doch solche Differenzen, wie die beiden Untersuchungen zeigen, völlig unerklärt, und es bietet sich, wie bei so vielen anderen Dingen, so auch hier, ein offenes Feld für weitere Untersuchungen dar.

II.

Die Theorie des Bleichens mittelst schwefliger Säure.

Von

W. Heldt.

Die nachfolgenden Blätter enthalten einen gedrängten Auszug aus einer in den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen, 1860, 3—5. Lief., ausführlich mitgetheilten umfangreichen Untersuchung.

I. Ueber das Bleichen der Pflanzenfarben und die Verwandlungen der gebleichten Verbindungen.

Meine Versuche beweisen, dass die gewöhnliche Annahme, wonach eine farblose schwefligsaure Verbindung eines Pigments nur in Folge des Zusatzes einer *stärkeren* Säure zersetzt werden könne, irrthümlich ist, und dass selbst bei Gegenwart einer stärkeren Mineralsäure die schweflige Säure bleichend wirken kann, sowie dass ganz schwache Säuren, wie Milchsäure, Ameisensäure, Essigsäure etc., die farblose schwefligsaure Verbindung eines Pflanzenfarbstoffs zersetzen.

Legt man die Blüthe einer Fuchsie (*Fuchsia coccinea*) eine Viertelstunde lang in concentrirte Salzsäure, lässt die Säure abtropfen und übergiesst die mit Salzsäure durchgezogene Blüthe mit schwefliger Säure, so wird die Fuchsenblüthe nach einiger Zeit, trotz der Gegenwart der Salzsäure, gebleicht. — Nimmt man eine Oleanderblüthe

oder eine Federnelke durch verdünnte Schwefelsäure, bis dieselben mit Säure durchzogen sind, und wiederholt den obigen Versuch, so werden die Blüthen ebenfalls gebleicht. Denselben Versuch kann man auch nach vorheriger Behandlung mittelst verdünnter Salpetersäure anstellen.

Da ferner ganz schwache Säuren, wie *Milchsäure*, *Essigsäure*, die Farben aus den gebleichten Verbindungen wieder herstellen, und selbst ganz indifferente Flüssigkeiten, wie die *ätherischen Oele*, *Benzol* (ger. Steinkohlennaphta), *Karbol-säure*, *Aether* u. a. die farblose Verbindung zersetzen, so muss die Ursache der Sicherstellung der Farbe eine andere sein als die bisher angenommene.

1. Die *erste* Bedingung, welche beim Bleichen mittelst der gasförmigen Säure erfüllt werden muss, ist die, dass eine bestimmte Quantität *Wasser* vorhanden sei, da ohne das Vorhandensein von Wasser kein organischer Farbstoff gebleicht wird.

Um diess zu zeigen, wurden die Blumenkronen verschiedener Pflanzen $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbade bis höchstens 60—70° C. erhitzt. Höhere Temperatur und längeres Verweilen im Wasserbade dürfen, um Entmischungen der Farben zu vermeiden, nicht angewendet werden. Als die so getrockneten Blüthen mit trockenem, schwefligsauren Gas, welches man dadurch herstellt, dass man unter einer ausgetrockneten Glasglocke eine Hand voll trocknes, schwefligsaures Kali in concentrirte Schwefelsäure schüttet, 48 Stunden behandelt wurden, waren dieselben nicht im Mindesten verändert worden. So verhielten sich: die rosa und violetten Balsaminen, rosa und blaue Asten, Rosen, Distel- und Oleanderblüthen, Phlox, Georginen in allen Farben, Rothkohl, Granatblüthen, blaue und rothe Verbenen, Rittersporn, *Echium vulgare*, *Erythrina*, feuerrothe Lobelien u. a.

Als darauf die getrockneten Blüthen mit Wasser befeuchtet und so lange damit in Berührung gelassen wurden, bis dasselbe wieder in das Zellgewebe eingezogen war, gelang es leicht, die Pigmente, mit Ausnahme der *gelben* (und *grünen*), in dem trocknen Dampf der Säure zu bleichen.

So wie nun die Pflanzenfarben nicht gebleicht werden können, wenn sie sich nicht in ihrem natürlichen Feuchtigkeitszustande befinden, so wird auch umgekehrt die gebleichte Verbindung zersetzt, wenn man derselben das Wasser entzieht. Das Letztere kann auf sehr verschiedene Weise geschehen, wie weiter unten gezeigt werden soll.

2. Zunächst muss hier noch bemerkt werden, dass die Farben verschiedener Pflanzen, namentlich *rothe*, *braunrothe* und *purpurfarbene*, von schwefliger Säure nicht angegriffen werden. Die Farbe der Blüthe erscheint zwar in einigen Fällen heller, doch rührt diess daher, dass ein Theil des Farbstoffes unverändert von der schwefligen Säure aufgelöst worden ist und dieselbe färbt, wie z. B. der Farbstoff der Granatblüthe.

Nicht verändert wurden von der grossen Zahl untersuchter Pflanzenblüthen die Farben von:

Scabiosa atropurpurea major, Pfefferschoten (Früchte von *Capsicum annuum*), von rosa *Anthemis Chrysanthemum*, *Ribes sanguineum*, *Tritonia aurea*, Hagebutten, Mohrrüben und Cochenille.

Die in schwefliger Säure mit unveränderter Farbe sich lösenden Farbstoffe, wie z. B. der tiefpurpurne der *Scabiosa atropurpurea*, werden farblos, wenn man gepulvertes Eisen und einige Tropfen Schwefelsäure zu der Flüssigkeit hinzufügt, oxydiren sich aber an der Luft und erhalten ihre ursprüngliche Farbe wieder.

3. Eine andere Reihe von Farben, Roth und Carmin, werden von schwefliger Säure zerstört. Dazu gehören die Pigmente von:

Beta vulgaris (der rothen Rübe) — der Winterblume (*Gomphrena globosa*), des rothen Sauerampfers (*Rumex obtusifol. purp.*) — vom Garten-Fuchsschwanz (*Amarantus caudatus*) — vom Hahnenkamm (*Celosia cristata*) und *Cactus Altensteinii*.

Am schnellsten wird der Farbstoff der rothen Rübe (in 3 Stunden) zerstört.

4. Gelbe Farben werden von der schwefligen Säure nicht verändert. Hiervon bildet nur die Farbe von *Oenothera*

biennis eine Ausnahme, welche zerstört und in ein schmutziges Braun verwandelt wird. — Ebenso wenig wird *Grün* (Chlorophyll) verändert.

Einzelne carminrothe Blüten, z. B. Georginen, werden durch schweflige Säure *hellfleischfarben* gebleicht. Auch diese Farbe wird dann nicht weiter von schwefliger Säure angegriffen.

Da nun *Gelb*, *Grün* und *Hellfleischfarben* nicht von der Säure angegriffen werden, so findet man verschiedene Blüten nach dem Behandeln mit schwefliger Säure nicht *weiss* gebleicht, sondern *gelb*, *grün* oder *hellfleischfarben*, wenn die Blüthe zwei auf einander liegende Farben besitzt. In diesem Fall wird die *Deckfarbe* hinweggenommen durch die bleichende Eigenschaft der Säure, und es kommt die *gelbe*, *grüne* oder *fleischfarbene Grundfarbe* zum Vorschein. In der Regel kann man schon von vorn herein erkennen, ob eine von den obigen Grundfarben vorhanden ist, da die Ränder oder die Spitzen und die Basis der Blumenkronenblätter die eine oder die andere verrathen. So wird z. B. die gelb und roth gefärbte Tulpe *gelb*, die grün und roth gefärbte *Clivia nobilis* *grün*, die carminrothe Nelke mit fleischfarbener Basis *fleischfarben*.

Ist die Farbe eine gemischte, wie z. B. Orange, aus Gelb und Roth zusammengesetzt, so wird das *Roth* durch die Säure hinweggenommen und das *Gelb* kommt zum Vorschein. — Alle *orangefarbenen* Blüten werden *gelb* durch schweflige Säure. So z. B. *Canna indica*, orangefarbene Georginen, Apfelsinenschalen, Pomeranzenschalen.

5) So wie nun die schweflige Säure Körper von mächtig färbender Kraft, wie Brom, Jod, zu farblosen Verbindungen auflöst, bildet dieselbe mit den Pflanzenfarbstoffen Verbindungen, die aber viel leichter zersetzbar sind, als die Verbindungen mit Jod und Brom, wenn sie in Holzgeist gelöst sind, und können auf mannigfache Weise zerlegt werden.

Die Flüssigkeiten, welche die Farbe aus den gebleichten Verbindungen wieder herstellen, sind theils

1) *mischar* mit Wasser, wie z. B. die *Säuren*,

- 2) *nicht* mischbar mit Wasser, wie z. B. Aether, die ätherischen Oele, Karbolsäure, Buttersäure, Benzol etc.

Die ersteren, die verdünnten Mineral- und Pflanzensäuren, stellen die Farben wieder her, gleichgültig, ob die Säure eine *stärkere* oder eine *schwächere* ist, wie die schweflige Säure, und ist das Abscheiden des Farbstoffes aus der farblosen Verbindung nicht eine Folge der *Stärke* der Säure, sondern der Wirkung der *chemischen Masse* der zugefügten Säure. Die Säure wirkt allerdings um so schneller, je stärker dieselbe ist.

Durch die Wirkung der chemischen Masse wird es möglich, dass eine ziemlich lose Verbindung, wie die der Pigmente mit schwefliger Säure, von Säuren zerstört wird, die man als relativ schwächere anzusehen Gründe hat, wie z. B. von *Essigsäure*, *Milchsäure*, *Ameisensäure* u. a., welche, wie ich durch vielfache Versuche gezeigt habe, die gebleichte Verbindung wieder zerlegen, indem sie, wenn auch nur tropfenweise zugesetzt, im Verhältniss zu der geringen Menge schwefliger Säure, die die gebleichte Verbindung enthält, ein verhältnissmässig grosses Gewicht repräsentiren.

Findet nun der umgekehrte Fall statt, d. h. ist das Gewicht der schwefligen Säure sehr gross im Verhältniss zu der absorbirten Mineralsäure, so wirkt die schweflige Säure bleichend ebenfalls in Folge ihrer *chemischen Masse*, trotzdem dass sie eine stärkere Säure zu bekämpfen hat. Sehr beweisend in dieser Beziehung ist der folgende Versuch:

Man nehme eine grössere Quantität einer leicht bleichbaren Blüthe, z. B. einer cochenillefarbenen Fuchsie, lege dieselbe in concentrirte Salzsäure etwa eine Viertelstunde lang, bis die Blüthen von der Säure gehörig durchzogen sind, und lasse alsdann die Pflanzentheile von der anhängenden Säure durch Abtropfen oberflächlich befreien, vertheile die einzelnen Blumenkronenblätter in einzelne Reagensgläser und übergiesse sie der Reihe nach mit verschiedenen Quantitäten schwefliger Säure: das erste mit einem Tropfen derselben, das zweite mit zwei Tropfen u. s. w.

Man wird alsdann nach einer Stunde oder noch früher beobachten, dass die Blätter, welche mit relativ wenig schwefliger Säure im Verhältniss zur absorbirten Salzsäure übergossen waren, unverändert roth bleiben, während *gradatim* die bleichende Kraft der schwefligen Säure immer mehr sich bemerkbar macht in den Gläsern, die grössere Quantitäten derselben enthielten. Man kann in einzelnen Gläsern die beiden Säuren förmlich mit einander kämpfen sehen, denn die Blätter werden abwechselnd weiss, dann wieder roth, wiederum weiss u. s. w., bis bei einer genügenden Quantität schwefliger Säure die Herrschaft der stärkeren Mineralsäure gänzlich vernichtet wird. Die letztere wird übrigens auch immer verdünnter, je mehr schweflige Säure hinzugegossen wird.

6. Wenn nun bei den mit Wasser mischbaren Mineralsäuren nur die Massenwirkung, nicht die Stärke der Säure den Ausschlag bei den besprochenen Verwandlungen giebt, so zeigen die mit Wasser *nicht mischbaren* Substanzen: die *ätherischen Oele*, *Aether*, *Kreosot*, *Buttersäure*, *Benzol* (ger. *Steinkohlennaphta*), *Karbolsäure* u. s. w. eine ganz andere Wirkung. Diese Substanzen, wenn sie auf die gebleichten Blüthen gebracht werden, dringen nämlich (in Zeit von einer halben Stunde bis zu einigen Stunden) in das Zellgewebe ein, erfüllen dasselbe vollständig und *verdrängen* das Wasser, ohne welches die farblose Verbindung nicht bestehen kann. In Folge dieser Wasserausdrängung zerfällt die gebleichte Verbindung und die Farbe derselben kommt wieder zum Vorschein.

Das verdrängte Wasser kann man unter allen Umständen wahrnehmen, indem es sich unter dem angewendeten Verdrängungsmittel als eine besondere Schicht, oft etwas gefärbt, oft farblos und mehr oder weniger von der absorbirten Säure sauerreagirend, absetzt.

Die Wasser verdrängende Flüssigkeit bleibt häufig ganz farblos und ist nur dann gefärbt, wenn das behandelte Pigment darin etwas löslich ist.

Karbolsäure und *Buttersäure* zeigen die Eigenthümlichkeit, dass sie die abgeschiedenen Farbstoffe in sich aufnehmen und sich färben, oft in so hohem Grade, dass sie

manchmal die ganze Quantität des Pigments absorbiren, wodurch sie also selbst wieder bleichend wirken. Setzt man zu der farbstoffhaltigen Karbolsäure und Buttersäure schweflige Säure im Ueberschuss und schüttelt die Flüssigkeiten gut durcheinander, so entreisst die letztere den ersteren den Farbstoff wieder und entfärbt dieselben in Folge dessen.

7. Die Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten stellen ebenfalls in gewissen Fällen die Farben aus den gebleichten Verbindungen her. So wirkt bei gewöhnlicher Temperatur der Dampf der *Salzsäure*, *Salpetersäure*, *Chlor*, *Jod*, *Brom*.

Ebenso ruft der Dampf des *absoluten Aethers*, des *Pfeffermünzöls*, *Kümmelöls*, *Benzöls*, des *Kreosots* bei gewöhnlicher Temperatur die Pigmente nur viel langsamer hervor, indem derselbe langsam das Wasser aus den Zellen verdrängt. — Giesst man in ein enges Reagensglas eine dünne Schicht Aether, und steckt in den oberen Theil desselben eine gebleichte Blüthe so hinein, dass dieselbe die Wände dicht berührt, so sieht man, nachdem das Gefäss verschlossen worden, allmählich das Wasser aus der Blüthe an den Wänden herunterlaufen, und findet dasselbe nachher unter der Aetherschicht.

Der Dampf der *Ameisensäure* und der *Essigsäure* dagegen können bei gewöhnlicher Temperatur die Farben *nicht* wieder herstellen. Diese Erscheinung giebt den schlagendsten Beweis ab für die Theorie der Massenwirkung bei der Zersetzung der schwefligsauren Verbindungen. Die Ameisensäure und Essigsäure als Flüssigkeiten vermögen sehr wohl die schwefligsauren Verbindungen zu zerlegen. In Dampfform bei gewöhnlicher Temperatur ist indessen die Masse derselben zu gering um, selbst nach 48 Stunden, eine Zersetzung hervorzurufen. Man darf zu solchen Versuchen keine Verbindungen von Pigmenten wählen, die sich leicht an der Luft, durch Oxydation der schwefligen Säure, wieder färben, und thut in allen Fällen wohl daran, durch einen Gegenversuch an der Luft sich zu überzeugen, ob die Verbindung, mit der man experimentirt, obige Eigenschaft hat oder nicht.

Der Dampf des *Aethers*, *Pfeffermünzöls* stellt, wie oben angegeben, die Farben auch in viel längerer Zeit erst her, weil eben die *Masse*, die in einem bestimmten Zeitraum wirken kann, verhältnissmässig sehr klein ist.

8. Die Wärme zerstört die gebleichten schwefligsauren Verbindungen fast augenblicklich. Legt man eine gebleichte Blüthe auf eine durch Wasserdämpfe erhitzte Porcellanplatte, so erscheint die Farbe sogleich, und zwar aus 3 Gründen: 1) wird Wasser ausgetrieben, 2) auch schweflige Säure und 3) können die schwefligsauren Verbindungen, auch wenn Wasser und schweflige Säure genugsam vorhanden sind, nur bei einer bestimmten mittleren Temperatur überhaupt existiren.

Diess lässt sich durch folgenden von Schönbein zuerst angestellten Versuch, den ich wiederholt habe, beweisen. — Setzt man nämlich eine gebleichte Rose der Einwirkung von siedenden Wasserdämpfen aus, so röthet sie sich sogleich, wird aber beim Erkalten wieder farblos, im heissem Wasserdampf wieder *roth* u. s. w. Hier ist nun kein Mangel an Wasser und ebensowenig an schwefliger Säure, denn im letzteren Fall würde beim Erkalten kein Bleichen stattfinden können.

Kältemischungen zerstören ebenfalls die schwefligsauren Verbindungen, weil das *Wasser ausfriert*, und weil, wie eben gezeigt, eine bestimmte mittlere Temperatur zur Existenz der Verbindungen erforderlich ist.

9. Den schlagendsten Beweis dafür, dass die Existenz der farblosen Verbindungen an das Vorhandensein einer bestimmten Wassermenge gebunden ist, liefert das Verhalten der gebleichten Blüthen zu *trocknem, völlig neutralen Chlorcalcium*. Wenn man ein Blatt ausgebreitet auf trocknes Chlorcalcium legt, so erscheint in kurzer Zeit die Farbe wieder und das Chlorcalcium ist mit mehr oder weniger gefärbtem Wasser ganz durchzogen.

10. Setzt man zu den farblosen Verbindungen *Gallussäure* und *Pyrogallussäure* etc., so tritt keine Zersetzung ein.

11. *Schwefelkohlenstoff* verhält sich eigenthümlich. Nachdem derselbe durch Wasserverdrängung die Farbe der Blüthe wieder hergestellt löst derselbe, vermöge seines

grossen Auflösungsvermögens gegen Farbstoffe, in demselben Augenblicke auch das Pigment auf, so dass der Pflanzentheil nach wie vor gebleicht erscheint. Diess kann man leicht an Blüthen von rothen Georginen, *Erythrina crista galli* und am Rothkohl zeigen.

12. Absoluter Alkohol, Weingeist, Holzgeist üben keine zersetzende Wirkung gegen die farblosen schwefligsauren Verbindungen aus. Denn 1) sind die Flüssigkeiten leicht und in jedem Verhältniss mit Wasser mischbar, und 2) absorbiren dieselben reichlich schwefligsaures Gas und die Auflösung des schwefligsauren Gases in Weingeist und Holzgeist wirkt selbst ebenso bleichend gegen Blütenfarbstoffe, wenn dieselben in ihrem natürlichen Feuchtigkeitszustand sich befinden, wie die Auflösung des Gases in Wasser.

13. Salzlösungen, wie z. B. von Chlorkalium, Chlornatrium, essigsaures Natron, verändern die gebleichten Verbindungen nicht.

14. Der Dampf des Jods, Broms und Chlors wirken zersetzend, indem dadurch Jod-, Brom- und Chlorschwefelsäure erzeugt wird.

15. Einige gebleichte Blumenkronen, z. B. rothe Mohnblüthen, Balsaminen, rothe Camellien, werden schon durch mechanischen Druck zwischen den Fingern wieder gefärbt, indem das Wasser ausgepresst wird. Bei den genannten Blüthen scheinen die Zellgefässe eine eigenthümliche Construction zu besitzen.

16. Kohlenstickstoffsäure verhält sich eigenthümlich. Nachdem sie aus der gebleichten Verbindung den Farbstoff wieder abgeschieden, wird die Farbe dann in ein eigenthümliches Feuerroth verwandelt. Die Säure färbt nämlich nun selbst die rothen und blauen Pigmente. So werden gebleichte Fuchsien, rothe und blaue Aestern, carminrothe Georginen, Rothkohl, *Polygonum Sieboldii*, *Erythrina* etc., d. h. also die verschiedensten Nüancen in Dunkelrosa, Roth und Carmin in das eigenthümliche grelle Feuerroth zuletzt verwandelt, ebenso von blauen Farben: *Echium vulgare*, während Phloxblüthe rothbraun gefärbt wird.

Weisse Farben, z. B. weisse Atern und Camellien, werden von der Kohlenstickstoffsäure durchaus nicht weiter verändert.

17. Seifenwasser stellt die Farbe der gebleichten Verbindung *nicht* wieder her. Reibt man eine dunkelblaue Aster nach dem Bleichen mit Seifenschaum ein, so erhält sich die weisse Farbe nach 24 Stunden noch unverändert. Der Grund ist, dass die neutralen schwefligsauren Alkalien ebenfalls bleichende Eigenschaften besitzen. Die schweflige Säure findet in der Seife nur so viel Alkali vor, dass sich saures oder höchstens neutrales schwefligsaures Alkali bildet. Nur darf man begreiflicher Weise* zu diesem Versuch nicht solche schwefligsaure Pigmentverbindungen wählen, die sich an der Luft durch Sauerstoffanziehung schnell oxydiren.

18. Welchen Einfluss vergrösserter oder verminderter Luftdruck, womit also im ersten Fall ein relativ grösseres Quantum Sauerstoff bei gleichem Volumen Luft der Pflanze zugeführt wird, auf die Farbe und Form der Blüthen und Blätter ausübt, zeigt deutlich die Alpenprimel (*Primula minima*). — Auf grossen Höhen bilden die Blätter derselben höchst unscheinbare Formen und verwachsen, so dass man grössere Quantitäten, wie bei uns den Rasen, ausstechen kann. Die Blüthe dagegen ist gross und besitzt eine schöne, satte Farbe. Sticht man die Pflanze mit Wurzeln und dem nöthigen Erdreich aus und bringt denselben in die Ebene, so entwickeln sich die Blätter viel stärker, und in Folge der starken Blattentwicklung verkümmert die Blüthe und kommt ungefärbt und ganz klein zum Vorschein. — Bringt man andere Alpenpflanzen aus den höheren Regionen völlig entwickelt in die Ebene, so sterben dieselben bei der sorgfältigsten Pflege ab und vertrocknen, schlagen aber hernach aus der Wurzel wieder von Neuem aus.

19. Der Aether *reducirt* viele Farbstoffe, wie im Original ausgeführt ist. Hier soll nur ein Versuch von Vohl in Bonn erwähnt werden. Wenn nämlich Rosskastanienblätter, die Jahre lang im Herbarium gelegen haben und in eine tiefbraune humusartige Substanz verwandelt sind,

mit Aether übergossen werden, so wird die braune Substanz wieder in Grün zurückgeführt. — Auch noch andere Beispiele von Farben, die nach der Hinwegnahme durch den Aether an der Luft wieder zum Vorschein kommen, habe ich in der Originalabhandlung angeführt.

II. Von den mechanischen Wirkungen der schwefligen Säure und anderer Flüssigkeiten.

(Verwandlungen der Thier- und Pflanzenfaser.)

So wie die gelben Pflanzenfarben werden auch die rein gelben Farben thierischer Stoffe, z. B. Federn (Stieglitz- oder Canarienvogelfedern), von der schwefligen Säure nicht gebleicht. Die schweflige Säure besitzt dagegen das Vermögen, die *schwachgelbliche* oder *unreinweisse* Pflanzen- und Thierfaser auf eine andere Weise zu verwandeln, und theilt diese Eigenschaft mit noch anderen Mineralsäuren. Allein hier ist die Wirkung eine Folge mechanischer Effecte der angeführten Flüssigkeiten.

Bei den gewöhnlichen Schwellungs- und Contractionserscheinungen, wie diejenigen sind, welche durch den grösseren oder geringeren Wassergehalt der Luft bedingt werden, erleidet die körperliche Substanz keine Veränderung. Das Haar des Hygrometers und die Darmsaite des Wettermännchens verlängert und verkürzt sich, und die Volumen-Vergrösserung oder -Verminderung bildet die einzige Folge des Schwellens oder des Zusammenziehens.

Die Erscheinungen aber, welche durch schweflige Säure, sei es in Gasform (aber feucht) oder im tropfbar flüssigen Zustande, ebenso wie durch andere Mineralsäuren in der Pflanzen- und Thierfaser hervorgerufen werden, sind anderer Art und haben mit den obigen nur die Vergrösserung oder Verminderung des Volumens gemein. Mit der Volumveränderung geht aber eine vollkommene molekulare Verwandlung der Substanz selbst vor sich, die sich dauernd erhält, auch nachdem die Ursache der Verwandlung, die Säure, entfernt worden. Man hat demnach 2 Arten von Veränderungen zu unterscheiden:

- 1) *Schwellungs- und Contractionerscheinungen ohne molekulare Veränderung der Materie, und*
- 2) *Schwellungs- und Contractionerscheinungen mit molekularer Veränderung der Substanz.*

Die Veränderungen der letzten Art gehen von Kräften aus, welche nach allen 3 Dimensionen gleichmässig und gleich intensiv wirken. Die Wirkung der Kräfte erscheint aber für das Auge nicht immer gleichmässig, weil es keinen festen Körper giebt, der nach allen Richtungen hin ganz gleichartig ausdehnbar und zusammenziehbar ist, und die hier zu besprechenden, in Gestalt von Fasern und Fäden auftretenden Körper namentlich in der Richtung der Längensaxe einen viel grösseren Widerstand gegen von aussen wirkende Kräfte entgegensetzen, als in den anderen Dimensionen, d. h. in den Ebenen, senkrecht auf die Längensaxe.

Man kann also, ohne einen Fehler zu begehen, sagen: „*die durch Säuren hervorgerufenen Schwellungserscheinungen rühren von Kräften her, die in Ebenen, senkrecht von der Längensaxe gleichförmig abziehend wirken, (denn diese senkrechten Ebenen repräsentiren die Lage der Mittelkräfte aller nur denkbaren von der Längensaxe abziehenden Kräfte)*“.

Diese Kräfte wirken, da sie keine grosse Intensität besitzen, nicht *momentan*, aber da sie continuirlich thätig sind, so würden nur wenige Substanzen sich ihrem Einfluss mit der Länge der Zeit ganz entziehen können. Bei dem Aufschwellen geht nun allmählich eine völlige Verwandlung in der Molekularconstruction der Thier- und Pflanzenfaser vor sich, und wird die Farbe in allen Fällen verändert, und die *geschwollene, aufgequollene Thier- und Pflanzenfaser* ist *weiss*. — Durch das gleichförmige Schwellen wird nämlich die Oberfläche ausserordentlich regelmässig ausgedehnt, sie wird homogener und glatter gemacht und erhält in allen Fällen die gleiche Eigenschaft, nämlich: alle Lichtstrahlen gleich gut zu diffundiren, d. h. *weiss* zu erscheinen. — Ist der Widerstand der Faser im Verhältniss zu den ziehenden Kräften gross, so zeigt sich nur eine Herabstimmung des Farbentons. In diesem Fall wird nur die äusserste Oberfläche, d. h. die zartesten Fi-

bern geschwellt und dadurch *weiss*, und dieses *Weiss*, vermischt mit der übrigen Farbe giebt den *helleren* Farbenton.

1. Das auffallendste Beispiel einer solchen molekularen Umwandlung durch Säuren zeigt die Papierfaser, welche durch Schwefelsäure von bestimmter Verdünnung in das *englische Pergamentpapier*, d. h. in eine so cohärente Substanz verwandelt wird, dass man den Ursprung derselben kaum errathen würde.

2. *Rohr, Schilf, Stroh* werden nun durch *schweflige* Säure gebleicht. Hierbei wird weder eine farblose Doppelverbindung mit der gelblichen Farbe erzeugt, denn dieselbe müsste durch Wärme zerstört werden, noch wird eine Substanz ausgezogen oder reducirt und dabei etwas Schwefelsäure erzeugt.

Das gebleichte italienische Stroh wird durch Ammoniak wieder tiefgelb, durch schweflige Säure wieder weiss. — Man kann aber das durch Ammoniak gelb gemachte Stroh auch durch sehr verdünnte Salzsäure wieder weiss (oder besser gesagt: hell) machen. Nimmt man dagegen concentrirtere Säure, so wird das Stroh wieder gelb. Ebenso wirken ausserordentlich verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure und Phosphorsäure entgegengesetzt wie dieselben im concentrirteren Zustande.

Wird das durch concentrirtere Salzsäure gelb gewordene Stroh mit Kali behandelt, so wird es noch tiefer gelb. Wird dagegen ausserordentlich verdünntes Kali angewendet (in Form von Seife), so wird es hell gemacht. So wirkt also auch concentrirteres Alkali entgegengesetzt wie das ausserordentlich verdünnte.

So verhält sich nun das gelbliche *Schilfrohr* und alle gelblichen Grasstengel u. s. w. — Bei der mikroskopischen Untersuchung dieser Veränderungen bemerkt man, dass die Oberfläche des gelben Strohes aus *hellen breiten* und *dunkleren schmalen* Streifen besteht. Nach dem Bleichen dagegen sind die hellen Streifen *schmäler*, die *dunkleren* dagegen in Folge des Schwellens *breiter* geworden, und wenn das gebleichte Stroh wieder durch Salpetersäure gelb gemacht wird, so ist die Zeichnung ähnlich wie im ersten Fall, d. h. die *breiten* Streifen hell und die *schmalen*

dunkel. — Mais- und Zuckerrohrhalme verhielten sich ähnlich.

3. *Holz- und Spahngeflechte* werden im Dampf und in der flüssigen Säure weiss. Behandelt man die weissgemachten Theile mit verdünntem Kali, so wird die Farbe tiefer gelb als vorher, in schwefliger Säure wieder weiss. Sehr verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure macht das Geflecht ebenfalls weiss und wird die weisse oder helle Farbe durch Erhitzen nicht alterirt. — Doch können nicht alle Holzarten, selbst nicht verschiedene Arten desselben Holzes gebleicht werden, sondern verhalten sich dieselben verschieden.

Die harte Hornschale frischer Wallnüsse, sorgfältig gereinigt, wird in schwefliger Säure auffallend hell, ebenso die Pflirsich- und Pflaumenkerne, Kastanien etc.

Ein zarter Hobelspahn von rosagelblichem Tannenholz, vollkommen *eben*, behielt seine Ebene in der schwefligen Säure bei und veränderte die Farbe der Oberfläche nicht, dagegen zerreisst der Spahn allmählich und die gequollene *Bruchfläche* war *schneeweiss* und zeigte sich unter dem Mikroskop trotz starker Vergrösserung als eine auffallend gerade Linie. Die Zahl der Risse vermehrte sich immer mehr, zuletzt zerfiel derselbe in kleine Stücke.

Wie oben gesagt, wurde ein Spahngeflecht weiss, der rosagelbliche Hobelspahn dagegen an der Oberfläche nicht verändert. Es kann nämlich nur dasjenige Holz gebleicht werden, dessen Oberfläche in einen gequollenen Zustand versetzt werden kann. — Ist der Widerstand der Faser grösser als die ziehenden Kräfte, so ist der Effect gleich Null und erleidet die Oberfläche keine Veränderung.

Ist der Hobelspahn in Form einer hängenden Locke zusammengedreht, so dreht sich derselbe schnell in der Säure auf, indem die von der Längsaxe abziehenden Kräfte so lange wirken, bis die gegen einander geneigten Ebenen desselben in *eine* Ebene zusammengefallen sind, denn alsdann ist vorläufig Gleichgewicht hergestellt. Indem die Kräfte aber nur continuirlich auf die Oberflächen wirken, überwinden sie zuletzt den Widerstand der Faser und letztere *zerreisst*. — Legt man einen Wollenfaden zu

lange Zeit in verdünnte Mineralsäuren, so wird derselbe spröde, indem die Elasticitätsgrenze durch das Schwellen zuletzt überschritten wird und die Faser *zerreisst*.

4) *Badeschwamm* wird von schwefliger Säure gebleicht und zieht die Säure aus den dunkelbraunen Exemplaren Eisenoxyd aus, welche letztere Eigenschaft die verdünnten Mineralsäuren ebenfalls besitzen. Allein die letzteren bringen *nicht* das schöne *Weiss* der schwefligen Säure hervor, sondern der Schwamm bleibt gelblich. Lässt man dagegen die Mineralsäuren in einem ausserordentlich verdünnten Zustande mit dem Schwamm in Berührung, so erhält man ein mehr oder weniger reines Weiss, indem sie nun schwellend wirken, während sie vorher mehr contrahirende Eigenschaften besaßen.

5) *Horn* kann durch schweflige Säure durch Schwellen gebleicht werden, ebenso aber auch durch ausserordentlich verdünnte Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelsäure. Ebenso verhalten sich diese sehr verdünnten Säuren gegen *Darmsaiten*, *Federkiele*, *Plättchen vom Pferdehuf*, *gelbliche Fussnägel* und *verhärtete Haut* z. B. Hühneraugen, welche schneeweiss werden.

Hiernach hat man zu unterscheiden:

1. Flüssigkeiten, welche die Thier- und Pflanzenfaser zum Schwellen bringen und die molekulare Construction *verändern*. Die Aenderung ist überall die nämliche in Bezug auf die Oberfläche und besteht in einem Homogenmachen oder Glätten derselben, in Folge welcher Wirkung sie nun *weisses* Licht zurückwirft. Dazu gehören die ausserordentlich verdünnten Mineralsäuren und die schweflige Säure in jeder Form.

2. *Flüssigkeiten*, welche zusammenziehend, also entgegengesetzt wirken: Diess sind die concentrirteren Mineralsäuren und der Weingeist. Die Eigenschaft des letzteren ist an einem Wollenfaden leicht zu zeigen, welcher dadurch zusammengedreht wird. An den anatomischen Präparaten wirkt derselbe *weissmachend*, durch Entziehung von Wasser.

3. *Flüssigkeiten*, welche schwellend wirken, *ohne* bleibende molekulare Veränderung; wozu Aether, sehr verdünnte Alkalien und Wasser gehören.

III.

Beiträge zur Kenntniss der Eigenschaften der Stärke.

I. Ueber das Verhalten einiger Stärkearten gegen Wasser, Alkohol und Jodlösungen.

Von

Dr. J. J. Pohl.

Erst in neuerer Zeit hat man das Verhalten der Stärke gegen Wasser, Alkohol und Jodlösungen etwas genauer untersucht und dadurch manchen Irrthum bezüglich der physikalischen Eigenschaften derselben beseitigen können. Nichtsdestoweniger sind aber die Beziehungen der genannten Agentien zur Stärke noch ungenügend erforscht und die folgenden gelegentlich einer grösseren chemisch-technischen Untersuchung der Stärkearten bereits in den Jahren 1849 und 1852 gefundenen Thatsachen dürften, wenn auch Manches davon seitdem von anderen Beobachtern angedeutet wurde, immerhin noch einige Beachtung verdienen. Die erwähnten mikroskopischen Prüfungen sind mit einem grossen Mikroskope von Plössl bei 469maliger Vergrösserung (bezogen auf 8 Par.-Zoll Sehweite) gemacht, und nur bei Benutzung des polarisirten Lichtes wurde die schwächere Vergrösserung von 112 Mal gewählt.

A. Kartoffelstärke.

In den chemischen Handbüchern findet man allgemein die unbedingte Angabe, dass die Kartoffelstärke Schichtenbildung zeige. Diese Bemerkung ist jedoch insofern un-