, so konnte er bei seinem Versuch mit »unlöslichem Dextrin« schon viel Zucker in Lösung haben, so dass also nur wenig sich neu bilden konnte. —

In Bezug auf Speichel möchte ich mir nur eine Bemerkung erlauben. Man hält in der Regel eine Substanz, die süß schmeckt, für zuckerhaltig. So sieht es auch Brücke (1872) als Hauptbeweis für die Zuckerhaltigkeit seines Dextrins an, dass dasselbe deutlich süß schmecke. Abgesehen von der Möglichkeit, dass Dextrin an und für sich schon diesen Geschmack besäße, könnte sich durch die Einwirkung des Speichels auf das Dextrin im Munde soviel Zucker bilden, dass ein süßer Geschmack hervorgebracht würde. Es hat zwar Brücke gezeigt, dass sich im Magen nach der Fütterung mit Stärke nur wenig Zucker vorfindet, so dass also anzunehmen ist, dass in der kurzen Zeit, welche dieselbe im Munde bleibt, nur verschwindend wenig Zucker gebildet werden kann. Da sich aber sonst Amylodextrin und Dextrin viel leichter in Zucker verwandeln lassen als Stärke, so wäre nicht undenkbar, dass sich aus diesen Substanzen fast augenblicklich im Munde soviel Zucker bilde, um einen süßen Geschmack zu bewirken. — Wenn man krystallisirtes Amylodextrin in den Mund bringt, so erkennt man erst nach einiger Zeit einen sehr schwachen süßen Geschmack. Nimmt man dagegen Lösung dieser Substanz, so schmeckt dieselbe nach ganz kurzer Zeit deutlich süß, während sie im ersten Augenblick geschmacklos zu sein scheint.

Nachdem ich in dem Bisherigen die Eigenschaften des Amylodextrins, so weit ich sie kenne und selbst untersucht habe, dargelegt und mit denen der Stärke und des Dextrins verglichen habe, handelt es sich um die Frage

Unter welchen Umständen bildet sich Amylodextrin?

Die Antwort darauf ist einfach die: Es bildet sich überall da, wo Stärke in Zucker verwandelt wird. Wenigstens gestatten die bisherigen Angaben alle diese Annahme. Ich selbst habe das Amylodextrin durch Einwirkung von kalten Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure) auf Stärkekörner dargestellt. Nichts anderes bekam *Musculus* (1870) beim Erhitzen von Stärke mit Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure. — *Jacquelain* (1840) hat durch Kochen von Kleister mit Wasser eine Substanz erhalten, welche nach den angegebenen Eigenschaften so ziemlich mit Amylodextrin übereinstimmt. — *Schulze* (1848) nennt »Amidulin« eine Substanz, die zwischen Stärke und Dextrin stehe; sie soll sich in Flocken ausscheiden, wenn man Stärke mit Schwefelsäure kocht, bis sie eben gelöst ist, neutralisirt und abdampft. *Schulze* meint, seine Substanz sei vielleicht identisch mit der von *Jacquelain*; insofern sie sich in Flocken ausschied, war sie noch mehr oder weniger unveränderte Stärke. — *Maschke* (1854) sagt, dass man Stärkekörner mit Schwefelsäure erhitzen könne, ohne dass sie aufquellen, wenn man eine gewisse Menge Alkohol zusetze. Nach dem Erhitzen sei aber die Stärke leicht löslich in kochendem Wasser. *Maschke* gibt keine näheren Eigenschaften der Substanz an; es muss aber auf diese Weise Amylodextrin entstehen. — *Béchamp* (1854) nennt verschiedene Mittel, wodurch man Stärke löslich machen könne, so concentrirte Salpetersäure, Schwefelsäure, Eisessig, Chlorzinklösung, sehr concentrirte Kali- oder Natronlauge. Von Eisessig ist angegeben, dass er Stärkemehl löslich mache, ohne dass dasselbe aufquelle. In all diesen Fällen wird wohl mehr oder weniger Amylodextrin gebildet.

Ferner entsteht Amylodextrin auch bei der Umwandlung durch Fermente. So hat mein Vater (1856) gezeigt, dass sich Stärkekörner durch Behandlung mit Speichel in der Art verändern lassen, dass sie das Vermögen verlieren, sich mit Jod blau zu färben, nicht aber ihre Structur. Es ist dies die nämliche Veränderung, welche

ich mit Säuren zur Darstellung des Amylodextrins eintreten liess. Melsens (1857) constatirte, dass man dieselbe Wirkung auch durch andere Fermente, so durch Diastase oder durch Pepsin, erzielen könne.

Endlich bemerken noch Niépce de Saint Victore und Convisart (1859), dass durch die Einwirkung des Sonnenlichtes die Stärkelösung nach kurzer Zeit, zuweilen nach einigen Stunden in Dextrin und Zucker übergeführt werde; vorher aber verwandle sich die Stärke in einen dem Inulin verwandten Körper, der aber von letzterem dadurch verschieden sei, dass er Kupfersalze bei Gegenwart von Ammoniak nicht reducire und die Polarisations-ebene nicht ablenke (?).

Hüllen der Stärkekörner.

Schon vor langer Zeit hat man von den »Hüllen« der Stärkekörner als einem besonderen Theil derselben gesprochen. Raspail (1825) betrachtete sie als die Membranen der Stärkebläschen. Guérin-Varry unterschied ein »amidin tégumentaire« dargestellt aus Stärkekleister durch Decantiren desselben mit heissem Wasser, bis sich Nichts mehr darin löst. Dasselbe soll blos 2,12% der Stärke ausmachen. — Auch Payen und Persoz (1834) unterschieden die »tégumens« als besonderen Theil, welcher nur 0,4—0,5% der ursprünglichen Körner betrage. — Endlich wurde die Menge der Membranen, wie sie zurückbleiben, wenn man Stärke mit 1 procentiger Salzsäure bei 60° digerirt, von Dragendorff (1862) zu 5,7% bestimmt.

Wie ich früher erwähnt, verändert sich bei lang dauernder Behandlung von Stärke mit Säure das Volum der Masse nicht; die mikroskopische Untersuchung ergab, dass die äussersten Theile der Stärkekörner ungelöst zurückgeblieben waren, ausserdem an den meisten Körnern auch innere Schichten. Der Rückstand betrug in einem Falle 6% der Trockensubstanz, oder nach Abzug der Verunreinigungen vielleicht nur 5 oder 4½%, in einem anderen etwa

$3\frac{1}{2}\%$. Setzt man die Einwirkung noch länger fort, so verschwinden die inneren Schichten vollständig, wie einzelne Körner schon in den eben erwähnten Fällen zeigten. Es bleibt dann die Hülle allein als der festeste Theil des Korns zurück. Es ist aber kein besonderer Theil, er geht allmählig in die innere Substanz über. An ihm sind wieder die äussersten Theile die dichtesten; die Auflösung geht stetig fort, wenn auch sehr langsam. Man erhält daher um so weniger Hüllensubstanz, je länger die Behandlung gedauert hat; dem entsprechend wurde auch die Menge derselben so äusserst verschieden (zwischen $0,4—5,7\%$) bestimmt.

Wird Stärke mit verdünnten Säuren gekocht, so bleibt selbst nach langem Erhitzen ein beträchtlicher, scheinbar ziemlich voluminöser Theil übrig. Stärke, mit aufsteigendem Kühler während 21 Stunden mit drei Mal erneuter 1,5 procentiger Schwefelsäure gekocht, hinterliess noch einen scheinbar bedeutenden Theil ungelöst. — Die Menge des Ungelösten habe ich einmal aus Stärke bestimmt, welche (im Verhältniss von 1 : 3) mit 2 procentiger Schwefelsäure während $2\frac{1}{2}$ Stunden gekocht worden war. Sie betrug nach vollständigem Auswaschen mit Wasser und Alkohol $3,75\%$ der ursprünglichen Trockensubstanz, oder nach Abzug der Verunreinigungen, welche in beträchtlicher Menge als Sand, fremde organische Substanzen vorhanden waren, vielleicht nur 2,5 oder 2% . — Ganz in ähnlicher Weise habe ich auch die unlöslichsten Theile von »Rückstand« (nach der Behandlung von Stärke mit Säuren in der Kälte) durch Kochen mit 2 procentiger Schwefelsäure dargestellt. Diese letzteren »Hüllen« habe ich etwas genauer untersucht.

Feucht mit dem Mikroskop besehen, erscheinen sie als gequollene, gallertartige Masse, vermischt mit sehr viel Verunreinigungen. Mit reinem Jod färbt sich die gallertartige Masse schwach rothgelb oder bräunlich; ebenso mit Jod in Jodwasserstoffsäure. Nach dem Eintrocknen des letzteren Präparates hatte ich eine schön bräunlich roth gefärbte Masse, ähnlich der durch Amylodextrin erhaltenen (S. 69), welche beim Befeuchten mit Wasser

violett, fast blau-violett wurde. — Mit Schwefelsäure und Jod erhielt ich eine ziemlich rein blaue Farbe.

Nach dem Trocknen stellt die Substanz eine harte, hornartige Masse dar, welche in Wasser nur schwer weich zu werden oder aufzuquellen scheint. Beim Kochen mit Wasser löst sich natürlich Nichts davon oder äusserst wenig.

Bei der Wasserbestimmung nahmen 100 über Schwefelsäure getrocknete Substanz im Wasserbad um 1,5 ab. Die Elementaranalyse ergab nach Abzug der Asche:

44,42 *C* 6,48 *H*

oder auf die über Schwefelsäure getrocknete Substanz berechnet:

43,76 *C* 6,38 *H*.

Dieser anscheinend hohe Kohlenstoffgehalt könnte sehr wohl durch die Verunreinigungen bedingt worden sein. Eine einzige mir bekannte Analyse von bei 100° getrockneter Stärke weist gleich viel Kohlenstoff auf, nämlich die von Prout für Arrowroot angegebene.

Der Aschengehalt der Hüllen konnte leider nicht ermittelt werden. Man müsste dazu eine Stärke nehmen, welche ganz frei von Verunreinigungen ist, denn diese sammeln sich in dem nicht Gelösten unverhältnissmässig an und vermehren den Gehalt an Asche in nicht unerheblichem Grade.

Worauf beruhen die Verschiedenheiten innerhalb der Stärkegruppe?

Man kann nach dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse die Verschiedenheit entweder in der chemischen oder in der physikalischen Beschaffenheit suchen. — Die chemische Veränderung einer Substanz verlangt, da die Constitution keine allmäligen Uebergänge zulässt, auch eine sprungweise Veränderung aller Eigenschaften; die physikalische dagegen bedingt eine unmerkliche Umwandlung der Eigenschaften, die alle einer unendlichen Abstufung fähig sind.

Fassen wir die erste Erklärungsweise ins Auge, so wären wahrscheinlich drei Verbindungen zu unterscheiden: Stärke, Amylodextrin und Dextrin. Dass innerhalb der Stärke selbst, sowie zwischen den beiden Modificationen des Amylodextrins an eine chemische Verschiedenheit nicht zu denken sei, werde ich nachher ausführen. Stärke, Amylodextrin und Dextrin dagegen können als besser geschieden betrachtet werden. Stärke krystallisirt nicht und wird aus Lösungen gefällt durch Gerbsäure, Barytwasser und Bleiessig. Amylodextrin krystallisirt und wird durch die genannten Mittel nicht gefällt. Dextrin ist in kaltem Wasser in allen Verhältnissen löslich und wird in seiner Jodverbindung durch Säuren oder Salze nicht gefällt, während die anderen zwei Substanzen in kaltem Wasser fast unlöslich sind und in ihren Jodverbindungen niedergeschlagen werden. Es gibt zwar noch andere Unterschiede zwischen den genannten Substanzen, so das Verhalten der Lösungen gegen das polarisirte Licht, gegen Alkohol, das Verhalten der Substanzen gegen Fehling'sche Lösung etc. Alle diese Eigenschaften zeigen aber keine scharf begrenzten Unterschiede an. So ist insbesondere auch das Verhalten gegen Fehling'sche Lösung kein charakteristisches, da durch das Alkali immer zuerst Zucker gebildet wird, und dies bei allen drei Substanzen möglich ist; die Umwandlung geht nur ungleich schnell von Statten.

Die chemische Verschiedenheit kann entweder in einer Isomerie liegen, wie man dies bisher von Stärke und Dextrin angenommen hat, oder in einer verschiedenen procentischen Zusammensetzung, so dass Stärke die Elemente des Wassers in geringster, Dextrin in grösster Menge enthielte. Für die letztere Annahme, welche nach den Eigenschaften der Substanzen wohl die wahrscheinlichere wäre, stimmen die Analysen nicht. Aus meinen Bestimmungen lässt sich zwar ein grösserer Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt berechnen, als man ihn bisher der Stärke zugeschrieben hat ($C_{36} H_{62} O_{31}$). Die Stärke stimmt aber mit dieser Formel fast ebenso gut, wie mit der gewöhnlichen ($C_6 H_{10} O_5$) überein und auch die Bestimmungen des Dextrins lassen keinen grösseren Wassergehalt erkennen. —

Was die zweite Art der Erklärung betrifft, so ist zunächst unzweifelhaft, dass die verschiedenen Modificationen, aus denen die Stärke besteht, nur physikalisch von einander abweichen. Die Substanzen gehen hier ganz allmählig in einander über und bilden eine ununterbrochene Reihe von Abstufungen, verschieden durch ihr Verhalten gegen Jod, durch ihre Löslichkeit und ihre Quellungs-fähigkeit. An dem einen Ende der Reihe steht die Substanz, welche die geringste Verwandtschaft zu Jod hat und sich ganz schwach gelb färbt; an dem anderen diejenige, welche die grösste Verwandtschaft besitzt und sich blau färbt. Dazwischen fallen die Stufen mit rothgelber, rother, violetter Färbung und mit zunehmender Verwandtschaft zu Jod. Der Einwurf, dass es nur drei Substanzen gebe, welche sich gelb, roth und blau färben und dass die Zwischenstufen Gemenge derselben seien, ist unstatthaft. Denn, wenn dies der Fall wäre, so müsste die violette Modification auf Zusatz von Jod zuerst blau, die rothgelbe zuerst roth werden, was Beides nicht der Fall ist. Mit dem Verhalten zu Jod gehen Quellungs-fähigkeit und Löslichkeit parallel, indem sie bei der »gelben« Modification am geringsten, bei der »blauen« am grössten sind. — In ähnlicher Weise sind auch die beiden Amylodextrinarten verschieden. Die eine besitzt die grössere Verwandtschaft zu Jod und färbt sich violett, die andere wird bei geringerer Verwandtschaft roth; die erstere ist aber die unlöslichere.

Es lässt sich nun denken, dass die Modificationen der Stärke, des Amylodextrins und das Dextrin zusammen eine Reihe von Modificationen einer einzigen chemischen Verbindung darstellen. Diese Reihe besteht dann aus zwei Theilen, deren ersten die Modificationen der Stärke und deren zweiten Amylodextrin und Dextrin darstellen. In der Mitte der ganzen Reihe steht die sich blau-färbende Stärke. Die Verwandtschaft zu Jod nimmt von der »gelben« Modification der Stärke gegen die »blaue« zu und von da bis zum Dextrin wieder ab. Dem entsprechend verläuft die Veränderung des Farbentons in den beiden Hälften der Reihe in entgegengesetzter Richtung. Die Löslichkeit dagegen nimmt von dem einen Ende bis zum anderen beständig zu.

Die physikalische Erklärung würde auch für den zweiten Theil der Reihe einen allmäligen Uebergang verlangen, wie er für den ersten besteht. Nun sind aber zur Zeit noch zwei Lücken vorhanden: zwischen der »blauen« Stärke und dem »violetten« Amylodextrin, ferner zwischen dem »rothen« Amylodextrin und dem Dextrin. Die erstgenannte Lücke ist wohl nur eine scheinbare. Hätten wir die blau gefärbte Stärke für sich dargestellt, so wäre sie wohl von dem violetten Amylodextrin fast nicht verschieden. Der grosse Unterschied der Stärkelösung von Amylodextrinlösung wenigstens in Bezug auf das Verhalten gegen Fällungsmittel wird hauptsächlich dadurch hervorgebracht, dass in der ersteren sich auch schwer lösliche Modificationen der Stärke befinden. — Zwischen dem »rothen« Amylodextrin und dem sich gelb färbenden Dextrin ist die Kluft grösser. Sie wird wahrscheinlich ausgefüllt durch eine sich rothgelb färbende Modification von Dextrin mit mittlerer Löslichkeit. Eine solche Zwischenstufe ist zwar noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen, auf ihr Vorhandensein jedoch deuten einige Beobachtungen.

Für die physikalische Erklärung dürfte vorzugsweise die grössere oder geringere Vertheilung der Substanz in Anspruch zu nehmen sein. Es könnten die Theilchen in dem einen Fall grösser sein und dichter beisammen liegen, im anderen kleiner und lockerer sein. (Vgl. auch Nägeli »Stärkekorner« S. 332). Der Uebergang von der »gelben« Stärke durch die ganze Reihe bis zum Dextrin wäre dann so zu denken, dass die physikalischen Theilchen durch wiederholtes Zerfallen immer kleiner würden, so dass die Vertheilung in dem »gelben« Dextrin am grössten wäre.

Endlich ist noch ein vielleicht nicht unwesentlicher Punkt für die physikalische Erklärung beizuziehen. Die Stärke enthält sehr wenig Asche, dennoch ist es möglich, dass dieselbe in dem Stärkekorn ungleich vertheilt sei, dass die festeren Partien, die sich gelb färbenden Modificationen, davon mehr, die weichen sich blau färbenden Theile weniger enthielten. Den grössten Aschengehalt könnte die Hülle besitzen, wodurch sich ihre grosse Widerstands-

fähigkeit gegen die Lösungsmittel erklären liesse. Damit würde übereinstimmen, dass auch bei den Cellulose-Arten diejenigen am wenigsten leicht angegriffen werden, welche die grösste Menge von Asche besitzen.

Zum Schluss gebe ich im Folgenden einen kurzen Rückblick auf die hauptsächlichsten durch vorliegende Abhandlung gewonnenen Resultate:

1. Bei der Behandlung von Kartoffelstärkekörnern mit verdünnten Säuren in der Kälte wird zuletzt Alles aufgelöst, wobei die Hüllen am längsten Widerstand leisten. Dabei wird die Einwirkung der Säure durch die gelösten Producte abgeschwächt.

2. Die in Lösung gehende Substanz ist Amylodextrin, welches aber durch die Einwirkung der Säure bald in Dextrin und Zucker übergeht; ebenso gibt der Rückstand, sobald er sich mit Jod nur noch gelb färbt, beim Kochen eine Lösung von Amylodextrin.

3. Stärke wird aus ihrer Lösung immer in unregelmässiger Form ausgeschieden, ohne die Eigenschaften der Doppelbrechung zu zeigen.

4. Amylodextrin krystallisirt beim Abdampfen oder Gefrieren in Scheibchen, beim Fällern mit Alkohol in Nadeln. Die Scheibchen bestehen aus kleinen Nadeln, welche in der Richtung des Radius um die Axe gruppirt sind.

5. Dextrin lässt sich direct gar nicht ausscheiden, durch Alkohol nie mit krystallinischem Gefüge.

6. Stärke ist in unverändertem Zustand in Wasser unlöslich; sie wird nur dann löslich, wenn eine Quellung vorausgeht. In geringem Grade erfolgt diese schon beim Zerschneiden oder Zerreißen der Körner. Je stärker letztere aufgequollen waren, um so mehr geht in Lösung; man kann daher nach der Löslichkeit nicht verschiedene Modificationen unterscheiden.

7. Amylodextrin löst sich in kaltem Wasser fast nicht, in Wasser von 60° dagegen in grosser Menge; eine solche Lösung bleibt beim Erkalten klar. Durch Alkohol frisch gefällt ist es in kaltem Wasser leicht löslich.

8. Dextrin löst sich in kaltem Wasser in allen Verhältnissen auf.

9. Stärke, Amylodextrin und Dextrin haben für sich kein diosmotisches Vermögen; wohl aber gehen sie, wenigstens die beiden letzteren, zugleich mit diffundirenden Substanzen durch die Membranen hindurch.

10. Stärke, Amylodextrin und Dextrin sind gleich zusammengesetzt; sie besitzen bei 100° möglicherweise die Formel $C_{36} H_{62} O_{31}$; die über Schwefelsäure getrocknete Substanz hätte dann gerade die Bestandtheile von 1 Molekül Wasser mehr.

11. Das moleculare Rotationsvermögen ist bei Stärke am grössten, bei Dextrin am kleinsten; Amylodextrin steht zwischen beiden.

12. Alkohol schlägt alle drei Substanzen nieder, jedoch Stärke am leichtesten, Dextrin am schwersten.

13. Barytwasser fällt Stärke leicht, Amylodextrin nur sehr schwer, Dextrin gar nicht. — Gerbsäure und Bleiessig fällen blos die Stärke.

14. Die Stärke besteht aus verschiedenen Modificationen, welche einerseits durch den verschiedenen Grad der Widerstandsfähigkeit gegen Lösungsmittel, anderseits durch ihr Verhalten gegen Jod characterisirt sind. Sie färben sich im ungelösten Zustand in dem Masse, als ihre Widerstandsfähigkeit zunimmt, der Reihe nach blau, violett, roth, rothgelb und gelb und in der gleichen Reihenfolge nimmt ihre Verwandtschaft zu Jod ab. — Stärkelösung wird auf Zusatz von Jod immer zuerst blau, da durch Kochen mit Wasser die übrigen Modificationen nach und nach in die »blaue« übergeführt werden. Diese, als die löslichste, besitzt zugleich die Fähigkeit die unlöslicheren (»gelben«) Modifi-

cationen mit in Lösung zu nehmen. Verschwindet die erstere aus den Lösungen, so fallen die letzteren nieder.

15. Amylodextrin besteht aus zwei Modificationen, welche sich beide in festem Zustande mit Jod nicht färben, indess die Lösung der einen eine violette, die der anderen eine rothe Farbe annimmt. Aus den gefärbten Lösungen lassen sich beide durch verschiedene Fällungsmittel mit blauer Farbe ausscheiden.

16. Von Dextrin gibt es wahrscheinlich auch zwei Modificationen in der Weise, dass die Lösung der einen mit Jod roth oder rothgelb, die der anderen gelb wird. Ein Dextrin, das sich mit Jod gar nicht färbt, gibt es nicht.

17. Dextrin hat eine geringere Verwandtschaft zu Jod als Amylodextrin und dieses eine geringere, als der sich blau färbende Theil der Stärke.

18. Die verschiedenen Arten von Stärkemehl unterscheiden sich durch verschiedene Mengenverhältnisse der oben genannten Modificationen. — In ähnlicher Weise sind die bei der Behandlung von Stärke mit Säuren erhaltenen Amylodextringemenge (Amylodextrin I und II) darin verschieden, dass das erstere mehr von der rothen, das letztere mehr von der violetten Modification enthält.

19. Jodverbindungen verändern die Farbe der durch Jod gefärbten Substanzen der Stärkegruppe in der Richtung von Blau gegen Roth und Gelb, und zwar um so stärker, je mehr die Menge der Jodverbindungen die des freien Jods überwiegt.

20. Organische Farbstoffe werden von gequollener Stärke aufgenommen, von unveränderter dagegen nicht. Amylodextrin wird nicht gefärbt.

21. Amylodextrin und Dextrin reduciren Fehling'sche Lösung, da sie durch Behandlung mit Kalilauge, wenn auch langsam, in Zucker verwandelt werden.

22. Die Umwandlungen in der Stärkegruppe, welche durch irgend welche Mittel bewirkt werden, erfolgen immer in der Weise,

dass von den Modificationen: gelbe, rothe, blaue Stärke, violettes, rothes Amylodextrin, Dextrin, Zucker je die vorbergehende in die nächstfolgende übergeht. — Die Theorie von Musculus über die Spaltung der Stärke in Dextrin und Zucker ist dem gegenüber unbegründet.

23. Die Verschiedenheit der Substanzen der Stärkegruppe kann eine chemische sein; wahrscheinlicher ist es aber, dass der Unterschied nur in den physikalischen Verhältnissen und zwar in der grösseren und geringeren Vertheilung beruht.

Literatur-Uebersicht.

Anmerkung. Das einer Abhandlung vorgesetzte * bedeutet, dass die betreffende Abhandlung besonders wichtig ist und mehr darbietet, als in diesem Auszuge bemerkt ist.

1716. Leuwenhoek: Das Stärkemehl ist aus einer Hülle und einer inneren, allein nährenden Substanz zusammengesetzt.
- | | | |
|---------------------------|---|---|
| 1811. Vauquelin | } | Das Stärkemehl geht durch zweckmässige Erhitzung für sich in eine in Wasser lösliche Substanz (Stärkemehlgummi) über. |
| 1819. Lassaigne | | |
| 1821. Couverchel | | |
| 1822. Robiquet | | |
| 1811. Kirchhoff | } | Das Stärkemehl geht durch Behandlung mit verdünnten Säuren in Traubenzucker und sogenanntes Gummi über. |
| 1812. Vogel | | |
| 1814. de Saussure | | |
| 1819. Couverchel | | |
| 1814. Kirchhoff | } | Das Gluten bewirkt die vorher besprochene Umwandlung. |
| 1814. Mathieu de Dombasle | | |
| 1814. Kirchhoff: | | Gekeimte Gerste bildet ebenfalls Zucker aus Stärkemehl. |

Diese Zusammenstellung der älteren Literatur ist aus Poggendorff's Bericht (Annalen der Physik und Chemie. Neue Reihe 37 [1836] S. 115) entnommen.

1819. De Saussure (Ann. de Chim. 2^{me} série XI, S. 379):
Verhalten von Stärkekleister, der sich selbst überlassen ist. Nach 2 Jahren wurde erhalten: Zucker, eine Art Gummi; dann eine in kaltem Wasser unlösliche, bei 60° in jedem Verhältniss lösliche Substanz (amidine), deren Lösung sich mit Jod blau färbt; endlich eine auch in heissem Wasser unlösliche Substanz, die der Cellulose am nächsten steht (ligneux amylicée).
1825. Raspail (Ann. d. sciences natur. Oct. Nov. 1825, März 1826).
Die Stärkekörner bestehen aus einer »Hülle« und einer Art in Wasser löslichen »Gummi's«. Zur Untersuchung wurden sie zuerst auf einer eisernen Platte erhitzt.

1826. Caventou (Ann. d. chim. 2^{me} sér. XXXI, S. 358).

Durch Kochen von Stärkekleister oder trockenem Erhitzen der Stärke über 100° wird die Substanz verändert, es bildet sich daraus eine jetzt leichter lösliche, gleich der »amidine« von de Saussure.

1829. Guibourt (Ann. d. chim. et phys. 2. XL, S. 183).

Stärkekörner, im Mörser zerrieben, geben an kaltes Wasser einen Theil ihrer Substanz ab, welcher sich mit Jod blau färbt, nach dem Eintrocknen sich nicht mehr löst. Es ist dies die Amidine von de Saussure und der lösliche Theil der Stärke von Raspail; letzterer ist also nicht Gummi. Ausserdem enthält das Stärkekorn noch einen unlöslichen Theil, der sich ebenfalls blau färbt.

1833.

Biot und Persoz (Ann. d. chim. et phys. 2. LII, S. 72).

Der Inhalt der Stärkekörner wird gebildet durch eine lösliche Substanz, welche die Ebene des polarisirten Lichtes stark nach rechts dreht, weshalb die Verfasser ihr den Namen Dextrin gaben. Sie wird frei erhalten, wenn man die Hüllen zerreisst, und zwar durch Kochen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure.

Lassaigne (Ann. chim. phys. 2^{me} sér. LIII).

Jodstärke auf 90° erwärmt wird farblos, und zwar um so rascher und bei um so niedriger Temperatur, je verdünnter die Lösung ist.

1834.

* Fritzsche (Gilbert's [Poggendorff's] Annalen XXXII [der ganzen Reihe 108] S. 129).

Die Ansicht Raspails' ist unrichtig. Die Stärkekörner bestehen vielmehr aus vielen in Wasser unlöslichen Schichten, die nur durch ihr Lichtbrechungsvermögen verschieden sind.

Payen und Persoz (Ann. chim. phys. 2. LIII, S. 73).

Darstellung der Diastase. Wird Stärke damit erwärmt, so erhält man Dextrin und Zucker. Dieses Dextrin ist nicht mehr der ursprüngliche Inhalt der Körner.

* Guérin-Varry (Ann. chim. phys. 2. LVI, S. 225).

Die Stärke besteht aus einem in kaltem Wasser löslichen Theil (amidine), einem durch dasselbe in Lösung erhaltenen (amidin soluble) und einem unlöslichen Theil (amidin tégumentaire). Darstellung und Eigenschaften dieser Substanzen.

* Payen und Persoz (Ann. chim. phys. 2. LVI, S. 337).

Ausser den Hüllen besteht die Stärke aus »amidone«. Darstellung dieser Substanz und Verhalten derselben gegen Wasser, Alkohol, Gerbsäure, Jod, Barytwasser und Diastase.

Guérin-Varry (Ann. chim. phys. 2. LVII, S. 108).

Payen's »amidone« besteht aus einem in kaltem Wasser löslichen und einem unlöslichen Theil; es sind also zweierlei Substanzen gemischt.

1835.

* Guérin-Varry (Ann. chim. phys. 2. LX, S. 32).

Wirkung der Diastase auf Stärke; Eigenschaften des dabei entstehenden Stärkegummi's und Zucker's.

Brunner (Poggendorff's Ann. Phys. Chem. 2. Reihe 34, S. 319).

Elementaranalysen von Stärkemehl.

1836.

Guérin-Varry (Ann. chim. phys. 2. LXI, S. 66).

Zusammensetzung der Stärke und der drei aus derselben erhaltenen Theile.

Payen (Ann. chim. phys. 2. LXI, S. 355).

Alle Theile des Stärkekornes haben gleiche Elementar-Zusammensetzung, ebenso Dextrin, nämlich $C_6 H_{10} O_5$.

Payen (Ann. chim. phys. 2. LXV, S. 225).

Elementaranalyse verschiedener Stärkearten, ferner von Amidone und Dextrin. Alle haben die Zusammensetzung $C_6 H_{10} O_5$. Es ist überhaupt immer der nämliche Körper in verschiedener molekularer Verbindung.

Poggendorff (Pogg. Ann. Phys. Chem. 37, S. 157).

Zusammenstellung und kurze Kritik der bis dahin erschienenen Literatur.

1838.

Mulder (Journ. f. pract. Chem. 15, S. 299).

Elementaranalyse von Kartoffelstärkemehl.

* Payen (»Mémoire sur l'amidon« aus Annal. des Sciences Naturelles 1838).

P. beschreibt sämtliche Eigenschaften der Stärke, soweit sie ihm aus seinen und auch aus den Arbeiten anderer Autoren bekannt waren.

1840.

* Jacquelin (Ann. chim. phys. 2. LXXIII, S. 167).

Durch Erhitzen von Stärkekleister auf 150° wird eine Substanz gebildet, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in Wasser von 70° dagegen leicht löslich ist. Eigenschaften und Zusammensetzung dieser Substanz. Bei stärkerem Erhitzen des Kleisters erhält man Dextrin.

1841.

Trommer (Annal. Chem. Pharm. 39, S. 360).

Verhalten von Stärke, Dextrin und Zucker gegen Kupferoxyd.

1842.

Liebig (Ann. Chem. Pharm. 42, S. 306).

Jodstärke ist keine wirkliche chemische Verbindung, die Stärke ist nur gleichsam imprägnirt mit Jod. — Holzfaser wird durch Kalilauge oder Schwefelsäure nicht wirklich in Amylum verwandelt.

1844.

Blondeau de Carolles (Journ. f. pract. Chem. 33, S. 439).

Elementar-Analyse von Kartoffelstärke. — Verbindungen von Stärke mit Schwefelsäure.

Biot (Ann. chim. phys. 3^{me} sér. XI, S. 100).

Optisches Verhalten der Stärkekörner und der Lösung aus denselben (Dextrin von Biot und Persoz). Erstere zeigen Doppelbrechung; letztere dreht die Polarisationssebene nach rechts.

Fürstenberg (Ann. Chem. Pharm. 52, S. 417).

Die Getreidearten enthalten Dextrin, gleich dem durch Schwefelsäure oder Diastase aus Stärke erhaltenen. Dasselbe reducirt Kupferoxyd nicht.

1845.

Fehling (Ann. Chem. Pharm. 55, S. 13).

Darstellungsmethoden und Eigenschaften der Verbindungen von Schwefelsäure und Stärke. F. unterscheidet 9 verschiedene Verbindungen von ungleicher Zusammensetzung, je nach der Stärke der Säure und der Dauer ihrer Einwirkung.

Kalinowsky (Journ. f. pract. Chem. 35, S. 193):

Durch längere oder kürzere Einwirkung der gleichen Schwefelsäure auf Stärke erhält man Verbindungen verschiedener Zusammensetzung, wie schon Fehling angegeben.

Kalinowsky (Journ. f. pract. Chem. 35, S. 201):

Gerbsäure fällt die Stärke in der Kälte aus ihren Lösungen, und zwar als blosse Stärke nicht als Verbindung mit Gerbsäure.

1848.

Schulze (Journ. f. pract. Chem. 44; S. 178):

Zwischen Stärke und Dextrin steht eine Substanz (Amidulin = der Jacquelin'schen Substanz?). Unlöslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser.

1849.

Schwarz (Annal. Chem. Pharm. 70, S. 54):

S. empfiehlt die Barreswill'sche Methode zur Bestimmung von Stärke, nämlich sie durch Schwefelsäure in Zucker zu verwandeln und diesen mittelst Kupferlösung zu bestimmen.

Fehling (Ann. Chem. Pharm. 72, S. 106):

Wie den Zucker, so kann man auch die Stärke durch Kupferlösung quantitativ bestimmen, indem man dieselbe durch Schwefelsäure zuerst in Zucker verwandelt.

1852.

Maschke (Journ. f. pract. Chem. 56, S. 400):

Die Stärkekörner bestehen in ihrer Umhüllung aus Cellulose, welche sich im Kleister nicht wie das Uebrige mit Jod blau, sondern braun färbt. Das Innere der Stärkekörner besteht aus einer löslichen und einer unlöslichen Substanz.

1854.

* Maschke (Journ. f. pract. Chem. 61, S. 1):

Stärke mit Schwefelsäure und soviel Alkohol erhitzt, dass sie nicht aufquillt, ist nachher in warmem Wasser leicht löslich; ebenso Stärke trocken auf 150° erhitzt.

* B é c h a m p (Compt. rend. 39, S. 653) :

Durch verschiedene Mittel erhält man aus der gewöhnlichen Stärke »lösliche«, nämlich durch concentrirte Salpetersäure oder Schwefelsäure, Eisessig, concentrirte Chlorzinklösung, Kalilauge. Diese »lösliche Stärke« ist verschieden von Dextrin in mehreren Eigenschaften, aber auch von gewöhnlicher Stärke dadurch, dass die Lösung zum Syrup eingedampft sich nicht trübt.

1855.

R e i n s c h (Neue Jahrbücher f. Pharm. 2. Jahrg. III. Bd., S. 65) :

Kartoffelstärkekörner enthalten schon fertig gebildetes Dextrin und Zucker; zerrieben geben sie dieselben an das Wasser ab. — Beim Gefrieren einer Stärkelösung scheidet sich dieselbe aus und hat (bei 140° getrocknet) die Formel $C_{12} H_9 O_9$.

1856.

* B é c h a m p (Compt. rend. 42, S. 1210) :

B. bespricht eingehender die in seiner vorhergehenden Abhandlung erwähnten Umwandlungsprocesse von Stärke in »lösliche Stärke«, von der er meint, dass es eine besondere zwischen Stärke und Dextrin stehende Substanz sei (wahrscheinlich gleich dem Dextrin von Biot).

* N ä g e l i (Tageblatt der 32. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Wien im Jahre 1856) :

Uebersicht der Resultate der im Jahr 1858 veröffentlichten Monographie. (Aus den Stärkekörnern kann ohne Veränderung ihrer Structur die durch Jod sich bläuende Substanz ausgezogen werden etc.)

P a y r (Journ. f. pract. Chem. 69, S. 425) :

Stärke mit Zinnchlorid behandelt gibt eine Verbindung, welche $Sn O$ enthält.

1857.

W o l f f (Journ. f. pract. Chemie 71, S. 91) :

Wasser- und Aschengehalt verschiedener Stärkearten.

M e l s e n s (Institut, 1^{re} séct., XXV, S. 161) :

Stärkekörner lassen sich durch verdünnte Säuren, Pepsin oder Diastase verändern, ohne dass sie ihre Structur dabei verlören, in der Art, dass sie sich nachher mit Jod nicht mehr blau färben †).

F r e s e n i u s (Ann. Chem. Pharm. 102, S. 184) :

Je niedriger die Temperatur ist, um so grösser ist die Empfindlichkeit einer Stärkelösung gegen Jod.

1858.

M u l d e r (»Chemie des Bieres«, Leipzig bei Weber, 1858, S. 166) :

Die drei Dextrinarten, welche man durch Malzauszug, oder durch Schwefelsäure oder durch Rösten erhält, sind von einander verschiedenen; sie zeigen verschiedenes Verhalten, insbesondere gegen gewisse Fällungsmittel.

†) An der angeführten Stelle findet sich nur eine kurze Notiz. Melsens verspricht zwar, noch Ausführlicheres darüber mittheilen zu wollen. Ich habe darnach jedoch vergeblich gesucht.

- * N ä g e l i (»Die Stärkekörner«, Zürich bei Schulthess, 1858) :
 Monographie der Stärkekörner in morphologischer, physiologischer, chemischer, physikalischer und systematisch-botanischer Hinsicht.
 1859.
- * P a y e n (Compt. rend. 48, S. 67) :
 Stärke und Cellulose verhalten sich fast gleich in Bezug auf Jod, verschieden aber bei der Einwirkung der Diastase, und besonders des Kupferoxydammoniaks; in letzterem löst sich Cellulose auf, Stärke dagegen nicht, wohl aber geht diese eine Verbindung mit dem Kupferoxyd ein.
- N i é p c e d e S a i n t - V i c t o r e t C o n v i s a r t (Compt. rend. 49, S. 368) :
 Stärkekleister wird durch Sonnenlicht oft schon in einigen Stunden in Dextrin und Zucker verwandelt.
- J e s s e n (Poggendorff Ann. Phys. Chem. 106, S. 497) :
 Beim Zerreiben von Stärkekörnern wird Stärkesubstanz in Lösung gebracht.
- W i c k e (Pogg. Ann. Phys. Chem. 108, S. 359) :
 Nach dem Zerreiben der Stärkekörner löst sich Nichts in kaltem Wasser auf, es sind nur Trümmer in der Flüssigkeit vertheilt.
 1860.
- J e s s e n (Pogg. Ann. Phys. Chem. 109, S. 361) :
 J. wiederholt seine frühere Behauptung.
- D e l f f s (Pogg. Ann. Phys. Chem. 109, S. 648) :
 D. bestätigt die Angabe J e s s e n ' s und gibt die Eigenschaften der in Lösung gegangenen Substanz an (Amylogen).
- K n o p (Chem. Centralblatt. Neue Folge V, 367) :
 Beim Zerreiben der Körner (s. J e s s e n und D e l f f s) kann die dabei auftretende Wärme Stärke verkleistern und dadurch in Lösung bringen.
- A n t h o n (Chem. Centralblatt. Neue Folge V, S. 347) :
 Löslichkeit des Stärkegummi's in Weingeist.
- * M u s c u l u s (Ann. chim. phys. 3^{me} sér. LX, S. 203) :
 Sowohl bei der Einwirkung der Diastase, als der Schwefelsäure spaltet sich die Stärke in 2 Dextrin : 1 Zucker; im letzteren Fall wirkt die Säure auch auf das gebildete Dextrin, aber sehr langsam.
- B a u d r i m o n t (Compt. rend. 51, S. 825) :
 Die Entfärbung der Jodstärke in der Wärme beruht darauf, dass das Jod sich verflüchtigt und als Dampf über der Flüssigkeit ruhen bleibt; das Wiederfärben beim Erkalten darauf, dass die Dämpfe sich wieder lösen.
- D u r o y (Compt. rend. 51, S. 1031) :
 Beim Erwärmen der blauen Jodstärke bildet sich daraus eine farblose Verbindung von Jod und Stärke.
 1861.
- F l ü c k i g e r (Zeitschr. f. Chemie. IV. Bd., S. 104) :
 Beim Zerreiben anderer Stärkearten wird gleichfalls wie bei Kartoffelstärke etwas in Lösung gebracht, besonders bei gleichzeitiger Anwendung von Chlorcalcium.

Pohl (Journ. f. pract. Chem. 83, S. 35):

Die Entfärbung der Jodstärke beim Erwärmen beruht darauf, dass das Wasser in heissem Zustand mehr Jod aufnehmen kann, also grössere Verwandtschaft zu Jod hat, als im kalten.

Nossian (Journ. f. pract. Chem. 83, S. 41):

Hygroskopisches Verhalten mehrerer Stärkearten.

Lippmann (Journ. f. pract. Chem. 83, S. 51):

Angabe der Temperaturen, bei welchen bei verschiedenen Stärkearten Verkleisterung eintritt.

* Payen (Compt. rend. 53, S. 1217):

Bei der Einwirkung von Säure oder Diastase auf Stärke findet keine Spaltung, sondern eine gradweise Umwandlung statt. Bei Diastase verhindert der gebildete Zucker die weitere Umwandlung des Dextrins. Bei Hinwegnahme des Zuckers kann derselbe in allen möglichen Verhältnissen erhalten werden, nie jedoch Dextrin allein.

Musculus (Compt. rend. 54, S. 194):

Bei der Einwirkung von Säuren oder Diastase auf Stärke hat man immer, sobald die blaue Jodreaction verschwunden ist, Dextrin und Zucker im Verhältniss von 2:1. Der gebildete Zucker verhindert die Umwandlung des Dextrins, nicht aber die Spaltung der Stärke.

Schönbein (Journ. f. pract. Chem. 84, S. 402):

Baudrimont's Erklärungsweise der Entfärbung der Jodstärke ist falsch; die von Pohl dagegen richtig. — Die Jodstärke ist eine chemische Verbindung, eine farblose Jodstärke gibt es nicht.

1862.

Fresenius (Zeitschr. f. analyt. Chem. I, S. 84),

Kraut (Gmelin's Lehrbuch der organ. Chem. IV, 1. S. 554):

Beide bringen wie schon Schönbein Beweise für die Erklärungsweise Pohl's bezüglich der Entfärbung der Jodstärke beim Erwärmen.

Weiss und Wiesner (Sitzungsber. d. k. k. Acad. d. Wissensch. zu Wien XLVI B. II. Abth., S. 311):

Beobachtung der Einwirkung von Kupferoxydammoniak bei verschiedenen Stärkemehlarten.

Dragendorff (Henneberg's Journ. f. Landwirthsch. Neue Folge. VII, S. 211):

Die Stärke besteht aus einer organisirten Grundlage, welche bei langem Erwärmen der Stärke mit concentrirter Kochsalzlösung mit 1⁰/₀ Salzsäure auf 60⁰ zurückbleibt, — aus dem wirklichen, in Wasser unlöslichen Amylum, und aus Schulze's Amidulin (= Delffs' Amylogen); mitunter vielleicht auch Dextrin.

1863.

Kabsch (Zeitschr. f. anal. Chem. II, S. 216) †):

Untersuchungen über Verkleistern und Auflösen von Stärke; insbesondere unter Mitwirkung verschiedener Salze und Glycerin. Man

†) Diese Abhandlung ist eigentlich als besondere Schrift: Zürich 1862 erschienen, ich konnte mir dieselbe jedoch nicht verschaffen.

kann die Stärke nicht in einen in kaltem Wasser löslichen und einen darin unlöslichen Theil trennen. K. sucht zu beweisen, dass beim Zerreiben der Stärkekörner die dabei auftretende Wärme mitwirke.

Kemper (Archiv d. Pharm. [O. d. Allg. D. Apoth.-V.] 115, S. 250):
Verdünnte Lösungen von zuckerfreiem Dextrin reduciren Fehling's Lösung nicht, wohl aber concentrirte.

Kemper (Archiv d. Pharm. [O. d. Allg. D. Apoth.-V.] 115, S. 252):
Jodstärke wird entfärbt durch Traubenzucker, vollständig aber nur bei Gegenwart von kohlsaurem Natron. — Die Ansicht Pohl's über die Entfärbung beim Erwärmen ist die einzig richtige.

*Nägeli (Botanische Mittheilungen. I. Bd., S. 251; aus: »Sitzungsberichte der k. b. Acad. d. Wissensch. in München«):

Verhalten des Jods zu Stärkekörnern und Zellmembranen. Sitzungsberichte vom 13. Dec. 1862 bis 16. Mai 1863).

Chemische Zusammensetzung der Stärkekörner und Zellmembranen. (Sitzungsbericht vom 13. Juni 1863).

Chemische Verschiedenheit der Stärkekörner. (Sitzungsbericht vom 14. Nov. 1863.)

1864.

Jessen (Poggendorff's Ann. Phys. Chem. 122, [d. ganzen Folge 198] S. 482):

Beim Zerreiben von Stärkekörnern tritt nicht die zum Verkleistern nothwendige Temperatur auf, wie Knop gemeint hat; denn das Thermometer zeigt in dem Brei blos 22° an.

1865.

Payen (Ann. chim. phys. 4^{me} sér. IV, S. 286):

Die Ansicht von Musculus vom Jahr 1860 ist unrichtig, denn Dextrin lässt sich durch Diastase wenigstens theilweise in Zucker verwandeln. Von dem letztern erhält man bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke 17—50⁰/₀ des Gesamtproductes.

*Musculus (Ann. chim. phys. 4^{me} sér. VI, S. 177):

Darstellung und Eigenschaften von wahren Dextrin. Dasselbe darf sich mit Jod nicht mehr färben.

1866.

*Payen (Ann. chim. phys. 4^{me} sér. VII, S. 382):

P. sucht von Neuem die Ansicht von Musculus zu widerlegen: Sowohl bei Anwendung von Diastase als von Schwefelsäure erhalte man ganz wechselnde Mengen von Zucker; durch letztere bei richtiger Verfahrungsweise sogar 80⁰/₀ und mehr.

Schützenberger (Compt. rend. 61, S. 485):

Aus Stärke bilden sich bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid zwei Verbindungen, eine lösliche und eine unlösliche, welche beide verseift Dextrin liefern.

1867.

Philipp (Zeitschr. f. Chem. X, S. 400):

Beim Kochen der Stärke wird nicht, wie Musculus meinte, ein constantes Verhältniss von Zucker und Dextrin erhalten, sondern verschiedene je nach der Quantität der angewendeten Säure.

Pellet (Zeitschr. f. Chem. X, S. 352):

Jodstärke wird beim Erwärmen deswegen entfärbt, weil sie sich in heissem Wasser ohne Farbe löst, während sie in kaltem unlöslich ist; dieser unlösliche Zustand ist blau gefärbt.

Löw (Zeitschr. f. Chem. X, S. 510):

Stärkekleister 5 Stunden bei 170° erhalten, gibt: Ameisensäure, Kohlensäure und Kohle.

1868.

Jessen (Journ. f. pract. Chem. 105, S. 65):

Die Stärke besteht aus 3 Bestandtheilen: einem in kaltem Wasser löslichen, einem nur in heissem Wasser löslichen, und einem in Wasser unlöslichen (Cellulose). Eigenschaften dieser 3 Bestandtheile.

1869.

* Musculus (Compt. rend. 68, S. 1267):

Ehe sich Stärke bei der Behandlung mit Diastase oder Säuren in »farblozes Dextrin« und Zucker spaltet, bildet sich eine Uebergangsmodification: »unlösliches Dextrin« dessen Lösung sich violett färbt und mit Diastase weniger Zucker gibt als Stärke.

1870.

* Schwarzer (Journ. f. pract. Chem. Neue Folge I, S. 212):

Untersuchungen über die Einwirkung von Diastase auf Stärke hinsichtlich der unter verschiedenen Bedingungen gebildeten Zuckermengen. Die Ansicht von Musculus betreffend die Spaltung der Stärke ist unrichtig, wenn gleich die Bildung von Zucker und Dextrin scheinbar nach Aequivalenten vor sich geht.

* Rumpf und Heinzerling (Zeitschr. f. analyt. Chem. IX, S. 358):

Fehling'sche Lösung wird durch Dextrin reducirt; und zwar um so stärker je länger man kocht. Von Einfluss sind dabei die weinsteinsäuren Alkalien.

* Musculus (Compt. rend. 70, S. 857):

Darstellung und Eigenschaften seines »unlöslichen Dextrins«.

1871.

Griessmayer (Ann. Chem. Pharm. 160, S. 40):

Beim blossen Stehen von Stärkelösung bildet sich zuerst ein sich mit Jod roth färbendes Dextrin, dann ein sich nicht färbendes, welches aber die grösste Verwandtschaft zu Jod hat. — Wirkung von Gerbsäure auf Jodlösung und Jodstärkelösung.

1872.

Schulze und Märker (Journ. f. Landwirthsch. 20, S. 56):

In Bezug auf die Wirkung der Diastase auf die Stärke fanden die Verfasser, dass dabei die Stärke zwar fast vollständig in Lösung ge-

bracht werde als Dextrin und Zucker, dass aber letztere gewöhnlich im Verhältniss von je ein Aequivalent sich bilden, während nie alle Stärke in Zucker oder Alkohol allein umgewandelt werden könne.

* Brücke (Sitzungsberichte d. k. k. Academie d. Wissensch. zu Wien LXV, III. Abth., April-Heft):

Es ist zwar möglich, dass es Dextrinarten gibt, welche Kupferoxyd reduciren; diejenigen, mit denen es B. zu thun hatte, gaben keine Reduction. — Untersuchung der durch verschiedene Umwandlungsmittel erhaltenen Dextrinarten. Bei der Umwandlung der Stärke durch den Malzprocess bleibt ein nach dem Verschwinden der Granulose sichtbarer Rest der Amylumkörner, der sich mit Jod wie Dextrin roth färbt, der aber mehr Verwandtschaft hat zu Jod als Granulose. Nach der Granulose geht auch dieses »Erythramylum« in Dextrin und Zucker über. — Verdauung der gekochten Stärke.

1873.

* Barfoed (Journ. f. pract. Chem. Neue Folge. VI, S. 334):

Reines zuckerfreies Dextrin gibt mit Hefe: Alkohol und Kohlensäure; es vergäht also. Dass das Dextrin zuckerfrei ist, erkennt B. an einer neuen Reaction mit essigsauerm Kupfer, wodurch man $\frac{1}{10}$ 0/0 Zucker in Dextrin erkennen kann.

Erklärung der Tafel.

- Fig. 1. Stärke, aus Kleisterlösung durch Gefrieren ausgeschieden,
a. aus sehr kurz gekochtem Kleister,
b. aus länger gekochtem.
- Fig. 2. Amylodextrinscheibchen, durch Gefrieren aus der Lösung ausgeschieden
(300fache Vergrößerung).
- Fig. 3. Ein solches Scheibchen von der Fläche und der Seite gesehen.
- Fig. 4. Amylodextrinscheibchen mit Streifung und Schichtung; beides ist
im Druck etwas zu stark geworden.
- Fig. 5. Amylodextrinscheibchen unter dem Polarisationsmikroskop gesehen.
- Fig. 6. Ebenso mit Einschaltung eines Gypsblättchens »Roth 1 Ordnung«.
- Fig. 7. a. und b. Ein solches Scheibchen von beiden Seiten gesehen.
c. Kartoffelstärkekorn.
- Fig. 8. Amylodextrinscheibchen nach dem Austrocknen.
- Fig. 9. Nadelförmige Krystalle von Amylodextrin, durch Fällen mit Alkohol
dargestellt.

